



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA.

## Facultad de Ciencias Químicas

“Estudio termoquímico y teórico de una  
poli(amida-imida)”.

Tesis profesional para obtener el título de:  
**LICENCIADO EN QUÍMICA.**

PRESENTA:  
Julio César Cruz Monterrosas

ASESORES:  
Dra. Ma. Patricia Amador Ramírez  
Dr. Francisco Meléndez Bustamante  
Dr. Miguel Ángel García Castro

Puebla. Pue.

Diciembre 2015

## **RESUMEN.**

---

En el presente trabajo se sintetizaron tres lotes de una poli(amida-imida) aromática, mediante los reactivos MDI (4,4-metildifenilisocianato) y TMA (anhídrido trimelítico) y se determinó mediante cálculos teóricos su mecanismo de reacción. Experimentalmente se caracterizaron los lotes usando espectroscopía de UV-Vis de sólidos, FT-IR, RMN- $H^1$ , espectrometría de masas y análisis elemental. Mediante la técnica de difusión de luz se determinaron sus masas moleculares promedio en peso correspondiente. Por viscosimetría y mediante la ecuación de Salomon-Ciuta se obtuvieron sus viscosidades intrínsecas respectivas y se determinaron los valores  $k$  y  $\alpha$  de la ecuación de Mark-Houwink para DMSO y NMP, se obtuvieron sus índices de solubilidad para estos mismos disolventes. Por calorimetría de combustión se obtuvieron sus energías estándar de combustión y a partir del valor obtenido se calcularon sus entalpías estándar de combustión, formación y reacción correspondientes. Usando calorimetría diferencial de barrido se determinaron sus temperaturas de transición vítrea y capacidades caloríficas. Por termogravimetría se determinaron sus estabilidades térmicas en atmosfera inerte de nitrógeno. Con los resultados obtenidos se hizo un análisis sobre la influencia de la estructura de la cadena en las propiedades del polímero.

El presente trabajo se realizó en el laboratorio de Termoquímica y Química Teórica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, con apoyo de la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado, bajo el proyecto VIEP-BUAP 2015: Estudio Teórico comparativo de propiedades electrónicas de sistemas moleculares.

Con la dirección de los profesores:

Dra. Ma. Patricia Amador Ramírez  
Dr. Francisco J. Meléndez Bustamante  
Dr. Miguel Ángel García Castro.

Los experimentos de determinación del peso molecular por difusión de luz se realizaron en el laboratorio de Polímeros del Instituto de Materiales de la UNAM, bajo la dirección del Maestro Salvador López Morales.

El análisis térmico del compuesto se realizó en el laboratorio de Termodinámica Química, del departamento de Química del CINVESTAV, bajo la dirección del Dr. Aarón Rojas Aguilar.

## *DEDICATORIA.*

---

El esfuerzo en mi educación y preparación que han hecho mis padres Victorina Monterrosas Trujillo y Juan Manuel Cruz Martínez, es inmensurable no podría haber realizado este sueño sin su apoyo y comprensión.

Este trabajo se lo dedico a ellos, gracias por todo el amor y el tiempo que me han dedicado. Este es el primer paso que damos juntos en mi carrera y espero poder llenarlos de orgullo con muchos más, porque mi trabajo es simplemente el reflejo de todo lo que me han dado y han hecho por mí.

Gracias padres, ustedes son mi principal fuente de inspiración y motivación para superarme día con día, jamás podré pagarles todo lo que han hecho por mí y por mi hermano Juan Manuel.

Siempre me enseñaron que la felicidad y el éxito es lo que más cuesta en esta vida y que es imposible poder alcanzarlos solo, gracias por haber hecho de la familia un gran equipo. Los amo.

## *AGRADECIMIENTOS.*

---

A la Dra. Ma. Patricia Amador por su paciencia y comprensión durante toda mi estancia en su laboratorio de investigación. Por ofrecerme siempre su apoyo, amistad y consejos para mi superación profesional y personal. Por darme tanto sin esperar nunca nada a cambio.

Al Dr. Francisco Meléndez por todo el apoyo y el conocimiento que me brindo, por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio, por su gran paciencia y comprensión durante sus clases, por siempre mostrar interés en mi trabajo y mi persona, y por siempre darme su ayuda.

Al Dr. Miguel Ángel García por todo el apoyo que me brindo durante el trabajo, por todas las asesorías y por todas las herramientas que me dio para continuar desarrollando mi investigación.

Al Maestro Salvador López Morales de la UNAM por permitirme usar su laboratorio para la realización de los experimentos en la determinación del peso molecular por difusión de luz, además de su apoyo para la realización del trabajo de investigación.

A la Dr. Ana María Herrera de la UAEH por sus asesorías y el apoyo en la realización de los experimentos de análisis elemental.

Al Dr. Aarón Rojas del CINVESTAV por su orientación durante la realización del trabajo y por la facilidad brindada para la realización de los experimentos de TGA y DSC.

Al Maestro Aarón Pérez por su apoyo para realizar los experimentos de espectroscopia de UV-Vis de sólido y sus comentarios que enriquecieron mi trabajo.

A la Dra. Leticia Quintero por su apoyo para realizar los experimentos de RMN  $H^1$  y sus asesorías brindadas para elucidar el mecanismo de reacción.

Al Maestro Vladimir Carranza por la realización de los experimentos de espectrometría de masas y su gran amabilidad.

A mis compañeros de laboratorio por la ayuda y la paciencia que me dieron durante la realización de mis experimentos.

Finalmente a la comisión revisora: Dra. Delia López, Dr. Henoc Flores y Dr. Julio Hernández por su tiempo, sus sugerencias, comentarios siempre acertados sobre mi trabajo de tesis.

## **INDICE.**

---

<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.</b>	<b>6</b>
2.1 Objetivos Generales.	6
2.2 Objetivos Particulares.	6
<b>3. ANTECEDENTES.</b>	<b>7</b>
3.1 Estudios termoquímicos y teóricos en polímeros.	8
3.2 Aspectos Generales de las PAI's.	11
3.2.2 Características y aplicaciones de las PAI's.	12
3.2.3 PAI estudiada.	14
3.2.4 Síntesis de las PAI's.	16
3.2.5 Síntesis de la PAI estudiada.	16
3.2.6 Mecanismo de síntesis de las PAI's.	17
<b>4 MARCO TEÓRICO.</b>	<b>20</b>
4.1 Caracterización espectroscópica.	21
4.1.2 Espectroscopia de UV-Vis y reflectancia.	23
4.1.3 Espectroscopia de FT-IR.	25
4.1.4 Resonancia Magnética nuclear.	28
4.2 Análisis elemental.	31
4.3 Determinación del peso molecular y su distribución.	32
4.3.2 Difusión de luz para la determinación del peso molecular.	34
4.3.3 Índice de refracción.	46
4.4 Viscosimetría.	47
4.5 Solubilidad.	51
4.6 Densidad.	53
4.7 Espectrometría de masas.	54
4.8 Caracterización termoquímica y térmica.	57
4.8.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	58
4.8.1.2 Capacidad Calorífica.	60

4.8.1.3	Temperatura de transición vítrea.	63
4.8.1.4	Calibración del DSC.	65
4.8.2	Calorimetría de combustión.	66
4.8.2.2	Calorímetro de combustión.	70
4.8.2.3	Tipos de calorímetros de combustión.	71
4.8.2.4	Reacción de combustión e incremento de temperatura.	72
4.8.2.5	Calibración y constante calorimétrica del calorímetro.	79
4.8.2.6	Calculo de la energía liberada durante el proceso isotérmico dentro de la bomba ( $\Delta U_{IBP}$ ) a 298.15 K.	83
4.8.2.7	Determinación de la energía es estándar de combustión.	85
4.8.2.8	Determinación de las propiedades termoquímicas por Calorimetría de combustión.	87
4.8.3	Análisis termogravimétrico (TGA).	90
4.8.3.2	Descomposición térmica.	92
4.9	Cálculos por química teórica.	93
4.9.2	Determinación del camino de reacción.	95
4.9.3	Determinación de los estados de transición.	98
<b>5</b>	<b>METODOLOGÍA.</b>	<b>102</b>
5.1	Síntesis de la PAI.	103
5.2	Purificación de la PAI.	104
5.3	Caracterización espectroscópica de la PAI.	105
5.3.1	Espectroscopía de UV-Vis.	105
5.3.2	Espectroscopía de FT-IR.	105
5.3.3	RMN $H^1$ .	106
5.4	Análisis elemental.	106
5.5	Difusión de luz e índice de refracción.	106
5.6	Viscosimetría.	107
5.7	Determinación de la solubilidad en DMSO y NMP.	107
5.8	Determinación de la densidad.	107

5.9	Espectrometría de masas.	108
5.10	Calorimetría diferencial de barrido.	109
5.10.1	Calibración del DSC7.	109
5.10.2	Determinación de la $C_p$ .	109
5.10.3	Calibración del DSC2010.	110
5.10.4	Determinación de la $T_g$ .	111
5.11	Determinación de la energía estándar de combustión.	111
5.11.1	Calibración del calorímetro isoperibólico de combustión.	111
5.11.2	Experimentos de combustión de la PAI.	112
5.12	Análisis termogravimétrico.	114
5.13	Determinación del camino de reacción.	115
<b>6</b>	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	<b>116</b>
6.1	Análisis del producto de síntesis.	117
6.2	Propuesta del mecanismo de reacción de la PAI estudiada.	118
6.3	Formación de las posibles estructuras isométricas en la PAI.	122
6.4	Análisis de los espectros de UV-Vis y % de reflectancia de las PAI.	124
6.5	Análisis de los espectros de IR de las PAI.	126
6.6	Análisis de los espectros de RMN $H^1$ de las PAI.	127
6.7	Resultados del análisis elemental.	129
6.8	Resultados de los experimentos de difusión de luz para determinar el peso molecular.	129
6.9	Determinación de la viscosidad intrínseca $[n]$ y de los factores $K$ y $\alpha$ para la PAI.	132
6.10	Determinación de la solubilidad para la PAI.	136
6.11	Determinación de la densidad de la PAI.	138
6.12	Análisis de los resultados de espectrometría de masas.	139
6.13	Análisis de los resultados $T_g$ obtenidos por DSC.	141
6.14	Análisis de los resultados $C_p$ obtenidos por DSC.	146
6.15	Análisis de los resultados obtenidos por calorimetría de combustión.	148

6.15.1	Determinación de la entalpia de polimerización estándar.	<b>151</b>
6.16	Análisis de los resultados obtenidos por termogravimetría.	<b>154</b>
6.17	Camino de reacción determinado por cálculos teóricos.	<b>157</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES.</b>	<b>165</b>
<b>8</b>	<b>REFERENCIAS.</b>	<b>168</b>
<b>9</b>	<b>ANEXOS.</b>	<b>176</b>
9.1	Anexo 1.	<b>176</b>
9.2	Anexo 2.	<b>177</b>

## 1. INTRODUCCIÓN.

---

Entender el universo es una tarea realmente apasionante, es como si fuera una novela detectivesca que página con página nos muestra una pista más para llegar a la conclusión de que no hay culpable, sino que solo fue un accidente y que es nuestra mente la que construyó el crimen.

Entender como suceden los fenómenos naturales no es una tarea fácil, la relación existente entre las leyes que rigen la naturaleza son realmente complejas y es un verdadero reto el tratar de comprenderlas y así obtener un mejor provecho de los recursos naturales.

Todo este gran conocimiento que el hombre ha generado se ve reflejado en los cambios que ha tenido la sociedad en los últimos 150 años, la química repercute en todos los aspectos cotidianos de la humanidad, uno de ellos son los materiales con los que conviven diariamente las personas, cada vez tienen características más específicas haciéndolos exclusivos de las tareas para las que fueron diseñados.

Así nosotros los humanos hemos evolucionado, desde ser unos inocentes homínidos que con miedo a morir y que por necesidad empezaron a ocupar con astucia las herramientas naturales que le ofrecía su medio ambiente, hasta llegar a lo que somos ahora, la especie dominante de este planeta que ha transformado su medio ambiente para satisfacer sus necesidades y terminar por cumplir sus caprichos buscando la plena satisfacción de su ego.

Y es que esa es una diferencia evolutiva del ser humano con los demás seres vivos, estos se adaptan a su medio y evolucionan de acuerdo a él, pero el humano transforma y adapta a su entorno natural de acuerdo a sus necesidades.

Para lograr esta transformación se necesita de conocimiento para entender el modo en que ocurren y poder optimizar los procesos y se requiere de energía para lograr llevar dichos cambios en la materia.

La curiosidad y la necesidad han sido el motor del desarrollo tecnológico de la sociedad, indudablemente entender que la naturaleza no se comportaba de manera arbitraria, si no que se encuentra regida por ciertas leyes y reglas en el espacio y el tiempo, fue el detonante que revolucionó el pensamiento humano.

El momento culminante para el desarrollo de la sociedad fue cuando aprendimos a dirigir el conocimiento a través de la especulación filosófica racional tratando de desechar los mitos: ¿Cómo se creó el mundo?, ¿Por qué está hecha la materia?, ¿Por qué suceden los fenómenos naturales?, etc...

Desde un principio el hombre había observado que el fuego producía una sensación de calor y que iluminaba con su flama, pero únicamente lo ocupaba para brindar protección, calentarse e iluminar en la oscuridad, cocer sus alimentos y transformar materiales como el barro y algunos metales.

El primer esbozo por comprender la naturaleza del calor, fue cuando se trató de cuantificar la temperatura de las sustancias construyéndose el primer termómetro por Galileo a inicios del siglo XVII<sup>[1]</sup>, él había observado que la temperatura era una propiedad de la materia, pero que aún no había logrado explicar de manera absoluta, siempre su medición era relativa y subjetiva.

El hombre, viciado por la idea sobre los fluidos y la concepción material de todo lo que nos rodea, conceptualizó al calor como propiedad de una sustancia en particular a la que denominó calórico.

Lo increíble de la situación era que aún no existían bases sólidas sobre el comportamiento de la energía térmica y ya se obtenían beneficios de ella; a inicios del siglo XVIII ingenieros ingleses habían construido una máquina que era capaz de hacer un esfuerzo mecánico mediante un vacío generado por la condensación de vapor de agua dentro de un pistón, es decir, ya habían logrado transformar la energía calorífica en energía mecánica<sup>[2]</sup>.

Lo que sucedió a continuación fue realmente interesante, la conjunción del conocimiento de dos grandes científicos de esa época ocasionó una de las más grandes revoluciones tecnológicas, si no es que la más significativa, de la historia de la humanidad.

James Watt un hábil ingeniero inglés, en 1763 observó la enorme cantidad de vapor que era consumido por aquella máquina, se dio cuenta que la mayor parte se condensaba luego de estar en contacto con las paredes del cilindro y por lo tanto una gran cantidad del poder calorífico del carbón quemado se desperdiciaba en los procesos de calentamiento-enfriamiento de las paredes del cilindro, sin producir ningún efecto mecánico sobre el movimiento del pistón.

La curiosidad de Watt lo llevo a cuantificar la cantidad de vapor que se gastaba en cada ciclo y plantearse si existía forma de minimizar este gasto de energía calorífica. Para conocer dicha cantidad recurrió a Joseph Black, un profesor de la universidad de Glasgow que había introducido el concepto de capacidad calorífica y había realizado varios experimentos sobre la combustión de las sustancias orgánicas y estaba en contra de las ideas de la teoría del flogisto; que posteriormente Lavoisier desecharía completamente con base a sus estudios de oxidación y respiración animal<sup>[3]</sup>.

Con la ayuda de Black, Watt logró llegar a la relación entre el volumen de agua líquida y el vapor generado a presión atmosférica, con sus observaciones y adaptaciones desarrolló la máquina que ocasionó la revolución industrial.

Estas innovaciones tecnológicas fueron la matriz de la termodinámica, pero no fue sino hasta 1824 cuando un joven parisino, Sadi Carnot, publicó su única obra “Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas diseñadas para desarrollar dicha potencia”, con cuyo contenido puso en tela de juicio la naturaleza del calor, abriendo el camino para sentar las bases de lo que serían las leyes fundamentales que gobiernan los procesos de la transformación de la energía.

Carnot en su obra se pregunta de dónde proviene la energía térmica de la materia y empieza a esbozar la idea de energía interna, aporta la idea de los procesos y así elimina

del análisis las condiciones iniciales que siempre habían representado una dificultad, También hace surgir la idea del rendimiento del proceso llegando a la conclusión de que no se podía aprovechar todo la energía calorífica de la fuente de calor<sup>[4]</sup>.

Los trabajos de Carnot permitieron a Clapeyron en 1834 deducir la ley de las transformaciones de fase de sustancias puras, también dedujo la ecuación de estado de los gases ideales.

Finalmente años después Joule y Mayer con sus experimentos lograron desechar por completo la idea del calórico y encontraron la relación entre el calor y el trabajo relacionándolos con una propiedad intrínseca de la materia, la energía interna.

Ese fue el nacimiento de la termodinámica; la ciencia que se encarga de estudiar los procesos en los que la energía es intercambiada. Tal es la importancia de esta ciencia que el hombre ha buscado en ella la explicación a la creación del universo, a comportamientos sociales y a las propiedades microscópicas de la materia<sup>[5]</sup>.

En un principio la termodinámica se creó aislada de modelos que conceptualizan la composición de la materia fue ahí en donde encontró su fortaleza para no caer en particularidades, fue en un principio una ciencia meramente experimental.

Cuando se realizaron los primeros estudios usando las leyes de la termodinámica para entender las reacciones químicas, fue que se creó la termoquímica una rama encargada específicamente de estudiar las transformaciones de la energía cuando ocurren reacciones químicas y físicas que modifican la composición estructural de la materia.

La termoquímica hace uso de las técnicas calorimétricas que describen las características térmicas de las sustancias y por medio de las relaciones termodinámicas las relaciona con sus propiedades, que nos permiten conocer y encontrar la relación existente entre la energía y la estructura de la materia.

Aun en la actualidad aún con todas las tecnologías experimentales existentes hay procesos que ocurren en tiempos exageradamente cortos, que son prácticamente imposible

estudiarlos experimentalmente y es necesarios entenderlos para encontrar la manera de optimizar y sacar un mejor provecho de dichas transformaciones. Por lo tanto se han desarrollado softwares computacionales basados en la mecánica cuántica, que nos permiten entrar en lo más íntimo de la materia y desnudar por completo los misterios que aún guarda.

La carrera por obtener mejores dividendos en la síntesis y producción de materiales poliméricos es una tarea complicada y por medio de la química nosotros se puede encontrar la llave que abra la puerta al entendimiento completo de cómo son las interacciones entre las moléculas y las energías asociadas a las reacciones químicas y así hallar la forma de optimizar los procesos.

Hemos encontrado la senda hacia el entendimiento de la naturaleza pero aún hay infinidad de fenómenos que quedan por ser explicados y mientras no exista una respuesta al porque suceden, no debemos parar de buscarla.

## 2. OBJETIVOS.

---

### 2.1 OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar y determinar las propiedades termoquímicas de una poli(amida-imida) y mediante cálculos teóricos determinar el mecanismo de reacción entre el MDI y TMA para la reacción de síntesis de una PAI.

### 2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Realizar la síntesis de una poli(amida-imida), PAI, y purificar el polímero obtenido.
- Realizar tres síntesis de la PAI bajo el mismo procedimiento.
- Caracterizar cada lote de PAI sintetizado por medio de FT-IR, RMN  $H^1$ , UV-vis, análisis elemental y espectrometría de masas; determinar el peso molecular del polímero por difusión de luz y obtener los valores de  $k$  y  $\alpha$  de la ecuación de Mark-Houwink para DMSO y NMP.
- Determinar las condiciones óptimas de combustión completa de la PAI y obtener su energía de combustión estándar ( $\Delta_c U^\circ$ ).
- Calcular la entalpía molar estándar de combustión ( $\Delta_c H^\circ$ ), formación ( $\Delta_f H^\circ$ ) y de reacción ( $\Delta_{reacc} H^\circ$ ) en fase cristalina a partir del valor experimental de la energía molar estándar de combustión ( $\Delta_c U^\circ$ ).
- Obtener los valores de viscosidad intrínseca de la PAI en DMSO y NMP, para obtener los valores  $k$  y  $\alpha$  de la ecuación de Mark-Houwink.
- Realizar el estudio térmico del polímero por TGA/DSC.
- Determinar la capacidad calorífica ( $C_p$ ) del polímero.
- Determinar el camino de reacción, evaluando los estados de transición y calcular la superficie de potencial de la reacción mediante cálculos teóricos.

**3.**

# ***ANTECEDENTES***

---

### 3.1 ESTUDIOS TERMOQUIMICOS Y TEÓRICOS EN POLÍMEROS.

Indudablemente en la actualidad y ya desde hace unos años se vive una era en la que los materiales poliméricos son de fundamentales para el desarrollo de la sociedad, se han encontrado en ellos características y propiedades que facilitan el desarrollo de la vida, se han adoptado como el estandarte de la época actual, su funcionalidad y practicidad han sido la base para el implemento de nuevas tecnologías y eso ha repercutido en todos los ámbitos de la sociedad moderna.

Cada vez se diseñan polímeros con propiedades más precisas para desarrollar tareas más específicas, por lo cual es sumamente importante conocer a fondo todos los misterios que guardan estos materiales en su estructura y qué relación tienen sus características microscópicas con las propiedades macroscópicas para así facilitar el desarrollo de nuevos materiales poliméricos.

Los humanos siempre habíamos convivido con estas moléculas tan maravillosas, podríamos decir que son la materia prima de la vida, pero nuestros obstáculos para analizar la materia nos impedían poder hacer un estudio profundo sobre la estructura molecular de estos materiales.

Para su desarrollo industrial el hombre primeramente empezó a transformar polímeros naturales, es decir, se desarrollaron industrias en las que transformaban un recurso natural polimérico y alteraban su estructura mediante reacciones químicas dándole mejores propiedades, por ejemplo, Charles Goodyear en 1839 realiza el vulcanizado del caucho, en 1846 se sintetiza accidentalmente el nitrato de celulosa por Christian Schonbein y 1860 se inventa el celuloide como sustituyente del marfil<sup>[6]</sup>.

El hombre primeramente desarrollo con los polímeros naturales tecnologías y no fue hasta 60 años después que se inició el estudio sistemático de estos tipos de materiales.

Como en todo debe de existir alguien que sea capaz de preguntarse el porqué de los fenómenos y tratar de explicarlos, ese alguien fue Herman Staudinger que en la década de 1920's revoluciono la química con su idea de que los polímeros eran macromoléculas que

estaban constituidas por una misma estructura básica que se repetía “*n*” veces durante la cadena, aunque existían pocas pruebas de que en verdad se formaran esas estructuras gigantescas de moléculas, él las aceptó y fundamentó sus ideas estudiando el poliisopreno<sup>[7]</sup>. Durante años fue rechazada su idea y fue humillado por sus colegas de ese entonces.

Fue hasta que por los trabajos de Carothers en la preparación de nailon y del caucho artificial, y por las aportaciones de Paul Flory (premio noble en 1974) que se estableció esta rama de la química<sup>[8]</sup>.

Así poco a poco se fueron estudiando las características estructurales de estos compuestos y se buscó una relación con sus propiedades ópticas, térmicas, mecánicas, energéticas, sus interacciones con los disolventes y sus mecanismos de polimerización, siempre tratando de ampliar la gama de aplicaciones que tienen.

El conocimiento preciso de las propiedades termoquímicas de estos sistemas es un prerequisite para la base de datos de sistemas computacionales, para el diseño y optimización de procesos industriales, para generar modelos teóricos que predigan con una mayor precisión las propiedades de dichos materiales y para encontrar la relación de la estructura molecular de las macromoléculas con su energía y propiedades.

En la actualidad la información experimental de las propiedades termoquímicas de los polímeros es escasa debido a su difícil manejo en:

- 1) La purificación y caracterización de su estructura.
- 2) El análisis en fase líquida y disoluciones debido a su baja solubilidad y su alta viscosidad.
- 3) Normalmente se obtienen mezclas heterogéneas de estructuras de diferentes tamaños y conformaciones difíciles de estudiar.

Se pueden obtener los parámetros termoquímicos por medio de cálculos teóricos y métodos de estimación, pero de igual forma resultan ser una tarea difícil debido a que no existe ni un método confiable por el cual estimar las propiedades termoquímicas y los

cálculos teóricos se hacen complicados debido al tamaño de estos sistemas macromoleculares.

De los grupos de investigación que han realizado investigaciones más relevantes sobre estudios de las propiedades termoquímicas en polímeros podemos nombrar a los siguientes:

- John A. Parker et. Al. A estudiado termoquímicamente y térmicamente más de 70 diferentes clases de polímeros termoestables que se ocupan principalmente en la fabricación de piezas moldeadas para la fabricación de vehículos y partes de aeronaves<sup>[9]</sup>.
- B.V Lebedev et. Al. ha hecho estudios calorimétricos de más de 50 polímeros, determinando sus capacidades caloríficas a  $T \rightarrow 0K$  y obteniendo  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta G$  de sus reacciones de formación<sup>[10-13]</sup>.
- Sergey P. Verevkin et. Al han estudiado por métodos calorimétricos y cálculos *ab initio* polímeros y monómeros con posibles actividades biológicas y ambientales<sup>[14,15]</sup>.
- Y.C Li y C.P Wang obtuvieron las propiedades termoquímicas de más de 20 polímeros usando técnicas calorimétricas y por termogravimetría hicieron sus análisis térmicos correspondientes<sup>[16,17]</sup>.
- Richard N. Walters y Richard E. Lyon determinaron por calorimetría de combustión las energías estándar de combustión de casi 50 polímeros de uso común y comercial<sup>[18]</sup>.
- Una aportación importante fue la que hicieron en 1980 Manika Varma-Nair, Bernhard Wunderlich, Aspy Metha y Urnesh Gaur que realizaron un estudio de las propiedades termodinámicas de más de 100 diferentes clases de polímeros como policarbonatos, poliisoprenos, poliestirenos, polioxidos, polímeros inorgánicos de selenio, silicio, del polietileno y de poliamidas<sup>[19-22]</sup>.

Estos son algunos de los trabajos más importantes sobre el estudio termodinámico de la química de los polímeros, pero aún faltan demasiadas familias y clases de polímeros por

estudiar, como las poli(amidas-imidas) que no se encontró ningún estudio termoquímico o teórico de sus propiedades termoquímicas y la relación con su estructura.

### 3.2 ASPECTOS GENERALES DE LAS PAI'S

El hombre siempre está en constante desarrollo, los consumidores se vuelven cada vez más exigentes y las industrias buscan materiales más precisos para su uso en tareas específicas. con el pensamiento de poder satisfacer las necesidades del mercado. W.H. Carothers<sup>[23]</sup> sintetizó en 1935 la primera poliamida (PA) (figura 1.1) que se comercializaría con el nombre de NYLON®, pronto la sociedad se percató de las particularidades de este polímero, como su procesamiento fácil, su resistencia química, mecánica y térmica por lo que se le podía encontrar una gran cantidad de aplicaciones. Así el hombre comenzó una carrera por mejorar las propiedades de estos tipos de polímeros.

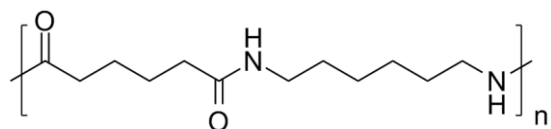


Figura 1.1 Estructura química de la Poli(hexametilenadipamida).

Los científicos de Dupont diseñaron las poliimidas (PI) (figura 1.2), en las que incrementaban la cantidad de grupos carbonilo con el fin de aumentar las interacciones del tipo de enlace de hidrógeno entre las cadenas de las PA, creando así un material más resistente.

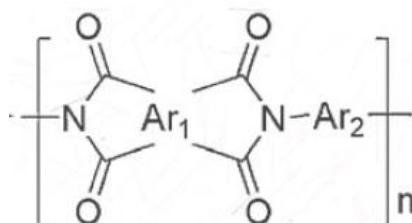


Figura 1.2 Estructura química de una poliimida aromática.

Las PI fueron comercializadas bajo el nombre de KAPTON®<sup>[24]</sup>. Estos materiales exhiben temperaturas altas de descomposición y de transición vítrea,  $T_g$ , además de gran capacidad de resistencia mecánica. Por ello lograron colocarse pronto como material primordial en varias industrias como la electrónica, la aeroespacial, en comunicaciones y

óptica; pero el único inconveniente que tenían es que eran pobremente solubles y por lo tanto su procesamiento era delicado y de alto costo<sup>[25]</sup>.

En este caldo de cultivo previo nacieron las poli(amidas-imidas) (PAI) (figura 1.3), que ofrecen mantener la estabilidad térmica y un procesamiento más amable que las estructuras análogas de PI y PA<sup>[26,27]</sup>. Esto es debido a que los anillos formados por el grupo imida le brindan rigidez a la cadena y los grupos amida interactúan más fácilmente con el disolvente y debilitan las interacciones entre las mismas cadenas del polímero<sup>[28]</sup>, dando como resultado una sinergia positiva entre las características de las PA y las PI.

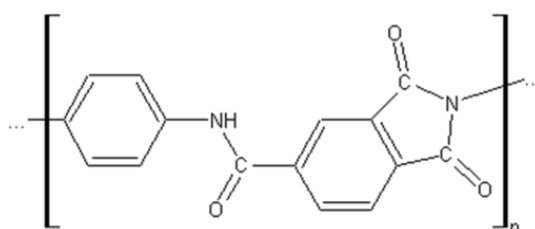


Figura 1.3 Estructura química de una Poli(amida-imida) aromática

Las PAI fueron primeramente sintetizadas por científicos de AMOCO en la década de los 60's<sup>[29]</sup>, actualmente las PAI son comercializadas bajo el nombre de Torlon® (Solvay Advanced Polymer), Tecamax® (Graftech Industries, Inc.), Durimide® (Fujifilm Electronic Materials, Inc.) y Tecator® (San Diego Plastics, Inc.) llegándose a producir anualmente toneladas de esta clase de polímeros.

Las PAI son clasificadas como polímeros termoplásticos debido a sus temperaturas altas de descomposición sin llevar a cabo transiciones de fase. Son considerados polímeros de ingeniería debido a sus aplicaciones específicas en materiales de industria y productos poco comunes.

### 3.2.2 CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES DE LAS PAI'S.

Existen una gran variedad de PAI's que se podrían dividir en dos grandes familias según sea la estructura de su cadena carbonada principal, ya sea alifática o aromática. Las ventajas de las primeras es su mayor solubilidad a costa de resistencia térmica, pero

ganando también una mayor facilidad de procesamiento para moldeado de piezas; esto debido a que disminuye su  $T_g$ , mientras que las aromáticas su función específica es mantener una alta estabilidad térmica y química<sup>[30]</sup>. Dentro de las características que sobresalen de las PAI son<sup>[31]</sup>:

- Estabilidad térmica buena en intervalos de temperaturas de -170°C a 360°C
- Resistencia mecánica Sobresaliente
- Fabricación por inyección fácil
- Inflamabilidad y generación de humo baja
- Coeficientes de expansión bajos
- Resistencia a la mayoría de los solventes comunes
- No se oxida en condiciones ambientales normales
- Gran capacidad de adsorción
- Material dieléctrico
- Resistencia a la radiación



Figura 1.4 Piezas moldeadas de Torlon.

Debido a sus características tan sobresalientes, las PAI tienen una gran variedad de aplicaciones. Por ejemplo se ocupan para la fabricación de piezas industriales debido a que tienen la ventaja de ser moldeables por inyección, lo que significa replicación exacta y bajo costo por unidad. Esto hace que las PAI representen

una solución de costo-efectividad para las dificultades de diseño de piezas (Figura 1.4).

Otra de las bondades de este polímero es que permite la fabricación de membranas y películas<sup>[32]</sup>, por lo que es utilizado ampliamente en las industrias como filtros para capturar diferentes tipos de sustancias líquidas y gases<sup>[33]</sup>.

Otra aplicación es la formación de nano partículas las cuales sirven como soporte para agregarle sitios activos de diferentes tipos de metales<sup>[34,35]</sup>. También se están realizando serias investigaciones sobre PAI's biodegradables sintetizadas a partir de amino ácidos<sup>[36,37]</sup>.

Por otro lado, la flexibilidad de los grupos amida e imida permiten crear compuestos ópticamente activos que pueden ser usadas en la industria farmacéutica<sup>[38]</sup>.

Se ocupan como recubrimientos de partes metálicas especialmente de cables magnéticos y partes de autos y aeronaves<sup>[39]</sup> y también algunas estructuras alifáticas se pueden fabricar en forma de fibras<sup>[40]</sup>.

Continuamente se realizan investigaciones en las que se desarrollan nuevas estructuras de este polímero como pueden ser añadirle grupos silanos para mejorar su solubilidad<sup>[41]</sup>, ya que son insolubles en disolventes comunes y poco solubles en disolventes aproticos polares como lo son el N-metil pirrolidona (NMP), Dimetil sulfoxido (DMSO) y dimetil formamida (DMF).

También se le pueden agregar grupos terminales como aminas y ácidos carboxílicos o se incorporan enlaces flexibles para lograr que las cadenas del polímero se entrecrucen haciendo que resulte un material más flexible<sup>[42]</sup>. Actualmente se están desarrollando nuevas PAI's en las que se funcionaliza la cadena principal y se estudian sus solubilidades, viscosidades y resistencia térmica, ya que son las características que se buscan mejorar sobre estos polímeros.

### **3.2.3 PAI ESTUDIADA.**

LA PAI estudiada tiene una estructura aromática (figura 1.5) ya que está compuesta por tres sustituyentes fenilos unidos por los grupos amida, imida y un metileno. Este último grupo le provee libertad a la estructura, para rotar aumentando así la flexibilidad de la cadena y variando las conformaciones que pueda adoptar en disolución; también impide el empaquetamiento ordenado de las cadenas en estado sólido provocando que el

polímero sea amorfo<sup>[43]</sup>. Físicamente este polímero es un polvo opaco y altamente higroscópico esto debido a los carbonilos de los grupos amida e imida que interactúan con el agua fácilmente.

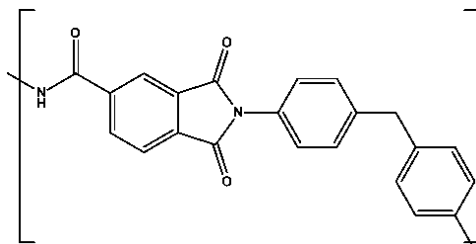


Figura 1.5 Estructura química de la Poli(amida-imida) estudiada.

La PAI no sufre transiciones de fase de primer orden (fusión, vaporización o sublimación), lo que si presenta es una transición vítrea. En trabajos previos se determinó que su  $T_g$  está alrededor de los 250-260°C<sup>[44]</sup>, es soluble en solventes polares apróticos y precipita en disolventes polares con protones lábiles.



Figura 1.6 Cable magnético de cobre.

En específico esta PAI se fabrica en forma de resina y se ocupa como recubrimiento de cables magnéticos de cobre (figura 1.6), ya que por sí solos son rígidos y se oxidan fácilmente, por lo tanto la PAI provee una protección contra la oxidación, aumenta su resistencia al calentamiento y lo vuelve flexible y manipulable, esto aunado a su

bajo coeficiente eléctrico y su estabilidad química lo hacen un material idóneo para esta aplicación. Para estos fines la PAI usa como esmalte desde un 30% hasta un 50% de sólidos, de igual forma se le pueden agregar aditivos para facilitar la aplicación en el alambre de cobre.

Esta PAI se produce industrialmente en grandes cantidades por lo que es de suma importancia saber su mecanismo de reacción y sus propiedades termoquímicas para el diseño de reactores más eficientes y tener mejores rendimientos en la producción del polímero, actualmente se desconocen estos parámetros por lo que se propone hacer un estudio termoquímico y teórico de esta PAI. Además el conocimiento de estas

propiedades y el mecanismo de formación de la PAI pueden permitir el diseño de macromoléculas similares con propiedades más específicas.

### 3.2.4 SÍNTESIS DE LAS PAI'S.

Las PAI se producen por medio de reacciones de poli condensación altamente exotérmicas en las que interactúan dos monómeros normalmente bifuncionales que generan cadenas lineales de polímero.

La reacción se puede llevar a cabo de varias formas, las principales son a partir de una diamina y un ácido anhídrido o de un diisocianato y un ácido anhídrido<sup>[45]</sup>. Cuando es por el primer método se obtiene agua como subproducto y por el segundo se obtiene dióxido de carbono.

De igual forma se pueden preparar por una policondensación de dos pasos a partir del cloruro de ácido del anhídrido trimelítico con diaminas aromáticas, por medio de una poliadición y una subsecuente ciclodeshidratación por calentamiento, esta técnica menos usada industrialmente debido al hecho de que el subproducto obtenido es HCl<sup>[46]</sup>.

También se pueden seguir otros métodos en los que primero se prepare el monómero con el grupo imida y ácidos carboxílicos terminales que en una reacción de polimerización posterior con diaminas o diisocianatos formen la poli(amida-imida) correspondiente<sup>[47]</sup>.

Recientemente se han hecho varias investigaciones sobre la formación de PAI's a partir de amino ácidos naturales ópticamente activos que polimerizan con diaminas<sup>[48]</sup>.

### 3.2.5 SÍNTESIS DE LA PAI ESTUDIADA.

La reacción de síntesis de la PAI estudiada se lleva a cabo entre el anhídrido trimelítico (TMA) y el 1,4-metildifenilisocianato (MDI), como subproducto se obtienen moléculas de CO<sub>2</sub> (figura 1.7). Una de las dificultades de la síntesis con isocianatos es que se debe de llevar en un medio anhidro, debido a que en presencia de agua el grupo isocianato se oxida y forma un ácido carboxílico, la ventaja es que la reacción se lleva a cabo en un solo

paso y se obtienen productos 100% imidizados, la proporción de grupos amida e imida es 1:1.

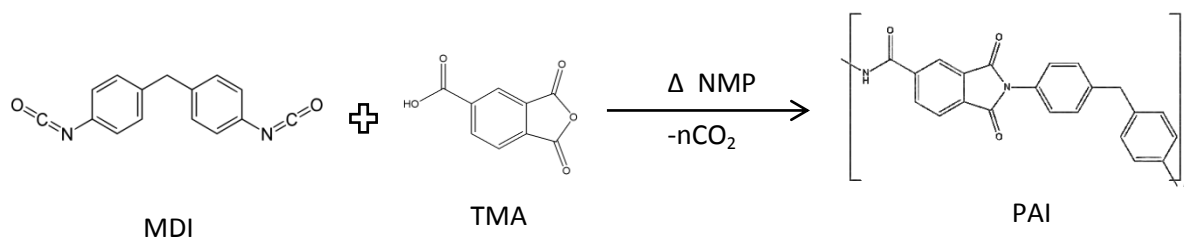


Figura 1.7 Reacción general de síntesis de la PAI estudiada.

Las condiciones de la reacción son suaves y se obtiene en buenos rendimientos el polímero, esto se debe a que el  $\text{CO}_2$  se pierde del sistema y siguiendo el principio de Le Chatelier el equilibrio se desplaza hacia la derecha favoreciendo la formación del polímero.

La síntesis se debe llevar a cabo en un disolvente aprótico polar que disuelva a los monómeros y al producto; estos pueden ser N-metilpirrolidona NMP, dimetilformamida, DMF, o dimetilsulfóxido, DMSO. El tiempo de reacción dependerá del grado de polimerización requerido. El producto de reacción es una resina cuyo valor de viscosidad relativa es alta. Precisamente la medición de esta propiedad o la espectroscopía infrarroja del producto, se utilizan para monitorear la reacción a nivel laboratorio o industrial. De esta manera se puede controlar el peso molecular del polímero y su dispersión.

### 3.2.6 MECANISMO DE SÍNTESIS DE LAS PAI'S.

Durante una reacción química existe un reordenamiento estructural en el que los enlaces de las moléculas de los reactivos se rompen y se forman nuevos enlaces, variando la disposición espacial de los átomos para crear la estructura de los productos, cuando se tiene una estructura estable, es cuando termina la reacción<sup>[49]</sup>.

En realidad intervienen demasiadas variables que determinan si la reacción se favorece o no, en general las reacciones están gobernadas por dos factores el cinético y el termodinámico.

Si bien el proceso en el que se modifica paso a paso la estructura de los reactivos jamás se podrá conocer con exactitud, existen diferentes teorías sobre como ocurre esta transición.

Por ejemplo la teoría de las colisiones, que considera que las moléculas deben tener suficiente energía cinética durante la reacción, para poder vencer las repulsiones electrostáticas de sus nubes electrónicas y pueda ocurrir el rompimiento de los enlaces y el respectivo reordenamiento de los átomos para poder formar los productos, pero es necesario que los choques entre las moléculas se realicen con la debida orientación.

Otra teoría es la del complejo activado, que propone que cuando los reactantes se aproximan, se produce la formación de un estado intermedio de alta energía, alta inestabilidad y por tanto de corta duración, que se denomina complejo activado. La energía de activación según esta teoría será la energía necesaria para producir esta geometría.

Una reacción química puede ser descrita en función de la energía relativa de los reactantes, productos y los complejos activados que se forman al interaccionar las moléculas (Figura 1.8).

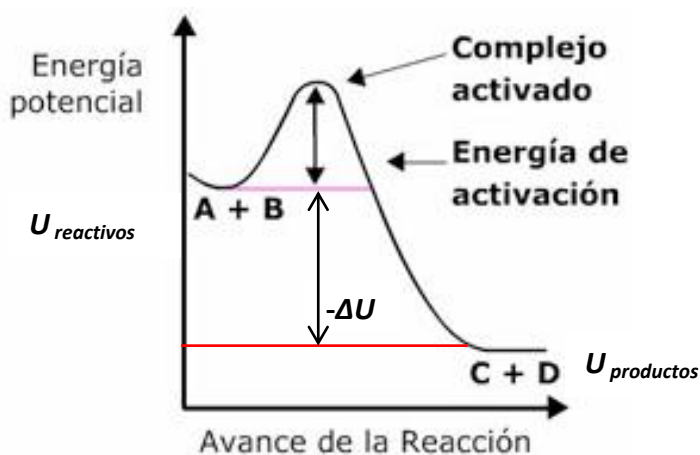


Figura 1.8 Diagrama de energía de una reacción exotérmica.

A toda reacción se le asocia una energía,  $\Delta U$ , si está es negativa el proceso será exotérmico y espontáneo, la formación de los productos se verá favorecida termodinámicamente.

Cinéticamente la reacción es favorecida si existe suficiente energía en el sistema para lograr vencer la barrera de la energía de activación del complejo activado.

A una molécula nosotros la caracterizamos según los pequeños ordenamientos que tienen los átomos dentro de su estructura molecular llamándoles grupos funcionales, a estos se les ha determinado semi-empíricamente ciertos patrones de interacción.

Con base en esto se propone un camino o mecanismo de reacción que concuerde con todas las teorías e ideas establecidas sobre la reactividad química de los grupos funcionales, así tenemos una idea de los estados de transición posibles que se forman durante la reacción química y podemos establecer ciertos parámetros para mejorar los rendimientos de la reacción.

Aunque el mecanismo de la síntesis de la PAI a partir de las diaminas es bien conocido, el del diisocianato no se ha logrado determinar y discusiones severas se han llevado a cabo debido a lo difícil que es aislar algún intermediario<sup>[50]</sup>.

El mecanismo de reacción de las PAI por medio de diaminas está bien caracterizado, debido a que se forman intermediarios estables que permiten su aislamiento y posterior estudio, como es el poli(ácido amídico) (figura 1.9), que posteriormente por medio de calentamiento o agentes desecantes se imidiza en una reacción de deshidratación, este proceso se puede controlar y así obtener polímeros con distintos grados de imidación que lo hacen más soluble en los respectivos disolventes<sup>[51]</sup>.

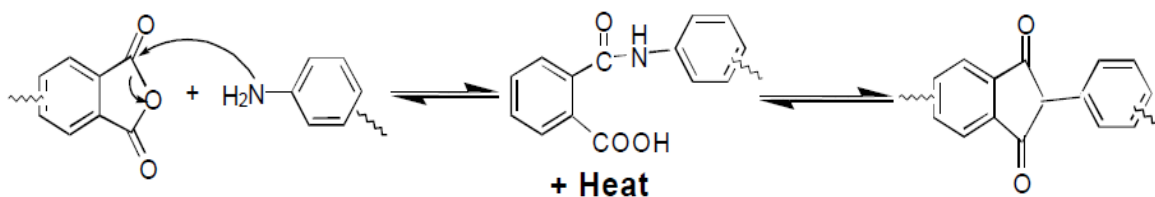


Figura 1.9 Síntesis de PI por medio del poli(ácido amídico).

Para la síntesis usando diisocianatos, Barikani y Ataei proponen la formación de un ciclo en el que primeramente el oxígeno del diisocianato realiza una ataque sobre un carbonilo del anhídrido y posteriormente el nitrógeno del diisocianato se enlaza al otro carbonilo del anhídrido finalmente ocurre una descarboxilización (Figura 1.10), este mecanismo ha sido

cuestionado debido a que la nucleofilidad del oxígeno y del nitrógeno no es la necesaria para que se pudiera pensar en un ataque nucleofílico sobre los carbonilos.

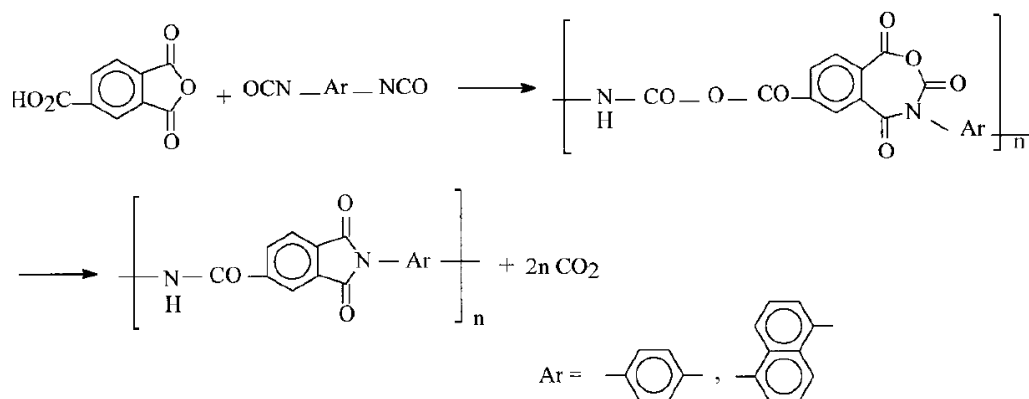


Figura 1.10 Intermediarios propuestos durante la reacción de síntesis de una poli(amidaimida). Para el caso de la formación del grupo amida ellos proponen un ataque del oxígeno del ácido hacia el carbono del isocianato, para posteriormente seguir con la descarboxilización.

Estos intermediarios han sido propuestos únicamente ya que de ninguna forma se ha comprobado su formación durante la reacción por lo que aún se debe seguir estudiando la reacción.

# ***4. MARCO TEÓRICO***

---

## 4.1 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA.

La mayor limitante para el ser humano para poder entender el comportamiento de la estructura de la materia a nivel microscópico, es la incapacidad para poder observar con sus propios ojos los sucesos que ocurren a esa escala.

Solo somos capaces de observar las propiedades de la materia a escala macroscópica, pero con el avance de la ciencia y la tecnología el hombre ha desarrollado una serie de técnicas que nos permiten saber con certeza las características microscópicas de cada sustancia.

Una de estas formas es por medio de las técnicas espectroscópicas que son un conjunto de métodos que se encargan de estudiar la forma en que interactúa la radiación electromagnética con la materia.

La radiación electromagnética está integrada por dos componentes una eléctrica y una magnética (figura 2.1) que se propagan a través del espacio a la velocidad de la luz exhibiendo una variación sinusoidal perpendicular entre si generando a su paso un campo eléctrico y magnético con el que interactúa la materia que se encuentra en su camino o alrededor.

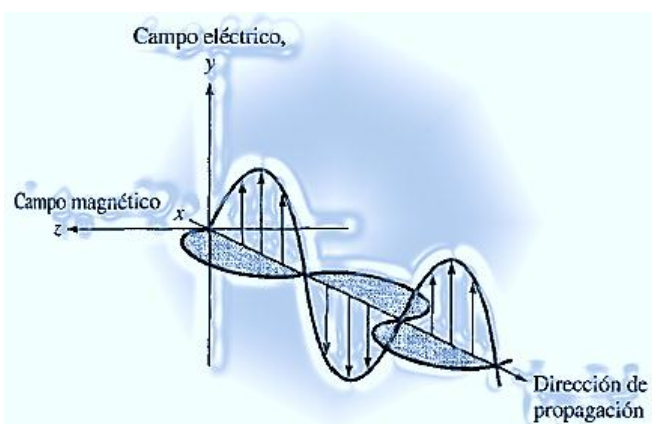


Figura 2.1 Forma de propagación de la radiación electromagnética.

Debido a esta forma de propagación la radiación se dice que se comporta como una onda, asociándole una frecuencia y longitud de onda. De acuerdo los valores de estas características, la radiación puede ser clasificada, en una amplia gama de tipos que se ordenan en un espectro electromagnético (figura 2.2).

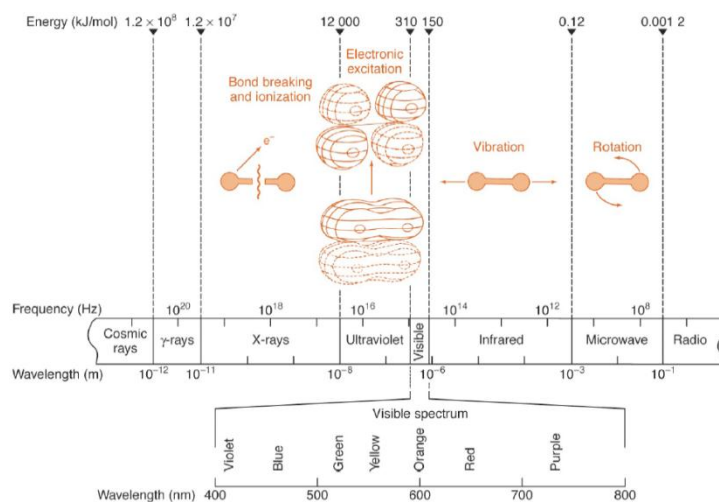


Figura 2.2 Espectro de la radiación electromagnética.

La materia puede interactuar de muchas formas con la radiación, la puede absorber, emitir, reflejar, polarizar, refractar y dispersar; la forma en que lo haga nos va a brindar información sobre su estructura y composición molecular.

La radiación electromagnética es una forma en la que la energía se propaga, se puede decir que la radiación está compuesta por diminutas partículas llamadas fotones que están cargados de energía, James Planck encontró la relación de la energía con la frecuencia (ecuación 2.1) y con ello se pudo averiguar más acerca de la estructura de la materia.

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

En donde  $E$  es la energía en Joules,  $h$  la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$  Js) y  $\nu$  es la frecuencia en segundos.

Así logramos entender que la interacción de la radiación electromagnética con la materia depende de la cantidad de energía que transporta, provocando que la materia sufra modificaciones en su estructura.

Estas interacciones ondas EM-materia y las consecuentes modificaciones, son específicas del ordenamiento atómico de las moléculas que conforman a la materia. De esta manera es que obtenemos información de la estructura de las moléculas, es decir, realizando un barrido de radiación electromagnética a diferentes frecuencias se puede observar cómo

es que la materia se comporta y de la respuesta que nos brinda obtenemos información sobre la composición molecular de cada sustancia.

#### 4.1.2 ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS Y REFLECTANCIA.

La espectroscopía de UV-Vis se encarga de estudiar la interacción de la materia con la radiación electromagnética en el intervalo de los 185-700 nm. De 185nm a 400nm correspondiente a la región UV y de 400-700 nm se encuentra la región del visible<sup>[52]</sup>.

En esta región la absorción de la radiación por las sustancias promueve en los átomos que conforman las moléculas, transiciones de los electrones de las capas electrónicas más externas, ya que son estos los que están más débilmente atraídos por el conjunto de núcleos atómicos que componen a la molécula y cuyos estados pueden ser descritos a través de orbitales moleculares que se expresan como combinaciones lineales de orbitales atómicos de la capa de valencia<sup>[53]</sup>.

Para que ocurra la promoción de un electrón de su estado basal a un orbital de mayor energía es necesario que se le irradie la cantidad exacta de energía correspondiente a la diferencia de energía entre los niveles, a esta transición se le denomina permitida<sup>[54]</sup> y se observa como señales discretas debido a que las diferencias energéticas están cuantizadas (figura 2.3).

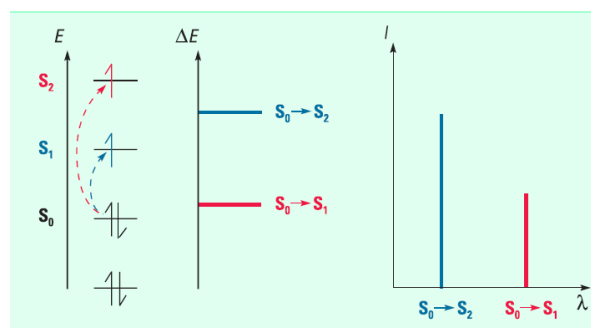


Figura 2.3 Transición electrónica de un orbital  $s_0$  a estados excitados.

La energía necesaria para realizar una transición electrónica es mayor a la que se necesita para hacer vibrar o rotar los enlaces que componen a la molécula, por lo que también ocurren estas transiciones energéticas cuando se irradia a la muestra con ondas

electromagnéticas con energía en la región ultravioleta y visible, dando como resultado un espectro de absorción continuo con un máximo de absorción que va a ser la energía correspondiente a la transición energética (figura 2.4).

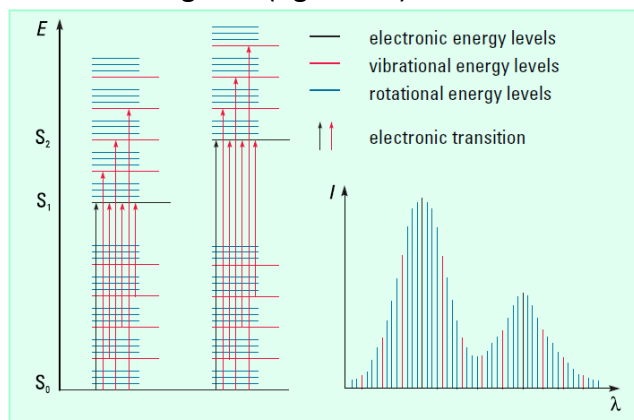


Figura 2.4 Espectro continuo de absorción UV-Vis.

El color que presenta la materia se debe a estas transiciones porque una vez que el electrón excitado es promovido, el fotón al interactuar con los electrones, cambia su velocidad transfiriendo su energía en forma de calor, posteriormente el electrón regresa a su estado basal liberando energía en forma de radiación. Esta radiación emitida es de diferente longitud de onda en relación a la absorbida, es la responsable, en la región visible, del color que presentan las sustancias<sup>[55]</sup>.

La técnica puede ser cuantitativa aplicando la ley de Lambert-Beer, la cual relaciona una cantidad proporcional a la energía absorbida, la absorbancia, con la concentración a la que se encuentran ciertos compuestos, en una disolución, que absorben energía en esta región.

La información cualitativa es brindada debido a que se tienen bien caracterizadas las transiciones energéticas de cierto tipo de enlaces y grupos funcionales (figura 2.5).

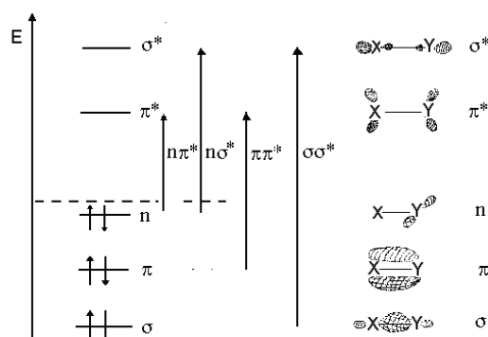


Figura 2.5 Posibles transiciones energéticas de diferentes orbitales.

Normalmente la transición más probable será aquella en la que se promuevan los electrones del orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) al orbital desocupado de más baja energía (LUMO), observándose una sola banda de absorción. Aunque en muchas ocasiones existen otras transiciones que se encuentran dentro del mismo intervalo de energía.

Existen ciertos grupos funcionales a los que se les denomina cromóforos, estos son los responsables de la absorción en esta región del UV-Vis. Una especie constituida por un esqueleto carbonado transparente portador de uno o varios cromóforos es un cromógeno, la combinación de estos grupos dentro de una misma molécula hacen que las bandas de absorción de cada compuesto sean particulares.

Aunque la información estructural proporcionada por esta técnica es muy limitada nos da una idea acerca de la posible resonancia existente dentro de una estructura, las conjugaciones existentes y las posibles interacciones del compuesto con el disolvente<sup>[56]</sup>.

Otro fenómeno que puede ocurrir cuando se hace un análisis de espectroscopia con sólidos es la reflexión de la radiación; esto ocurre cuando el tamaño de la partícula es menor que el de la longitud de onda del haz de luz, si una porción de la radiación es reflejada en direcciones con distinto ángulo se dice que es difusa y si es reflejada con el mismo ángulo de la incidente se llama direccional; la primera es característica de sólidos amorfos mientras que la segunda de cristalinos (figura 2.6)<sup>[57]</sup>.

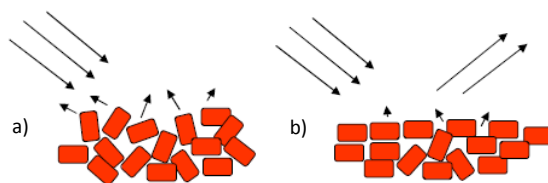


Figura 2.6 a) reflexión de la luz en sólidos amorfos b) reflexión de la luz en sólidos cristalinos.

### 4.1.3 ESPECTROSCOPIA DE FT-IR.

La espectroscopía de infrarrojo estudia las interacciones que tiene la materia con la radiación electromagnética en un rango de longitud de onda correspondiente a  $8 \times 10^{-5}$  cm

hasta los  $3 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ . Se puede dividir en tres regiones el IR cercano, medio y lejano de acuerdo a su cercanía con la región del visible. La notación más común para esta espectroscopia a través del número de onda  $\tilde{\nu}$ , expresada en  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es una magnitud directamente proporcional a la energía y facilita la interpretación de los espectros; normalmente los espectroscopios de IR trabajan en la región media, correspondiente a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

La radiación electromagnética es absorbida por la materia y transformada en energía vibracional de las moléculas, a una temperatura ambiente los átomos que conforman una molécula se encuentran en ciertos estados vibracionales, es decir, las moléculas no se encuentran estáticas están en constante movimiento, cuando la materia obtiene energía por parte de la radiación estos átomos modifican sus modos de vibración pasando a estados excitados de mayor energía.

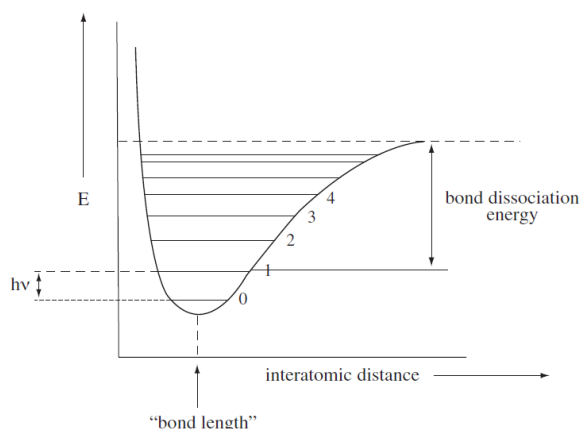


Figura 2.7 Representación de los modos vibracionales según el modelo del oscilador armónico simple.

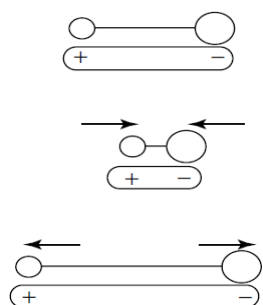


Figura 2.8 Cambio en el momento dipolo de una molécula diatómica.

Estas transiciones energéticas vibracionales al igual que las electrónicas se encuentran cuantizadas, así que para que exista un cambio en el modo normal de vibración de un enlace en específico la energía suministrada deberá ser idéntica a la diferencia de energía entre el estado normal y excitado. (Figura 2.7).

En un enlace entre átomos distintos se crea un dipolo eléctrico que se encuentra oscilando a una cierta frecuencia, si se irradia energía que coincida con la frecuencia de vibración de un enlace

no simétrico, se produce una interacción en el dipolo eléctrico del enlace, es decir, la componente eléctrica de vibración transmitirá su energía al enlace a condición de que exista concordancia entre su frecuencia mecánica de vibración y la frecuencia electromagnética de la radiación (figura 2.8)<sup>[58]</sup>.

Los modos vibracionales de una molécula poli atómica suelen ser bastantes variados y complejos, una molécula con “n” átomos tendrá  $3n-6$  modos de vibración que se pueden clasificar de dos formas, si varía su ángulo de enlace se dice que es un movimiento de flexión (bending) o si se deforma la longitud del enlace se dice que es una elongación (stretching) ya sea simétrica o asimétrica (figura 2.9), dependiendo de la fuerza del enlace, del tipo de enlace, de los átomos que se encuentren alrededor y de la estereoquímica de la molécula va a ser el tipo de vibración que se va a observar.

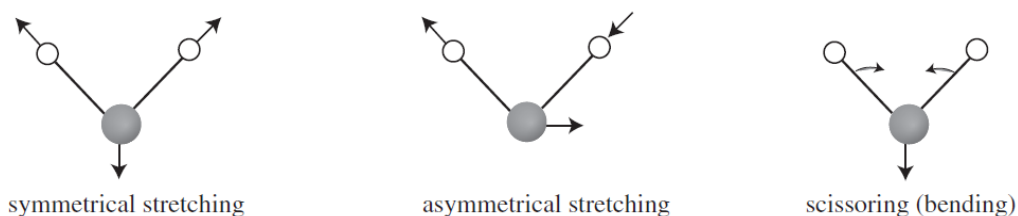


Figura 2.9 Representación de los posibles modos de vibración de una molécula tri atómica.

Por lo que cada molécula va a tener vibraciones particulares dependiendo del ordenamiento atómico en su estructura, pero en general las vibraciones de los grupos funcionales se pueden caracterizar en un cierto intervalo de número de onda, así los químicos mediante el análisis de IR podemos caracterizar un compuesto.

Como nos es imposible aislar una sola molécula, las bandas de IR corresponden a una enorme cantidad de moléculas que están interactuando entre sí, por lo que las señales observadas pueden incluir interacciones intermoleculares como son las dipolo-dipolo que perturban los niveles de energía y por lo tanto, las longitudes de onda de absorción<sup>[59]</sup>.

Por lo que en el espectro se pueden observar picos alargados y anchos que abarcan decenas de frecuencias.

#### 4.1.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La resonancia magnética nuclear es la técnica espectroscópica de mayor relevancia para el análisis estructural de un compuesto, basa su estudio en el análisis de la interacción que sucede entre los núcleos de átomos con spin impar y el campo magnético inducido por un electroimán<sup>[60]</sup>.

Esta técnica permite el análisis de las moléculas que contengan átomos con núcleos que contengan un número impar de protones, como pueden ser  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{19}\text{F}$  que están inmersos en la estructura de compuestos orgánicos comúnmente. Los espectroscopios más usuales permiten analizar la interacción de los átomos de hidrogeno y del isotopo  $^{13}\text{C}$  ya que para estos se necesitan campos de menor intensidad y equipos menos sensibles debido a la proporción que se encuentran naturalmente.

La característica que tienen los átomos con un número impar de protones en su núcleo es que los hacen magnéticamente susceptibles a los campos externos debido a que su número cuántico espín es diferente de cero, lo que hace que tengan un momento angular que produce un momento magnético. La técnica se basa en crear un dipolo magnético orientando el momento angular de los núcleos atómicos en un solo sentido (figura 2.10) que puede ser en paralelo o en sentido contrario al campo magnético externo.

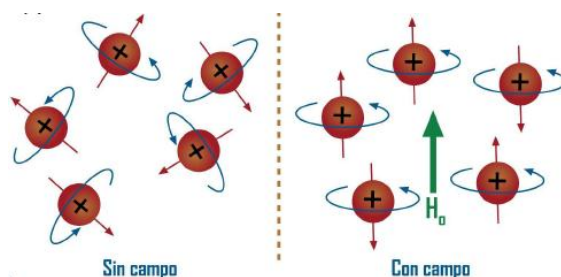


Figura 2.10 orientación del momento angular del spin de los núcleos bajo y sin la influencia de un campo magnético.

Ahora bien cuando estos núcleos están orientados tienen un momento magnético particular que puede adquirir dos valores uno positivo ( $\alpha$ ) cuando está orientado a favor del campo o negativo ( $\beta$ ) cuando se orienta en sentido contrario, a este desdoblamiento del estado energético se le conoce como efecto Zeeman. Siempre va a existir un estado cuántico del spin favorecido (figura 2.11), la diferencia de energía entre los dos estados de

espín va a depender de la fuerza del campo magnético aplicado, cuanto mayor sea la diferencia del campo mayor será la diferencia de energía, que aunque el campo sea muy intenso se procura que caiga en la zona de las radiofrecuencias<sup>[61]</sup>.

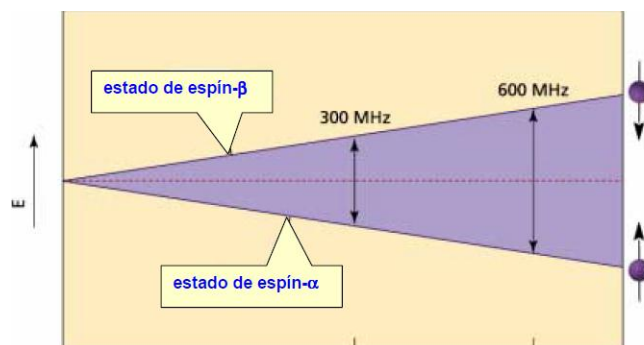


Figura 2.11 Desdoblamiento de los estados energéticos del espín de un núcleo al interactuar con el campo magnético.

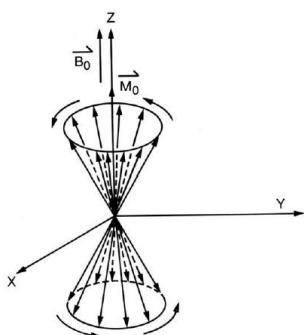


Figura 2.12 Movimiento de precesión de un núcleo alrededor de un campo externo.

Cuando el núcleo interactúa con radiación electromagnética absorbe energía y por medio de un proceso de resonancia magnética nuclear puede cambiar su orientación mediante un movimiento de precesión (figura 2.12), a la frecuencia necesaria para que modifique su estado se le llama frecuencia de Larmor (ecuación 2.2).

$$v = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (2.2)$$

Si observamos la ecuación con detenimiento, la frecuencia depende la constante giromagnética,  $\gamma$ , y del campo magnético externo,  $B_0$ , por lo que la transición energética también se puede realizar variando la intensidad del campo manteniendo constante la radiofrecuencia.

Bueno pero hasta ahora la magia de esta técnica no ha sido descrita, para que un núcleo absorba una determinada radiación va a depender de tres cosas<sup>[62]</sup>:

1. Del tipo de núcleos que se traten ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , etc.)
2. Del ambiente químico que se encuentre alrededor del núcleo.

3. De la localización espacial del núcleo en el campo magnético si este no es uniforme.

Ahora bien de las tres anteriores condiciones la más importante debe ser la segunda ya que en el caso práctico los átomos que conforman los millones de compuestos químicos existentes siempre tendrán ambientes químicos distintos y dependiendo del ordenamiento estructural de los átomos del compuesto, los núcleos tendrán distintas densidades electrónicas; además la nube electrónica al estar en movimiento alrededor de los núcleos generan un campo magnético inducido que se opone al externo.

En consecuencia el campo magnético externo será de menor intensidad en cada núcleo dependiendo de la densidad electrónica que posee, por lo tanto se dice que el núcleo sufre un efecto de protección o apantallamiento, en este efecto es en donde se localiza el fundamento cualitativo de esta técnica, cuando todos los núcleos tienen la misma densidad electrónica se dice que son homotópicos y resuenan a la misma frecuencia, y cuando varía el apantallamiento de los núcleos se dice que son heterotópicos y tienen distintas frecuencias de resonancia<sup>[63]</sup>.

La densidad de cada núcleo va a depender de los átomos a los cuales estén enlazados, sufriendo un mayor apantallamiento los núcleos de átomos enlazados a átomos electropositivos que los núcleos de átomos enlazados a átomos electronegativos (figura 2.13), por lo que en una molécula vamos a observar diferentes tipos de señales correspondientes los núcleos de acuerdo a su ordenamiento estructural.

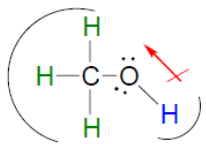


Figura 2.13 Molécula de metanol que contiene 2 tipos de átomos de  $^1\text{H}$  heterotópicos.

Debido a que la radiofrecuencia a la que se realiza la perturbación del momento magnético del núcleo, depende de la intensidad del campo magnético externo, como convención se toma un núcleo de referencia que comúnmente es el del compuesto  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , así la medición será independiente del equipo que se ocupe, recibiendo el

nombre de desplazamiento químico la medida de frecuencia de absorción con respecto al compuesto de referencia.

Pero la técnica permite obtener aún más información esto debido a que los núcleos interaccionan entre si produciendo un desdoblamiento de sus estados energéticos, por lo que nos brinda información sobre que núcleos están cercanos unos con otros. Así con esta técnica uno puede prácticamente deducir el esqueleto hidrocarbonado de un compuesto.

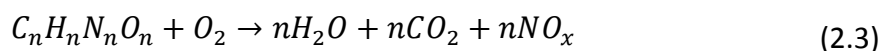
## 4.2 ANALISIS ELEMENTAL

La técnica de análisis elemental es muy sencilla tanto su fundamento teórico como su desarrollo experimental, aunque los resultados que da nos permiten conocer la pureza de la muestra, factor que es de vital importancia para la determinación de las propiedades termodinámicas de las sustancias.

Una molécula es un conjunto de átomos enlazados entre si formando una estructura estable, estos átomos están dispuestos en cantidades y formas específicas para cada molécula, el conocimiento de la cantidad de átomos que hay en cada compuesto nos permite saber su fórmula empírica, este es el primer paso para caracterizar una sustancia.

Esta técnica se basa en la ley de acción de las masas, ya que determina la proporción en la que se encuentra cada átomo que conforma la estructura de la molécula en estudio, analizando los productos de una reacción llevada a cabo bajo condiciones sumamente controladas y realizando cálculos estequiométricos se puede conocer la fórmula condensada del reactivo, únicamente si se conoce con certeza todos los productos formados durante la reacción.

El primer paso es la combustión completa de una pequeña cantidad de muestra (ecuación 2.3), oxidando todos los átomos y volviéndolos gases para facilitar su análisis siendo transportados por un gas inerte como el helio<sup>[64]</sup>.



Para facilitar el análisis de la cantidad de nitrógeno que se encuentra en la muestra los óxidos de nitrógeno son reducidos a  $N_2$  mediante diferentes catalizadores, esto para facilitar su análisis ya que durante la combustión se pueden formar diferentes tipos de óxidos de nitrógeno, posteriormente los gases transportados son separados mediante columnas cromatográficas y finalmente analizados con detectores de conductividad térmica (TCD), así se obtiene la masa de los productos de la reacción y por medio de cálculos estequiométricos conocemos la proporción que hay de cada elemento en la muestra y así poder determinar por comparación la pureza de la muestra<sup>[65]</sup>.

### 4.3 DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR Y SU DISTRIBUCIÓN.

Un polímero es una macromolécula que está constituida por un número indefinido de entidades de la misma estructura molecular, que se repite “ $n$ ” veces a lo largo de la cadena unidas entre sí por medio de enlaces covalentes. Las macromoléculas no exhiben pesos moleculares definidos debido a que durante una reacción de polimerización es difícil controlar el crecimiento de las cadenas, el cual está determinado por diversos factores del medio de reacción. Por tanto, un polímero está formado por un conjunto de cadenas cuya longitud y por tanto peso molecular presentan una distribución estadística. En general para un polímero se especifica un peso molecular medio, el cual se determina midiendo varias propiedades que se ven afectadas por el tamaño de la molécula como es su viscosidad, solubilidad, propiedades coligativas y su interacción con la luz<sup>[66]</sup>.

Existen varias maneras de definir el peso molecular medio. El peso molecular medio en número,  $\bar{M}_n$ , que se obtiene distribuyendo las cadenas en una serie de intervalos de tamaño y luego determinando la fracción del número total de cadenas correspondientes a cada intervalo de tamaño y se expresa como (ecuación 2.4):

$$\bar{M}_n = \sum_i x_i M_i \quad (2.4)$$

Donde  $M_i$  representa el peso molecular del intervalo de tamaño  $i$ , y  $x_i$  es la fracción del número total de cadenas del correspondiente intervalo de tamaño.

Los valores de  $\bar{M}_n$ , son independientes del tamaño molecular y es muy sensible a la presencia de moléculas pequeñas en la mezcla.

El peso molecular medio en peso,  $\bar{M}_w$ , se define como la fracción en peso,  $w_i$ , del polímero de peso molecular,  $M_i$  dividido por el peso total de la muestra, relaciona la longitud total de la cadena con la fracción másica de las cadenas individuales (ecuación 2.5). Esta medición es más sensible al número de moléculas pesadas que el número molecular medio, el cual solo depende del número total de partículas.

$$\bar{M}_w = \sum_i w_i M_i \quad (2.5)$$

Donde  $w_i$  denota la fracción en peso de las moléculas dentro del correspondiente intervalo de tamaños<sup>[67]</sup>.

También existen otros valores de peso molecular medio  $M_z$  y  $M_v$ , el primero se puede determinar por medio de ultracentrifugación y el segundo es el obtenido por la relación entre la longitud de la cadena y su viscosidad<sup>[68]</sup>.

Estos valores se pueden encontrar en una curva de distribución de la longitud de las cadenas dentro de la mezcla obtenida por la síntesis de un polímero (figura 2.14).

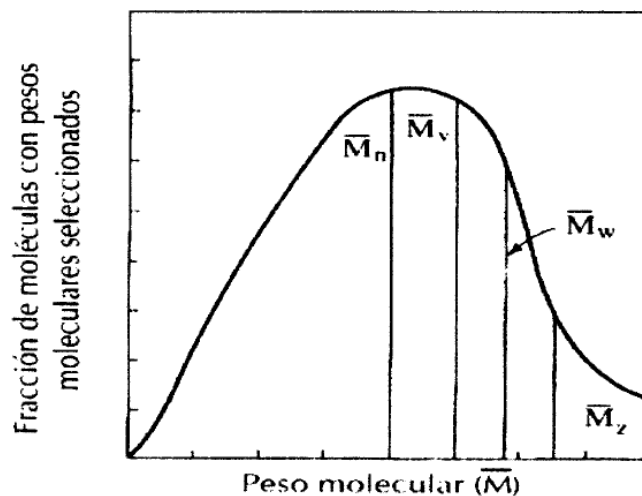


Figura 2.14 Curva de distribución de los pesos moleculares medio en polímeros.

La relación entre el promedio en peso y el promedio en número se denomina polidispersidad o índice de heterogeneidad (ecuación 2.6). La polidispersidad siempre tendrá un valor mayor a uno y nos da una idea de la amplitud de la desviación o anchura

de la distribución, por lo que se utiliza para caracterizar la distribución de pesos moleculares de una muestra. Cuando el valor es cercano a uno se dice que es monodisperso, es decir que la gran mayoría de cadenas tienen el mismo tamaño y lo contrario los valores lejanos designan una gran dispersión.

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (2.6)$$

Una forma alternativa para expresar el tamaño medio de la cadena es por medio del grado de polimerización medio  $\overline{GP}$ , que representa el número medio de unidades monoméricas en una cadena (ecuación 2.7).

$$\overline{GP}_w = \frac{\bar{M}_w}{m}; \overline{GP}_n = \frac{\bar{M}_n}{m} \quad (2.7)$$

Donde  $m$  es el peso molecular de la unidad monomérica.

La caracterización del peso molecular de un polímero es de vital importancia debido a que de este dependen en gran medida sus propiedades mecánicas. En el presente trabajo se busca determinar si el peso molecular de la PAI afecta sus propiedades termoquímicas.

#### 4.3.2 DIFUSIÓN DE LUZ PARA LA DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR.

El método de difusión de luz está basado en que cualquier partícula que se encuentre en un medio homogéneo transparente, en el cual se propaga un rayo de luz y tenga contacto con dicha partícula, se producirá un cambio en la dirección del rayo provocando una disminución de la intensidad del haz luminoso inicial (Figura 2.15)<sup>[69]</sup>.

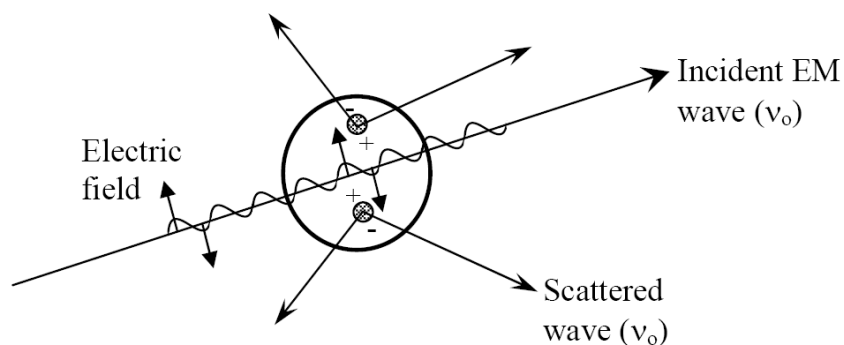


Figura 2.15 Interacción de un haz de luz con una partícula.

La materia está constituida por partículas cargadas que responden a la acción de campos electromagnéticos. Recordando que la luz es una radiación electromagnética (EM) compuesta de dos campos uno magnético y uno eléctrico, entonces al interactuar la radiación EM con una molécula, se genera una oscilación o perturbación de la densidad en la nube electrónica de sus átomos de acuerdo a la frecuencia de la onda incidente. Esto provoca una separación periódica de la carga en la molécula, cambiando su estado de polarización.

Estas partículas entonces pueden asimilarse a un dipolo eléctrico oscilante o inducido, con un momento dipolar proporcional al campo eléctrico y que se manifiesta como una fuente de radiación EM en todas direcciones, lo que resulta en la difusión de la luz. (Figura 2.16).

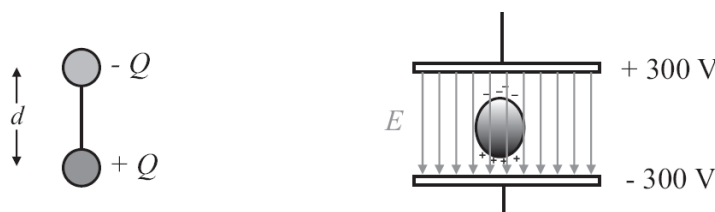


Figura 2.14 Polarización de una partícula debido a la acción de un campo externo.

En un experimento de difusión de luz se mide la variación de la intensidad del haz de luz incidente debido al cambio en la dirección de este al interactuar con la materia, esto va a depender de tres factores principales; del tamaño y forma de la partícula, de la capacidad que tenga para perturbar el campo EM (polarizabilidad) y de su concentración<sup>[70]</sup>.

Cuando una radiación difundida presenta una frecuencia distinta a la radiación incidente, intercambiándose energía entre la radiación EM y la materia se denomina inelástica, pero cuando no existe intercambio de energía y la frecuencia se mantiene esta será elástica. Otro caso más común es la difusión *quasi-elástica* en la que ocurre un ligero desplazamiento de la frecuencia por efecto Doppler que ensancha el espectro de la luz difundida con respecto a la incidente debido al movimiento Browniano de las partículas en disolución.

El primero en explicar este fenómeno fue Lord Raleigh en el siglo XIX, él lo hizo para el caso de un gas ideal, consideró que no existían interacciones entre las partículas, que se

mueven al azar y a grandes distancias unas de otras. Con las anteriores suposiciones, se pudo considerar además que todas las partículas eran idénticas y pequeñas en relación con la longitud de onda de la luz incidente, tal que se comportan como dipolos puntuales y la intensidad de la luz difundida por el sistema es la suma de las intensidades difundidas por cada partícula individual.

La difusión de Raleigh se describe mejor en función de tres factores: la luz incidente, la partícula y la luz difundida. Si la luz incidente es polarizada y monocromática se puede expresar la intensidad de su campo eléctrico según la ecuación 2.8, en la que  $\nu$  es la frecuencia,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación EM y  $E_0$  la amplitud del campo eléctrico de la luz.

$$E_i = E_0 \cos 2\pi(\nu t - x/\lambda) \quad (2.8)$$

En la difusión de luz normalmente no afecta el campo magnético debido a que en estas longitudes de onda, la materia orgánica no interactúa con él.

La difusión de la luz se debe a que se genera un dipolo eléctrico inducido en las moléculas por lo que se produce una distribución asimétrica de la densidad electrónica. El momento dipolar,  $p$ , se define según la relación  $p = d * Q$ , en donde  $Q$  es la separación entre cargas y  $d$  es la magnitud de la carga. Lo que es interesante acerca del momento dipolar inducido es que su magnitud dependerá de la fuerza del campo eléctrico externo  $E$  en una forma lineal (ecuación 2.12), solo cuando el campo eléctrico no es demasiado grande.

$$p = \alpha E_i \quad (2.12)$$

En donde  $\alpha$  es la polarizabilidad de una partícula que es la medida de la facilidad con que el campo externo puede inducir un momento dipolar en la molécula; mientras más grande sea este valor más fácilmente se podrá inducir un momento dipolar en la partícula, es decir, la estructura de la molécula permitirá un mejor desplazamiento de la carga<sup>[71]</sup>.

Por lo tanto el momento dipolar de la molécula vendrá dado por la expresión 2.13. En la deducción de esta ecuación se supuso que las cargas de la molécula se mueven en

sincronía con el campo eléctrico haciendo de la molécula un dipolo inducido que oscila a la misma frecuencia de la radiación EM, pero no solo las cargas se mueven en sincronía del campo externo también lo hacen en la misma dirección dentro de la molécula debido a que el campo tiene la misma magnitud en toda la molécula cuando esta es lo suficientemente pequeña comparada con la longitud de onda (Figura 2.15), la radiación es difundida en todas las direcciones y cuya intensidad depende de esto significativamente.

$$p = \alpha E_0 \cos 2\pi(vt - x/\lambda) \quad (2.13)$$

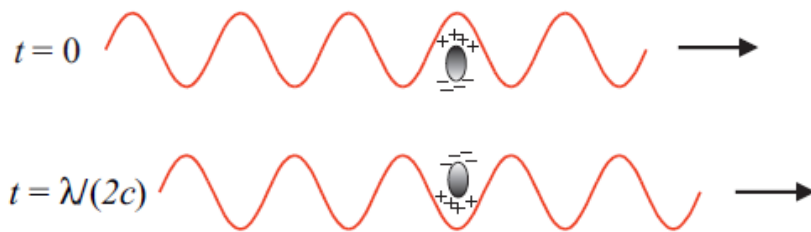


Figura 2.15 Oscilación de la carga de una partícula en sincronía con la frecuencia de la radiación.

La segunda derivada del momento dipolar con respecto al tiempo  $\left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)$  es la aceleración de la carga y describe la fuerza del campo eléctrico de la radiación difundida (ecuación 2.14).

$$\left(\frac{d^2p}{dt^2}\right) = \alpha E_0 \cos 2\pi(vt - x/\lambda)(4\pi^2v^2) \quad (2.14)$$

Ahora consideremos que se observa la luz difundida a una distancia "r" del origen a lo largo de una línea que hace un ángulo  $\theta_z$  con el eje z. Para incluir los efectos espaciales de la luz difundida se toma en cuenta  $1/r$  y a  $\text{sen}\theta_z$ , teniendo como resultado el campo eléctrico de la luz difundida (ecuación 2.15).

$$E_s = \frac{\left(\frac{d^2p}{dt^2}\right) \text{sen}\left(\frac{\theta_z}{r}\right)}{c^2} \quad (2.15)$$

La división entre el cuadrado de la velocidad de la luz es debido a una corrección dimensional. Sustituyendo la segunda derivada del campo eléctrico tenemos (ecuación 2.16):

$$E_s = \frac{\alpha E_0 4\pi^2 v^2 \text{sen}\theta}{r c^2} \cos 2\pi(vt - x/\lambda) \quad (2.16)$$

Debido a que en los experimentos de difusión de luz se mide la intensidad, se necesita convertir la energía de los campos eléctricos a la intensidad que se define como la cantidad de energía que cae en una área determinada por unidad de tiempo y está dada por el tiempo promedio del cuadrado del campo eléctrico (ecuación 2.17).

$$I = \varepsilon_0 c \langle E^2 \rangle \quad (2.17)$$

La intensidad se expresa en Joules por metro al cuadrado por segundo ( $\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), en donde  $\langle E^2 \rangle$  es el promedio del campo en un periodo de vibración de  $t=0$  a  $t=1/v$ .

Por lo tanto sustituyendo los valores de los campos eléctricos tenemos la intensidad de cada uno (ecuación 2.18 y 2.19).

$$I_s = \varepsilon_0 c \left[ \frac{\alpha E_0 4\pi^2 v^2 \text{sen}\theta}{r c^2} \cos 2\pi(vt - x/\lambda) \right]^2 \quad (2.18)$$

$$I_i = \varepsilon_0 c \left[ E_0 \cos 2\pi(vt - x/\lambda) \right]^2 \quad (2.19)$$

Ahora bien recordando que lo que mide la técnica de difusión de luz es la variación de la intensidad del haz de luz incidente cuando interactúa con las partículas se relaciona esta variación por medio de la ecuación 2.20 teniendo:

$$\frac{I_s}{I_i} = \frac{\langle E_s \rangle^2}{\langle E_i \rangle^2} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \text{sen}^2 \theta}{\lambda^4 r^2} \quad (2.20)$$

Esta ecuación es la de Raleigh para un plano de luz polarizada, sin embargo experimentalmente los estudios son generalmente llevados a cabo con luz sin polarizar. Para considerar la luz sin polarizar se suman la relación de las intensidades en partes

iguales en las dos direcciones tanto en el eje  $z$  y el eje  $y$ , la relación viene dada por la ecuación 2.21:

$$\left(\frac{I_s}{I_i}\right)_{total} = \left(\frac{I_s}{I_i}\right)_z + \left(\frac{I_s}{I_i}\right)_y = \frac{16\pi^4\alpha^2}{\lambda^4r^2}(\text{sen}^2\theta_z + \text{sen}^2\theta_y) \quad (2.21)$$

Por geometría los ángulos  $\theta_z$  y  $\theta_y$  pueden ser relacionados con el ángulo  $\theta_x$  en el que se hace la observación del detector. Este ángulo simplemente es referido como  $\theta$ . Ahora aplicando las siguientes identidades trigonométricas  $\cos^2\theta_z + \cos^2\theta_y + \cos^2\theta_x = 1$  y  $\text{sen}^2\theta_z + \text{sen}^2\theta_y = 1 + \cos^2\theta$ , tenemos la relación de intensidades para la luz no polarizada (ecuación 2.22).

$$\frac{I_s}{I_i} = \frac{16\pi^4\alpha^2}{\lambda^4r^2}(1 + \cos^2\theta) \quad (2.22)$$

La relación  $(I_s r^2 / I_i)_\theta$  es llamada la relación de Raleigh y es designada por el valor  $R_\theta$  (ecuación 2.23):

$$R_\theta = \left(\frac{I_s r^2}{I_i}\right)_\theta \quad (2.23)$$

La relación de Raleigh se utiliza para hacer la medición independiente de las características del aparato como es la distancia del detector de la muestra y de la intensidad de la luz incidente, esto para hacer que la medición solo dependa de las características del sistema en estudio.

Es importante destacar que la intensidad de la luz difundida depende fuertemente del ángulo. La forma de una gráfica de intensidades a diferentes ángulos está dada por el término  $1 + \cos^2\theta$  (Figura 2.16). La intensidad máxima de la difusión está dada a  $\theta=0$  y el mínimo a  $\theta=90$ , también es importante notar que la intensidad de la luz difundida es función de la longitud de onda y la relación es de  $1/\lambda^4$ , esto nos dice que a menor longitud de onda la luz es difundida más intensamente.

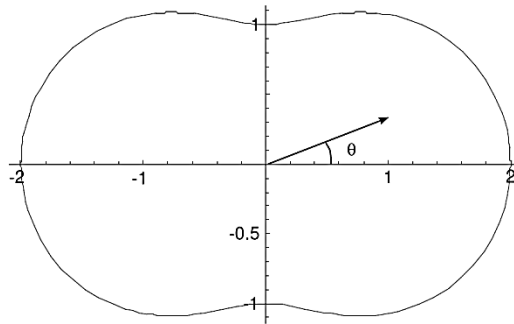


Figura 2.16 Forma de una gráfica de intensidad de luz difundida en función del ángulo de difusión. El significado físico de la relación de Raleigh está relacionado con la atenuación de la luz incidente después de pasar a través de un determinado medio, tal que la pérdida de la intensidad es debida a la difusión y no a la absorción. Podemos utilizar la ley de Lambert para describir el fenómeno (ecuación 2.24).

$$\frac{I_s}{I_i} = e^{-\tau l} \quad (2.24)$$

En donde  $\tau$  es la turbidez, que es una medida de la pérdida de la intensidad de la luz incidente y  $l$  es el largo de la celda que contiene a la muestra. La relación entre la relación de Raleigh y la turbidez viene dada por la ecuación 2.25:

$$\tau = 2\pi \int_0^\pi \left( \frac{I_s r^2}{I_i} \right)_\theta \text{sen}\theta d\theta \quad (2.25)$$

Ahora bien ya se demostró la relación de Raleigh para el caso de un gas ideal pero en la práctica se analizan sistemas de gases densos o disoluciones líquidas, la situación se complica dado que las partículas del medio difusor no se pueden ya considerar como independientes. Además en las disoluciones habrá que tener en cuenta tanto las fluctuaciones de la densidad y de concentración. La respuesta la dio Debye, quién en 1947 sugirió que la cantidad de luz difundida por una solución iba a estar relacionada con la masa de las moléculas en disolución, por lo que propuso la siguiente teoría<sup>[72]</sup>.

La ecuación de Raleigh es solo aplicable para gases ideales donde las moléculas se mueven independientemente unas de otras pero en disolución líquida no sucede lo mismo, ya que existe una fluctuación en la concentración en un elemento de volumen. La fluctuación de la concentración  $\langle \Delta c \rangle$  resulta en la fluctuación de la polarizabilidad  $\alpha$ , así si modificamos

este parámetro para la difusión de Raleigh podremos describir este fenómeno en una disolución.

En disoluciones el momento dipolar es descrito por  $p = \langle \Delta\alpha^2 \rangle E$ , en donde el término  $\langle \Delta\alpha^2 \rangle$  es la fluctuación de la polarizabilidad. Como la polarizabilidad es función de la concentración y de la densidad, en primer plano ignoramos la variación de la densidad debido a que estamos interesados en estudiar la composición de la solución y no en su estado macroscópico (ecuación 2.26).

$$\langle \Delta\alpha \rangle = \frac{\partial \alpha}{\partial c} \Delta c \quad (2.26)$$

La polarizabilidad usualmente se mide en términos del índice de refracción  $n$  por lo que podemos ocupar la siguiente relación  $\alpha = \frac{n^2 - 1}{4\pi}$  y aplicándola a la ecuación 2.26 tenemos (ecuación 2.27):

$$\langle \Delta\alpha^2 \rangle = \frac{n^2}{4\pi^2} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \langle \Delta c^2 \rangle \quad (2.27)$$

La variación del índice de refracción con la concentración es medible por lo que debemos considerar ahora la fluctuación de la concentración, la cual siempre va acompañada de un cambio en la energía de Gibbs,  $\Delta G$ ,<sup>[73]</sup> obteniendo (ecuación 2.28):

$$\langle \Delta c^2 \rangle = \frac{kT}{\left( \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)_{T,P}} = \frac{kT}{VR'T/cM} = \frac{N_A kT c M}{N_A V R'T} = \frac{cM}{N_A V} \quad (2.28)$$

Dado el resultado para disoluciones diluidas que interactúan con luz polarizada tenemos la siguiente relación (ecuación 2.29):

$$\frac{I_s}{I_i} = \frac{4\pi^4 \text{sen}^2 \theta n^2}{\lambda^4 r^2} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{cM}{N_A} \quad (2.29)$$

Aplicando estos resultados para la relación de Raleigh tenemos (ecuación 2.30):

$$R_\theta = \frac{4\pi^4 \text{sen}^2 \theta n^2 c M}{\lambda^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.30)$$

Para facilitar el uso de esta ecuación nombramos una constante K que es llamada la constante de contraste optica (ecuación 2.31) y esta intimamente relacionada con el indice de refracción del disolvente y de las particulas disueltas<sup>[74]</sup>.

$$K = \frac{4\pi^4 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.31)$$

En donde  $n_0$  es el índice de refracción del disolvente y  $\lambda_0$  es la longitud de onda del haz de luz en el vacío, aplicando esta definición a la relación de Raleigh tenemos (ecuación 2.32):

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \quad (2.32)$$

Con esta ecuación se puede relacionar la intensidad de la luz difundida con el peso molecular de las partículas para el caso de disoluciones ideales de particulas que cumplan con la condicion de ser mucho mas pequeñas que la longitud de onda de la radiación incidente. Desgraciadamente en disoluciones de polimeros se presentan frecuentemente dos particularidades, como son la polidispersidad y el hecho de que las moleculas son de gran tamaño, po lo que debido a esto pueden existir interferencias dentro de la misma molecula al pasar la luz despues de ser difundida.

Para el caso en el que exista una distribución molecular ya no se puede considerar que todas las moleculas difunden la luz en la misma magnitud y dirección por lo que cada una contribuira a la relación de Raleigh total del soluto  $\Delta R_\theta$ , la cual sera la suma de todas las contribuciones particulares de cada molecula con distinto peso molecular (ecuación 2.33).

$$\Delta R_\theta = K \sum_i c_i M_i \quad (2.33)$$

Teniendo entonces (ecuación 2.34):

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{\sum_i c_i}{\sum_i c_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{1}{M_w} \quad (2.34)$$

Como se puede observar en la ecuación 2.32, la relación de Raleigh para una disolución ideal polimérica está relacionada directamente con el peso molecular promedio. Esta ecuación únicamente es válida para disoluciones ideales es decir en la que no existan interacciones entre las moléculas del soluto y se puedan considerar como dipolos puntuales aislados. Para ser más precisos existen asociadas fuerzas de repulsión y atracción entre las partículas y competencia entre las mismas para ocupar un mismo espacio, por tanto Debye propuso que para el caso de disoluciones no ideales, se encuentra asociada una energía que se relaciona con la presión osmótica de la disolución,  $\pi$ , lo que genera un gradiente de concentración (ecuación 2.35), que también depende de la relación de Raleigh.

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{T,P} \quad (2.35)$$

La presión osmótica tiene una dependencia de la concentración, normalmente expresada en una serie con coeficientes viriales (ecuación 2.36), que se ocupan en la mecánica clásica para explicar las interacciones moleculares en el caso de gases ideales y para el caso de disoluciones poliméricas son indicativos de las interacciones polímero-polímero y polímero-disolvente.

$$\pi = \frac{RT}{M} c + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots \quad (2.36)$$

Sustituyendo la derivada parcial de la presión osmótica respecto a la concentración en la ecuación 2.5, se tiene una ecuación que relaciona el peso molecular de las partículas en una disolución no ideal con la difusión de luz que producen (ecuación 2.37). Para una solución ideal los coeficientes viriales son cero. Para polímeros normalmente solo se toma el valor del segundo coeficiente virial, esto debido a que se trabajan con concentraciones diluidas, por lo que los términos que tienen la concentración a exponentes grandes hacen que sean cantidades despreciables.

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c \quad (2.37)$$

Es importante hacer notar que esta ecuación tiene la forma de una ecuación de la línea recta, por lo que si se hacen varias mediciones de difusión de luz a diferentes concentraciones, se puede construir una gráfica y obtener en el intercepto.

Tratemos ahora la otra particularidad, cuando el tamaño de las cadenas del polímero se acercan aproximadamente a  $\lambda/20$  de la longitud de onda del haz de luz incidente, se produce una interferencia destructiva de la dispersión debido a que la luz es difundida en dos partes diferentes de la molécula produciendo una envolvente que ya no es simétrica y no permite considerar a la molécula como un dipolo puntual si no como un conjunto de dipolos puntuales que están en la misma molécula (Figura 2.17). Los fenómenos de interferencia dependerán del ángulo de observación, tamaño y forma de la molécula.

Se produce una disminución de la intensidad difundida conforme se incrementa el ángulo de observación, debido a que las diferencias en el camino óptico de los rayos difundidos por las diferentes partes de la macromolécula aumentan conforme aumenta su tamaño, a este efecto se le llama disimetría angular.

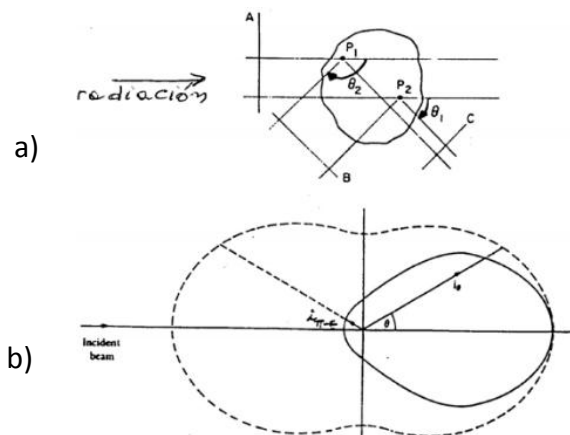


Figura 2.17 a) Interferencia producida por la difusión de la luz en dos partes distintas de la misma molécula y b) envolvente asimétrica debido a la interferencia destructiva en la difusión de la luz de una macromolécula.

El efecto de la disimetría angular sobre la intensidad de luz difundida se describe mediante la función de forma de la macromolécula,  $P_{\theta}$  (ecuación 2.38), que se define como el cociente entre la intensidad de luz difundida realmente por la disolución en una

dirección dada y la intensidad que se observaría en ausencia de las interferencias destructivas intermoleculares<sup>[75]</sup>.

$$P_{\theta} = \frac{R_{\theta}(exp.)}{R_{\theta}(sin\ interferencias)} \quad (2.38)$$

Esta función de forma es igual a uno a un ángulo igual a cero pero debido a que experimentalmente no es posible hacer mediciones a este ángulo se realizan mediciones a diferentes ángulos y se extrapolan a ángulo cero así se obtiene el valor de la relación de Raleigh sin interferencias.

Finalmente la ecuación general que describe la distribución de la intensidad de luz difundida, en función de la concentración y del ángulo de observación, por una disolución de partículas de tamaño comparable a la longitud de onda de la radiación incidente es (ecuación 2.39):

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w P_{\theta}} + 2A_2c \quad (2.39)$$

Así que si deseamos obtener mediante difusión de luz las tres magnitudes básicas  $M_w$ ,  $A_2$  y  $P_{\theta}$ , es necesario hacer una doble extrapolación, una a concentración nula y otra a ángulo cero. Experimentalmente el polímero se debería disolver completamente ya que las partículas grandes perturban los valores de intensidad como de la repartición angular.

También se debe buscar que el polímero y el disolvente tengan índices de refracción totalmente diferentes, de esta forma podremos determinar en unidades arbitrarias las intensidades de luz difundidas por nuestra disolución de polímero a diferentes ángulos de observación y a diferentes concentraciones.

### 4.3.3 INDICE DE REFRACCIÓN.

La luz se puede propagar en distintos medios, dependiendo de la composición química del medio será la velocidad en que se propague, esto debido a que los campos magnéticos y eléctricos interactúan con los electrones de las moléculas presentes en el medio. Por lo

tanto la velocidad de la luz dependera de las características opticas de cada sustancia, que provocan un cambio en el angulo de la dirección de los rayos de luz (Figura 2.18)<sup>[76]</sup>

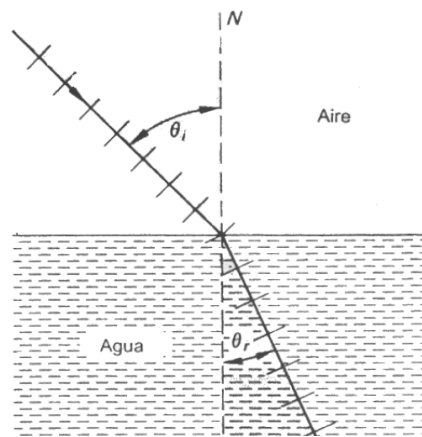


Figura 2.18 Esquema del cambio de dirección de la luz al cambiar de medio de difusión.

El índice de refracción es la relación existente entre la velocidad de propagación de la luz en el vacío y la velocidad de propagación en un medio diferente (ecuación 2.40), en donde  $c_0$  es la velocidad de la luz en el vacío ( $3 \times 10^8$  m/s) y  $c_1$  la velocidad de la luz en el medio.

$$\eta = \frac{c_0}{c_1} \quad (2.40)$$

Snell encontró la relación que existe entre el índice de refracción y los ángulos de incidencia y de refracción de la luz (ecuación 2.41). Esta ley solo es válida para medios isotrópicos, es decir uniformes en todas sus direcciones.

$$\eta_1 \text{sen} \theta_i = \eta_2 \text{sen} \theta_r \quad (2.41)$$

Dado que la interacción de la luz con la materia es la que produce la desviación de la trayectoria del rayo de luz, la variación de la concentración de un soluto en el espacio y el tiempo debido a la difusión genera variaciones del índice de refracción, por lo tanto al variar la concentración lo hará también el índice de refracción.

#### 4.4 VISCOSIMETRIA.

La viscosidad es una propiedad que es representativa en los líquidos y los gases, macroscópicamente la podemos definir como la fuerza de oposición tangencial que

presenta una sustancia al desplazamiento debido a la acción de una fuerza externa sobre su posición. Esta fuerza es proporcional al área de contacto y al gradiente de la velocidad que presentan los fluidos respecto a su posición, esta fuerza se expresa en poise (P) (ecuación 2.42). La constante de proporcionalidad es llamada coeficiente de viscosidad,  $n^{[77]}$ .

$$F = nA \frac{dv}{dx} \quad (2.42)$$

La viscosidad va a depender de diversos factores como es la temperatura, de la rugosidad de la superficie del contenedor, de la densidad y de las características microscópicas de la sustancia. A este nivel microscópico la viscosidad se puede explicar cómo la consecuencia de las interacciones existentes entre las moléculas que constituyen al sistema impidiendo o favoreciendo su desplazamiento interno. Para el caso de sustancias puras solo se consideran las interacciones entre las mismas moléculas. En el caso de los sólidos no existe como tal un desplazamiento al aplicarles una fuerza, sino solo una posible deformación debido a que las interacciones entre las moléculas son muy fuertes.

En las disoluciones de polímeros existe un aumento de la viscosidad proporcional a la concentración del soluto y a la afinidad del polímero por el disolvente, es decir mientras más fuertes sean las interacciones entre el polímero y el disolvente más impedimento habrá para que se desplacen las moléculas del polímero en la matriz, ya que al solvatare las moléculas del polímero se expanden. A esto se le conoce como volumen hidrodinámico que se debe también a las repulsiones coulombicas y efectos estéricos, el cual queda definido por la composición química, la forma y tamaño de la partícula (Figura 2.19)<sup>[78]</sup>.

El comportamiento de los polímeros en disolución depende en particular del tipo de grupo funcionales que forman el polímero, de la manera y la proporción en que dichos grupos están distribuidos y del peso molecular; mientras que la viscosidad de las soluciones poliméricas depende de la conformación de los polímeros en solución, de su concentración, de la temperatura y de las interacciones entre el polímero y el disolvente.

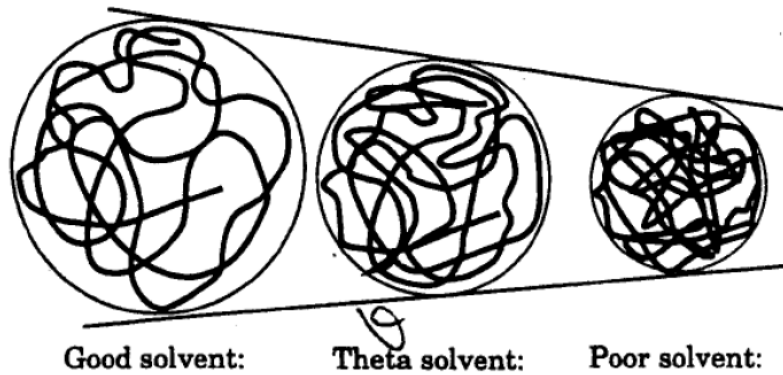


Figura 2.19 Expansión del volumen de una macromolécula en disolución debido a las interacciones con el disolvente.

La viscosimetría de soluciones poliméricas diluidas está relacionada con la medida de la habilidad intrínseca de un polímero para incrementar la viscosidad de un disolvente a una temperatura determinada, por lo que se mide la viscosidad por comparación entre los tiempos de desplazamiento del solvente puro y el de la disolución. Los parámetros resultantes son la viscosidad relativa ( $\eta_r$ ) y la viscosidad específica ( $\eta_{sp}$ ) (ecuación 2.43 y 2.44).

$$\eta_r = \frac{n}{n_0} \approx \frac{t}{t_0} \quad (2.43)$$

$$\eta_{sp} = \frac{(n-n_0)}{n_0} = \frac{(t-t_0)}{t_0} = \eta_r - 1 \quad (2.44)$$

Cuando se quiere tomar en cuenta el efecto de la concentración en la viscosidad de la disolución, se definen otros dos parámetros la viscosidad reducida ( $\eta_{red}$ ) y viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ) (ecuación 2.45 y 2.46), si las moléculas del polímero disueltas no interfieren unas con otras durante el flujo entonces el incremento en la viscosidad será proporcional a su concentración y es que en polímeros lineales las cadenas son flexibles y se comportan como una masa de fideos teniendo interacciones intramoleculares e intermoleculares del tipo de Van der Waals<sup>[79]</sup>.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{(t-t_0)}{t_0} \frac{1}{c} \quad (2.45)$$

$$\eta_{inh} = \frac{(\ln \eta_{red})}{c} \quad (2.46)$$

Aun en soluciones diluidas las cadenas del polímero son capaces de interactuar entre ellas. Las dos contribuciones a la viscosidad reducida son el movimiento de las moléculas aisladas en el disolvente y la interacción entre las moléculas del polímero y disolvente.

Para eliminar el efecto de las interacciones es necesario extrapolar a concentración cero para obtener así la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  (ecuación 2.47), que es una medida de la habilidad de una molécula de polímero para aumentar la viscosidad de un disolvente en ausencia de interacciones intermoleculares. Así la viscosidad intrínseca, se define como el valor límite de la relación  $n_{sp}/c$  cuando la concentración tiende a cero, su valor dependerá de las interacciones existentes entre el disolvente y el polímero.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln n_r - 1}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{n_{sp}}{c} = [\eta] \quad (2.47)$$

La relación entre la viscosidad y la concentración fue demostrada empíricamente por Huggins en 1941<sup>[80]</sup> y Kramer en 1938<sup>[81]</sup>, quienes obtuvieron las siguientes expresiones (ecuación 2.48 y 2.49):

$$\frac{n_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (2.48)$$

$$\frac{\ln n_{red}}{c} = [\eta] + k_k [\eta]^2 c \quad (2.49)$$

Un procedimiento clásico para su determinación, consiste en la determinación de las viscosidades de soluciones a diferentes concentraciones, se gráfica  $n_{sp}/c$  vs  $c$  y por extrapolación a  $c=0$  se obtiene en el intercepto el valor de  $[\eta]$ . Salomon-Ciuta formuló una ecuación para obtener la viscosidad intrínseca sin necesidad de hacer mediciones de viscosidad a diferentes concentraciones (ecuación 2.50).

$$[\eta] = \frac{[2(n_{sp} - \ln n_r)]^{1/2}}{c} \quad (2.50)$$

Las unidades la viscosidad intrínseca son de  $\text{dL/g}$ , a concentraciones mayores de  $[\eta]^{-1}$ , las moléculas del polímero estarán en contacto y se entrelazarán.

Para una molécula esférica  $[\eta]$  debería de ser proporcional al volumen molecular, pero muchos polímeros en disolución adoptan una forma de spaghetti (Figura 2.20) por lo que su estructura promedio va a estar definida por el radio medio de giro,  $R_G$ , tales moléculas pueden seguir la siguiente relación (ecuación 2.51):

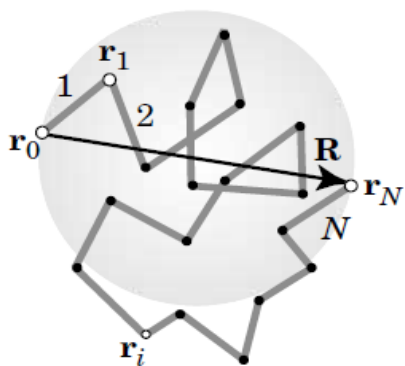


Figura 2.20 Representación del radio de giro medio de una molécula.

$$[\eta] = K' \frac{R_G^3}{M} \quad (2.51)$$

En donde  $M$  es la masa molar y  $K'$  es una constante. Para polímeros que adoptan una conformación de ovillo estadístico, la teoría predice que  $R_G \approx M^{1/2}$ . Por lo que uno puede predecir la dependencia de la viscosidad intrínseca con la masa molar de la forma (ecuación 2.52), esta relación se aplica para disoluciones de polímeros bajo lo que se conoce como condiciones theta.

$$[\eta] = KM^{1/2} \quad (2.52)$$

La viscosidad intrínseca de una disolución se puede relacionar con la medida o el tamaño en el espacio de las moléculas de un polímero y se relaciona empíricamente con el peso molecular por medio de la ecuación de Mark-Houwink (ecuación 2.53) en donde  $K$  y  $\alpha$  son dos parámetros que van a ser específicos de la combinación polímero/disolvente/temperatura, para obtenerlas se grafica  $\log[\eta]$  vs  $\log M$  y con la pendiente podemos obtener el valor de  $\alpha$  y el intercepto será la constante  $K$ .

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (2.53)$$

El parámetro de  $\alpha$  brinda información importante sobre las interacciones entre las mismas cadenas del polímero:

- $\alpha = 1/2 \Rightarrow$  Las cadenas del polímero son flexibles y el solvente es ideal.
- $0.5 < \alpha < 0.8 \Rightarrow$  las cadenas del polímero son flexibles pero se encuentran en el límite del volumen hidrodinámico.
- $\alpha > 0.8 \Rightarrow$  la cadena del polímero es rígida en ese disolvente

Un polímero en cualquier buen solvente que lo disuelva tendrá el mismo valor de  $[\eta]$ , debido a que es una propiedad intrínseca de la cadena, pero también hay que tomar en cuenta que la conformación del polímero en disolución es determinado por el disolvente. Si un polímero tiene valores muy distintos de  $[\eta]$  en dos distintos solventes es debido a que estos inducen conformaciones muy distintas.

#### 4.5 SOLUBILIDAD.

Se puede definir a la solubilidad de un soluto en un disolvente como la concentración de la disolución saturada, es decir, a la máxima cantidad de soluto que puede disolverse en una cantidad determinada de disolvente, y entendemos a disolución saturada como aquella que se encuentra en equilibrio con un exceso de soluto sin disolver.

Una vez que se ha preparado una disolución saturada a una temperatura dada ya no se disolverá más soluto, no importa el tiempo que se mantenga la concentración permanecerá inalterada, pero eso no significa que no esté sucediendo algo, sino que el soluto continua disolviéndose pero la cantidad que se disuelve por segundo es exactamente igual a la cantidad que se separa simultáneamente de la disolución en forma de sólido.

El proceso de disolución de un polímero es lento y consiste en el hinchamiento de la macromolécula por penetración de las moléculas del disolvente y el posterior desenmarañamiento de las cadenas al solvatare por las moléculas del disolvente, un solvente no debe ser considerado como un continuo sino también como un discontinuo que está compuesto por moléculas individuales.

Debido al gran tamaño de las moléculas la solubilidad de los polímeros es más compleja que la de los compuestos de bajo peso molecular, ya que en el primer caso están involucrados dos procesos de difusión<sup>[82]</sup>. Cuando un polímero es soluble en determinados disolventes esto significa que la entropía del sistema aumenta<sup>[83]</sup> y las interacciones intermoleculares se ven favorecidas. Si la interacción entre las moléculas de los dos

componentes es igual o superior a la interacción entre las moléculas en cada componente se producirá la disolución, pero si no es así, las moléculas tenderán a unirse o aglomerarse formándose dos fases.

Cada cadena polimérica está compuesta por muchos eslabones, estas cadenas son en principio flexibles y pueden adoptar contornos retorcidos en el espacio dependiendo de las conformaciones posibles que van a ser definidas por la estructura molecular y la distribución de dichos eslabones<sup>[84]</sup>. Así la forma de la macromolécula en la matriz del disolvente va a estar definida por distintos parámetros como se muestra en la Figura 2.21.

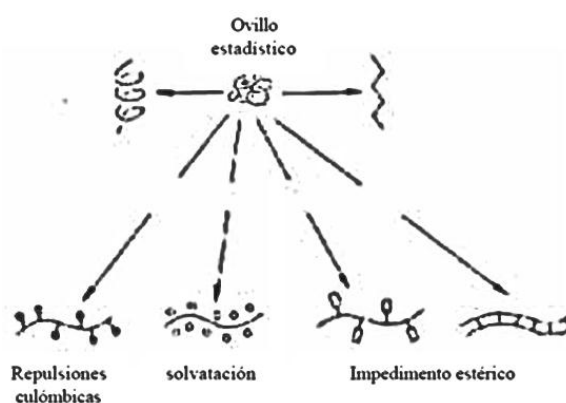


Figura 2.21 Principios estructurales para polímeros en disolución.

Las moléculas del disolvente en una fase inicial penetran en la muestra del material hinchándole y formando un gel, el proceso continúa hasta que se forma una verdadera disolución en la que se separan las macromoléculas. Cada una de las cadenas forma un ovillo solvatado por las moléculas del disolvente y el volumen hidrodinámico dependerá de las interacciones que pueden existir entre el polímero y las moléculas del disolvente ya sean fuerzas de dispersión, dipolares e interacciones específicas, casi siempre estas interacciones dependen de la estructura química del polímero y de su extensión.

#### 4.6 DENSIDAD.

La densidad es la relación entre la masa y el volumen que ocupa una sustancia, es decir, es la máxima cantidad de masa que puede ocupar un volumen determinado (ecuación 2.54), por lo tanto su unidad será de  $\text{g/cm}^3$ .

$$\rho = m/v \quad (2.54)$$

La densidad está íntimamente relacionada con la estructura interna de las sustancias, la podemos entender como el grado de empaquetamiento que van a tener las moléculas de una determinada sustancia, esto a su vez depende de las posibles conformaciones que puede adquirir la molécula, lo que va a definir las distancias y las interacciones intermoleculares que puedan existir.

Para los polímeros lo podemos observar en el polietileno (PE) que puede tener un alto empaquetamiento molecular cuando sus cadenas son lineales teniendo una alta densidad (HDPE) o cuando sus cadenas son ramificadas lo que impide que exista un ordenamiento molecular haciendo que existan espacios intermoleculares muy amplios disminuyendo la densidad (LDPE) (Figura 2.22)<sup>[85]</sup>.



Figura 2.22 Posibles estructuras del PE.

En el caso de un mismo polímero lineal puede variar la densidad si cambia la secuencia de los eslabones, es decir si su estructura varía de cabeza-cabeza o cabeza-cola, esto modificaría sus posibles conformaciones y así las interacciones intermoleculares y su vez su grado de empaquetamiento.

#### 4.7 ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

La espectrometría de masas (EM) es una técnica destructiva de análisis cualitativa que se basa en la fragmentación de una molécula por medio de energía ionizante y estos fragmentos son detectados por su relación masa/carga, de esta técnica podemos obtener información muy valiosa como su masa molecular, la fórmula global y a partir de eso patrones de fragmentación<sup>[86]</sup>.

La espectrometría de masas ha evolucionado bastante y existen muchos tipos distintos de espectrómetros pero todos se basan en la misma metodología (Figura 2.23) lo que ha variado es la tecnología que se ocupa en los equipos.

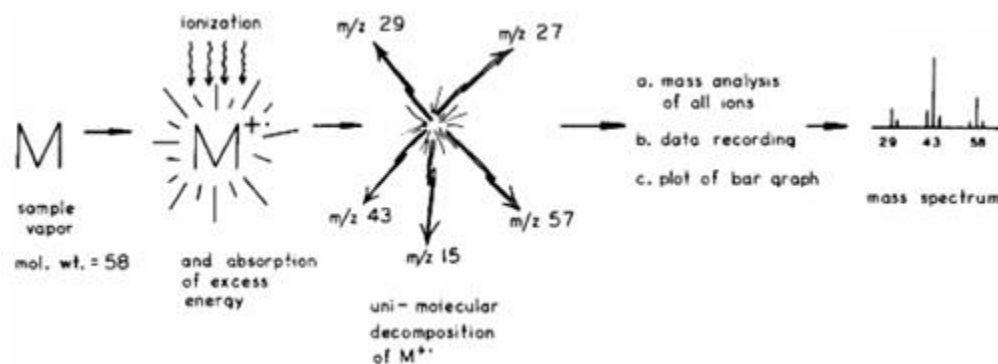


Figura 2.23 Metodología de la espectrometría de masas.

El primer paso es la forma en que se introduce la muestra, en un principio solo se podían estudiar sustancias en fase gaseosa o bien se hacía una disolución y se nebulizaba. En la actualidad se pueden estudiar muestras en fase sólida pero tienen que ser previamente vaporizadas por lo tanto tienen que ser volátiles, estos procesos se llevan a presiones demasiado bajas del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  torr.

Después de la introducción de la muestra sigue la parte más importante que es la ionización, existen varios métodos para realizar dicho proceso siendo la energía que se transfiere durante el proceso de ionización y las propiedades fisicoquímicas de la especie a ionizar, los dos aspectos más importantes que deben considerarse en relación con las mismas. Algunas técnicas de ionización producen iones con gran exceso de energía, y se denominan técnicas duras, dando lugar a una fragmentación extensiva de la muestra. Otras, por su parte, solo producen esencialmente el ion molecular y se denominan técnicas de ionización blandas<sup>[87]</sup>.

Las fuentes de ionización producen iones principalmente por ionización de una molécula neutra mediante la expulsión o captura de electrones, protonación, desprotonación, formación de aductos o la transferencia de una especie cargada a partir de una fase condensada a la fase gaseosa. La producción de iones frecuentemente implica reacciones ion-molécula en fase gaseosa.

Las moléculas pueden interactuar con los electrones para dar iones y al hacerlo pueden perder un electrón (ecuación 2.55) adquiriendo una carga, a este proceso se le denomina impacto electrónico.



La fuente de energía de ionización, EI, consiste en un filamento incandescente que emite electrones por efecto termoeléctrico, los cuales acelerados por medio de una diferencia de potencial variable. Los electrones son acelerados hacia un ánodo por medio de un campo magnético dispuesto paralelamente a la dirección en la se mueven los electrones, de forma que estos describen una trayectoria helicoidal hasta llegar al ánodo.

Cuando la energía de los electrones es menor que el potencial de ionización de la especie química no se generan iones, la interacción es de máxima efectividad cuando la longitud de onda de los electrones es comparable con las dimensiones de los enlaces, recordando que son los electrones de los orbitales HOMO los que necesitan menos energía para separarse de la molécula, por lo que el ion formado será una característica única de la estructura molecular inicial<sup>[88]</sup>.

El proceso ocurre cuando el haz de electrones pasa cerca de la molécula y la carga del haz repele los electrones de la misma y distorsiona su nube electrónica; esta distorsión transfiere energía cinética del haz de electrones al electrón de menor energía de la nube electrónica, si la energía es suficiente el electrón se separa de la molécula formando un catión. También durante el proceso de interacción entre los electrones acelerados y las moléculas, estas pueden también ganar los electrones originándose aniones-radicales ( $M^{*-}$ ). La formación de estos últimos requiere de una apreciable electroafinidad y se forman con gran energía interna fragmentándose totalmente a diferencia de los cationes radicales, donde buena parte de la energía en exceso se disipa como energía cinética de los electrones libres.

Las moléculas iónicas producidas que tengan un mayor contenido de energía, se podrán descomponer originando diversos procesos secundarios e incluso terciarios (Figura 2.24),

hay que hacer notar que al trabajar a un vacío tan elevado, se evita la posibilidad de que se originen reacciones bimoleculares, de forma que el ion de mayor masa posible, será el ion molecular que al ser detectado, originara en el espectro el llamado “pico molecular”.

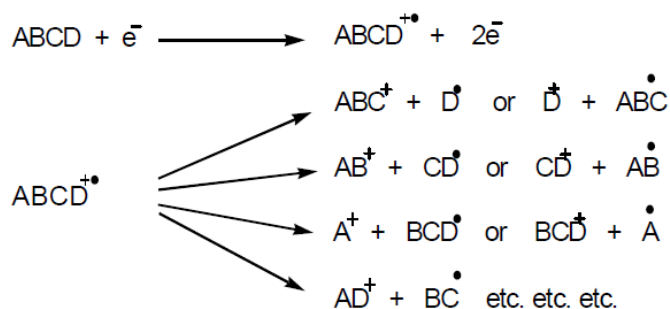


Figura 2.24 Posibles rutas de fragmentación de un catión generado por EI.

A la salida de la fuente de iones, se tiene una mezcla de diversos iones que deben ser separados para detectarlos de forma individual, para la separación existen también varios procesos posibles como son el de campo magnético, el analizador cuadrupolar, cromatografía de gases y el analizador de trampa de iones, estos analizadores separan a los iones de acuerdo a su relación masa/carga. Las tres características principales de un analizador son el límite de masas superior, la transmisión y la resolución (Cuadro 2.1).

La relación masa/carga se define como la masa del ion ( $m$ ) dividida entre el número de cargas ( $z$ ) que tiene el ion.

Luego de la separación de los iones en el analizador del espectrómetro de masas, estos deben ser detectados, esto dependerá de cómo se efectuó la separación de los iones, es decir bajo el tipo de analizador usado. Normalmente las corrientes de iones que salen del analizador, son de una intensidad pequeñísima ( $10^{-8}$  a  $10^{-14}$  A); estas bajas intensidades de la corriente originan problemas a la hora de realizar la detección, que debe ser muy rápida y precisa, existen principalmente tres tipos de detectores:

1. Caja de Faraday
2. Multiplicador de electrones
3. Placa fotográfica

Analizador	Principio	Alcance de masas	Resolución	Trasmisión	Otras propiedades
Magnético	$\frac{m}{z} = \frac{R^2 B^2}{2V}$	4-6 kTh	2000	Moderada	Lento
Eléctrico-magnético			Hasta $10^6$		
Tiempo de vuelo	$\frac{m}{z} = k.t^2$	> 300 kTh	Baja, se eleva con reflectrón	Muy alta	Rápido. Fuentes pulsantes
Cuadrupolar	Filtro de iones	4 kTh	3000	Alta	Rápido
Trampa de iones	Retención de iones	4-6 kTh	2000 ( $10^6$ )	Muy alta	Versátil Rango dinámico limitado
ICR (FT)	$\frac{m}{z} = \frac{Be}{2\pi V}$	$5 \cdot 10^6$ Th	Muy alta	Muy alta	Rango dinámico limitado. Puede detectar 10 iones.

Cuadro 2.1 Principales características de los analizadores de un EM.

Finalmente para el análisis de los resultados se obtiene un espectro en el que se grafica la proporción con la que se detectaron los iones vs la relación  $m/z$ , con lo cual podemos realizar la determinación del peso y forma molecular, para el caso específico de polímeros podemos analizar dímeros o trímeros dependiendo de la potencia de la fuente iones y del límite de detección del analizador.

## 4.8 CARACTERIZACIÓN TERMOQUÍMICA Y TÉRMICA.

La termoquímica es una rama de la termodinámica que se encarga de estudiar las variaciones de energía asociadas a un proceso químico como pueden ser reacciones químicas o cambios de fase. Para hacer este estudio hace uso de técnicas calorimétricas que como su nombre indica cuantifican la transferencia de calor durante una reacción química o proceso físico.

Por medio de relaciones termodinámicas a partir de magnitudes cuantificables se pueden determinar parámetros de vital importancia como son entalpías de formación, entalpías asociadas a cambios de fase y reacciones químicas, capacidades caloríficas, entropías absolutas y energías de Gibbs. El conocimiento de estas propiedades termoquímicas permite relacionar la estructura de las especies químicas con su estabilidad y reactividad.

### 4.8.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio en la capacidad calorífica que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a

un programa controlado de temperaturas. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura.

Cuando en la muestra se produce un evento térmico como una transición de fase o una reacción química, se adiciona una corriente eléctrica a la muestra o bien a la referencia, con objeto de mantener siempre la misma temperatura entre ambas. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada durante el proceso, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía asociada al proceso.

La técnica se basa en los diferentes modos de disipación de energía que tienen las sustancias debido a su estructura y su composición química, al tener un diferente comportamiento frente al aumento de temperatura podemos tener diferentes relaciones para determinar ciertas propiedades termodinámicas.

Existen dos tipos distintos de sistemas de DSC (Differential Scanning Calorimeter) (Figura 2.25), el de compensación de potencia y el de flujo de calor. En el primero las temperaturas de la muestra y de la referencia son controladas independientemente usando hornos separados pero idénticos entre sí. La temperatura de los hornos se controla regulando la potencia de las resistencias, dicha potencia es proporcional a la diferencia de temperatura y se registra en función de la temperatura de referencia o al tiempo.

En los equipos de flujo de calor la muestra y la referencia están conectadas por medio de una pequeña resistencia de flujo de calor. Las dos se encuentran en un mismo horno. Los cambios en las entalpías o las capacidades caloríficas en la muestra causan una diferencia en su temperatura relativa respecto a la de referencia<sup>[89]</sup>.

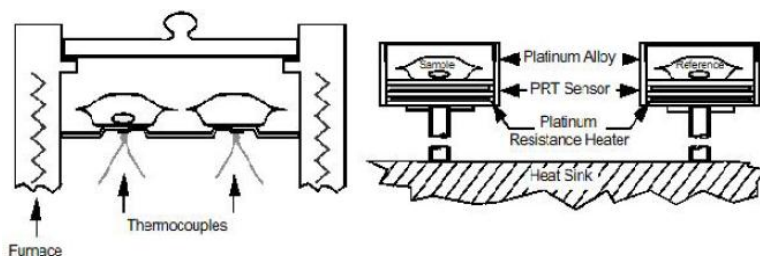


Figura 2.25 Esquema de los dos tipos de DSC

Dado que los cambios de fase y las modificaciones estructurales que pueden ocurrir en las muestras son en función de la temperatura. En el DSC la diferencia entre el flujo de calor de la muestra y la referencia a la misma temperatura, se miden en función de la temperatura. La temperatura de ambas capsulas es incrementada con una rampa constante, debido a que el incremento en temperatura se hace a presión constante, el flujo de calor es equivalente a los cambios en la entalpía (ecuación 2.56).

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad (2.56)$$

Como lo que analizamos por medio de la calorimetría diferencial de barrido es la variación del flujo de calor al ir variando la temperatura, necesitamos hacer la diferencia del flujo de calor respecto a la referencia (ecuación 2.57), pudiendo ser esta positiva para procesos endotérmicos como transiciones de fase o negativa en el caso de exotérmicos como cristalizaciones o reacciones de oxidación.

$$\Delta \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{muestra} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{referencia} \quad (2.57)$$

La respuesta del equipo es un termograma en el que se gráfica el flujo de calor en (mcal/sec) vs la temperatura o el tiempo (Figura 2.26).

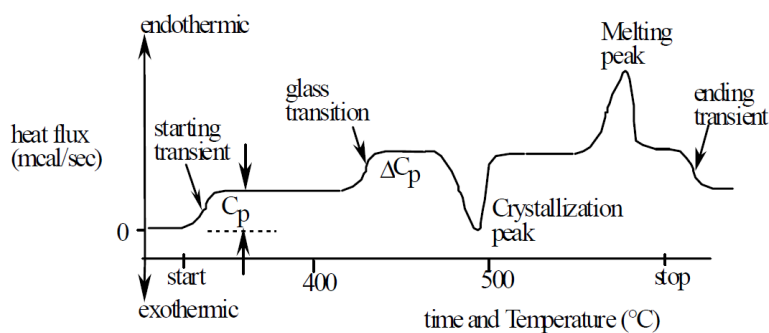


Figura 2.26 Tipos de respuesta del DSC en los diferentes procesos inducidos térmicamente. Cada pico corresponde a un efecto del calor asociado a un proceso específico en la muestra. La pregunta es ¿qué tipo de información se puede extraer de un termograma?, en primera instancia es la temperatura a la que ocurren dichos procesos y por integración del área bajo los picos se puede obtener la energía que está asociada al dicho proceso<sup>[90]</sup>

(ecuación 2.58). Si la transición es una fusión con dicha información se puede obtener la pureza de una muestra.

$$\int \left( \frac{dH}{dt} \right)_{muestra} dt = \Delta H_{muestra} \quad (2.58)$$

Asumiendo que la capacidad calorífica de la referencia es constante sobre el rango de temperatura que cubre el pico,  $\Delta H_{referencia}$  será cancelado debido a que la integral se toma a partir de la línea base.

#### 4.8.1.2 CAPACIDAD CALORIFICA.

La capacidad calorífica de un sistema cerrado se define como la relación infinitesimal del calor transferido, por medio de las fronteras del sistema bajo condiciones específicas, y el cambio infinitesimal correspondiente de la temperatura (ecuación 2.59), es decir, es la cantidad necesaria de energía en forma de calor para aumentar una determinada magnitud la temperatura de una determinada cantidad de sustancia (J/K).

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (2.59)$$

Debido a que el calor es una función de camino, el valor de la capacidad calorífica depende de las condiciones en que es determinada, usualmente a presión o volumen constante (ecuación 2.60 y 2.61), debido a que es una propiedad extensiva se necesita determinar la cantidad de materia, para un mol de sustancia se denomina capacidad calorífica molar  $\left( \frac{J}{\text{mol K}} \right)$  y cuando se considera una masa determinada de sustancia se le denomina calor específico  $\left( \frac{J}{g K} \right)$ .

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.60)$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2.61)$$

La medición de la capacidad calorífica a volumen constante para líquidos y gases normalmente se dificulta debido a la gran presión que se necesitaría ejercer para mantener un volumen constante.

Normalmente  $C_p \neq C_v$  esto debido a que en la medición a presión constante parte del calor añadido se invierte en realizar trabajo de expansión, otro factor es que la variación de la energía interna a presión constante es diferente de la que se produce a volumen constante, dado que a cambios de volumen cambiara la distancia intermolecular media y por consiguiente la energía potencial intermolecular media<sup>[91]</sup>.

Estos valores los podemos relacionar usando las relaciones termodinámicas (ecuación 2.62).

$$C_p - C_v = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.62)$$

También es importante tomar en cuenta que el valor de la capacidad calorífica varía con la temperatura.

La capacidad calorífica de cada material depende de la existencia en dicho material de mecanismos de acumulación de energía, a través de la excitación de los modos de vibración de los átomos o de las transiciones de los electrones a los niveles superiores de energía.

La capacidad calorífica la podemos relacionar con la habilidad que tiene una sustancia para almacenar energía, es decir dependiendo de su estructura, de las interacciones intramoleculares e intermoleculares será la manera en que disipe la energía transferida térmicamente en forma movimiento de los átomos que lo componen, en torno a sus posiciones de equilibrio<sup>[92]</sup>.

Recordemos que la energía térmica se debe a los movimientos aleatorios de traslación en sustancias monoatómicas y a las rotaciones y vibraciones en las moléculas poli atómicas, también se considera a la energía potencial debido a la distorsión de los enlaces intermoleculares<sup>[93]</sup>.

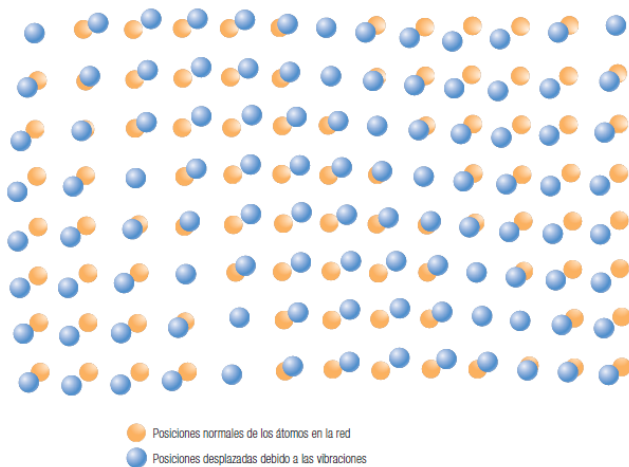


Figura 2.27 Representación de las vibraciones atómicas en un material cristalino.

A mayor temperatura aumentará la energía cinética de las partículas y la amplitud de las vibraciones atómicas. Las vibraciones de los átomos de las moléculas en estado sólido no son independientes unas de otras, cuando sucede el acoplamiento de dichas vibraciones resulta en desplazamientos ondulatorios de los átomos (Figura 2.27) y es cuando emiten radiación con

una longitud de onda proporcional a la frecuencia de su vibración<sup>[94]</sup>.

Todos estos tipos de energía de los átomos corresponden a los grados de libertad de movimiento que contribuyen a la disipación de la energía dentro de la molécula; a mayores grados de libertad mayor será la capacidad calorífica, debido a que en estos movimientos atómicos se disipa la energía.

La  $C_p$  de una sustancia se puede determinar por medio de un calorímetro diferencial de barrido debido a que en este equipo, se mide la variación del flujo de calor de una muestra con respecto a una referencia, que es generalmente de la celda vacía. Usando la ecuación 2.60 y la variación de la temperatura respecto al tiempo ( $dT/dt$ ) y usando la regla de la cadena tenemos (ecuación 2.62):

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p = \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (2.62)$$

En donde ( $dH/dt$ ) es la variación en la línea base del termograma y la otra derivada es el inverso de la rampa de calentamiento. Para mediciones diferenciales, se determina la diferencia en la capacidad calorífica de la muestra y la referencia (ecuación 2.63):

$$\Delta C_p = \Delta \left( \frac{dH}{dT} \right)_p = \Delta \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT} = C_p(\text{muestra}) - C_p(\text{referencia}) \quad (2.63)$$

### 4.8.1.3 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA ( $T_g$ ).

Para entender la temperatura de transición vítrea debemos de entender dos conceptos primordialmente, lo que es una fase y a que se deben sus transiciones.

Una fase de la materia se caracteriza porque cada porción que la compone en todo su volumen, presenta continuidad en la magnitud de sus valores en las propiedades intensivas, esto sucede cuando su estructura molecular es uniforme y presenta la misma composición química.

Las asociaciones de las moléculas las podemos ordenar en tres estados distintos sólido, líquido y gaseoso, lo que los hace diferentes son las distancias intermoleculares y por ende las posibles interacciones que son permitidas a esas distancias.

La forma en que se distribuyen en el espacio los átomos o moléculas de un material es determinante en sus propiedades macroscópicas<sup>[95]</sup>.

En el estado sólido existen fuertes interacciones intermoleculares, dependiendo del grado de ordenamiento molecular que tengan las moléculas podemos clasificar las estructuras en tres diferentes arreglos el cristalino, semi-cristalino y amorfo (Figura 2.28). En los cristalinos los átomos adoptan arreglos ordenados y repetitivos, formando estructuras periódicas. En los amorfos no existe una disposición ordenada en los átomos, para el caso específico de los polímeros las cadenas se encuentran enmarañadas interactuando unas con otras, los semi-cristalinos se adoptan estructuras cristalinas pero no son de largo alcance y tienen regiones amorfas.

El estado vítreo del polímero no es un estado de equilibrio debido a que sus propiedades varían con el tiempo. Se caracteriza porque, en un intervalo de varios grados, se produce un rápido cambio de valor de determinadas propiedades físicas del compuesto, las

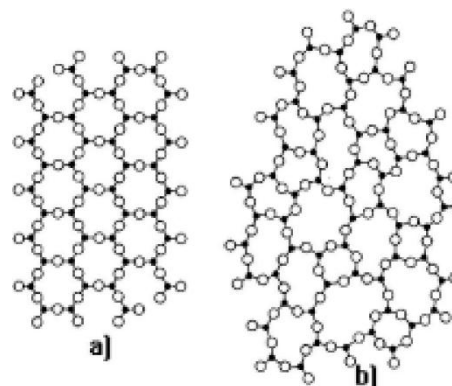


Figura 2.28 a) ordenamiento atómico de un cristal de  $\text{SiO}_2$  b) estructura amorfa de  $\text{SiO}_2$ .

transiciones vítreas se interpretan en términos de la capacidad de grupos atómicos de las cadenas para sufrir movimientos conjuntamente localizados<sup>[96]</sup>.

Por debajo de la transición vítrea, no hay energía térmica para debilitar las interacciones intermoleculares y producir el desenmarañamiento de las cadenas y así permitir movimientos conjuntos (Figura 2.29).

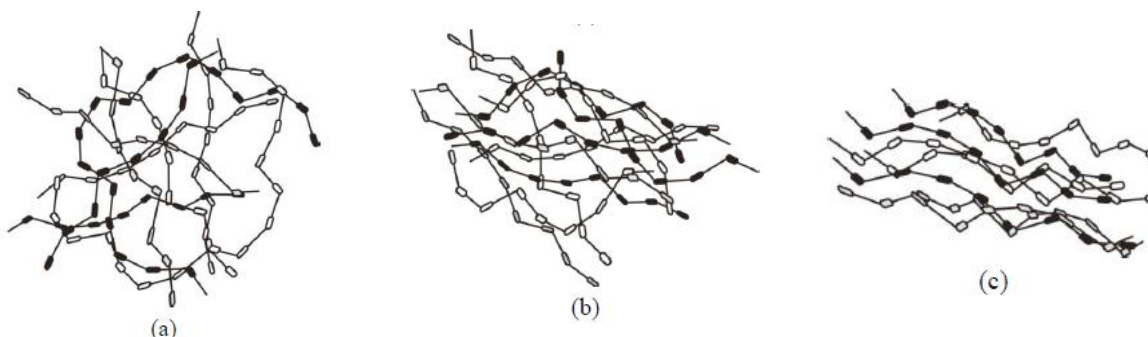


Figura 2.29 Desenmarañamiento de las cadenas de un polímero debido al aumento en su energía térmica.

La temperatura a la que se alcanza la energía suficiente para producir un cambio en la conformación de las cadenas del polímero se denomina temperatura de transición vítrea, dependiendo de la estructura del polímero será la energía necesaria para producir dichos cambios.

Durante una transición de fase de una sustancia pueden ocurrir cambios en las pendientes de sus potenciales químicos, en función de la presión o temperatura (Figura 2.29).

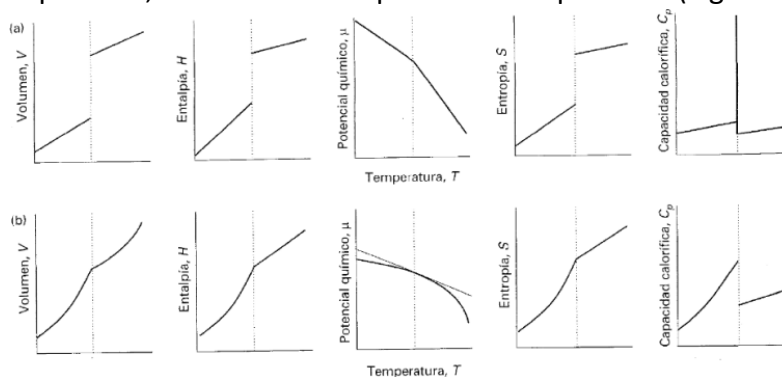


Figura 2.29 Variación de las magnitudes termodinámicas que acompañan a las transiciones de fase a) de primer orden y b) de segundo orden.

Las transiciones donde la primera derivada del potencial químico, respecto a la temperatura o la presión, resulta ser discontinua se les denomina de primer orden y en

las que la primera derivada del potencial químico respecto a la temperatura es continua, pero la segunda derivada es discontinua son de segundo orden. Para la transición vítrea la capacidad calorífica, el coeficiente de expansión térmica y el volumen libre son discontinuos por lo que por medio de un análisis de DSC podemos detectar el cambio en su capacidad calorífica (Figura 2.30) y así determinar la temperatura a la que ocurre dicha transición de fase<sup>[97]</sup>.

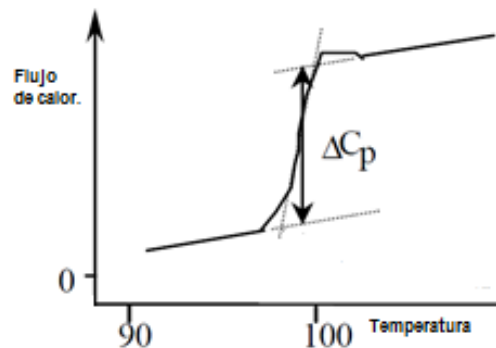


Figura 2.30 Variación de la transición vítrea en un experimento de DSC.

#### 4.8.1.4 CALIBRACIÓN DEL DSC.

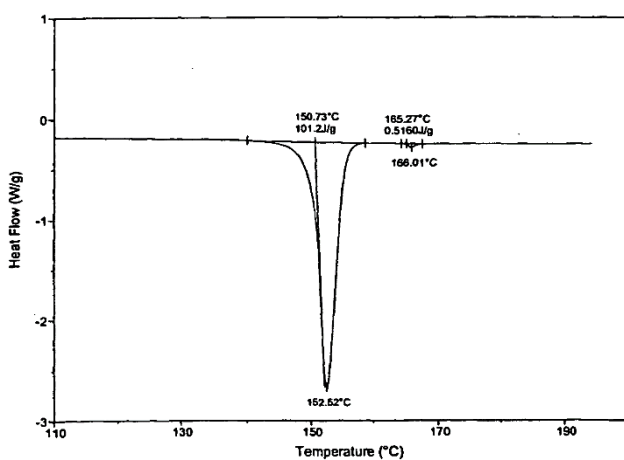


Figura 2.31 Termograma característico de la fusión del Indio.

La calibración es una operación que consiste en comparar los valores experimentales obtenidos de un patrón primario con los reportados; ambos experimentos deben de llevarse a cabo bajo las mismas condiciones, para poder ajustar los parámetros de variación y determinar la exactitud e incertidumbre de los resultados.

Para un DSC se necesita calibrar la velocidad de calentamiento, por dos factores, el primero es la relación entre la señal que brindan los termopares en función de la temperatura a la que son expuestos y el segundo factor es el retardo térmico que sufre la muestra debido a sus propiedades térmicas como son la conductividad y la difusividad térmica.

En un calorímetro diferencial de barrido se ocupa el Indio ( $I^{49}$ ) como sustancia patrón debido a que se puede obtener con un 99.99% de pureza, es estable en condiciones ambientales y su temperatura y entalpia de fusión son bien conocidas (Figura 2.31).

Entonces si se conoce la entalpía de fusión para el indio se puede obtener la constante de calibración del DSC (ecuación 2.64), que está relacionada con la geometría y conductividad del portaceldas.

$$K = \frac{m\Delta_{fus}H}{A_c} \quad (2.64)$$

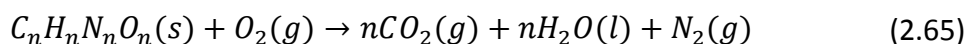
Donde  $\Delta_{fus}H$  es la entalpía de fusión del material estándar,  $m$  su masa y  $A_c$  es el área bajo la curva del pico de fusión.

#### 4.8.2 CALORIMETRIA DE COMBUSTIÓN.

La calorimetría de combustión es una técnica que se basa en la determinación del flujo de calor a través de medición de la variación de la temperatura de un dispositivo llamado bomba calorimétrica, en este se lleva a cabo la reacción de combustión de una sustancia en fase sólida o líquida bajo condiciones controladas.

Los experimentos calorimétricos consisten en tres partes: 1) la parte calorimétrica que es la determinación precisa de la energía asociada a la reacción de combustión, 2) la parte química que es la caracterización precisa de los estados iniciales y finales y 3) la reducción de los resultados obtenidos por calorimetría a sus estados estándares a 298.15 K.

Podemos definir a la energía como la capacidad intrínseca que tiene la materia para realizar una transformación física o una reacción química. Así, por ejemplo, durante la reacción de combustión que formalmente es una reacción de oxidación (ecuación 2.65) se rompen enlaces y se modifica la estructura de los reactivos para crear nuevos enlaces y dar pie a la formación de los productos. Para este proceso que además es una reacción en cadena, se asocia una energía (energía de combustión) que va a depender de la estructura de los reactivos y la forma en cómo se oxidan<sup>[99]</sup>.



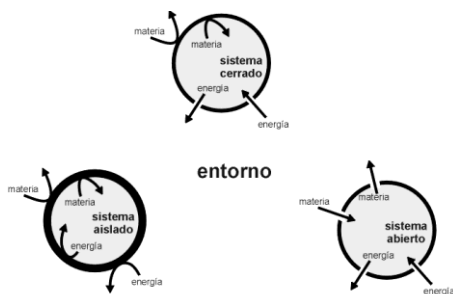


Figura 2.32 Tipos de sistemas termodinámicos.

El primer paso para explicar la calorimetría de combustión es definir lo que es un sistema y sus alrededores o entorno (Figura 2.32); al sistema lo podemos definir como una porción del espacio del cual nos interesa conocer sus propiedades, lo podemos hacer tan grande como queramos y los alrededores va a ser todo aquello que lo rodee. La

interacción con los alrededores va a depender de cómo sean las fronteras del sistema, pudiendo ser abiertas si permite el intercambio de materia y energía, cerradas si solo intercambia energía y aisladas si no interactúa con los alrededores.

La primera ley de la termodinámica (ecuación 2.66), la energía del universo debe permanecer siempre constante, y es que toda la materia y la energía se encuentran en un continuo intercambio y que la suma de todos estos cambios debe ser igual a cero.

$$\Delta U_{sistema} + \Delta U_{alrededores} = \Delta U_{universo} = 0 \quad (2.66)$$

En esta continua interacción entre la materia y la energía podemos definir dos tipos de transformaciones, aquellas que necesitan energía para que se lleven a cabo que denominamos endotérmicas y las que liberan energía cuando suceden a las que llamamos exotérmicas.

La combustión es una reacción exotérmica, es decir el sistema cede energía a los alrededores en forma de calor, esto se refleja en el aumento de la temperatura del sistema.

Es importante hacer notar que por medio de la termodinámica únicamente se pueden determinar los cambios de energía y no los valores de energía correspondientes a cada estado (ecuación 2.67), es por eso que debemos conocer perfectamente el estado inicial y el estado final durante un determinado proceso. Es decir, debemos conocer los valores de las propiedades medibles, masa, presión, temperatura, densidad, que caracterizan a un sistema. Estas propiedades medibles, así como los diferentes tipos de energía ( $U, H, A, G$ )

son funciones de estado, es decir, los cambios que sufren al pasar de un estado termodinámico a otro no dependen de la trayectoria únicamente de los valores de las propiedades en el estado final e inicial. Aquellas funciones que si dependen de cómo se lleva a cabo dicho proceso se denominan función de camino o trayectoria, como son el calor y el trabajo<sup>[100]</sup>.

$$U_{final} - U_{inicial} = \Delta U$$

Una función de estado es la energía interna,  $U$ , que es la suma de todas las energías a nivel molecular, potenciales, cinéticas, de enlace, entre otras, de las partículas que componen un sistema. Para el caso de sistemas moleculares en fase condensada incluirá además la suma de sus energías intramoleculares e intermoleculares<sup>[101]</sup>.

De acuerdo a la primera ley de la termodinámica (ecuación 2.68), en un sistema cerrado, la variación en la energía interna del sistema de un estado inicial (1) a un estado final (2) se debe a una transferencia de energía en forma de calor ( $Q$ ) o de trabajo ( $W$ ).

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - W \quad (2.68)$$

A volumen constante el sistema no realizara un trabajo de expansión o compresión, por lo tanto,  $W=0$ , teniendo así que la variación en la energía interna va a ser igual al calor transferido durante el proceso (ecuación 2.69).

$$\Delta U = Q_v \quad (2.69)$$

La energía transferida en forma de calor a través de las fronteras de un sistema es debido a una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores; este intercambio de energía en forma de calor puede llevarse por medio de tres mecanismos distintos la convección, la conducción y la radiación, la forma en que se transfiera el calor dependerá del tipo de interacción que tiene el sistema con sus alrededores.

La energía en forma de calor siempre fluirá del cuerpo de mayor temperatura al de menor temperatura hasta alcanzar el equilibrio<sup>[102]</sup>.

Una propiedad de la materia es la capacidad de almacenar energía, el calor únicamente es una forma en la que los cuerpos son capaces de transferirse dicha energía, manteniéndose un flujo constante entre toda la materia y la energía que compone al universo, debido a que es imposible el aislamiento total de una porción de materia.

Cuando se lleva a cabo la reacción de combustión el sistema gana energía interna y la cede a sus alrededores en forma de calor y trabajo, si se encuentra en condiciones de volumen constante la transferencia de energía solo se llevara en forma de calor (ecuación 2.70).

$$\Delta U_{sistema} = -\Delta U_{alrededores} = -Q_{alrededores} \quad (2.70)$$

Nosotros no podemos medir explícitamente la cantidad de calor que se transfiere durante un experimento de combustión, pero este se encuentra íntimamente relacionado con la temperatura por medio de la capacidad calorífica ( $C_p$ ) de los alrededores y del sistema.

Los alrededores son los que absorben la energía generada en forma de calor durante la reacción de combustión (ecuación 2.71), por lo tanto si nosotros controlamos la temperatura de los alrededores y si se mide su variación durante la reacción de combustión, se puede conocer el calor generado por la reacción de combustión y por consiguiente la variación de la energía interna del sistema.

$$Q = -mC_p\Delta T \quad (2.71)$$

Donde  $m$  es la masa y  $C_p$  la capacidad calorífica de los alrededores, por lo tanto es de suma importancia conocer la cantidad de calor que absorben todos los componentes de la bomba calorimétrica.

#### **4.8.2.2 CALORIMETRO DE COMBUSTIÓN.**

El calorímetro de combustión (Figura 2.33) es el dispositivo mediante el cual se mide la variación de la temperatura asociada al calor liberado durante la combustión, consta de una bomba calorimétrica hermética en donde se lleva a cabo la reacción de combustión del compuesto a estudiar, normalmente está hecha de acero inoxidable.

La bomba calorimétrica tiene las siguientes características (Figura 2.34), tiene un volumen fijo de  $0.345 \text{ dm}^3$ , una válvula que permite la entrada de oxígeno al sistema, un soporte para el crisol de platino que va a contener aproximadamente de 0.7 a 1g de muestra y tiene también dos electrodos, que permiten realizar la chispa, éstos se conectan mediante un hilo de platino que está atado a un filamento de algodón que funciona como mecha al momento de hacer ignición.

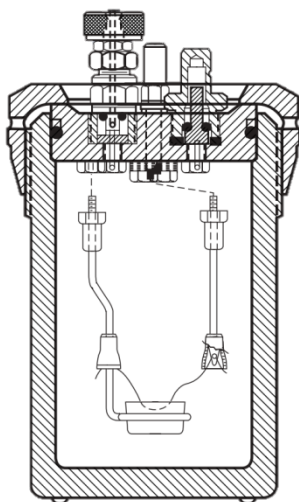


Figura 2.34 Bomba calorimétrica.

La bomba de combustión se encuentra inmersa en una cubeta de latón con recubrimiento de cromo que contiene agua destilada, de la cual se monitorea su variación de temperatura, con un termistor, durante el transcurso del experimento de combustión.

La cubeta a su vez se encuentra dentro de una chaqueta de paredes metálicas por la que recircula agua a una temperatura de  $298.15 \text{ K}$ , la chaqueta hacia el exterior, tiene en sus paredes poliuretano para minimizar la transferencia de energía con los alrededores, de igual forma la cubeta no está en contacto con la chaqueta existiendo entre ellos únicamente aire que no es un buen conductor térmico, minimizando así la transferencia de energía entre la chaqueta y la cubeta.

Dentro de la cubeta se coloca un agitador eléctrico que permite distribuir el agua homogéneamente dentro de la cubeta para asegurar que la temperatura del agua es la misma en todo su volumen.

Por otro lado, el calorímetro se puede dividir en dos partes: la primera consta de la cubeta calorimétrica, el calentador, el sensor de la temperatura y la bomba de combustión. Esos componentes deberán permanecer inalterados durante todos los experimentos y su equivalente calorimétrico ( $\epsilon_{\text{calor}}$ ), debe ser constante de un experimento a otro.

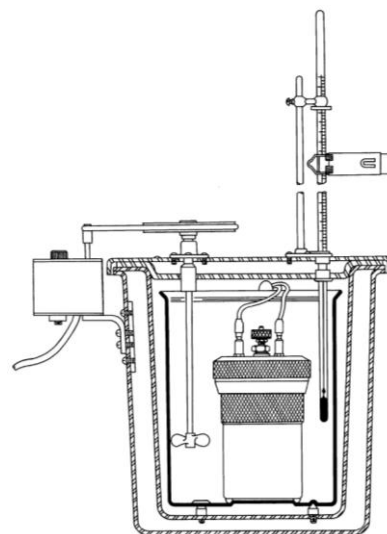


Figura 2.33 Calorímetro de combustión.

La segunda parte está constituida por el contenido de la bomba, que incluye los gases, el agua, el compuesto en estudio, el crisol y otros accesorios no permanentes del recipiente de reacción. Estos componentes se deberán de cuantificar para cada experimento<sup>[103]</sup>.

#### 4.8.2.3 TIPOS DE CALORIMETROS DE COMBUSTIÓN.

Los calorímetros se pueden clasificar, de acuerdo a la forma de intercambio de calor entre la cubeta calorimétrica y la chaqueta en adiabáticos, flujo de calor e isoperibólicos (Figura 2.35).

En un calorímetro adiabático no existe transferencia de calor entre la cubeta y la chaqueta, es decir  $\delta Q/\delta t=0$

Los de flujo de calor se caracterizan en que el calor es intercambiado por conducción entre el calorímetro y la cubeta, esto se logra colocando un termostato en el espacio entre la cubeta y la chaqueta haciendo que la conductividad térmica se haga grande. La chaqueta tiene una capacidad calorífica muy grande en comparación con la cubeta actuando como un disipador de calor, esto es,  $T_j$  no es afectada por la cantidad de calor transferido, haciendo que  $T_j=T_c$  durante todo el experimento.

En los del tipo isoperibólico (periferia constante) la temperatura de la chaqueta se encuentra constante durante todo el experimento y a una temperatura poco mayor que la de la cubeta ( $T_c \neq T_j$ ), por lo tanto la transferencia de calor la podemos determinar por la ley de enfriamiento de Newton.

Dado que es imposible un instrumento con perfecta adiabaticidad, para cálculos muy exactos usualmente se utilizan los calorímetros isoperibólicos en los que al ser la temperatura de la chaqueta,  $T_j$ , casi idéntica a la de la cubeta,  $T_c$ , la transferencia de energía entre  $T_c$  y  $T_j$  se minimiza y además, como ya se mencionó se puede evaluar esta transferencia por la Ley de enfriamiento.<sup>[104]</sup>

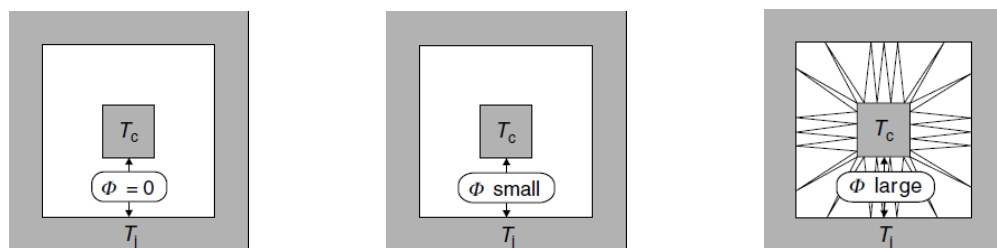


Figura 2.35 Tipos de calorímetros de combustión a) Adiabático, b) Isoperibólico y c) Flujo de calor.

Existen diferentes tamaños de calorímetros de combustión isoperibólicos, micro, semi-micro y los convencionales, los primeros requieren de 5 a 10 mg de muestra, los semi-micro de 40 a 60mg y los calorímetros convencionales utilizan de 0.7 a 1.5 g de compuesto. La elección depende de la cantidad de sustancia disponible para hacer los experimentos

También, los isoperibólicos se pueden clasificar, dependiendo de la posición de la bomba calorimétrica respecto al tiempo, en calorímetros de bomba estática o bomba rotatoria, los primeros se utilizan para estudiar compuestos que tienen los elementos C, O, H y N, en éstos la bomba como su nombre lo indica permanece en la misma posición durante todo el experimento, los de bomba rotatoria son en los que la bomba se encuentra en movimiento para asegurar la disolución completa de los productos de la combustión, estos calorímetros sirven para analizar compuestos con los elementos C, O, H, N, S y halógenos.

#### 4.8.2.4 REACCIÓN DE COMBUSTIÓN E INCREMENTO DE TEMPERATURA.

En los experimentos de combustión, la diferencia de energía entre los estados iniciales y finales de la reacción debe ser determinada, dichos estados se describen por sus propiedades termodinámicas específicas. Durante la reacción de combustión en un calorímetro con volumen constante, la presión y la temperatura cambian como consecuencia de la variación en la energía interna del sistema. Si primeramente, se define al sistema solo dependiente de la temperatura, la variación de la energía interna está descrita por la siguiente ecuación 2.72.

$$U(\text{estado } 1, T_1) \rightarrow U(\text{estado } 2, T_2) \quad (2.72)$$

Este proceso de cambio de temperatura idealmente solo dependerá de la reacción de combustión, pero dado que es prácticamente imposible aislar un sistema de sus alrededores y a que la energía liberada no se transfiere inmediatamente, la variación de la temperatura se debe de corregir.

La variación de temperatura del calorímetro se representa mediante una gráfica denominada termograma y representa la variación de la temperatura en función del tiempo.

Para cuantificar el cambio de energía interna asociada al proceso de combustión, consideremos que el experimento se lleva a cabo en dos etapas, la primera consiste en la oxidación completa del compuesto de estudio, la cual se lleva a cabo en condiciones isotérmicas a la temperatura  $T_1$  y el calor transferido al sistema de medición por la combustión incrementa su temperatura de  $T_1$  a  $T_2$  (ecuación 2.73)<sup>[105]</sup>.

$$U(\text{estado } 2, T_2) - U(\text{estado } 1, T_1) = \Delta_{1 \rightarrow 2} U(T) \quad (2.73)$$

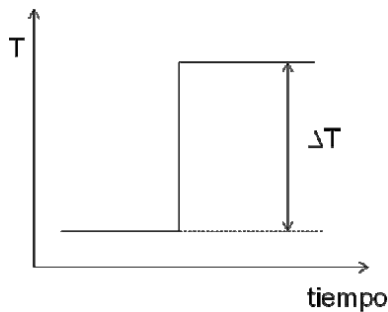


Figura 2.36 Termograma característico de un calorímetro adiabático.

En un calorímetro perfectamente adiabático debe de observarse un cambio de temperatura instantáneo debido al cambio de energía interna del sistema que la cede hacia la cubeta en forma de calor (figura 2.36). Luego no hay pérdida de energía y el  $\Delta T$  es la diferencia de temperaturas que se lee antes de iniciar la reacción y luego que se ha completado.

Si el calorímetro está separado de su entorno por una cubierta perfectamente adiabática, pero la transferencia de energía no es instantánea, hay que esperar un tiempo para alcanzar el equilibrio térmico dentro del calorímetro, por lo tanto se deberá observar una evolución temporal (Figura 2.37).

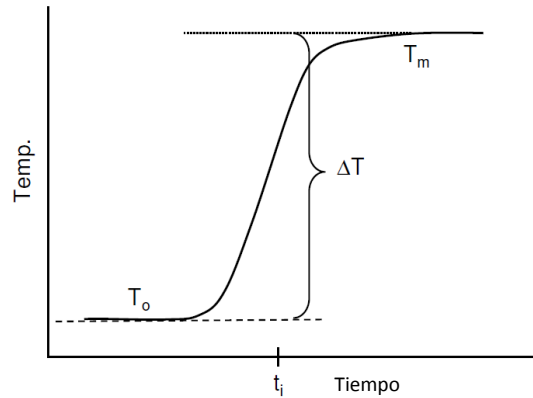


Figura 2.37 Termograma de un experimento de combustión cuando alcanza el equilibrio térmico.

La reacción ocurre con un desfase del tiempo entre la reacción y el equilibrio térmico dentro del calorímetro, pero manteniendo la diferencia de temperatura antes de iniciar la reacción y luego de alcanzado el equilibrio solo se debe a la reacción de combustión.

En un experimento llevado a cabo bajo condiciones isoperibólicas, se observa la transferencia de energía bajo la forma de calor entre el calorímetro y el entorno, la dirección del flujo de calor depende de la temperatura del entorno ( $T_a$ ) y de la temperatura del calorímetro en su interior.

Es importante tener en cuenta que la reacción de combustión en si misma tiene lugar en una escala de tiempo del orden de milisegundos, de manera que los cambios que se observen siempre corresponderán a los procesos de transferencia de energía en forma de calor en el calorímetro y entre el calorímetro y el entorno.

Como la temperatura de la chaqueta es mayor que la de la bomba en todo momento (Figura 2.38), la transferencia de calor siempre va de la chaqueta hacia la cubeta calorimétrica.

La variación de la temperatura observada se debe principalmente a la agitación (se supone constante durante el experimento), el calor disipado por el termistor, por la transferencia de energía entre el calorímetro y la chaqueta y por la reacción de combustión.

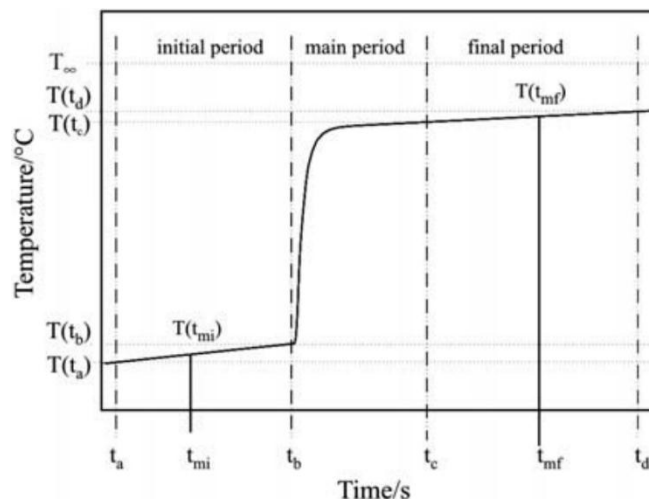


Figura 2.38 Termograma de una reacción de combustión en un calorímetro isoperibólico.

- a) Periodo inicial ( $t_a-t_b$ ), en este periodo se intercambia energía de los alrededores al calorímetro, también el aumento de temperatura se debe a la agitación y a la energía transferida por el termistor.
- b) Periodo principal ( $t_b-t_c$ ) el aumento de temperatura se debe principalmente a la reacción de combustión, la ignición se debe hacer una vez que existan variaciones uniformes de temperatura.
- c) Periodo final ( $t_c-t_d$ ) de igual forma que en el primer periodo existe un intercambio de calor entre los alrededores y el sistema, dado que es menor la diferencia de temperaturas el flujo de calor es menos pronunciado.

Debido a que el aumento de la temperatura durante el periodo principalmente no se debe únicamente a la reacción de combustión, sino también a los otros factores antes mencionados, se debe corregir por una cantidad representada por  $\Delta T_{corr}$ .

Si consideramos que durante los periodos iniciales y finales, la velocidad,  $u$ , del aumento de temperatura del calorímetro debido a la agitación es constante y que la velocidad de aumento de la temperatura debido a la fuga térmica es proporcional a la diferencia de temperaturas entre el calorímetro y la chaqueta, entonces el aumento de temperatura puede ser descrito por la ley de enfriamiento de Newton (ecuación 2.74).

$$\frac{dT}{dt} = u + k(T_j - T) \quad (2.74)$$

Donde  $k$  la constante de fuga térmica (engloba el coeficiente de transferencia de calor de los alrededores dividido por el calor total del equivalente calorimétrico),  $T_j$  es la temperatura de la chaqueta y  $T$  la temperatura de la cubeta calorimétrica<sup>[106]</sup>.

En sistemas calorimétricos isoperibólicos la constante de fuga térmica es usualmente pequeña dado a la gran capacidad calorífica y pequeñas conductividades térmicas de los alrededores.

Cuando se alcanza el equilibrio de intercambio de energía en forma de calor, la variación de la temperatura será igual a cero,  $dT/dt=0$  y si  $T \rightarrow \infty$  entonces  $T = T_\infty$  (ecuación 2.75 y 2.76), donde  $T_\infty$  es la temperatura de convergencia cuando el flujo de calor de la cubeta calorimétrica a los alrededores iguala al flujo de calor debido a los efectos térmicos constantes del interior de la cubeta calorimétrica.

$$u + k(T_j - T_\infty) = 0 \quad (2.75)$$

$$T_j = -\frac{u}{k} + T_\infty \quad (2.76)$$

Sustituyendo el valor de  $T_j$  en la ecuación de la ley de enfriamiento de Newton (ecuación 2.77) tenemos:

$$\frac{dT}{dt} = k(T_\infty - T) \quad (2.77)$$

Asumiendo que  $u$ ,  $k$  y  $T_j$  permanecen constantes, una condición que casi se mantiene en diferentes experimentos bajo condiciones similares, la integración de la ecuación durante el periodo de reacción da la  $\Delta T_{corr}$  (ecuación 2.78).

$$\Delta T_{corr} = k \int_{t_b}^{t_c} \left(\frac{dT}{dt}\right) dt = k(T_\infty - T_m)(t_c - t_b) \quad (2.78)$$

Donde  $T_m$  es la temperatura promedio de la cubeta calorimétrica en este periodo (ecuación 2.79).

$$T_m = \frac{1}{(t_c - t_b)} \int_{t_b}^{t_c} T dt \quad (2.79)$$

Se puede determinar el valor de  $T_m$  resolviendo la integral por un procedimiento numérico<sup>[107]</sup>.

La variación correcta de la temperatura,  $\Delta T_{ad}$ , que ocurre en el periodo principal, puede ser calculada (ecuación 2.80 y 2.81), en donde  $T_{t_c}$  y  $T_{t_b}$  son las temperaturas al final y al inicio del periodo principal respectivamente y  $\Delta T_{corr}$  corresponde al cambio de la temperatura en el periodo principal debido al intercambio de calor y a la energía térmica constante dentro del calorímetro.

$$\Delta T_{ad} = T_{t_c} - T_{t_b} - \Delta T_{corr} \quad (2.80)$$

$$\Delta T_{ad} = T_{t_c} - T_{t_b} - k(T_{\infty} - T_m)(t_c - t_b) \quad (2.81)$$

Para calcular el valor de  $\Delta T_{ad}$  es necesario determinar  $t_b$ ,  $t_c$ ,  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $k$  y  $T_{\infty}$ . El tiempo de ignición  $t_b$  es definido durante el experimento. El valor de  $t_c$  es obtenido empíricamente, bajo el criterio que  $\Delta T_{ad}$  se vuelve constante para  $t > t_c$ . El menor valor de  $t_c$  que de él limite  $\Delta T_{ad}$  debe ser escogido.

Los valores de  $k$ ,  $T_{\infty}$ ,  $T_b$  y  $T_c$  pueden ser obtenidos del termograma para los periodos iniciales y finales, integrando la ecuación 2.78 bajo estos periodos obtenemos el valor de la temperatura en función del tiempo  $T(t)$  (ecuación 2.82).

$$T(t) = T_{\infty} - (T_{\infty} - T_0)e^{[-k(t-t_b)]} \quad (2.82)$$

Teniendo en cuenta tanto la velocidad de cambio de temperatura en el tiempo medio del periodo inicial,  $t_{mi}$ , y del periodo final,  $t_{mf}$ , (ecuación 2.83 y 2.84).

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t_{mi}} = u + k(T_j - T_{t_{mi}}) \quad (2.83)$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t_{mf}} = u + k(T_j - T_{t_{mf}}) \quad (2.84)$$

Se puede obtener de estas dos ecuaciones la constante de fuga térmica (ecuación 2.85).

$$k = \frac{(dT/dt)_{t_{mi}} - (dT/dt)_{t_{mf}}}{T_{t_{mf}} - T_{t_{mi}}} \quad (2.85)$$

La temperatura de equilibrio,  $T_{\infty}$ , se obtiene derivando la ecuación 2.78 en cualquier punto de los periodos inicial o final,  $t_z$ , (ecuación 2.86).

$$T_{\infty} = \frac{(dT/dt)_{t_z}}{k} + T_{t_z} \quad (2.86)$$

Para minimizar los errores en la interpolación de la derivada,  $(dT/dt)_{t_z}$  y la temperatura,  $T_{t_z}$ , el tiempo,  $t_z$ , es escogido como el tiempo medio de los periodos iniciales y finales,  $t_{mi}$  o  $t_{mf}$ .

Las ecuaciones anteriores dependen fuertemente de los tiempos del periodo principal, esta es la mayor fuente de errores para calcular  $\Delta T_{ad}$ , debido a la dificultad para definir si el efecto de la energía debido al proceso en el calorímetro ha cesado, y como consecuencia, cuando el calorímetro alcanza un pseudo estado estacionario en el periodo final.

Si se escoge mal el término del periodo principal  $t_c$  las consecuencias son:

- Mal ajuste de la función exponencial, la cual se usa para describir el periodo inicial y final.
- Desviaciones sistemáticas en las temperaturas iniciales y finales del periodo principal.
- Introducción de errores en el cálculo de la pendiente de la curva  $dT/dt$ , y en el cálculo de la constante de fuga térmica y en la temperatura de convergencia  $T_{\infty}$ .

La variación correcta de la temperatura,  $\Delta T_{ad}$ , se puede determinar siguiendo el método de Regnault-Pfaundler (método de integración) o por un método geométrico de extrapolación de Calloner et al<sup>[108]</sup>.

#### 4.8.2.5 CALIBRACIÓN Y CONSTANTE CALORIMETRICA DEL CALORIMETRO.

Como se ha comentado anteriormente en el experimento de combustión el sistema cede energía a los alrededores en forma de calor, el cual se disipa en todo el entorno, es decir,

no incrementa únicamente la temperatura del agua, si no también la del calorímetro, que se supone están en equilibrio.

Para poder determinar correctamente la cantidad de energía liberada durante el proceso de combustión que se asocia al aumento de la temperatura de  $T_1$  a  $T_2$ , debemos saber la capacidad calorífica de todos los componentes de la bomba que permanecen constantes en cada medición.

A esta cantidad se le denomina equivalente calorimétrico de la bomba ( $\epsilon_{\text{calor}}$ ), este valor lo podemos conocer de dos formas, una calibración eléctrica que consiste básicamente en el calentamiento de la bomba mediante una corriente eléctrica y conociendo la cantidad de energía suministrada y la variación de la temperatura en un periodo de tiempo determinado se puede obtener dicho valor.

La otra forma de determinar  $\epsilon_{\text{calor}}$ , es mediante la combustión de una sustancia de referencia certificada cuya energía de combustión ( $\Delta_c U$ ) es bien conocida, en un experimento de combustión si la variación corregida de la temperatura es  $\Delta T_{ad}$ , la energía equivalente,  $\epsilon$ , del sistema es (ecuación 2.87):

$$\epsilon = \frac{Q}{\Delta T_{ad}} \quad (2.87)$$

Si tomamos en cuenta a) que el sistema calorimétrico no es fijo, dado que los reactivos cambian durante el proceso de combustión, por lo tanto la energía equivalente del sistema cambia; b) el cambio en la energía del sistema correspondiente al aumento de la temperatura corregida,  $\Delta T_{ad}$ , es cero, dado que  $\Delta T_{corr}$  corrige el efecto de cualquier energía añadida o eliminada; c) la combustión en la bomba se lleva a cabo en un intervalo de temperatura.

Considerando que el sistema calorimétrico consiste inicialmente en la cubeta, la bomba, el termistor, el agua, etc..., y el contenido de la bomba, incluyendo la muestra, el agua y el oxígeno en exceso. Dado que la presión externa de la atmósfera, es constante, la cantidad

netamente de calor desprendida por el sistema será cero para cualquier proceso en el que el sistema vaya del estado inicial  $T_b$  a el estado final  $T_e + \Delta T$ .

Debemos considerar el proceso en el que; a) el sistema inicialmente sea calentado de  $T_b$  a  $T_e + \Delta T$ , y b) la reacción de combustión tome lugar y una cantidad de calor,  $Q_{(T_e+\Delta T)}$ , sea removida del sistema tal que su temperatura final es de nuevo  $T_e + \Delta T$ .

Dado que la cantidad neta de calor desprendida por el sistema en el proceso es cero, la cantidad de calor añadido al estado inicial del sistema para aumentar su temperatura de  $T_b$  a  $T_e + \Delta T$  es igual a la cantidad de calor  $Q_{(T_e+\Delta T)}$  removida para reducir la temperatura final a  $T_e + \Delta T$  (ecuación 2.88).

$$Q_{(T_e+\Delta T)} = \varepsilon_i(T_e - T_b + \Delta T) = \varepsilon_i \Delta T_{corr} \quad (2.88)$$

En donde  $\varepsilon_i$  es la energía equivalente para el estado inicial del sistema, de igual forma se puede mostrar para el estado final,  $\varepsilon_f$  (ecuación 2.89).

$$Q_{T_b} = \varepsilon_f(T_e - T_b + \Delta T) = \varepsilon_f \Delta T_{corr} \quad (2.89)$$

Donde  $Q_{T_b}$  es la cantidad de calor que es desprendido por el sistema cuando la combustión comienza en el tiempo  $t_b$  y la temperatura después de la combustión es reducida a la temperatura inicial,  $T_b$ .

Por lo anterior de un experimento en el que se queme ácido benzoico en la bomba, y el resultante aumento de temperatura corregido sea  $\Delta T_{corr} = T_e - T_b + \Delta T$ , obtendremos el equivalente energético del sistema al estado inicial y el final (ecuación 2.90 y 2.91).

$$\varepsilon_i = \frac{Q_{(T_e+\Delta T)}}{\Delta T_{corr}} \quad (2.90)$$

$$\varepsilon_f = \frac{Q_{T_b}}{\Delta T_{corr}} \quad (2.91)$$

Donde  $Q_{T_b}$  representa la cantidad de calor que será desprendido por el sistema si la reacción en la bomba se lleva a cabo a una temperatura constante  $T$ .

Si se toma en cuenta la cantidad en gramos de ácido benzoico,  $m_s$ , que se quema en el proceso, el valor de la energía equivalente de los estados inicial y final serán (ecuación 2.92 y 2.93):

$$\varepsilon_i = \frac{m_s \left( -\Delta E_{B(T_e+\Delta T)} \right) + q_i + q_n - q_c}{\Delta T_{corr}} \quad (2.92)$$

$$\varepsilon_f = \frac{m_s \left( -\Delta E_{B(T_b)} \right) + q_i + q_n - q_c}{\Delta T_{corr}} \quad (2.93)$$

Donde  $-\Delta E_{B(T_b)}$  representa el calor de combustión por gramo de ácido benzoico a la temperatura  $T$ , y bajo las condiciones del proceso actual de la bomba;  $q_i$  es la energía que se usa para la ignición,  $q_n$  es la energía producida por la formación del ácido nítrico en la bomba a la misma temperatura y  $q_c$  es la cantidad de calor que se produce por la combustión en la bomba del hollín formado por la posible combustión incompleta del ácido benzoico.

Estos valores del equivalente calorimétrico obtenidos por la combustión del ácido benzoico son aplicables debido a que no se tienen los mismos estados inicial y final cuando se realiza la combustión de otra sustancia. Por esta razón es conveniente reducir los resultados de las determinaciones de la energía equivalente a la base de un sistema calorimétrico estándar que no involucre los estados inicial y final del ácido benzoico.

La energía equivalente,  $\varepsilon_s$ , del sistema calorimétrico estándar puede ser corregida por la adición del término,  $\varepsilon_c$ , que es igual al exceso sobre  $\varepsilon_s$  de la energía equivalente real del sistema en las mediciones.

La definición del sistema calorimétrico estándar serán todos los componentes de la bomba que permanezcan inertes durante los diferentes experimentos, entonces  $\varepsilon_{si}$  será la energía equivalente del sistema con una masa de agua específica en la misma cubeta, la misma bomba calorimétrica conteniendo el mismo crisol, la misma cantidad de agua y

oxígeno añadidos dentro de la bomba pero sin tomar en cuenta el platino, algodón, auxiliar y sustancia que se quiera estudiar.

Si  $\varepsilon_i$  es el valor de la energía equivalente del sistema inicial obtenida en un experimento con ácido benzoico, entonces el valor,  $\varepsilon_{si}$ , de la energía equivalente del sistema calorimétrico estándar vendrá dado por (ecuación 2.94):

$$\varepsilon_{si} = \varepsilon_i - \varepsilon_{ci} \quad (2.94)$$

En donde  $\varepsilon_{ci}$  será calculado a partir de la capacidad calorífica del ácido benzoico y de la masa usada en el experimento, y de los calores específicos y diferentes masas de los otros materiales presentes en la bomba en el estado inicial (ecuación 2.95).

$$\varepsilon_{ci} = m(\text{BA})c_v(\text{BA}) + m(\text{cot})c_v(\text{cot}) + [m(\text{crbl}) + m(\text{wr})]c_v(\text{pt}) + n_i(\text{O}_2)c_v(\text{O}_2) + \varepsilon_i(\text{H}_2\text{O}) + \Delta m(\text{H}_2\text{O})c_v(\text{H}_2\text{O}) \quad (2.95)$$

De manera similar,  $\varepsilon_{sf}$ , debe ser tomada como la energía equivalente del sistema con una masa específica de agua en la cubeta calorimétrica y con la bomba vacía. Entonces si  $\varepsilon_f$  representa la energía equivalente del sistema en el estado final determinada con ácido benzoico, la energía equivalente del sistema calorimétrico estándar final estará dado por (ecuación 2.96):

$$\varepsilon_{sf} = \varepsilon_f - \varepsilon_{cf} \quad (2.96)$$

Donde  $\varepsilon_{cf}$  será calculada a partir de la capacidad calorífica del crisol, oxígeno, dióxido de carbono y agua en la bomba al final del experimento, y las capacidades caloríficas y las diferencias en las masas de cualquier otro material presente en diferentes cantidades en el sistema calorimétrico estándar y el sistema actualmente usado (ecuación 2.97).

$$\varepsilon_{cf} = [m(\text{crbl}) + m(\text{wr})]c_v(\text{pt}) + n_f(\text{O}_2)c_v(\text{O}_2) + n(\text{CO}_2)c_v(\text{CO}_2) + \varepsilon_f(\text{sln}) + \Delta m(\text{H}_2\text{O})c_v(\text{H}_2\text{O}) \quad (2.97)$$

Se debe de determinar entonces el equivalente calorimétrico de las partes de la bomba que se van a considerar constantes en todo el experimento y que van a ser invariables de

una a otro, este es  $\varepsilon_{calor}$ , que corresponde a la masa de la bomba calorimétrica, la cantidad de agua, los electrodos, el termistor y los demás componentes del calorímetro.

El equivalente calorimétrico de la bomba lo podemos conocer si tomamos en consideración la masa de ácido benzoico quemada durante el experimento de calibración,  $m(BA)$ , la energía de combustión correspondiente a la masa del ácido benzoico bajo las condiciones del proceso real de la bomba,  $\Delta_c u(BA)$ , la energía de reacción asociada a las demás reacciones que se llevan a cabo en la bomba,  $\sum_i \Delta_c U_i$  y la energía del proceso de ignición,  $\Delta U_{ign}$  (ecuación 2.98).

$$\varepsilon_{calor} = \frac{m(BA)[- \Delta_c u(BA)] - \sum_i \Delta_c U_i + \Delta U_{ign} + \varepsilon_{ci}(T_i - 298.15) + \varepsilon_{cf}(298.15 - T_f + \Delta T_{corr})}{\Delta T_{ad}} \quad (2.98)$$

La energía de combustión del ácido benzoico deberá de ser determinada bajo las siguientes condiciones certificadas: 1) la muestra de ácido benzoico es quemada en una bomba a volumen constante, en presencia de oxígeno puro a una presión de 3.04 MPa; 2) la masa de la muestra quemada, expresada en gramos, es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en  $\text{dm}^3$ ; 3) La cantidad de agua dentro de la bomba expresada en gramos, deberá ser igual a tres veces el volumen interno de la bomba en  $\text{dm}^3$ ; 4) la reacción de combustión deberá ser referida a 298.15.

Los valores de  $(\varepsilon_{calor} + \varepsilon_{ci})$  y  $(\varepsilon_{calor} + \varepsilon_{cf})$  son bastantes dependientes de la temperatura, así que para asegurar que pueden ser usados del experimento de la calibración a cualquier otro experimento, es conveniente que  $T_i$  y  $T_f$  sean lo más cercano posibles en las corridas<sup>[109]</sup>.

#### 4.8.2.6 CALCULO DE LA ENERGÍA LIBERADA DURANTE EL PROCESO ISOTERMICO DENTRO DE LA BOMBA ( $\Delta U_{IBP}$ ) A 298.15 K.

Se debe hacer notar que si el proceso bajo estudio se lleva a cabo en condiciones perfectamente adiabáticas y si no existe tampoco intercambio de trabajo entre el sistema y los alrededores, entonces se cumple la relación  $\Delta U_{exp} = 0$ .

Para poder reportar los valores de las energías de combustión se requiere calcular la diferencia de energía interna entre los estados iniciales y finales, pero en condiciones isotérmicas, esto es porque en general, la energía de una reacción química se define como la energía transferida cuando se produce una reacción química donde los reactivos y los productos se encuentran a la misma temperatura.

En la reacción de combustión que ocurre dentro de la bomba varía la temperatura y la presión del estado inicial al estado final, además de los componentes del sistema en cada estado. El calor que se cuantifica mediante la variación de la temperatura durante la reacción de combustión, debido a este proceso bajo esas condiciones, por lo tanto es necesario determinar el calor asociado pero al proceso llevado a cabo isotérmicamente.

La estrategia para obtener  $\Delta U_{IBP}$  a 298.15 K a partir del cambio en la energía interna en el proceso real de la bomba,  $\Delta U_{exp}$ , es llevar a los reactivos y a los productos a las mismas condiciones de temperatura, esto se puede lograr mediante un ciclo termodinámico (Figura 2.39)

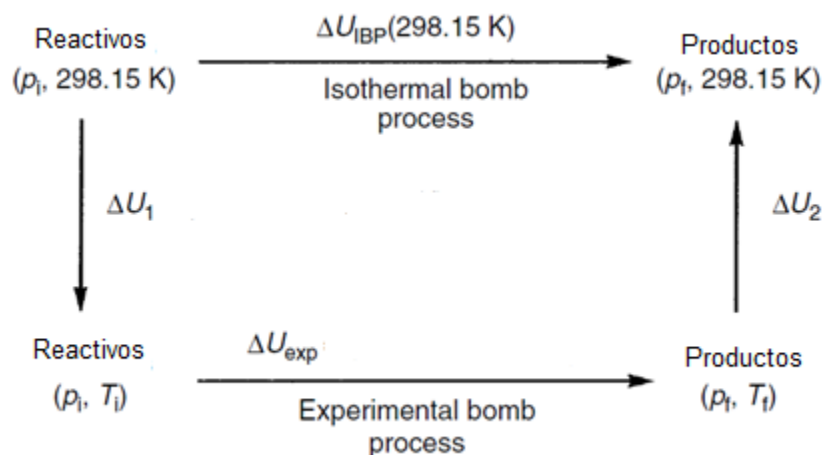


Figura 2.39 Ciclo termodinámico para la determinación de la  $\Delta U_{IBP}$ .

El primer paso es modificar la temperatura del calorímetro de 298.15 a  $T_i$ , con la correspondiente variación de energía,  $\Delta U_1$ , (ecuación 2.99).

$$\Delta U_1 = (\varepsilon_{calor} + \varepsilon_{ci})(T_i - 298.15K) \quad (2.99)$$

Después cuando el proceso empieza a  $T_i$  y la temperatura del sistema aumente de  $T_i$  a  $T_f$ . Este proceso es acompañado por un cambio en la energía interna  $\Delta U_{exp}$  (ecuación 2.100).

$$\Delta U_{exp} = (\varepsilon_{calor} + \varepsilon_{cf})\Delta T_{corr} + \Delta U_{ign} \quad (2.100)$$

Finalmente el sistema es llevado de  $T_f$  a 298.15K, con su respectivo incremento en la energía interna  $\Delta U_2$  (ecuación 2.101).

$$\Delta U_2 = (\varepsilon_{calor} + \varepsilon_{cf})(298.15K - T_f) \quad (2.101)$$

Entonces la diferencia de energía del proceso isotérmico en condiciones de la bomba,  $\Delta U_{IBP}$ , va a ser la suma de las tres correcciones anteriores (ecuación 2.102 y 2.103).

$$\Delta U_{IBP} = \Delta U_1 + \Delta U_{exp} + \Delta U_2 \quad (2.102)$$

$$\Delta U_{IBP} = \varepsilon_{calor}(T_i - T_f + \Delta T_{corr}) + \varepsilon_{ci}(T_i - 298.15K) + \varepsilon_{cf}(298.15K - T_f + \Delta T_{corr}) + \Delta U_{ign}$$

#### 4.8.2.7 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA ESTÁNDAR DE COMBUSTIÓN.

La energía del proceso isotérmico en condiciones de la bomba es necesario llevarla al estado estándar y a la cantidad de 1 mol para poder reportar sus valores. Para esto necesitamos llevar el estado inicial y final del proceso isotérmico que ocurre en la bomba a los estados estándar, para después poder determinar la variación en la energía interna en dichas condiciones.

El estado estándar se refiere a una presión de 101325 Pa, con la sustancia con un alto grado de pureza y a una temperatura de referencia. Esta condición no es posible llevarla a cabo experimentalmente dado que para garantizar la combustión completa de la muestra es necesario que exista un exceso de oxígeno lo que aumenta la presión dentro de la bomba.

La energía estándar de combustión se define como la cantidad de energía necesaria para oxidar completamente un mol de muestra con la cantidad estequiométrica de oxígeno en condiciones estándar, a una temperatura de referencia, normalmente 298.15K.

Debe quedar claro que durante la reacción de combustión que ocurre dentro de la bomba en las condiciones experimentales, suceden también procesos adicionales a los que se les denominan como secundarios, para poder determinar la energía estándar de combustión es necesario sustraer todas las contribuciones energéticas de dichos procesos a la  $\Delta U_{IBP}^{\circ}$ .

Estos procesos laterales fueron descritos por Washburn en 1933 e introdujo una serie de correcciones que consideran dichas contribuciones energéticas.

Washburn consideró la suma de las energías de compresión de la fase gaseosa ( $O_2 + H_2O$ ) en el estado inicial al estado estándar, además las energías de disolución del  $CO_2$  y  $O_2$ , la energía de expansión de la fase gaseosa ( $CO_2, N_2, O_2 + H_2O$ ) en el estado final al estado estándar, la energía de evaporización del  $CO_2$  de la fase final líquida, la energía de la vaporización y condensación del agua líquida y la energía de descomposición del  $HNO_3$ .

Las correcciones de Washburn se pueden esquematizar en un ciclo termodinámico (Figura 2.40).

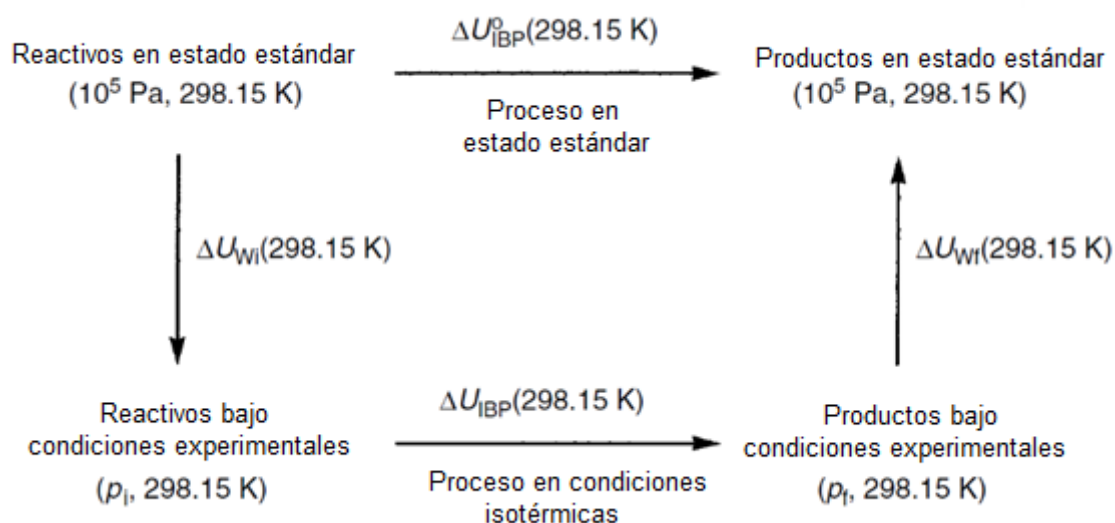


Figura 2.39 Ciclo termodinámico para la reducción al estado estándar de la  $\Delta U_{IBP}$  mediante las correcciones de Washburn.

Con las correcciones de Washburn<sup>[110]</sup> finalmente obtenemos la energía estándar de combustión (ecuación 2.104).

$$\Delta U_{IBP}^{\circ} = \Delta U_{IBP} + \Delta U_{Wi} + \Delta U_{Wf} \quad (2.104)$$

Usualmente se separa el término de la descomposición del ácido nítrico  $\Delta_{dec}U_{HNO_3}$  de las demás correcciones de Washburn ( $\Delta U_W$ ) (ecuación 2.105), usualmente representado por  $\Delta U_{\Sigma}$ .

$$\Delta U_{\Sigma} = \Delta U_W - n_f(HNO_3, aq)\Delta_{dec}U(HNO_3, aq) \quad (2.105)$$

Finalmente lo que se necesita es determinar la energía estándar de combustión másica (ecuación 2.106) para esto debemos considerar las energías producidas por la combustión de los materiales que están en la bomba como es el algodón y el material auxiliar.

$$\Delta_c u^{\circ}(\text{compuesto}) = \frac{1}{m'} [\Delta U_{IBP} + \Delta U_{\Sigma} + n_f(HNO_3, aq)\Delta_{dec}U^{\circ}(HNO_3, aq) - m''\Delta_c u^{\circ}(\text{aux}) - m'''\Delta_c u^{\circ}(\text{alg})] \quad (2.106)$$

Donde  $m'$ ,  $m''$  y  $m'''$  son las masas del compuesto, del material auxiliar y del algodón utilizado como mecha respectivamente.

#### 4.8.2.8 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS POR CALORIMETRIA DE COMBUSTIÓN.

Como se ha explicado la propiedad termoquímica que se obtiene por medio de la calorimetría de combustión es la energía de combustión estándar ( $\Delta_c U_m^{\circ}$ ) que es la variación de la energía interna de los reactivos a productos debido a la reacción de combustión, en condiciones estándar y a 298.15 K.

Este cambio de energía interna se debe a que durante la reacción de combustión se rompen enlaces y se crean nuevas estructuras con diferentes energías de rotación, vibración, traslación, electrónicas y energías potenciales y nucleares (ecuación 2.107).

$$U = E_v + E_r + E_t + E_e + E_n \quad (2.107)$$

La mayoría de las reacciones tanto naturales y las que ocurren en medios controlados como en las industrias o en los laboratorios ocurren a presión constante, en estos procesos es frecuente que a medida que transcurre la reacción exista un pequeño cambio de volumen, que producirá un trabajo de expansión o compresión (ecuación 2.108).

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -P\Delta V \quad (2.108)$$

Siendo  $\Delta V$  la variación del volumen de los reactivos y productos, por lo tanto si sustituimos el trabajo en la ecuación de la primera ley tendremos la variación de la energía interna a presión constante (ecuación 2.109)

$$\Delta U = Q_p - P(V_2 - V_1) \quad (2.109)$$

Despejando el calor de la ecuación tenemos (ecuación 2.110):

$$Q_p = \Delta U + P(V_2 - V_1) = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) = H_2 - H_1 \quad (2.110)$$

Finalmente la entalpía se define como (ecuación 2.111):

$$H \equiv U + PV \quad (2.111)$$

En un proceso a presión constante tenemos que sólo variará el volumen (ecuación 2.112):

$$\Delta H = U + P\Delta V \quad (2.112)$$

Entonces el calor intercambiado en una reacción a presión constante se le denomina entalpía,  $\Delta H$ , que es otra manera de medir la variación de la energía en un sistema

De igual forma que la energía interna, la entalpía es una función de estado y su variación solo depende de los estados iniciales y finales, pero no de los intermediarios por los que transcurre la reacción. Para expresar esta cualidad de las funciones de estado existe la ley de Hess, que dice que una reacción química puede expresarse como la suma algebraica de otras reacciones, entonces su calor de reacción será igual a la suma algebraica de los calores de las reacciones parciales (ecuación 2.113).

$$\Delta H = H(\text{reactivos}) - H(\text{productos}) \quad (2.113)$$

Si nosotros conocemos el factor  $P\Delta V$  para una reacción de combustión podremos relacionar  $\Delta_c U_m^\circ$  con su  $\Delta_c H_m^\circ$ , para un gas ideal  $PV=nRT$  y si nosotros consideramos que en las condiciones estándar no existen demasiadas interacciones intermoleculares y que la

variación de la presión únicamente se debe a las especies gaseosas podemos sustituir el valor en la ecuación de la entalpía (ecuación 2.114), solo tomando en cuenta la variación de los coeficientes molares durante la reacción de combustión idealizada de las especies gaseosas  $\Delta v$  (ecuación 2.115).

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta v_{(g)} RT \quad (2.114)$$

$$\Delta v = \sum_{i=1}^x v_i n(\text{productos}) - \sum_{i=1}^x v_i n(\text{reactivos}) \quad (2.115)$$

Donde R es la constante de los gases ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) y T es la temperatura ( $T=298.15 \text{ K}$ ).

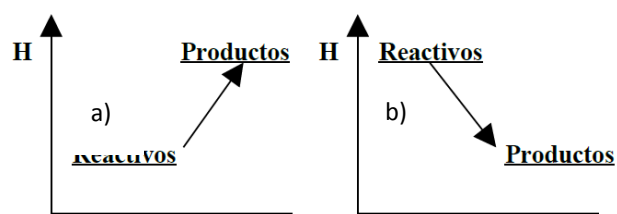


Figura 2.40 Diagrama entálpico a) reacción endotérmica y b) reacción exotérmica.

La entalpía de una reacción nos sirve como parámetro termodinámico y saber si la reacción es exotérmica o endotérmica bajo condiciones de presión constante.

La variación de entalpía de una reacción se puede expresar gráficamente con ayuda de los diagramas entálpicos (Figura 2.40), en los que se representa sobre una escala relativa de energías la entalpía de reactivos y productos<sup>[111]</sup>.

Para conocer la variación de la entalpía de una reacción es necesario conocer la diferencia entre los valores de las entalpías de los reactivos y de los productos, como la entalpía es una función de estado no es posible determinar sus valores absolutamente, pero se puede conocer la energía necesaria para formar cada compuesto a partir de sus elementos en el estado de agregación en el que se encuentran en condiciones estándar.

A esta energía a presión constante se le denomina entalpía estándar de formación,  $\Delta_f H_m^\circ$ , también denominada calor de formación y se define como el cambio de entalpía durante la formación de un mol de compuesto a partir de los elementos esenciales que la constituyen en sus estados de agregación más estables en condiciones estándar.

A las entalpías de los elementos, en el estado de agregación más estable en las condiciones anteriores, se les asigna el valor cero, debido a que no se necesita energía para su formación.

Como se indicó anteriormente, de forma generica la variación de la entalpía de una reacción es la diferencia de las entalpías de formación de los productos y los reactivos (ecuación 2.116).

$$\Delta_{reacc}H_m^\circ = n \sum \Delta_f H_m^\circ(\text{productos}) - n \sum \Delta_f H_m^\circ(\text{reactivos}) \quad (2.116)$$

La entalpía de formación de cualquier compuesto se puede conocer a partir de su entalpía estandar de combustión, dado que la combustión es una reacción, la cual si se lleva a cabo completamente, se obtienen como productos dióxido de carbono y agua para el caso de compuestos hidrocarbonados, entonces se puede despejar de la ecuación el valor de la entalpía de formación del compuesto estudiado (ecuación 2.117 y 2.118).

$$\Delta_c H_m^\circ = [n\Delta_f H_m^\circ(H_2O) + n\Delta_f H_m^\circ(CO_2)] - \Delta_f H_m^\circ(\text{reactivo}) \quad (2.117)$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{reactivo}) = [n\Delta_f H_m^\circ(H_2O) + n\Delta_f H_m^\circ(CO_2)] - \Delta_c H_m^\circ \quad (2.118)$$

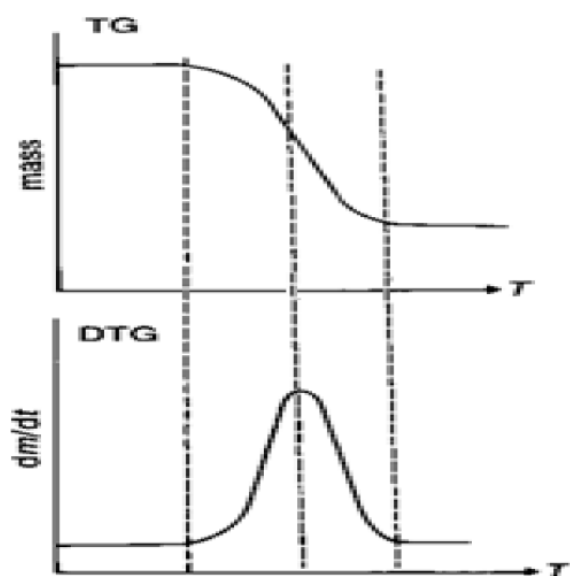
La entalpía de formación también es un parámetro de estabilidad relativa, ya que se puede relacionar con las interacciones intermoleculares en estado sólido o simplemente con las interacciones intramoleculares en estado gaseoso, por lo que a valores más negativos de  $\Delta_f H_m^\circ$  corresponderán reacciones más exotérmicas, lo que indica que el compuesto en estudio es más estable.

### 4.8.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA).

El análisis termogravimétrico como lo indica su nombre se basa en el estudio de la variación de la masa de una sustancia en función del tiempo cuando es sometida a un tratamiento térmico predeterminado en una atmosfera controlada<sup>[112]</sup>.

Este análisis se utiliza principalmente para determinar la estabilidad oxidativa y/o térmica de los materiales y relacionar su comportamiento con sus características estructurales, conocer su pureza e identificar las porciones volátiles de un determinado compuesto.

El TGA funciona con una termobalanza de alta precisión en la que soporta una celda de platino, esta celda es calentada mediante una resistencia con la que se controla la rampa de calentamiento y se puede determinar la pérdida de disolvente, agua, pérdida de plasticidad, descarboxilaciones, pirólisis, oxidaciones, descomposiciones, pérdida de la masa, etc...



La respuesta del equipo es un gráfico en el que se relaciona la pérdida de masa en gramos o porcentaje con el aumento gradual de la temperatura. También con el equipo podemos determinar la velocidad del cambio de la masa en función del tiempo, esto es, graficando la derivada de la masa respecto al tiempo ( $dm/dt$ ) y se obtiene un gráfico en el que se puede observar el punto en el que se pierde la mayor cantidad de masa (Figura 2.41).

Figura 2.41 Tipos de termogramas del TGA a) convencional y b) diferencial.

La atmosfera en la cual se lleva a cabo el análisis termogravimétrico es muy importante, puede ser estática o dinámica con un caudal determinado, el uso del gas de la atmósfera dependerá del tipo de análisis que deseemos hacer:

- a) Atmosfera oxidante:  $O_2$ , aire.
- b) Atmosfera reductora:  $H_2$ ,  $CO$
- c) Atmosfera inerte:  $N_2$ ,  $He$ ,  $Ar$
- d) Atmosfera corrosiva:  $Cl_2$ ,  $F_2$ ,  $SO_2$
- e) Atmosfera autogeneradora o gases producidos por el calentamiento de la muestra.

El efecto de la atmosfera puede deberse a la diferente conductividad térmica de los gases o a la influencia en una reacción química, también puede influir en el equilibrio químico en el que uno de los productos de reacción es el gas.

La transferencia de calor entre la fuente y la muestra y la referencia no es instantánea, depende de la conducción, convección y radiación dentro del aparato, hay entonces un retraso térmico que será mayor cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento.

Otro aspecto importante en la termogravimetría es la forma en que es el flujo de calor, puede ser dinámico, cuando la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada y de forma lineal, o bien puede ser isotérmico cuando la temperatura se mantiene constante durante el experimento.

#### **4.8.3.2 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.**

La resistencia al calor de un polímero será caracterizada por sus temperaturas inicial y media de descomposición.

La degradación de un polímero es el cambio en sus propiedades, la forma en que se degradan los polímeros es característica de su estructura y composición química. Los tipos de degradación polimérica pueden ser depolimerización en cadena, escisión al azar y por medio de reacciones sustituyentes<sup>[113]</sup>.

La degradación térmica es caracterizada por el rompimiento de los enlaces más débiles del polímero y en consecuencia determinada por la energía de disociación de enlace, por lo tanto la temperatura en la que existe el mayor grado de conversión será virtualmente proporcional a la energía de disociación de enlace.

El proceso de descomposición térmica o pirolisis es caracterizado por un número de indicadores experimentales:

- a) La temperatura inicial de descomposición ( $T_{d,0}$ ). Esta es la temperatura a la cual la pérdida de peso durante el calentamiento es medible.

- b) La temperatura media de descomposición ( $T_{d,1/2}$ ). La temperatura a la que la pérdida de masa durante la pirólisis ha alcanzado el 50% de su valor final.
- c) La temperatura de máximo cambio de descomposición ( $T_{d,max}$ ) medida como la velocidad de pérdida de masa.
- d) La energía media de activación ( $E_{act,d}$ ), determinada a partir de la dependencia de la temperatura con la velocidad de pérdida de masa.

#### 4.9. CALCULOS POR QUIMICA TEORICA.

La química como se mencionó en un principio es la ciencia encargada de estudiar las transformaciones que ocurren en la materia al interactuar y su relación con la energía, pero muchas de las reacciones duran tiempos del orden de  $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  segundos, por lo que estudiarlos experimentalmente prácticamente resulta una tarea imposible.

La química teórica es una rama de la química encargada de estudiar las transformaciones de la materia, su estructura y su energía mediante métodos matemáticos desarrollados a partir de las leyes fundamentales de la química cuántica y mecánica estadística.

Las moléculas tradicionalmente son tratadas como un conjunto de partículas cargadas unidas por medio de enlaces. Si conocemos la distancia que existe entre los átomos y los ángulos que forman los enlaces entonces podremos conocer la energía necesaria para hacer que estos se muevan e ir modificando la estructura hasta encontrar la energía de equilibrio de una determinada molécula.

Usando la química teórica uno puede estudiar los siguientes procesos:

- Determinación de estructuras electrónicas
- Optimizaciones geométricas
- Cálculos de frecuencias
- Determinación de estados de transición y caminos de reacción
- Distribución de cargas y densidad electrónica
- Cálculos de superficies de energías de potencial (PES)

- Cálculo de constantes cinéticas de reacción
- Cálculos termodinámicos; entalpías de reacción, de formación, energías de activación, etc...
- Cálculo de otras propiedades físicas

Las técnicas numéricas más importantes para realizar estos cálculos son ab-initio y métodos semi-empíricos<sup>[114]</sup>.

El tipo más común de cálculos ab-initio son los Hartree-Fock (HF) en los que la aproximación primaria es la mean field approximation, que considera que las repulsiones coulombicas electrón-electrón son despreciables, pero toma en cuenta su efecto promedio.

Esto es un cálculo variacional, que implica que las energías aproximadas calculadas son iguales o más grandes que la energía exacta. La precisión del cálculo depende en el tamaño de la base usada.

Un problema adicional que afecta a la precisión de los resultados computados es la forma en que se escogen las funciones básicas. La forma real de función de onda de un sistema molecular electrónico no es conocida, las formas usadas por las funciones básicas pueden dar una aproximación a la solución numérica para un solo electrón de la ecuación HF.

Las funciones básicas más usadas comúnmente son combinaciones de los orbitales tipo Slater (STO) o de los orbitales tipo Gaussian (GTO)<sup>[115]</sup>.

Los orbitales moleculares son combinaciones lineales de los orbitales atómicos, que no son más que combinaciones lineales de las funciones básicas con coeficientes encontrados a partir de los cálculos HF atómicos adecuados.

Cálculos más avanzados empiezan con un cálculo Hartree-Fock, algunos de estos métodos son la teoría de perturbación de muchos cuerpos (MBPT-n, en donde n es el orden de la corrección), el método de enlace valencia generalizado (GVB), Multi configuraciones de

auto campo consistente (MCSCF), interacción de configuración (CI) y la teoría de cluster junto, estos métodos son conocidos como correcciones calculadas.

Otro método ab-initio alternativo es la teoría de densidad funcional (DFT), en el que la energía total es expresada en términos de la densidad total electrónica, en lugar de la función de onda.

Este tipo de cálculos conducen a una aproximación efectiva o un modelo hamiltoniano y a una expresión aproximada para la densidad electrónica total.

Los métodos ab-initio eventualmente convergen a soluciones exactas. Como sea esta convergencia no es monótona. Algunas veces, cálculos más aproximados dan mejor resultado para alguna propiedad, que cálculos más elaborados.

En general, los cálculos ab-initio dan resultados cualitativos muy acertados y se puede incrementar su precisión para moléculas pequeñas relativamente.

Los cálculos semi empíricos tienen la misma estructura general que los cálculos HF. Dentro de este marco, ciertas piezas de información, tales como integrales de dos electrones se aproximan o son completamente omitidas. Para corregir estos errores introducidos por la omisión de estas partes de los cálculos, el método es parametrizado, por ajuste de datos en algunos parámetros o añadiendo constantes, de forma que concuerde lo mejor posible con valores experimentales.

Los métodos semi empíricos tienen la ventaja de no necesitar tiempos largos para realizar los cálculos y muchas veces concuerdan mejor que los métodos ab-initio, pero dependen generalmente de la molécula de estudio si es similar a alguna de donde se obtuvieron los valores de las constantes.

## 4.9.2 DETERMINACIÓN DEL CAMINO DE REACCIÓN.

Las superficies de potencial (PES) nos ayudan a visualizar y entender la relación entre la energía potencial y la geometría molecular, y como es que los programas computacionales encuentran una estructura de interés.

Durante una reacción química se va modificando la estructura de los reactivos para convertirse finalmente en los productos, estas estructuras van describiendo un camino energético que van a depender de su geometría y la forma en que interactúan los reactivos.

Se van modificando las distancias y ángulos de enlace por lo es posible describir la reacción de acuerdo al movimiento a lo largo de ciertas coordenadas de reacción (Figura 2.42).

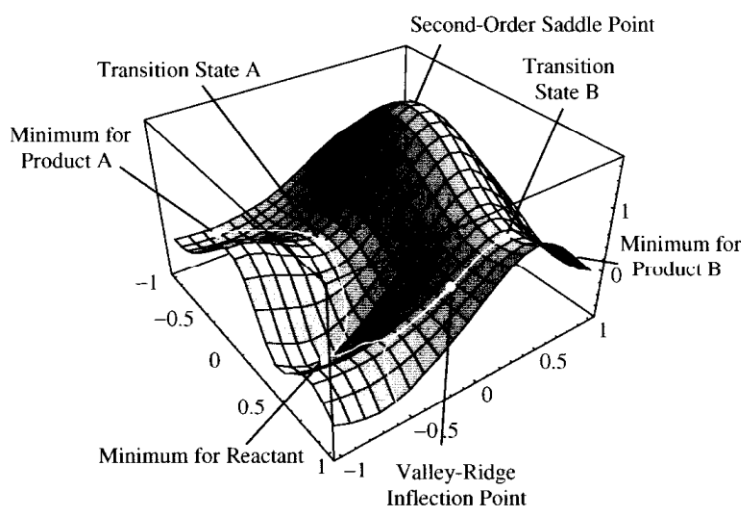


Figura 2.42 Modelo de una superficie de potencial.

Las superficies de potencial se obtienen naturalmente al aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer (BO) a la solución de la ecuación de Schrodinger, considerando el Hamiltoniano general (ecuación 2.119), donde  $T_r$  es el operador para la energía cinética del movimiento electrónico,  $T_R$  es el operador para la energía cinética del movimiento de los núcleos, y  $V(r,R)$  es la energía potencial asociada a las interacciones electrostáticas entre todas las partículas cargadas.

$$H = T_r + T_R + V(r, R) \quad (2.119)$$

La aproximación BO se aplica asumiendo que existe una diferencia entre las masas de los núcleos y los electrones de una magnitud del orden de tres cifras, por lo que hace que los núcleos permanezcan fijos respecto al movimiento de los electrones. Por lo que el término asociado a la energía cinética de los núcleos queda anulado y podemos separar los grados de libertad de los núcleos y los electrones. Esto produce la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo para los grados de libertad electrónicos (ecuación 2.120)<sup>[116]</sup>.

$$[T_R + V(r, R)]\Phi(r, R) = E(R)\Phi(r, R) \quad (2.120)$$

En donde  $\Phi(r, R)$  es la función de onda electrónica, la cual depende paramétricamente de las posiciones nucleares, y de la energía del sistema,  $E(R)$ , es la función de los grados de libertad de los núcleos. Si se grafica  $E$  vs  $R$  da una superficie de potencial del sistema. Para cada estado electrónico no degenerado existe una superficie diferente.

La energía potencial de un sistema está dada en el eje de las ordenadas y las coordenadas nucleares están dadas en el eje de las abscisas. Una analogía normal es la de comparar la topología de la superficie potencial con la superficie de un terreno, en donde las estructuras moleculares corresponden a las posiciones mínimas en los valles. Los caminos de reacción pueden ser determinados por la altura y el perfil del camino que conecte a los valles correspondientes de los reactivos y productos.

Podemos pensar de igual forma que los estados de transición son las crestas más altas, dentro del valle ya que son las estructuras más inestables, pero que dan pie a la formación de los productos.

Según la posición en que nos encontremos dentro de la superficie será la estructura de la molécula, la latitud corresponderá a su geometría y su altitud a su energía.

Dependiendo del tipo de cálculo, podremos colocarnos en el fondo del valle (minimización), o en la punta de la cresta (optimización ET), o bien seguir los pasos del camino que baje la cresta más pronto hasta el fondo del valle (camino de reacción).

Dado que las superficies de potencial nosotros las determinamos usando los cálculos teóricos, podemos decir que un cálculo de energías puede ser pensado como un altímetro, y para conocer la pendiente de la cresta es necesario calcular la primera derivada de la energía con respecto a las coordenadas nucleares. Si graficamos la segunda derivada de la energía con respecto a las coordenadas nucleares (Hessiano) podremos determinar la curvatura local de la cresta. El Hessiano da las constantes de fuerza de las vibraciones armónicas de la molécula y es referida como “la matriz de fuerza constante”.

Dado que la superficie de nuestro valle en un inicio no lo conocemos, sino todo lo contrario debemos de ir dando pequeños pasos para no perder ningún tipo de topografía dentro de nuestra superficie y así saltarnos algún mínimo o máximo local.

#### **4.9.3 DETERMINACIÓN DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN.**

El análisis de las energías correspondientes a cada posible estructura que se forma durante una reacción química nos da una idea de cómo posiblemente el proceso pueda ocurrir o simplemente no ocurra. Todos los sistemas definen a la molécula más estable durante un camino de reacción como aquella con la menor energía relativa.

Entonces para describir adecuadamente el camino de reacción debemos encontrar estas crestas que se son los estados de transición que unen a las estructuras más estables, se podría decir entonces un estado de transición son las configuraciones moleculares que separan a los reactivos de los productos; la reactividad, geometría y diferentes efectos de los reactivos darán paso a la formación de estas estructuras inestables, que tienen tiempos de vida exageradamente cortos por lo que es prácticamente imposible aislarlos experimentalmente, pero una forma de conocerlos es mediante cálculos teóricos.

Las coordenadas de una reacción representan el progreso de la reacción. Un punto estacionario en una superficie de potencial es aquel punto en el que la superficie es plana, por ejemplo si colocáramos una canica en este punto, la canica se debería de mantener estática, en cualquier otro punto de la superficie la canica tendera a irse hacia el mínimo de energía.

Matemáticamente un punto estacionario es aquel en el que la primera derivada de su energía potencial con respecto al parámetro de geometría es cero (ecuación 2.121).

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = 0 \quad (2.121)$$

Los puntos estacionarios que corresponden a moléculas con un tiempo de vida finito son de mínima energía, es decir, que ocupan el punto de menor energía en la PES y cualquier modificación en la geometría de su estructura incrementara su energía.

El camino de menor energía que una dos mínimos, se conoce como coordenadas de reacción o coordenadas intrínsecas de reacción (IRC), y es el camino que seguirá una molécula para llegar de un mínimo a otro, para hacerlo necesitara adquirir suficiente energía para pasar las energías de activación y pasar a través de los estados de transición (Figura 2.43).

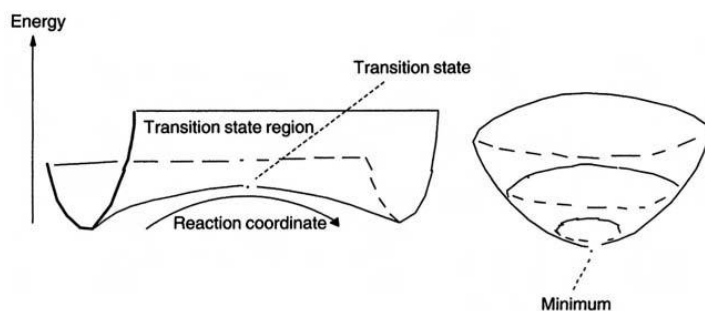


Figura 2.43 un estado de transición o punto de silla y un mínimo.

Un estado de transición es un punto de silla de primer orden en una superficie de potencial. El espectro vibracional de un estado de transición es caracterizado por una frecuencia imaginaria (implicando una constante de fuerza negativa), lo que significa que es un máximo en la dirección de la coordenada de reacción, mientras que en todas las demás direcciones ortogonales la energía es un mínimo. El modo normal de vibración de esa frecuencia negativa corresponde normalmente al cambio en la geometría en la estructura de los reactivos hacia el producto.

Esto se puede comprobar matemáticamente por su segunda derivada respecto de las coordenadas de reacción (ecuación 2.122).

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} < 0 \quad (2.122)$$

Estrictamente los estados de transición son un concepto termodinámico, dado que las constantes de equilibrio son determinadas por diferencias en las energías libres, podemos definir al estado de transición como un máximo en la energía libre a lo largo de la coordenada de reacción, también se denominan complejos activados.

Desafortunadamente, existen muchas posibles estructuras de silla, como pueden ser únicamente distintas configuraciones de una misma estructura, nuestra tarea es encontrar el correcto punto de silla para calcular sus propiedades. Lamentablemente esta tarea no es tan sencilla, nuestra intuición química no está tan bien desarrollada como para localizar mínimos y la tarea se hace aún más complicada dado que la superficie de potencial alrededor de la estructura del estado de transición es mucho más plana que alrededor de una geometría estable.

Para encontrar las estructuras de transición existen tres rutas posibles en Gaussian, la primera requiere de bastante intuición química y si se tiene una idea de la posible geometría del estado de transición, se puede optimizar la molécula del estado de transición usando el método de optimización de Berny y hacer un cálculo de frecuencias al mismo nivel.

De igual forma se puede encontrar un estado de transición usando el método STQN (Synchronous Transit-Guided Quasi Newton), este método usa un enfoque sincrónico transitorio cuadrático para acercarse a la región cuadrática del estado de transición y después usa un Quasi-Newton o un autovector seguido de un algoritmo para completar la optimización.

Existen otras dos formas para encontrar un estado de transición, puede ser mediante un método QST2 que únicamente requiere la estructura del reactivo y del producto y genera una supuesta estructura de transición que este a medio camino entre los reactivos y productos, después optimiza la estructura de partida a un punto de silla de primer orden.

La otra forma de localizar el estado de transición correcto es mediante un cálculo de QST3, este requiere un estado de transición como entrada.

Igualmente una estructura de transición puede obtenerse siguiendo el camino de reacción a partir de la geometría de equilibrio a la estructura de transición. Esta técnica es conocida como eigenvalue-following porque se debe especificar el modo vibracional que de suficiente energía cinética para que se lleve a cabo la reacción.

Otra técnica es usar una pseudo coordenada de reacción, esta puede ser calculada escogiendo un parámetro de geometría envuelto dentro de la reacción (tal como la modificación de un ángulo o longitud de un enlace que se forme o se rompa). Posteriormente se realizan una serie de cálculos en los que el parámetro se mantiene fijo en un intervalo de valores asociados al trase entre los reactivos y productos, mientras que todos los demás parámetros son optimizados. Este último método no da la geometría correspondiente al estado de transición, pero si una aproximación que nos puede permitir acercarnos a la planicie del punto de silla.

Finalmente una vez que ya se tiene detectado el punto de silla se puede correr un cálculo siguiendo el método IRC (intrinsic reaction coordinate) que sigue el camino de la reacción hacia ambos lados a partir del estado de transición optimizado.

Por default, la dirección forward se define como el movimiento en dirección a lo largo del vector de transición que corresponda a incrementarse en las específicas coordenadas internas, designadas por cuatro átomos (2 átomos corresponde al alargamiento de un enlace; 3 átomos a la modificación de un ángulo y 4 cuando se define un ángulo diedro)<sup>[117]</sup>. La geometría es optimizada en cada punto (0.1 amu<sup>1/2</sup> bohr) a lo largo del camino de reacción tal que el segmento del camino de reacción entre dos puntos adyacentes sea descrito por un arco o un círculo y el gradiente al final de los puntos del arco sean tangentes al del camino

# 5.

## *METODOLOGÍA*

---

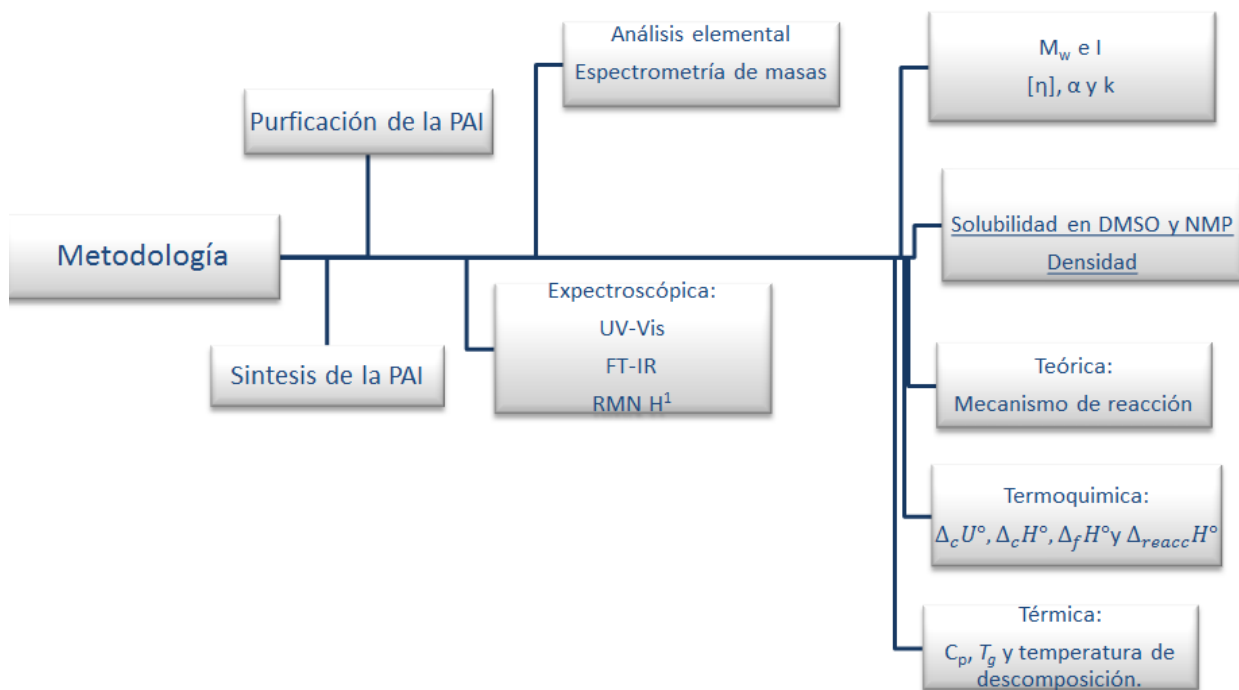


Figura 3.1 Descripción de la metodología seguida para el estudio de la PAI.

## 5.1 SINTESIS DE LA PAI.

La síntesis de la PAI se llevó a cabo en condiciones totalmente anhidras entre el 4,4-metildifenildisocianato (MDI) (Aldrich,  $x=0.98$ ) y el anhídrido trimelítico (TMA) (Aldrich,  $x=0.97$ ). Los monómeros se caracterizaron por medio de la técnica de FT-IR, sus espectros se muestran en el anexo I. Los monómeros no se purificaron, únicamente se hizo la corrección por pureza para la realización de la síntesis.

La síntesis de la PAI se realizó a un 30% de sólidos, dado que es el porcentaje usado comúnmente en las industrias, la proporción en que se agregaron los monómeros fue de 1:1, la reacción se llevó a cabo en un disolvente aprótico polar que fue la N-metil-2-pirrolidona de FLUKA con una pureza del 99.9% (Figura 3.2), el cual fue previamente secado a una temperatura de 110°C durante 90 minutos y se caracterizó por medio de espectroscopia de IR, su espectro se muestra en el anexo 1.

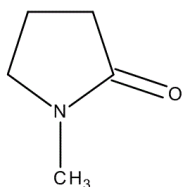


Figura 3.2 Estructura de la N-metilpirrolidona.

Se sintetizaron 3 lotes de PAI bajo las mismas condiciones, se hicieron los cálculos correspondientes para la síntesis de 10g de PAI, los monómeros y el disolvente se pesaron en una balanza marca Pionner.

La síntesis se realizó en un matraz de tres bocas de fondo redondo de 50cm<sup>3</sup>, colocado en una manta de calentamiento, marca SEV modelo 301-5, la temperatura se controló mediante un controlador de temperatura marca Digi-sense. Durante los primeros 4 minutos de reacción se mantuvo la temperatura hasta 65°C, en los siguientes 4 minutos se cuidó que no excediera 90°C y finalmente se dejó a una temperatura aproximada de 140°C durante 4 horas.

Durante todo el tiempo de reacción se mantuvo la disolución en agitación mecánica, con un agitador marca Tekno-Lab modelo DC-4500, para mejorar la homogeneidad de la reacción y asegurar la interacción de los monómeros.

En la otra boca del matraz se colocó un refrigerante de 15cm en el que recirculaba un líquido refrigerante a una temperatura de -5°C, mediante un recirculador marca SEV modelo FC-20, esto para evitar que entrara humedad al sistema de reacción.

## **5.2 PURIFICACIÓN DE LA PAI.**

De la resina que se obtuvo, el polímero se precipitó con metanol grado HPLC, agregando aproximadamente 75 cm<sup>3</sup> mediante goteo para evitar grandes aglomeraciones de las cadenas del polímero.

El precipitado obtenido en forma granular se filtró al vacío y se le realizaron cinco lavados con metanol grado HPLC.

Posteriormente se purificó mediante el método de extracción de Soxhlet con metanol para remover los monómeros residuales y el disolvente, se dejó en el sistema de extracción durante aproximadamente 8 horas.

Finalmente el polímero fue secado al vacío, en un baño de aceite térmico a 190°C durante 6 horas para asegurar que todo el disolvente con un punto de ebullición de 204°C se haya evaporado (Figura 3.3).

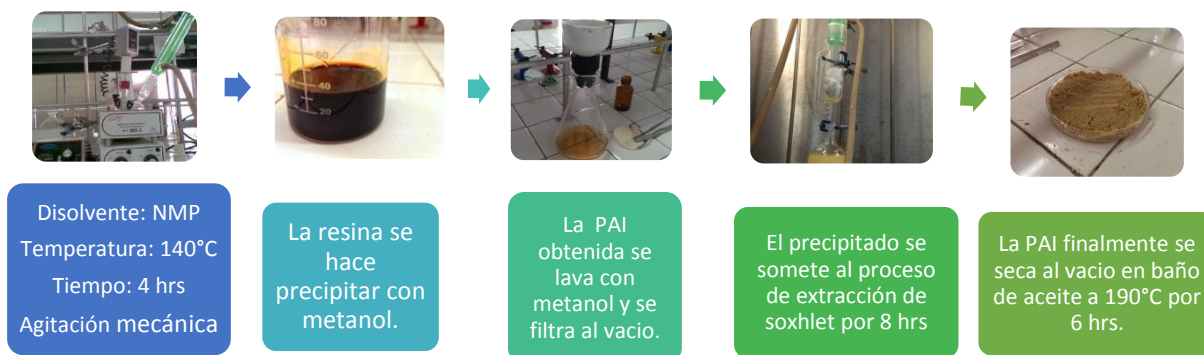


Figura 3.3 Proceso de síntesis y purificación de la PAI

## 5.3 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LA PAI.

### 5.3.1 ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS DE SÓLIDO.

Los espectros de absorción UV-Vis de los lotes de PAI fueron determinados mediante un equipo de reflectancia difusa y espectrofotometría de UV-Vis marca VARIAN, modelo Cary 100. Para la realización del experimento se realizó una delgada película del polímero sobre el blanco (MgO).

Se ocupa una lámpara de deuterio/tungsteno para el barrido de 200 a 800nm, a una velocidad de 600 nm/min, haciendo mediciones cada nanometro. El ángulo de observación fue de 10°.

### 5.3.2 ESPECTROSCOPIA FT-IR.

Para la determinación de los espectros de absorción de radiación infrarroja se ocupó un equipo ATR de la marca Perkin Elmer Instruments con lámpara de He/Ne para hacer un barrido en la región de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Para la obtención del espectro de absorción de IR se ocupan aproximadamente 15mg para muestras sólidas.

### 5.3.3 RESONANCIA MAGNÉTICA DE H<sup>1</sup>.

Para la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón se ocupó un espectrómetro Varian-Unity de 300MHz.

Se ocupó dimetilsulfoxido deuterado ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) como disolvente para la realización de los espectros de resonancia de protón.

### 5.4 ANALISIS ELEMENTAL.

Para la determinación de la pureza del polímero se realizaron experimentos de análisis elemental en un analizador elemental Perkin-Elmer modelo 2499 C, H, N Serie II.

Aproximadamente por medición se utilizaron alrededor de 10mg de polímero.

### 5.5 DIFUSIÓN DE LUZ E INDICE DE REFRACCIÓN.

Para la determinación de la variación del índice de refracción con respecto de la concentración se ocupó un refractómetro MALLS modelo Optilab rEX con una lámpara de Ne de 690nm. Se realizaron 6 disoluciones de 10 ml en NMP para cada lote de PAI con las concentraciones mostradas en la tabla 3.1.

PAI primer lote.		PAI segundo lote.		PAI tercer lote.	
Disolución	Concentración g cm <sup>3</sup>	Disolución	Concentración g cm <sup>3</sup>	Disolución	Concentración g cm <sup>3</sup>
1	1.70E-03	1	1.62E-03	1	1.66E-03
2	2.22E-03	2	2.20E-03	2	2.20E-03
3	2.59E-03	3	3.07E-03	3	2.85E-03
4	2.75E-03	4	3.30E-03	4	3.77E-03
5	3.96E-03	5	4.20E-03	5	4.04E-03
6	4.65E-03	6	5.03E-03	6	4.65E-03

Tabla 3.1 Concentraciones de los lotes de PAI en NMP para la determinación de dn/dc.

Durante las mediciones se aseguró que la disolución del polímero fuera completa para evitar variaciones de la concentración durante la medición, y que al momento de filtrarse por los acrodiscos se quedará alguna partícula de mayor tamaño atrapada.

Para la determinación del peso molecular se ocupó un difusor de luz modelo DAWN EOS, se colocaron  $0.05\text{cm}^3$  de una disolución de PAI en NMP a una concentración aproximada de  $5\text{mg}/\text{cm}^3$ .

Se ocupó un haz de luz monocromática de lámpara de Neón de  $685\text{nm}$ , se midieron los ángulos de difusión dentro de un intervalo de  $180^\circ$ , con 18 detectores colocados aproximadamente cada  $9^\circ$ .

## 5.6 VISCOSIMETRIA.

Las viscosidades inherentes se obtuvieron a partir de disoluciones de PAI en NMP (FLUKA 99.9%) y DMSO (MEYER 99.9%), a una concentración de  $0.5\text{g}/\text{dL}$  ( $5 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Se ocupó un viscosímetro tipo Ubbelohde marca CANNON modelo 1C-D534. Se realizaron seis mediciones para cada lote de PAI a la misma concentración, en un baño viscosimétrico marca PRENDO modelo BV-10, a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

## 5.7 DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD EN DMSO Y NMP.

Para la obtención de la solubilidad de los lotes de PAI se agregaba en un vaso de precipitado  $1\text{g}$  de disolvente y se le iba añadiendo  $10\text{mg}$  de polímero en intervalos de tiempo de  $15\text{s}$ , para lograr la completa disolución durante este intervalo de tiempo se agitaba la disolución. La balanza que se ocupó fue la marca SATORIUS ME 215S (precisión  $\pm 0.01\text{mg}$ ). La habitación donde se realizó la medición tenía a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

## 5.8 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.

La densidad del polímero se determinó usando la técnica de diferencias de volúmenes usando como liquido de referencia aceite de parafina y un picnómetro de 5cm<sup>3</sup> de volumen.

El primer fue la masa del picnómetro vacío y posteriormente lleno con aceite de parafina, mediante la ecuación 3.1 se determinó la masa del aceite de parafina.

$$W_{parafina} = W_{pic+parafina} - W_{pic. vacio} \quad (3.1)$$

Dividiendo la masa obtenida de la parafina entre el volumen reportado del picnómetro podemos obtener la densidad de nuestro material de referencia (ecuación 3.2).

$$\rho_{parafina} = \frac{W_{parafina}}{V_{pic}} \quad (3.2)$$

Finalmente la densidad de los polímeros se determinó agregando al picnómetro vacío aproximadamente 100mg del compuesto. Se realiza la pesada del picnómetro con el compuesto y el resto del volumen del picnómetro se llena con el líquido de referencia en el que el polímero es insoluble. Se realiza la pesada con el picnómetro lleno y se obtiene el peso del compuesto (ecuación 3.3) y su volumen (ecuación 3.4).

$$W_{compuesto} = W_{pic+compuesto} - W_{pic. vacio} \quad (3.3)$$

$$V_{compuesto} = V_{pic vacio} - \frac{W_{pic+compuesto+parafina} - W_{pic+compuesto}}{\rho_{parafina}} \quad (3.4)$$

Finalmente se obtiene la densidad del compuesto dividiendo su masa entre el volumen obtenido.

## 5.9 ESPECTROMETRIA DE MASAS.

Para la obtención de los espectros de masas se ocupó un espectrómetro de masas marca Jeol modelo JMS-700. Se ionizó la muestra mediante un impacto electrónico (EI) a una temperatura de 240°C y un experimento de Fast Atom Bombardment (FAB) a temperatura ambiente.

## 5.10 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

### 5.10.1 CALIBRACIÓN DEL DSC7.

Para la determinación de la capacidad calorífica específica,  $C_p$ , se ocupó un DSC7 para su calibración se ocupó Indio de alta pureza, éste se coloca en una celda de aluminio que se cierra herméticamente; en el portaceldas de referencia se coloca una celda de aluminio vacía.

Posteriormente se programa el equipo para hacer un calentamiento rápido hasta 140°C y se espera que el flujo de energía en forma de calor sea estable en 20mW. Una vez estable se aplica un método de calentamiento de 140°C a 300°C con una rampa de 10°C/min y con un flujo de nitrógeno de 20cm<sup>3</sup>/min.

Posteriormente se analiza el termograma de fusión y se calculan los valores de temperatura y entalpía de fusión del indio. Los valores deben tener la menor desviación posible de los datos reportados en la literatura.

Finalmente con los datos correspondientes obtenemos el factor de calibración y este es introducido en el equipo para los experimentos posteriores.

### 5.10.2 DETERMINACIÓN DE LA $C_p$ .

La  $C_p$  de los lotes de PAI se determinó usando el método absoluto de los dos pasos. Primero se debe calibrar el equipo con una referencia de alta pureza para determinar el

factor de calibración  $K_{\Phi}(T)$ , una vez conocido este factor las determinaciones de  $C_p$  de los compuestos se realizan mediante dos barridos.

El primero consiste en construir la línea base, para ello, se realiza un calentamiento con dos celdas de aluminio vacías, uno en la posición de la muestra y el otro en la de referencia, en atmósfera de nitrógeno con el siguiente método:

- Periodo isotérmico por 1min a 288.15K.
- Calentamiento de 288.15 a 388.15K a una velocidad de 1K/min.
- Periodo isotérmico por 1min a 388.15K.

Acabado el método se coloca una celda con aproximadamente 10mg de zafiro sintético y se aplica el mismo método que para la construcción de la línea base. Con las dos líneas obtenidas se calcula la  $C_p$  a 298.15K, el valor obtenido se relaciona con el valor de capacidad calorífica recomendado (ecuación 3.5).

$$K_{\Phi} = \frac{C_p(\text{recomendado}, T)}{C_p(\text{medido}, T)} \quad (3.5)$$

El valor obtenido del factor de calibración se guarda y se aplica en la medición para calcular el valor de la entalpía de fusión del Indio que se obtendría si se empleará esta nueva constante de calibración (ecuación 3.6 Y 3.7).

$$K_{\Phi} = \frac{\Delta_{fus}H(\text{recomendado})}{\Delta_{fus}H(\text{medido})} \quad (3.6)$$

$$\Delta_{fus}H = \frac{\Delta_{fus}H(\text{recomendado})}{K_{\Phi}} \quad (3.7)$$

El valor obtenido de la entalpía de fusión del indio debe ser lo más cercano posible al valor reportado, se deben correr tantas líneas de zafiro hasta cumplir con la condición anterior.

Una vez obtenido el factor de calibración correcto, se colocan de 5 mg a 8mg de muestra en una celda y esta se cierra herméticamente y se coloca en el portaceldas de la muestra,

y se aplica el mismo método de calentamiento que fue empleado para la obtención de la línea base.

De cada lote de PAI se realizaron tres mediciones, obteniéndose índices de correlación mayores al 99.95%, en los resultados se muestra el valor promedio para cada lote de PAI.

### 5.10.3 CALIBRACIÓN DEL DSC2010.

Se realizó la calibración del equipo por la determinación de la entalpia de fusión de indio de alta pureza, por el siguiente método:

- Se fijó el flujo de nitrógeno a  $70\text{cm}^3/\text{min}$ , se programó una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de temperatura en el intervalo de 293.15K hasta los 500 K. Se realizó una corrida con las celdas vacías para determinar la línea base.

Posteriormente se pesan aproximadamente de 3 a 5mg de indio y se coloca en la celda de aluminio y se cierra herméticamente y se introduce en el portaceldas del DSC.

Finalmente se determina el factor de calibración y el valor de *onset slope*. Por último se calibra por temperatura, ajustando esta con la temperatura de fusión del indio.

### 5.10.4 DETERMINACIÓN DE LA $T_g$ .

Para la determinación de la temperatura de transición vítrea de los lotes de PAI se colocó en una celda de aluminio aproximadamente de 15 a 20mg del compuesto, posteriormente se sella y se coloca en el portaceldas de la muestra.

El método fue un calentamiento con una rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $150^\circ\text{C}$ , posteriormente se volvió a calentar la muestra a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  desde los  $100^\circ\text{C}$  hasta los  $300^\circ\text{C}$ .

Todos los experimentos se realizaron en una atmosfera de nitrógeno con un flujo de  $20\text{cm}^3/\text{min}$ .

## 5.11 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA ESTANDAR DE COMBUSTION.

### 5.11.1 CALIBRACIÓN DEL CALORIMETRO ISOPERIBOLICO DE COMBUSTIÓN.

El calorímetro de combustión isoperibólico se calibró mediante la determinación de la energía de combustión de ácido benzoico 39j NIST, el cual es un estándar calorimétrico primario, y tiene una energía de combustión en condiciones certificadas de  $\Delta_c u = -(26,434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Con las combustiones del ácido benzoico se obtuvo el valor del equivalente calorimétrico de la bomba tipo Parr 1108 ( $\epsilon_{\text{calor}} = 10170.4 \pm 2.9$ )  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ , cuyo volumen es de  $0.3456 \text{ dm}^3$ . La determinación de las trazas de ácido nítrico formado posiblemente debido a la presencia aun de nitrógeno, aún después de la purga, fueron cuantificadas mediante la titulación del agua con la que se lavó la bomba posterior a la combustión. Para la titulación del ácido, se ocupó una solución estándar de hidróxido de sodio con una concentración de  $1 \times 10^{-3} \text{ N}$ , aproximadamente en todas las mediciones.

La incertidumbre del equivalente calorimétrico corresponde a la incertidumbre expandida, teniendo un nivel de confianza del 95%, la cual incluye: la desviación estándar de la media de los cinco experimentos, la incertidumbre de la energía de combustión del ácido benzoico y la incertidumbre de combustión del algodón.

La incertidumbre en calorimetría de combustión convencional es de alrededor de 0.01% utilizando masas de compuesto de entre 0.5 y 1.5g.

### 5.11.2 EXPERIMENTOS DE COMBUSTIÓN DE LA PAI.

Para la determinación de las energías de combustión de los lotes de PAI se realizaron 5 combustiones para el lote N° 1, y 6 combustiones para los lotes N°2 y N°3.

Durante los primeros experimentos de combustión se observó que en las condiciones normales de experimentación el polímero no se oxidaba completamente, quedando pequeñas cantidades de hollín en el crisol, por lo que se decidió usar aceite de parafina

como material auxiliar durante la combustión, cuya energía estándar de combustión molar determinada fue de  $\Delta_c u^\circ (T=298.15 \text{ K}) = -46238.51 \pm 6.59 \text{ J g}^{-1}$ [118].

La metodología para la determinación de la energía estándar de combustión de la PAI fue la misma en todas las combustiones:

Se pesan alrededor de 0.0020g de hilo de algodón, 0.0180g de filamento de platino, 0.1g de aceite de parafina y se hace una pastilla de aproximadamente 0.7g del compuesto.

Las sustancias involucradas durante la combustión fueron pesadas en una balanza de alta precisión Sartorius ME 215S (precisión de  $\pm 0.01 \text{ mg}$ ).

Dentro de la bomba calorimétrica se coloca el filamento de platino entre los dos electrodos del cabeza de la bomba, se anuda el hilo de algodón de forma que toque la pastilla del compuesto humedecida con el aceite de parafina, antes de cerrar la bomba se añade  $1 \text{ cm}^3$  de agua desionizada.

Una vez que se cierra la bomba se purga durante 5 minutos con oxígeno de alta pureza (Air líquido Co. Con una fracción de masa de 0.99999), posteriormente se cierra la válvula de salida de la bomba y se llena hasta una presión de 3.04Mpa. Seguido de esto la bomba es trasladada a la cubeta calorimétrica con 2000g de agua destilada, pesada en una balanza Sartorius BP 1200 S (precisión de  $\pm 0.1 \text{ g}$ ).

Una vez colocada la bomba, la cubeta se introduce en la chaqueta, la cual mantiene una temperatura programada de 298.15K, se conectan los cables de ignición y se coloca el agitador.

La temperatura del agua de la cubeta se calienta hasta una temperatura de  $21.5^\circ \text{C}$  mediante una resistencia. La temperatura es monitoreada con un termistor (5610 Hard Scientific calibrado entre un intervalo de temperaturas de 273.15 a 373.15K), el cual se encuentra conectado a un multímetro digital (HP 34420 A con una sensibilidad de  $10^{-6} \text{ k}\Omega$ ) y éste se encuentra conectado a un ordenador con el que se registra la variación de la temperatura del agua de la cubeta cada 10 segundos.

Se deja estabilizar el sistema durante al menos 20 minutos, cuando la temperatura alcanza los 22°C se hace la ignición de la pastilla a través del paso de una corriente eléctrica ocasionada por la unidad de ignición (Parr 2901 de 115V) hacia los electrodos. En este momento se calienta el filamento de platino y por consiguiente el algodón y la pastilla. La lectura de temperatura al momento de la ignición será la numero 60, posteriormente se toman otras 120 lecturas y se finaliza el experimento.

Se desmonta el sistema y se despresuriza la bomba. Se lava su interior con agua desionizada, posteriormente se afora el lavado de la bomba en un matraz de 100 cm<sup>3</sup>.

La concentración del HNO<sub>3</sub> producido durante la combustión que se encuentra en la disolución del lavado de la bomba se determina mediante la titulación con una solución estándar de hidróxido de sodio con una concentración de 1x10<sup>-3</sup> N.

Para finalizar el termograma obtenido se analiza usando el método de Regnault Pfauder para determinar la corrección de temperatura y se realizan las correcciones de Washburn para determinar la energía estándar de combustión del compuesto estudiado.

## **5.12 ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRÍCO.**

Para el estudio del comportamiento térmico del polímero se ocupó un equipo de termogravimetría marca TA Instruments modelo SDT Q600. El equipo previamente de su uso para determinar la temperatura de descomposición de los lotes de PAI se calibro en masa, flujo de calor y temperatura.

Los experimentos se llevaron a cabo en flujo de nitrógeno a 20cm<sup>3</sup>/min y en flujo de oxígeno de 20cm<sup>3</sup>/min, el primero caso para estudiar la pirolisis y en el segundo para estudiar su oxidación.

Se colocaron aproximadamente 10mg de compuesto en una celda de platino, previamente lavada y llevada al fuego vivo para eliminar cualquier traza de compuesto de estudios anteriores.

La celda se coloca en el horno y se ocupó el siguiente método en todos los casos:

- Calentamiento a una velocidad de 10 K/min de la temperatura ambiente hasta 373.15K.
- Isotherma de 5 min en 373.15 K
- Un calentamiento a una velocidad de 10K/min desde los 373.15K hasta los 1000K.

En los experimentos se cuidó que el polímero fuera totalmente homogéneo en su distribución en la celda y que no existieran gránulos del mismo, además de que la colocación de la celda fuera siempre en el centro de la termobalanza.

### 5.13 DETERMINACIÓN DEL CAMINO DE REACCIÓN.

Los cálculos teóricos para la determinación del camino de reacción se hicieron usando un método semiempírico con una base PM3, todas las moléculas fueron optimizadas al mismo nivel (las entradas de los cálculos se encuentran en el anexo 2).

Se empezó realizando un cálculo de optimización y de densidad electrónica de ambos reactivos usando un método semiempírico con una base PM3, esto con la finalidad de determinar los mínimos iniciales de ambos caminos de reacción, de la formación de los grupos amida e imida.

Los estados de transición se localizaron mediante el uso primeramente de un cálculo de frecuencias de la geometría supuesta del punto de silla, posteriormente se optimizaba la geometría. Para corroborar el estado de transición se realizó un cálculo QST3.

Una vez obtenido el estado de transición correcto se hacía un cálculo de IRC para obtener el camino de la reacción.

Finalmente se optimiza al mismo nivel el último paso del cálculo de IRC, para hacer que converja a su conformación más estable y ese punto es tomado como el reactivo del siguiente estado de transición.

# ***6. ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

---

## 6.1 ANALISIS DEL PRODUCTO DE LA SINTESIS.

Siguiendo la misma metodología en todas las síntesis de la PAI se obtuvieron rendimientos entre el 80 y 85% (tabla 4.1), estos buenos rendimientos se deben a que el subproducto de la reacción es el CO<sub>2</sub> el cual sale del sistema favoreciendo la reacción hacia los productos.

Lote de síntesis	% de rendimiento
1	83.0
2	84.5
3	81.5

Tabla 4.1 Rendimientos obtenidos en diferentes lotes de síntesis de PAI.

Una observación importante de los productos de la síntesis de la PAI, fue que se obtuvieron productos en diferentes colores variando entre amarillo y café (Figura 4.1).

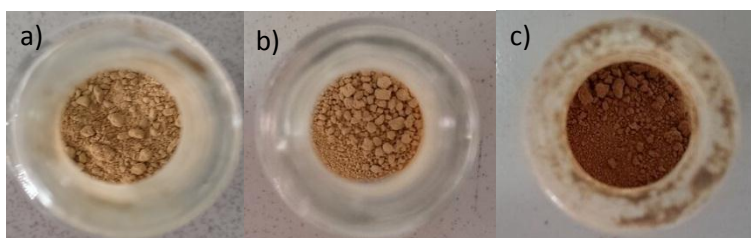


Figura 4.1 Diferentes coloraciones de los lotes de PAI a) lote 1; b) lote 2 y c) lote 3.

El color de la materia se debe a la interacción de las moléculas con la radiación electromagnética, hay múltiples fenómenos que ocurren al mismo tiempo, pero el que tiene más influencia es la absorción y emisión de la radiación.

La diferencia energética existente entre el orbital LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital) y el HOMO (Highest Unoccupied Molecular Orbital), se le denomina *gap* energético, esta brecha energética cuantizada definirá la longitud de onda de la radiación absorbida y emitida, por lo tanto si varía el *gap* variará de igual forma el color del material.

Una variación en el *gap* energético solo ocurre cuando las estructuras son distintas, por lo que es posible que el tamaño de la cadena afecte la diferencia energética entre los orbitales o que debido a que los polímeros tienen una diferente polidispersidad se vea alterada la diferencia de energía.

## 6.2 PROPUESTA DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE LA PAI ESTUDIADA.

Revisando la bibliografía se encontró que aún no se ha determinado un mecanismo para la reacción entre los grupos isocianatos y los ácidos carboxílicos y los grupos anhídros. Por lo tanto en este trabajo, se propone un mecanismo de reacción entre el TMA y el MDI para la formación de la PAI, considerando que durante esta reacción en particular se forman dos nuevos grupos funcionales que es el amida a partir de la reacción del isocianato con el ácido carboxílico y la imida debido a la interacción del anillo anhídrido con el isocianato.

Tomando en cuenta el estudio teórico de la estructura del TMA, una mayor cantidad de densidad electrónica se localiza en el oxígeno del ácido (figura 4.2), esto nos da una idea que la reactividad del TMA posiblemente favorezca primeramente la formación del grupo amida, pero no solo va a depender de la su nucleofinidad sino también de los impedimentos estéricos para realizar el ataque al carbono del isocianato que es un átomo demasiado electrófilo esto debido a que se encuentra enlazado a dos átomos muy electronegativos como son el N y el O.

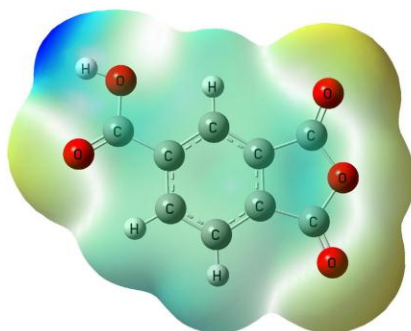


Figura 4.2 Cálculo de la superficie de potencial electrónica del TMA obtenida por el método B3LYP/cc-PVTZ <sup>[119]</sup>.

Con lo anterior mencionado el primer paso para la formación del grupo amida consiste en el ataque nucleofílico del par electrónico del oxígeno del ácido al carbono del grupo isocianato de la estructura del MDI (figura 4.3).

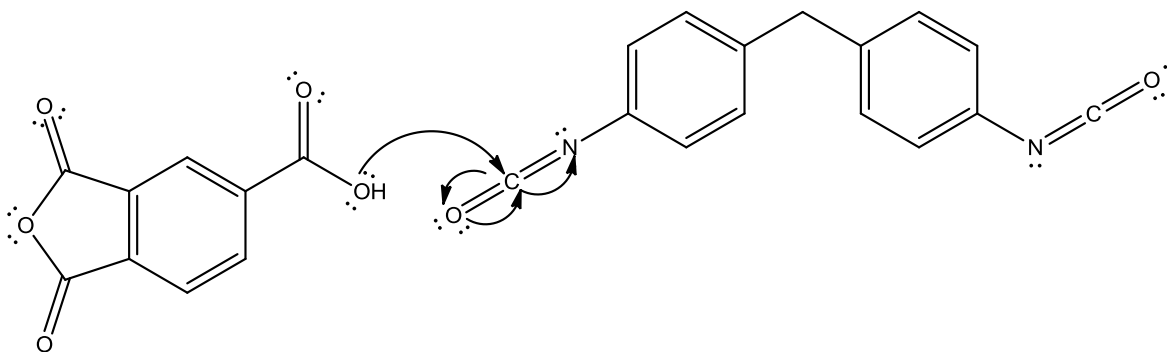


Figura 4.3 Ataque nucleofílico del oxígeno del ácido en la estructura del TMA al carbono del isocianato de la estructura del MDI.

Esto produce un reordenamiento electrónico en la estructura del MDI, des localizándose los electrones hacia el nitrógeno (figura 4.4), el cual posteriormente atacará al hidrogeno unido al oxígeno con carga positiva para compensar las cargas.

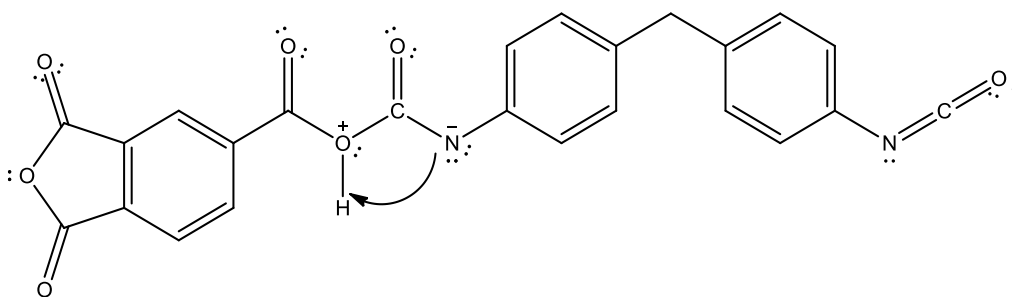


Figura 4.4 Ataque del par electrónico del nitrógeno al hidrogeno del oxígeno del TMA.

Posteriormente se propone un ataque nucleofílico del nitrógeno al carbonilo más cercano al anillo aromático del TMA figura (4.5), que es seguido de una deslocalización electrónica que produce una molécula de CO<sub>2</sub> unida al nitrógeno (figura 4.6).

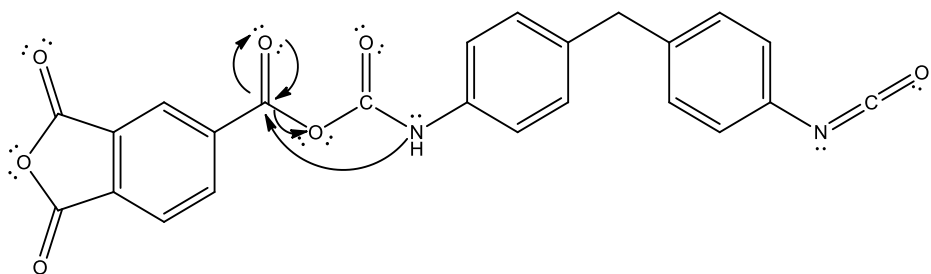


Figura 4.5 ataque nucleofílico del nitrógeno al carbonilo del TMA.

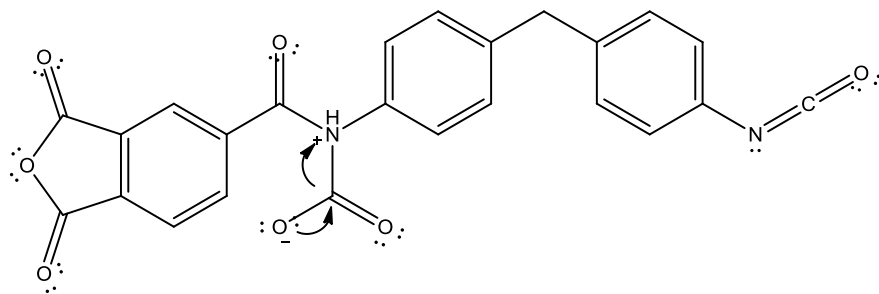


Figura 4.6 Reordenamiento molecular después del ataque del nitrógeno al carbonilo.

Finalmente sigue la liberación del  $\text{CO}_2$  cuando los electrones del oxígeno se deslocalizan hacia el carbono para formar un doble enlace y así romper el enlace carbono nitrógeno, obteniéndose finalmente la formación del grupo amida (figura 4.7).

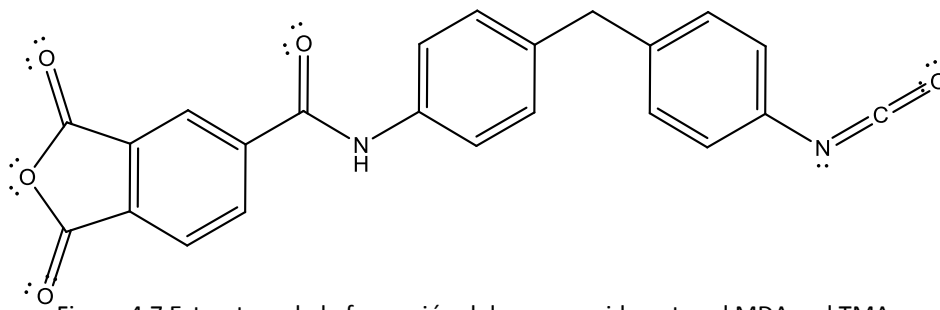


Figura 4.7 Estructura de la formación del grupo amida entre el MDA y el TMA.

El mecanismo de formación del grupo amida es más rápido y simple que el correspondiente al de formación del grupo imida, debido a la rigidez del anillo anhídrido. A continuación se explica la propuesta del mecanismo de formación del grupo imida.

Para este mecanismo se debe considerar que la estructura del anillo anhídrido se encuentra en resonancia con los oxígenos de los carbonilos, que tienen una alta densidad electrónica, sobre todo con el que está en posición meta al ácido, por lo que se parte de esto, de igual forma que en la formación de la amida, un ataque nucleofílico al carbono del isocianato (figura 4.8).

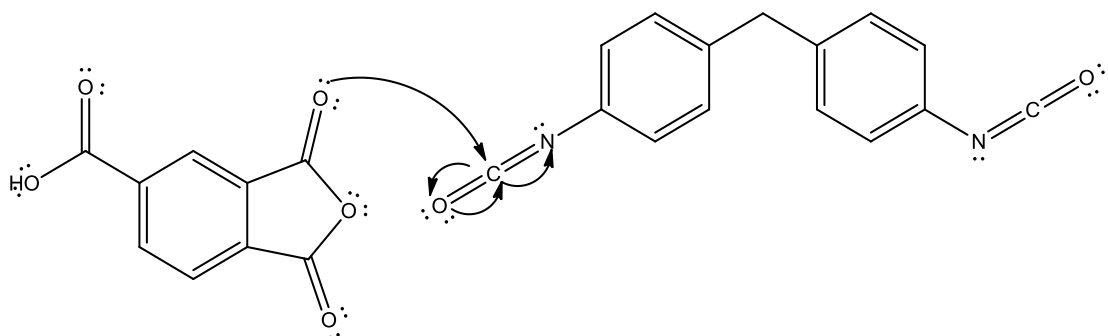


Figura 4.8 Ataque nucleofílico del oxígeno al carbono del grupo isocianato del MDI.

Posterior al ataque existe un reordenamiento electrónico y el nitrógeno queda con carga negativa, por lo que para estabilizarse ataca al carbonilo enlazado al anillo aromático, restableciendo la neutralidad en la molécula (figura 4.9) y formando un ciclo de 4 que estabiliza la estructura.

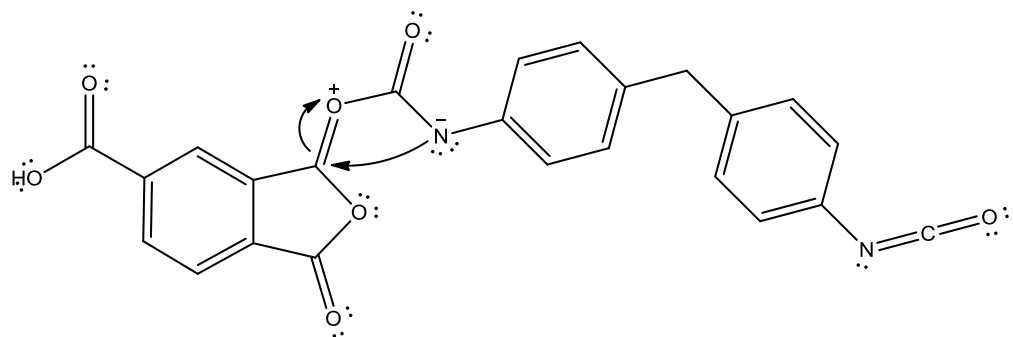


Figura 4.9 Ataque nucleofílico del nitrógeno al carbonilo del TMA

Después en la formación del anillo de 4 miembros ocurre un reordenamiento electrónico haciendo que se forme una molécula de  $\text{CO}_2$  (figura 4.10) que será liberada cuando entre en resonancia con el par electrónico del oxígeno (figura 4.11).

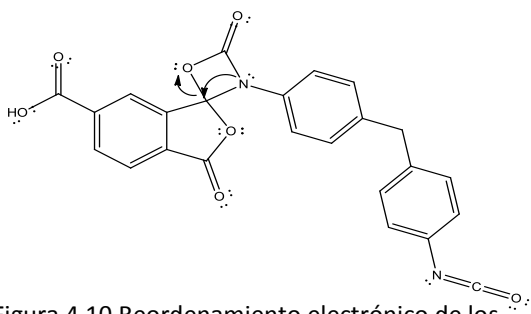


Figura 4.10 Reordenamiento electrónico de los electrones del nitrógeno.

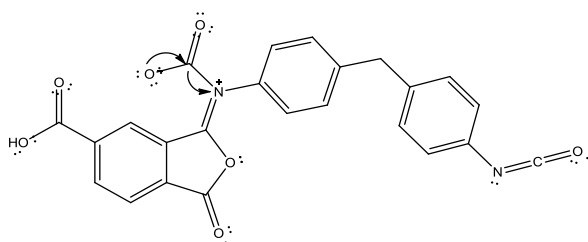


Figura 4.11 liberación de la molécula de  $\text{CO}_2$ .

Después de estos reordenamientos electrónicos el oxígeno central del anillo deslocaliza sus electrones formando un doble enlace con el carbonilo (figura 4.12) y activando al nitrógeno para que realice un ataque al otro carbonilo que deslocaliza sus electrones y libera al oxígeno central. (Figura 4.13).

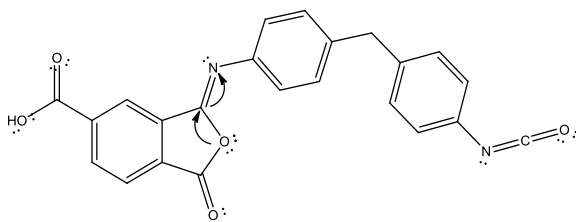


Figura 4.12 migración electrónica del par de electrones del oxígeno hacia el nitrógeno.

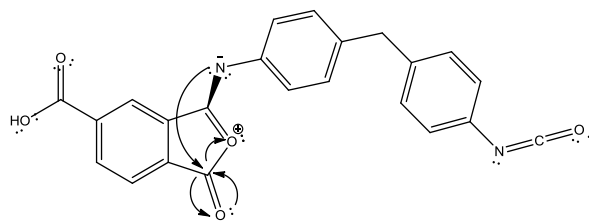


Figura 4.13 ataque nucleofílico del nitrógeno al carbonilo y rompimiento del enlace con el oxígeno central.

Finalmente se obtiene así la estructura de la molécula con la formación del grupo imida (figura 4.14).

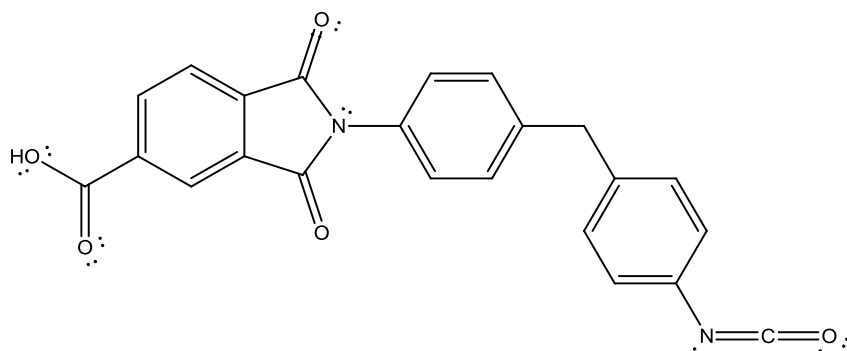


Figura 4.14 Formación de la estructura con el grupo imida entre el TMA y el MDI.

Para estos mecanismos propuestos, más adelante se presenta un análisis por medio de cálculos teóricos, realizado con el objeto de poder determinar las energías de los estados de transición y poder así establecer cual mecanismo de reacción es favorecido y comprobar la posible existencia de estas estructuras.

### 6.3 FORMACIÓN DE POSIBLES ESTRUCTURAS ISOMERICAS EN LA PAI.

Es importante notar que el TMA es un monómero direccional, es decir, no es simétrico, contrario al MDI (adireccional). Los monómeros direccionales van dirigiendo la configuración de la cadena dependiendo de con que grupo funcional se enlacen, por lo

tanto en la poli(amida-imida) se pueden formar distintas estructuras isoméricas dependiendo de que grupos queda el grupo 4,4-metildifenil.

Durante el análisis de los mecanismos de reacción se pueden apreciar dos cosas, una que el polímero que se obtiene es lineal y la otra que la estructura del 4,4-metildifenil puede quedar de tres formas distintas. Es decir, entre un par de grupos amidas (figura 4.15), entre una amida y una imida (figura 4.16) o entre un par de imidas (figura 4.17), dando como resultado tres estructuras isoméricas.

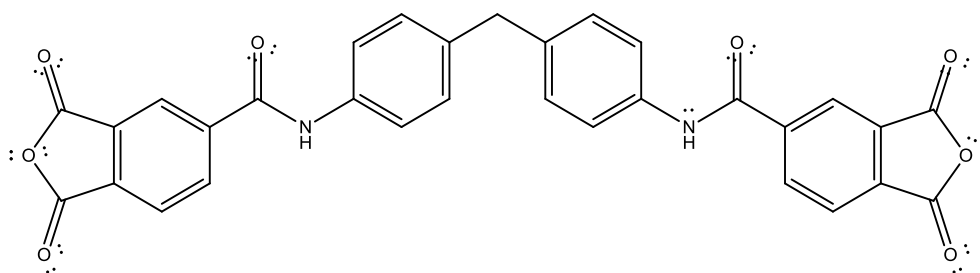


Figura 4.15 Estructura formada por la reacción del TMA con sus grupos ácidos con el 4,4-metildifenildisocianato.

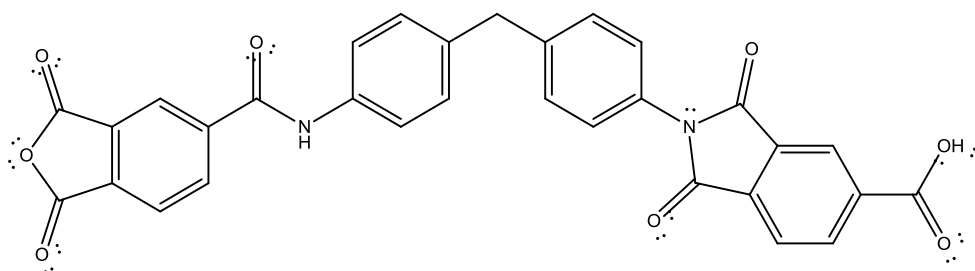


Figura 4.16 Estructura formada por la reacción de dos TMA con el 4,4-metildifenildiisocianato, uno con su grupo anhídrido y el otro con su grupo ácido.

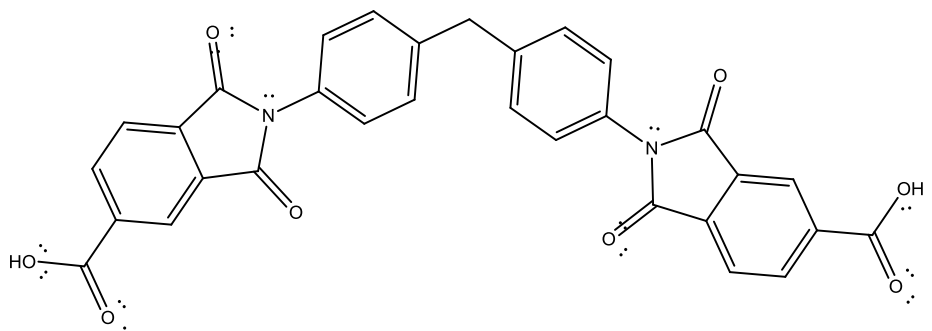


Figura 4.17 Estructura formada por la reacción del TMA con sus grupos anhídridos con el 4,4-metildifenildiisocianato.

Durante la reacción de copolimerización bajo las condiciones realizadas no es posible dirigir la forma en que el grupo TMA pueda ir reaccionando, por lo tanto en una misma cadena obtenemos una distribución de estos tipos de isómeros, un factor importante en los polímeros es su uniformidad tanto en peso molecular como en estructura, para obtener mejores propiedades tanto mecánicas como químicas.

Dado a las diferentes estructuras presentes en la cadena, las conformaciones de la misma pueden ir variando y esto hace que se debiliten las interacciones intermoleculares impidiendo el empaquetamiento del polímero y por esta razón se podría decir que el polímero es amorfo y no semi cristalino como las poliamidas y las poliimidas.

También esto explica a qué se debe que las poli(amidas-imidas) tengan una menor resistencia térmica y menor  $T_g$ , que las poliimidas, debido a que en este último tipo de polímeros las interacciones intermoleculares son bastantes fuertes.

Es interesante saber en qué medida esta variación estructural en una misma cadena de polímero afectara las propiedades térmicas, termoquímicas y mecánicas de un polímero.

## 6.4 ANALISIS DE LOS ESPECTROS DE UV-Vis y % DE REFLECTANCIA DE LAS PAI.

Es evidente que los lotes de PAI tienen una diferente coloración, por lo que es importante saber con exactitud la diferencia en el gap energético y relacionarlo con las posibles estructuras formadas del polímero.

La PAI absorbe radiación electromagnética en la región del UV, en el cuadro 4.2 se muestran los máximos de absorción para cada lote de PAI y la energía asociada a dicha transición para cada lote y de igual forma el máximo en su porcentaje de reflectancia (Figuras 4.18-4.20).

Lote	Max. Abs. (nm)	$\Delta E$ (Joules) $\times 10^{-19}$	% de reflectancia
<b>PAI 1</b>	263	7.55	82
<b>PAI 2</b>	277	7.17	75
<b>PAI 3</b>	271	7.33	86

Tabla 4.2 Máximos de absorción de los lotes de PAI y su energía correspondiente.

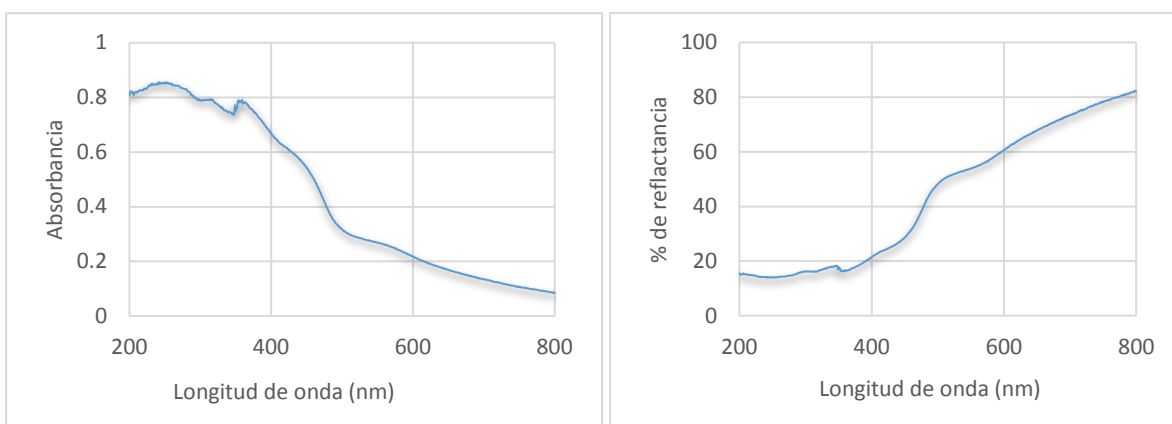


Figura 4.18 Espectros de absorción y % de reflectancia del lote de PAI 1.

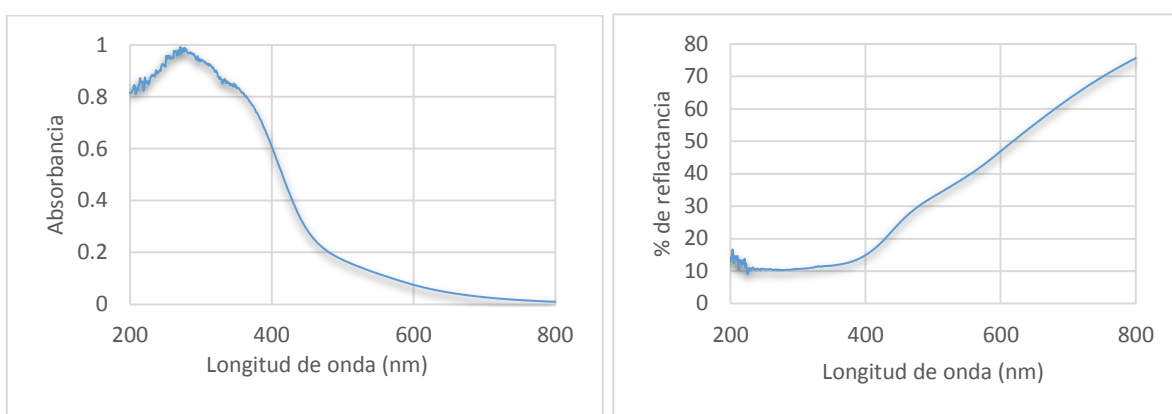


Figura 4.19 Espectros de absorción y % de reflectancia del lote de PAI 2.

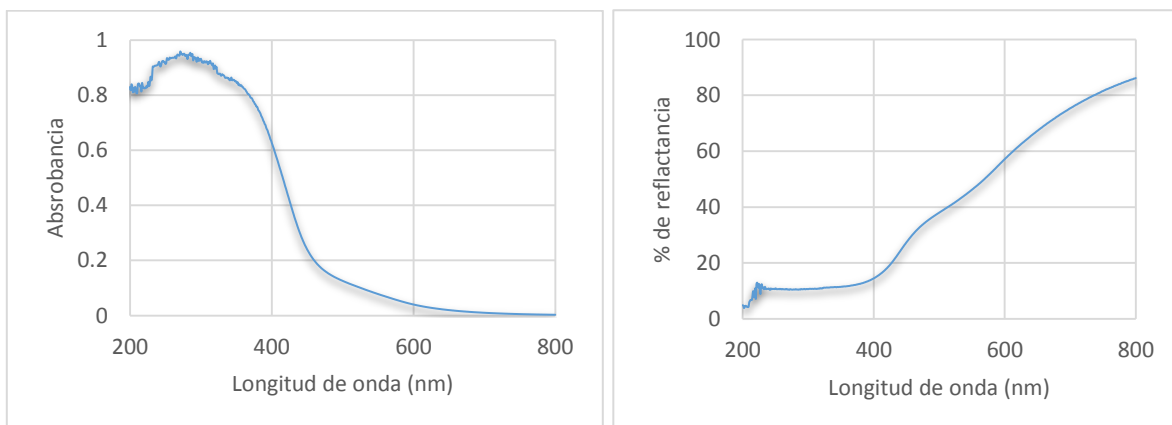


Figura 4.20 Espectros de absorción y % de reflectancia del lote de PAI 3.

Con estos resultados podemos observar que efectivamente existe una diferencia en los máximos de absorción de los lotes de PAI, lo que nos indica que la proporción de las estructuras isoméricas en las cadenas del polímero difieren en proporción de lote en lote.

Las poliimidas se caracterizan por tener un máximo de absorción mayor que las poliamidas debido a las interacciones intermoleculares que existen entre sus cadenas, facilitando la deslocalización de los electrones de sus orbitales.

Por lo cual podemos decir que en el lote de PAI 1 existe una mayor cantidad de la estructura en la que el 4,4-metildifenil se encuentran entre dos grupos imida, permitiendo que las interacciones entre estos grupos se incrementen; y que en el lote de PAI 2 la proporción de la estructura en la que el 4,4-metildifenil se encuentran entre dos grupos amida es mayor, disminuyendo las interacciones intermoleculares.

Con los resultados de % de reflectancia podemos observar que el comportamiento del espectro entre cada lote de PAI resulta distinto, esto es común sólidos amorfos y en polímeros cuyas conformaciones varían, por lo que se comprueba que en los lotes de PAI las conformaciones que adquieren las cadenas varían de lote en lote, lo que se puede explicar debido a las distintas estructuras que se pueden formar durante la síntesis.

## 6.5 ANALISIS DE LOS ESPECTROS DE IR DE LAS PAI.

Por medio de los espectros de IR se comprobó la presencia de los grupos funcionales amida e imida, tanto como la presencia de los anillos aromáticos y el grupo metileno (Figura 4.21).

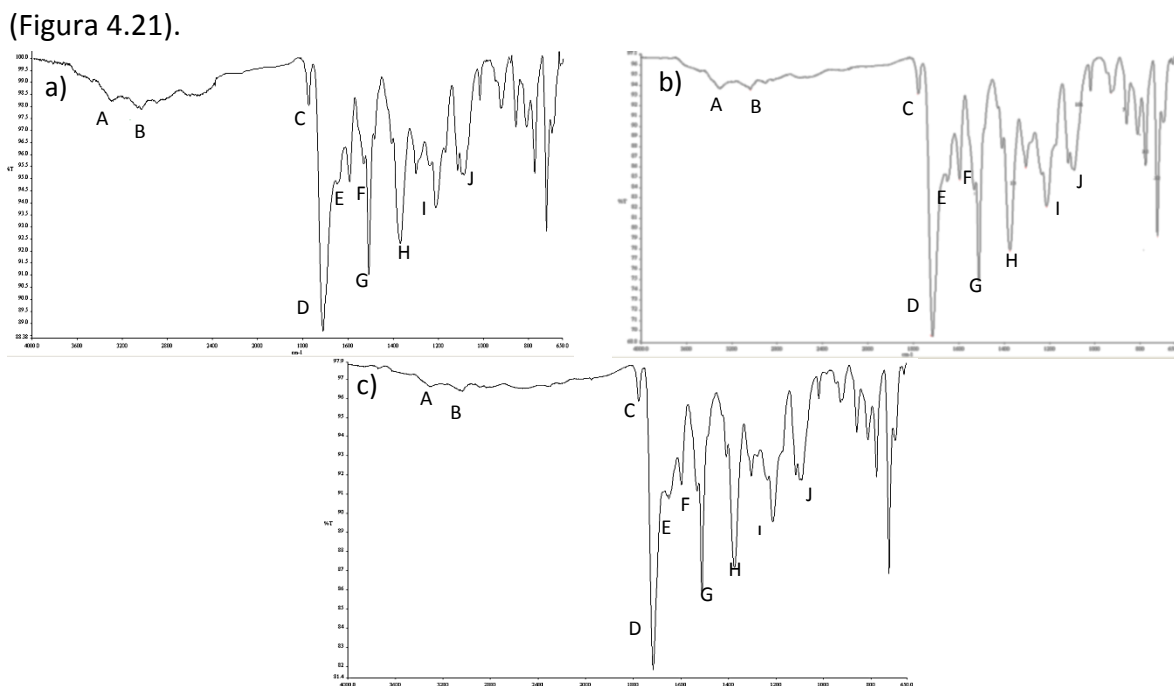


Figura 4.21 Espectros de IR de los lotes de PAI; a) PAI 1, b) PAI 2 y c) PAI 3.

La tabla 4.3 muestra las frecuencias de las bandas y su correspondiente modo de vibración, de igual forma se puede apreciar en la región de 800 a 650  $\text{cm}^{-1}$  que lo que se conoce como la huella dactilar del polímero es la misma en los tres lotes de PAI, por lo que se puede asegurar que los lotes de PAI tienen la misma composición molecular.

	Numero de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad de absorción	Asignación	Grupo funcional
<b>A</b>	3313	sb	$V_{\text{NH}}$	Amida N-sustituída
<b>B</b>	3034	w	$V_{\text{CN}}$	Amida N-sustituída
<b>C</b>	1773	m	$V_{\text{CO}}$	Imida
<b>D</b>	1724	s	$V_{\text{CO}}$	Imida
<b>E</b>	1674	s	$V_{\text{CO}}$	Amida I
<b>F</b>	1592	s	$V_{\text{CC}}$	Anillo aromático
<b>G</b>	1507	s	$V_{\text{CN}}$	Amida II
<b>H</b>	1370	w	$V_{\text{CN}}$	Imida II
<b>I</b>	1215	s	$V_{\text{CNH}}$	Amida III
<b>J</b>	1094	m	$V_{\text{CNC}}$	Imida III

**Donde: s=strong, m=media, w=debil y sb=strong and wide**

Tabla 4.3 Bandas características en el espectro de IR de las PAI.

Con los espectros de IR se comprueba que los polímeros tienen los mismos grupos funcionales en su cadena y que no existen subproductos de reacción y que los tres tienen la misma identidad química, dado que no se observan diferentes bandas de absorción.

## 6.6 ANALISIS DE LOS ESPECTROS DE RMN $\text{H}^1$ DE LAS PAI.

Por espectroscopía de RMN  $\text{H}^1$  corroboramos la estructura hidrocarbonada de las PAI sintetizadas. Se puede apreciar que no existe ninguna diferencia entre los espectros de

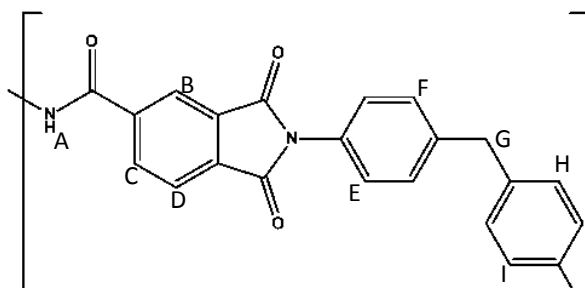


Figura 4.22 Estructura de la unidad monomérica de la PAI, señalándose sus protones heterotópicos. (Figura 4.22).

resonancia. Esto es debido a que aunque haya diferentes estructuras dentro de la cadena del polímero, existe una distribución de estas, por lo tanto no se logra apreciar mediante esta técnica que tipo de estructura predomina en la cadena (Figura

La unidad monomérica de la PAI tiene 9 protones heterotópicos, dentro de los que solo dos no son aromáticos, por lo tanto la mayor cantidad de señales se encuentra en la región de 7 a 9 ppm (Figura 4.23).

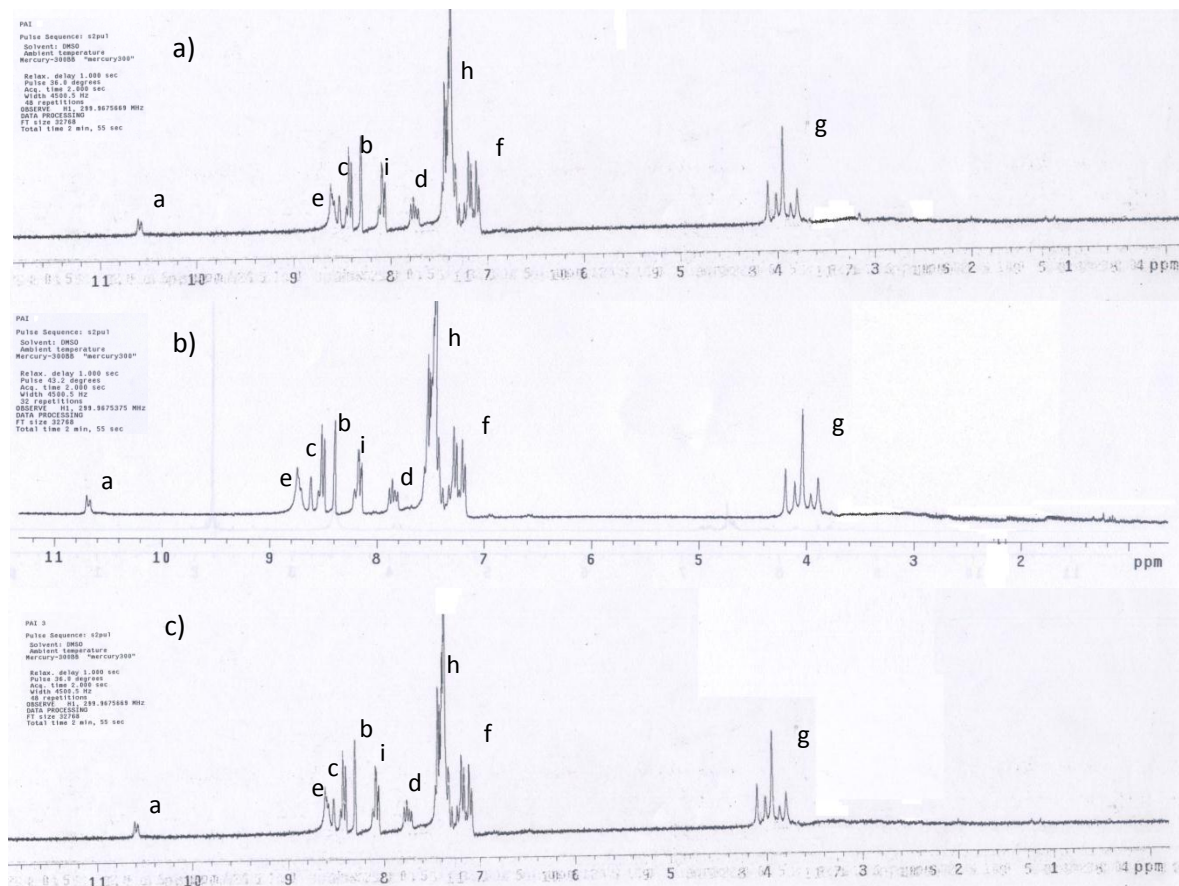


Figura 4.23 Espectros de RMN  $H^1$  de los lotes de PAI; a) PAI 1, b) PAI 2 y c) PAI3

En la tabla 4.4 se muestran los desplazamientos para cada protón y el tipo de multiplicidad que presenta.

Los protones  $H_g$  muestran una señal quintuplete cuando teóricamente debería de ser un singulete pero es posible que los

Protón	desplazamiento (ppm)	Integración	Multiplicidad
$H_a$	10.75	1	s
$H_b$	8.4	1	s
$H_c$	8.5	1	d
$H_d$	7.8	1	d
$H_e$	8.7	2	d
$H_f$	7.3	2	d
$H_g$	4.2	2	q
$H_h$	7.5	2	d
$H_i$	8.15	2	d

Tabla 4.4 características en el espectro de RMN  $H^1$  de las PAI.

protones  $H_g$  estén sufriendo un efecto de apantallamiento de los protones  $H_f$  y  $H_h$ , dada la conformación de la cadena en disolución acortando las distancias entre los protones.

## 6.7 RESULTADOS DEL ANALISIS ELEMENTAL.

Con la técnica de análisis elemental se pudo corroborar la identidad química de los lotes de PAI, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.5, con desviaciones menores al 3% de los valores calculados.

Elementos	% Calculado	% PAI 1	% PAI 2	% PAI 3
C	74.56	74.22	74.42	74.81
H	3.98	4.1	4.1	3.91
N	7.9	7.68	7.63	7.71

Tabla 4.5 Valores en por ciento de la presencia de los elementos en la estructura de las PAI.

Por medio de estos tres experimentos podemos corroborar que los tres lotes de PAI tienen la misma composición química, característica de moléculas isómeras.

Con estas tres técnicas se comprobó que no existe diferencia en la composición química de los lotes de PAI y que por lo tanto la diferencia de color no se puede deber a la formación de diferentes grupos funcionales, subproductos de la reacción o que contengan disolvente.

## 6.8 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE DIFUSIÓN DE LUZ PARA DETERMINAR EL PESO MOLECULAR.

Mediante difusión de luz se puede obtener directamente el peso molecular promedio en peso del polímero y de una manera absoluta, es decir, sin ocupar ninguna sustancia de referencia, por lo que sus resultados se pueden utilizar para la determinación de las constantes viscosimétricas de la ecuación de Mark-Howink.

Los resultados de la refractometría para obtener la variación del índice de refracción con la concentración se muestran en la tabla 4.6.

LOTE	$dn/dc$ (mL/g)
PAI 1	0.1649±.0007
PAI 2	0.1655±.0023
PAI 3	0.1610±.0058

Tabla 4.6 Resultados de  $dn/dc$  obtenidos por refractometría para las PAI en NMP.

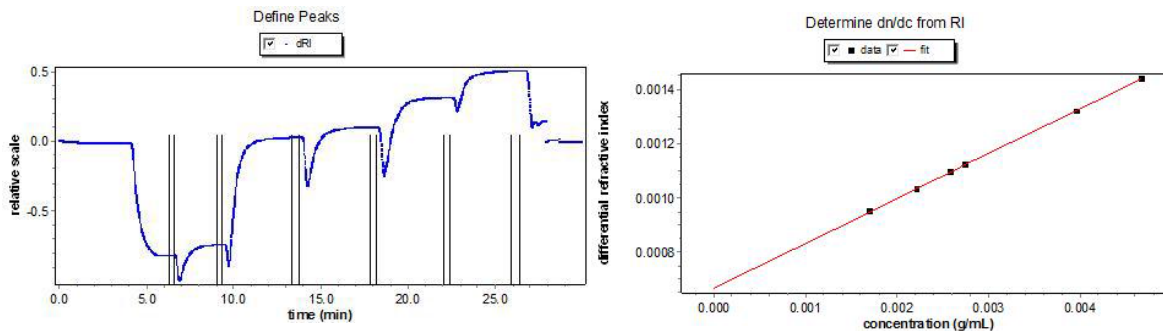


Figura 4.24 gráficas obtenidas por refractometría, miden la variación del índice de refracción respecto a la concentración.

En la figura 4.24 podemos observar los gráficos obtenidos por refractometría, en los que se tabulan los valores resultantes del índice refracción de la disolución del polímero a cada determinada concentración, posteriormente se ajustan los valores en una ecuación de la línea recta y por la pendiente se obtienen los resultados de  $dn/dc$ .

Este es un valor importante que es característico de cada tipo de polímero por lo que obtener diferentes valores también es una prueba de que la estructura y las conformaciones de los lotes de PAI en disolución son distintos, lo que nos indica que están variando las interacciones entre el polímero y el disolvente en cada lote.

Por los experimentos de difusión de luz pudimos obtener el  $M_w$  y su polidispersidad de cada uno de los lotes de PAI, los resultados se muestran en la tabla 4.7.

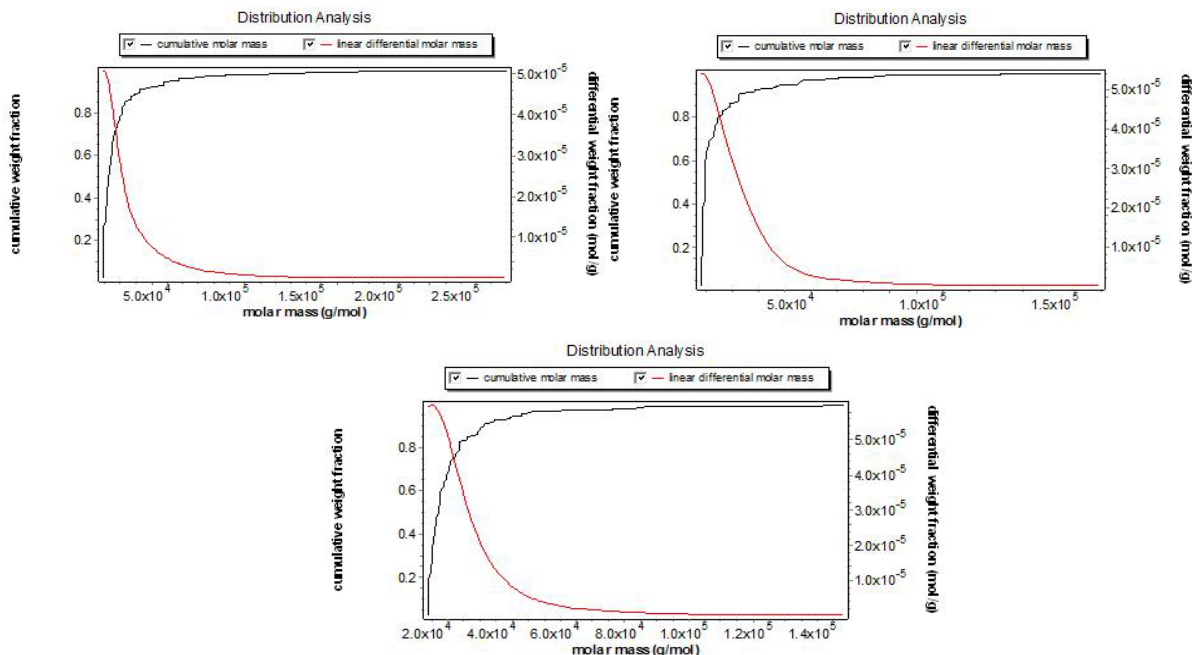


Figura 4.25 Gráficos de distribución de peso molecular de las PAI's obtenidos por difusión de luz.

(g/mol)	PAI 1	PAI 2	PAI 3
$M_w$	2.09E+04	1.61E+04	2.31E+04
$M_n$	1.30E+04	1.13E+04	1.85E+04
$M_z$	2.18E+05	5.82E+04	2.22E+05
$M_{(Avg)}$	1.05E+04	8.47E+03	1.76E+04
$I$	1.61E+00	1.43E+00	1.25E+00

Tabla 4.7 Valores de los pesos moleculares promedio obtenidos por difusión de luz para las PAI's en NMP.

En la figura 4.25 se muestran los gráficos obtenidos por la difusión de luz en los que se grafica la distribución de los pesos moleculares promedio en peso vs diferencial de su fracción en peso y vs su fracción en peso acumulado.

Con este análisis podemos observar que efectivamente difieren los lotes de PAI en sus masas molares, por lo que la longitud de la cadena puede afectar las propiedades de termoquímicas y físicas del polímero.

Es observable que los pesos moleculares promedios varían entre 4000 unidades uno respecto del otro por lo que durante la polimerización existen factores que no se pueden controlar haciendo que entre lotes se obtengan valores distintos de masa molar, pero es importante destacar que sus polidispersidades no difieren mucho de la unidad, para copolimerizaciones se obtienen valores normalmente mayores a 2, pero bajo estas condiciones de síntesis se logró obtener la poliamida-imida con una baja polidispersidad.

Ahora falta por encontrar como afecta la diferencia de pesos moleculares en las propiedades termoquímicas del polímero.

Uno debería suponer que debido a que las propiedades termoquímicas determinadas experimentalmente son el resultado de la suma de una distribución estadística de las pequeñas contribuciones energéticas individuales de cada molécula que compone a una determinada masa de sustancia, no debería de afectar a sus propiedades termoquímicas.

## 6.9 DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA $[\eta]$ Y DE LOS FACTORES K Y $\alpha$ PARA LA PAI.

En la tabla 4.8 se muestran los tiempos de elución para los lotes de PAI en DMSO y NMP. Con los tiempos obtenidos por viscosimetría se determinaron las viscosidades relativas, específicas, reducidas, inherentes y por la ecuación de Salomon-Ciuta se obtuvo la viscosidad intrínseca (tabla 4.9).

Viscosimetría en DMSO				Viscosimetría en NMP			
Tiempo (s)	PAI 1 (s)	PAI 2 (s)	PAI 3 (s)	Tiempo (s)	PAI 1 (s)	PAI 2 (s)	PAI 3 (s)
67.34	71.86	71.29	72.13	57.45	63.12	62.10	63.42
67.56	71.89	71.15	71.89	57.63	63.05	62.14	63.33
67.20	71.95	71.32	72.12	57.32	62.96	62.16	63.65
67.42	71.73	71.05	71.95	57.81	62.92	62.09	63.43
67.69	71.56	71.12	72.01	57.61	63.12	62.19	63.58
67.28	71.80	71.39	72.09	57.23	63.08	61.99	63.49
<b>67.41</b>	<b>71.80</b>	<b>71.22</b>	<b>72.03</b>	<b>57.51</b>	<b>63.04</b>	<b>62.11</b>	<b>63.48</b>

Tabla 4.8 Tiempos de elución de las disoluciones de los lotes de PAI en DMSO y NMP a 0.5 g/dL y 25°C.

Viscosidad	DMSO			NMP		
	PAI 1	PAI 2	PAI 3	PAI 1	PAI 2	PAI 3
$\eta_r =$	1.0650	1.0564	1.0685	1.0962	1.0800	1.1039
$\eta_{sp} =$	0.0650	0.0564	0.0685	0.0962	0.0800	0.1039
$\eta_{red}(g\ dL^{-1}) =$	0.1300	0.1129	0.1369	0.1925	0.1600	0.2078
$\eta_{inh}(dL\ g^{-1}) =$	-4.0805	-4.3633	-3.9764	-3.2958	-3.6648	-3.1423
$[\eta](g\ dL^{-1}) =$	<b>0.1272</b>	<b>0.1108</b>	<b>0.1339</b>	<b>0.1866</b>	<b>0.1559</b>	<b>0.2010</b>

Tabla 4.9 Valores de las diferentes viscosidades de los lotes de PAI en DMSO y NMP.

Aquí hay dos puntos que analizar; la comparación de los valores de viscosidad entre los diferentes lotes de PAI y las diferencias entre los dos disolventes en que se realizaron las mediciones.

De acuerdo a la bibliografía el DMSO (1.99 cP)<sup>[120]</sup> es más viscoso que el NMP (1.65 cP)<sup>[121]</sup> a 25°C, es por eso que sus tiempos de elución son mayores.

Los valores de la viscosidad relativa y específica nos muestran en qué medida la presencia del polímero en el disolvente aumenta su viscosidad. Dado que las mediciones se

realizaron a la misma concentración podemos eliminar esta variante y decir que la variación en los valores de viscosidad relativa y específica en los diferentes lotes de PAI, se debe a que las cadenas del polímero interactúan de distinta forma con el disolvente.

La interacción del disolvente con las cadenas del polímero producen un hinchamiento del mismo y por tanto un aumento en su volumen hidrodinámico. En la medida en que mayor sea este volumen, significa que hay una mayor interacción del disolvente con el polímero y una menor interacción entre las cadenas del polímero, por tanto menor será la viscosidad de la disolución. Lo contrario significaría que a menor volumen hidrodinámico las interacciones entre las cadenas del polímero en disolución serán más fuertes que las del polímero-disolvente, haciendo las cadenas más rígidas, impidiendo su desplazamiento en el disolvente y por tanto aumentando su viscosidad.

Ahora, si comparamos los valores entre ambos disolventes y los mismos lotes de PAI se observa que en el NMP existe un mayor aumento en su viscosidad específica, es decir que las moléculas de DMSO aumentan más el volumen hidrodinámico del polímero, disminuyendo las interacciones entre las cadenas del polímero y haciendo fluir con mayor facilidad la disolución.

Por otro lado, se observa que los valores de los lotes de viscosidad de la PAI en un mismo disolvente siguen la misma tendencia que su peso molecular, es decir  $PAI\ 3 > PAI\ 1 > PAI\ 2$ .

Si el comportamiento en el disolvente es el ideal no deberían de variar mucho los valores de la viscosidad específica entre cada lote de polímero, ya que sin importar el peso molecular o el grado de hinchamiento las interacciones entre cadenas del polímero deberán de ser mínimas, debido a su completa solvatación.

De los valores de la tabla, también se puede observar que las viscosidades reducida e inherente, (las cuales dependen de la concentración del polímero y las interacciones polímero-disolvente) siguen la misma tendencia que en las viscosidades reducidas y específicas, tal que por gramo de polímero en un decilitro de disolvente, es mayor la

viscosidad del lote PAI 3 que tiene un mayor peso molecular, esto se podría deber a que la cadena en disolución se encuentra más enmarañada.

Con los resultados de viscosidad intrínseca se puede ver claramente como el polímero extrapolado a una concentración cero, es decir sin interacciones entre cadenas del polímero aumenta en mayor grado la viscosidad del NMP debido a que la conformación en este disolvente sigue siendo rígida y que existen interacciones intramoleculares de la cadena.

Con los resultados obtenidos en peso molecular y en viscosidad intrínseca podemos obtener los parámetros  $K$  y  $\alpha$  para esta PAI en ambos disolventes, ya que aún no se encuentran reportados. Graficando  $\log[\eta]$  vs  $\log M_w$ , se observa que los datos se ajustan a la ecuación de una línea recta y por la pendiente podemos obtener  $\alpha$  y por el intercepto en la ordenada, se obtiene  $K$ . (Figura 4.26 y 4.27).

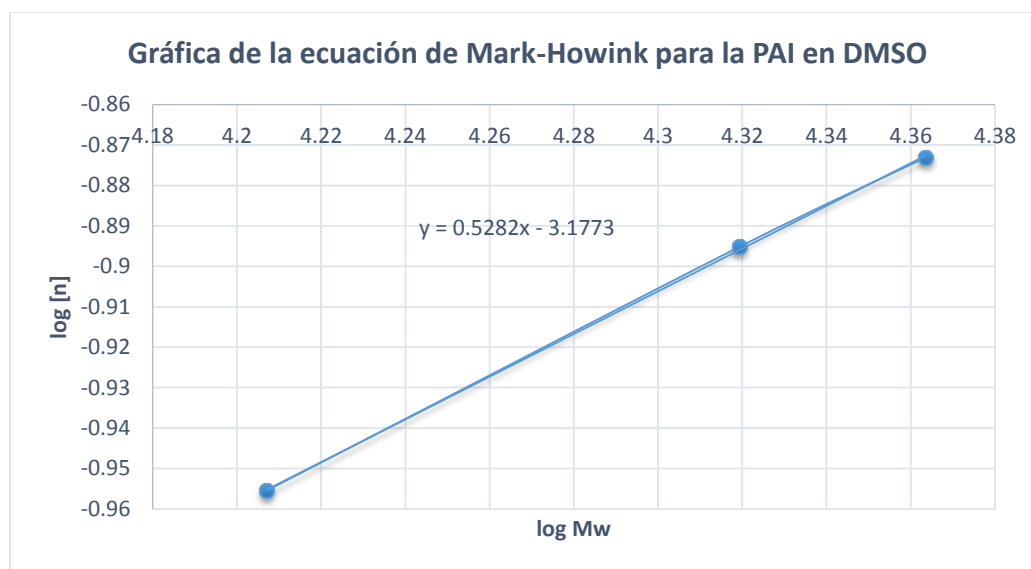


Figura 4.26 Grafica de la ecuación de Mark-Howink para la PAI en DMSO.

Se obtuvo un valor de  $\alpha=0.5282$  y  $K=-3.1773$  para la PAI en DMSO y un valor de  $\alpha=0.7025$  y  $K=-3.7627$  para la PAI en NMP.

Con estos resultados comprobamos que la PAI en DMSO tiene un mejor comportamiento, es decir en DMSO disminuyen considerablemente las interacciones entre las cadenas y

por lo tanto su volumen hidrodinámico será mayor, desmarañando la cadena y permitiendo una conformación más flexible.

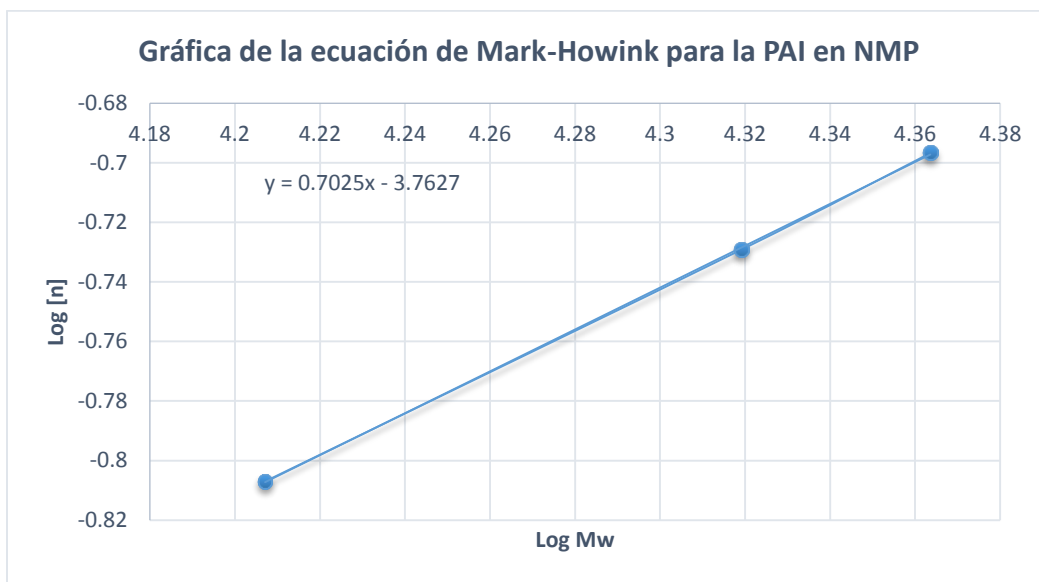


Figura 4.27 Grafica de la ecuación de Mark-Howink para la PAI en NMP.

Este mejor comportamiento puede ser explicado por el hecho de que las interacciones del tipo de enlace de hidrógeno del polímero en el DMSO se ven favorecidas porque los hidrógenos de esta molécula son más lábiles que en el caso del NMP. De igual forma hay que considerar que el DMSO es un molécula más pequeña que el NMP lo que permite que se difunda en un mayor grado dentro de las cadenas del polímero, permitiendo un mejor desenmarañamiento de las cadenas y produciendo un mayor hinchamiento (Figura 4.28).

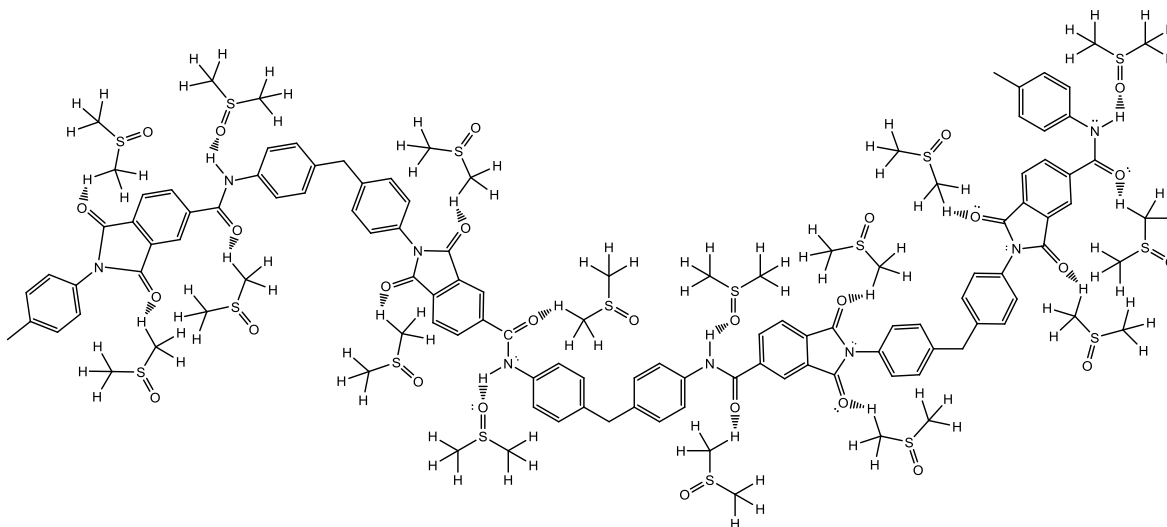


Figura 4.28 Estructura de la PAI solvatada por moléculas de DMSO.

## 6.10 DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD PARA LAS PAI'S.

Los resultados de la solubilidad a 25°C de las PAI's se muestra en la tabla 4.10.

LOTE	Solubilidad (g/ml)	
	DMSO	NMP
PAI 1	0.0319	0.0488
PAI 2	0.0355	0.0533
PAI 3	0.0338	0.0502

Tabla 4.10 Resultados de los experimentos de solubilidad.

De estos resultados es importante notar dos aspectos, uno es la comparación de la solubilidad entre los lotes de PAI en el mismo disolvente y el otro aspecto es comparar la diferente solubilidad en los disolventes.

Se puede observar que la solubilidad de los lotes es el siguiente PAI 2>PAI 3>PAI 1, esta tendencia se puede explicar debido a las interacciones que existen entre las cadenas del mismo polímero, gran parte de la solubilidad de un polímero tiene que ver con el desenredo de las cadenas, debido a las interacciones que tienen con el disolvente, y si en el polímero existen interacciones débiles difundirá más fácilmente que cuando las interacciones intermoleculares e intramoleculares tienen una mayor energía. Entonces el disolvente podrá interactuar con una mayor facilidad con las cadenas que tengan interacciones más débiles.

Lo que nos da una pista que la disposición estructural de las cadenas no es la misma por lo que su conformación en disolución varia, recordando que las poliamidas tienen una mayor solubilidad que las poliimididas, podríamos asumir que el lote de PAI 2 tiene en mayor medida la disposición estructural del grupo 4-4,metildifenil entre dos grupos amida disminuyendo las interacciones entre cadenas y haciéndolas más flexibles.

Uno esperaría, dados los resultados de viscosimetría que hubiera una mejor solubilidad en DMSO que NMP, y los experimentos de solubilidad muestran lo contrario, esto se podría deber a dos factores primordialmente.

El primer factor a considerar es el tamaño de la molécula del disolvente, para entender cómo afecta debemos de ver al disolvente como un discontinuo, el primer paso durante la disolución de un polímero, es la difusión de las moléculas del disolvente hacia la matriz del polímero provocando su desenredo, si las moléculas del disolvente son muy grandes no logran penetrar a las cadenas del polímero.

Por lo que una menor cantidad de moléculas de NMP son necesarias para solubilizar las cadenas del polímero, permitiendo que una mayor cantidad de cadenas se solubilizan, pero no logra debilitar por completo las interacciones entre las cadenas del polímero.

Caso contrario con las moléculas de DMSO que interactúan con una mayor cantidad de sitios activos en las cadenas logrando su total desenredo y por eso un mejor comportamiento anulando casi por completo las interacciones entre cadenas del polímero y entre la misma cadena del polímero.

Un factor termodinámico también importante, es el hecho de que las interacciones intermoleculares del NMP son más fuertes que las del DMSO, prueba de esto son sus respectivas entalpías de vaporización (61.9 kJ/mol-NMP y 52.9 kJ/mol-DMSO)<sup>[122,123]</sup>, por lo que cuando se rompe una interacción entre las moléculas del NMP se libera una mayor cantidad de energía.

Cuando ocurre la disolución de un polímero en un disolvente disminuye su energía de Gibbs, la cual está asociada a dos factores, el entálpico y el entrópico. Consideremos primero el factor entrópico, este valor será más positivo para el caso en el que las cadenas pasan a una conformación más flexible dado por el hecho de que el nuestro sistema tendrá más grados de libertad por conocerse.

Ahora el factor entálpico está gobernado por la energía en forma de calor asociada al proceso de disolución, si las interacciones intermoleculares en el NMP son más fuertes que las del DMSO, cuando se rompan las interacciones del NMP se liberará una mayor cantidad de energía y si las interacciones NMP-polímero son más débiles que las del DMSO-polímero, necesitan una menor energía para formarse.

Por lo tanto la  $\Delta_{dis}H$  del NMP deberá ser mayor que en la del DMSO, y su energía de Gibbs asociada será más negativa.

La constante de equilibrio depende exponencialmente de la energía de Gibbs asociada a la reacción, entonces si la energía libre es más negativa el equilibrio se desplazara hacia los productos, es decir, hacia la disolución del polímero.

Es por estas dos razones que se puede explicar el hecho de que el NMP puede disolver una mayor cantidad de polímero que el DMSO.

### 6.11 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE LAS PAI'S.

Los valores obtenidos de la determinación de la densidad de las PAI's se muestran en la tabla 4.11.

LOTE	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
PAI 1	1.152
PAI 2	1.090
PAI 3	1.131

Tabla 4.11 Resultados de los experimentos de densidad.

Los valores de la densidad obtenidos son bastante interesantes, estos no siguen la tendencia del peso molecular ni de la polidispersidad, siguiendo el siguiente orden PAI 1>PAI 3> PAI 2. Por lo tanto lo compacto de las cadenas en estado sólido no se debe al tamaño de la molécula en toda medida, sino que existe otro factor que hace que las cadenas estén más conjuntas, y esto es debido a que las distancias intermoleculares en la PAI 1 son menores que en la PAI 3 y la PAI 2.

Pero, ¿A qué se puede deber que las distancias intermoleculares varíen de un lote a otro?, esto se puede deber a las conformaciones que adquieren las cadenas del polímero, es posible que en la PAI 1 el arreglo espacial de la cadena permita un mejor empaquetamiento de estas, aumentando las interacciones y su densidad.

También se puede observar que el isómero en el que se encuentra el grupo 4-4, metildifenil entre dos grupos amidas tiene más grados de libertad para rotar dado que el

ciclo formado por la imida lo hace más rígido, esto podría ser un factor que impida un mayor grado de empaquetamiento de la cadena.

Por lo tanto, podemos hacer la relación de la densidad con la proporción de estos isómeros en las cadenas del polímero, diciendo que en el lote de PAI 2 existen una mayor cantidad de isómeros en los que el 4-4,metildifenil se encuentra entre dos grupos amidas, que en el lote de PAI 3 y éste a su vez tiene una mayor proporción de este isómero que el lote de PAI 1, que tiene una mayor densidad y por lo tanto sus distancias intermoleculares son menores y las interacciones serán mayores, logrando un mejor empaquetamiento.

## 6.12 ANALISIS DE LOS RESULTADOS DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

De la espectrometría de masas se pudo obtener la forma en que se fragmenta únicamente el dímero, debido a que el límite de detección del espectrómetro solo llega hasta 800 m/z. El espectro de masas de los tres lotes de PAI (1,2 y 3) se muestra en la figura 4.29.

Con los resultados en espectrometría de masas se puede observar que los tres lotes de PAI se fragmentan de manera similar únicamente variando en las proporciones de los fragmentos, esto puede ser debido a que tienen una diferente distribución de los pesos moleculares de las cadenas de polímero (tabla 4.12).

Fragmento (m/z)	Proporción en cada lote de síntesis		
	PAI 1	PAI 2	PAI 3
587	8	10	6
580	16	8	12
403	23	20	14
375	66	100*	36
250	27	18	30
224	100*	70	100*
198	75	55	63
182	52	45	39
106	88	63	61
99	13	10	85
44	16	16	28

Tabla 4.12 Fragmentos correspondientes al espectro de masas de cada lote de PAI.

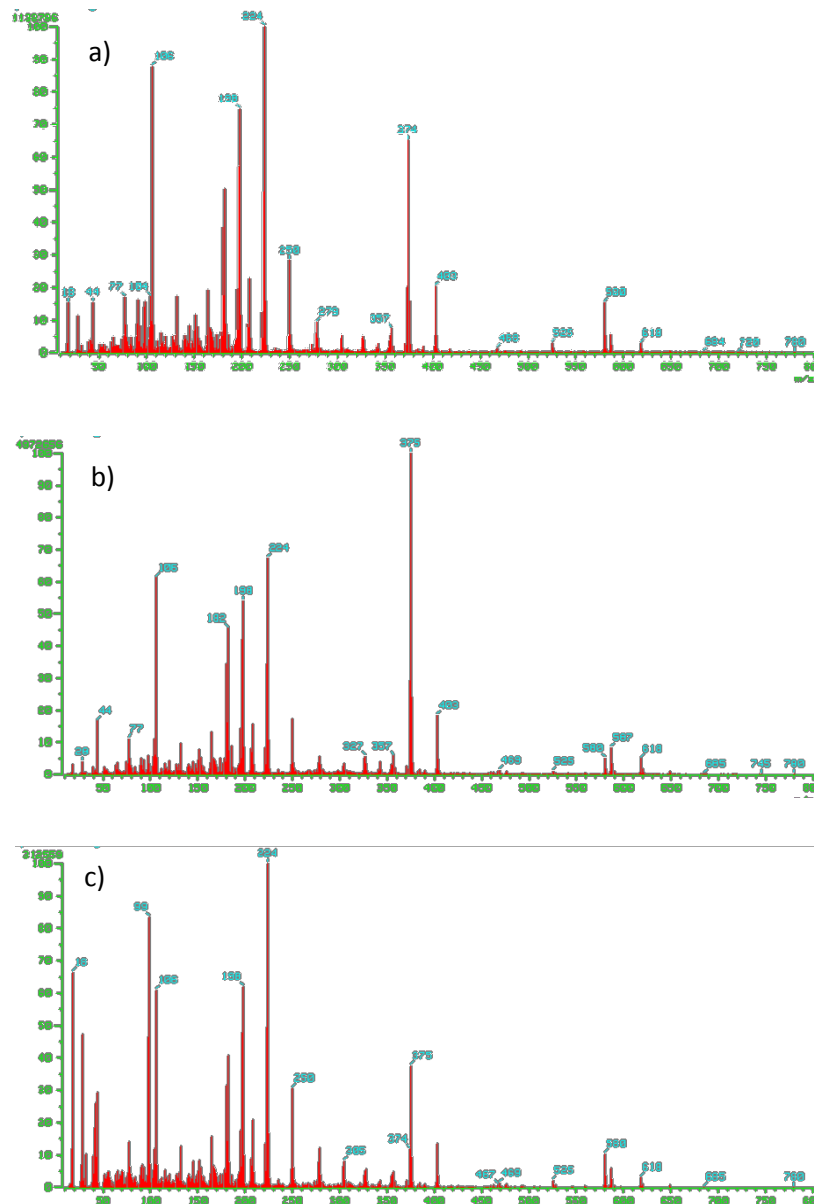


Figura 4.29 Espectros de masas de los diferentes lotes de PAI. a) PAI 1, b) PAI 2 y c) PAI 3.

De la forma en que se fragmentan los dímeros únicamente se ha logrado detectar con precisión los iones principales de 375 m/z, 250 m/z y 224 m/z (Figura 4.30 y 4.31).

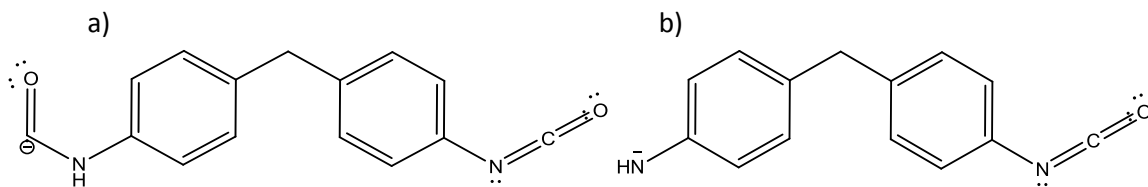


Figura 4.30 Fragmentos propuestos para la espectrometría de masas, a) 251m/z y b) 223 m/z.

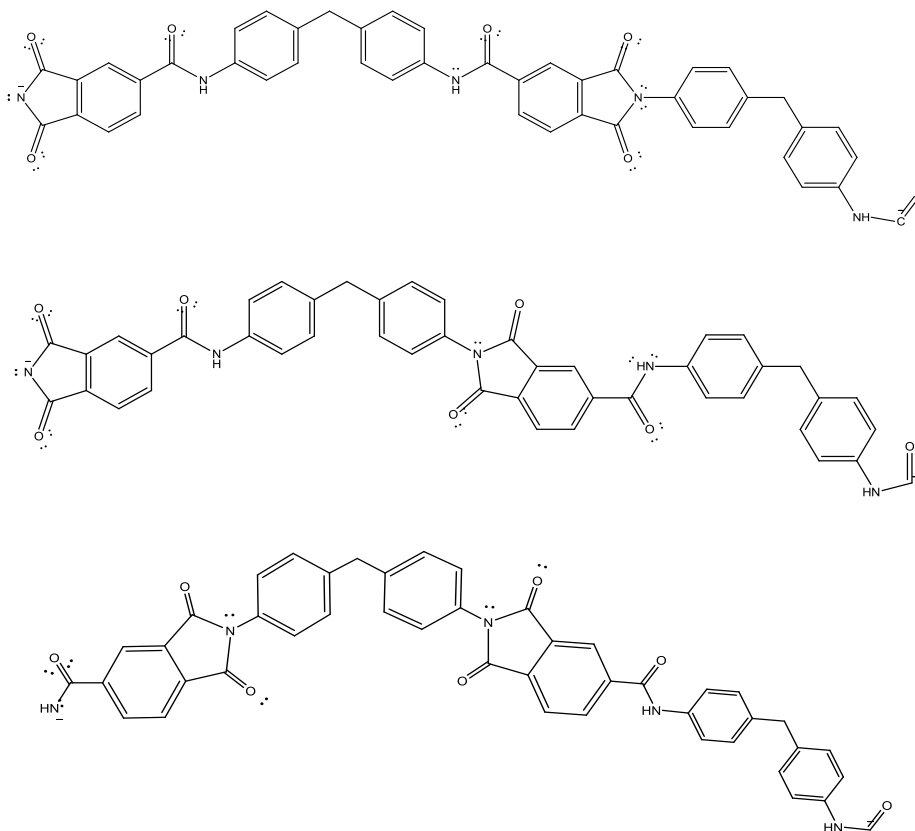


Figura 4.31 Diferentes posibles estructuras para el fragmento 375 m/z del espectro de masas de los lotes de PAI.

De estas estructuras podemos observar que la formación del grupo amida es favorecida durante la reacción de polimerización en un inicio, dado que los fragmentos 251 m/z y 223 m/z corresponden a la reacción del MDI con el ácido carboxílico del TMA.

El fragmento 375 m/z se fragmenta por dos lados del polímero y se puede observar que al ser un fragmento de cadena más grande, puede corresponder a las diferentes estructuras propuestas durante la síntesis de la PAI, lo que nos indica que durante el avance de la reacción las posibles conformaciones que vayan adquiriendo las cadenas va a dirigir la distribución de estas distintas estructuras, modificando la reactividad de cada cadena en particular, favoreciendo la presencia de una estructura en su mayoría.

### 6.13 ANALISIS DE LOS RESULTADOS DE $T_g$ OBTENIDOS POR DSC.

Por calorimetría diferencial de barrido se obtuvieron los siguientes termogramas (Figura 4.30, 4.31 y 4.32) en los que ocurre la transición vítrea de los lotes de PAI, obteniéndose la  $T_g$  entre los 250°C y los 270°C. La tendencia es PAI 1>PAI 3>PAI 2 (Tabla 4.12).

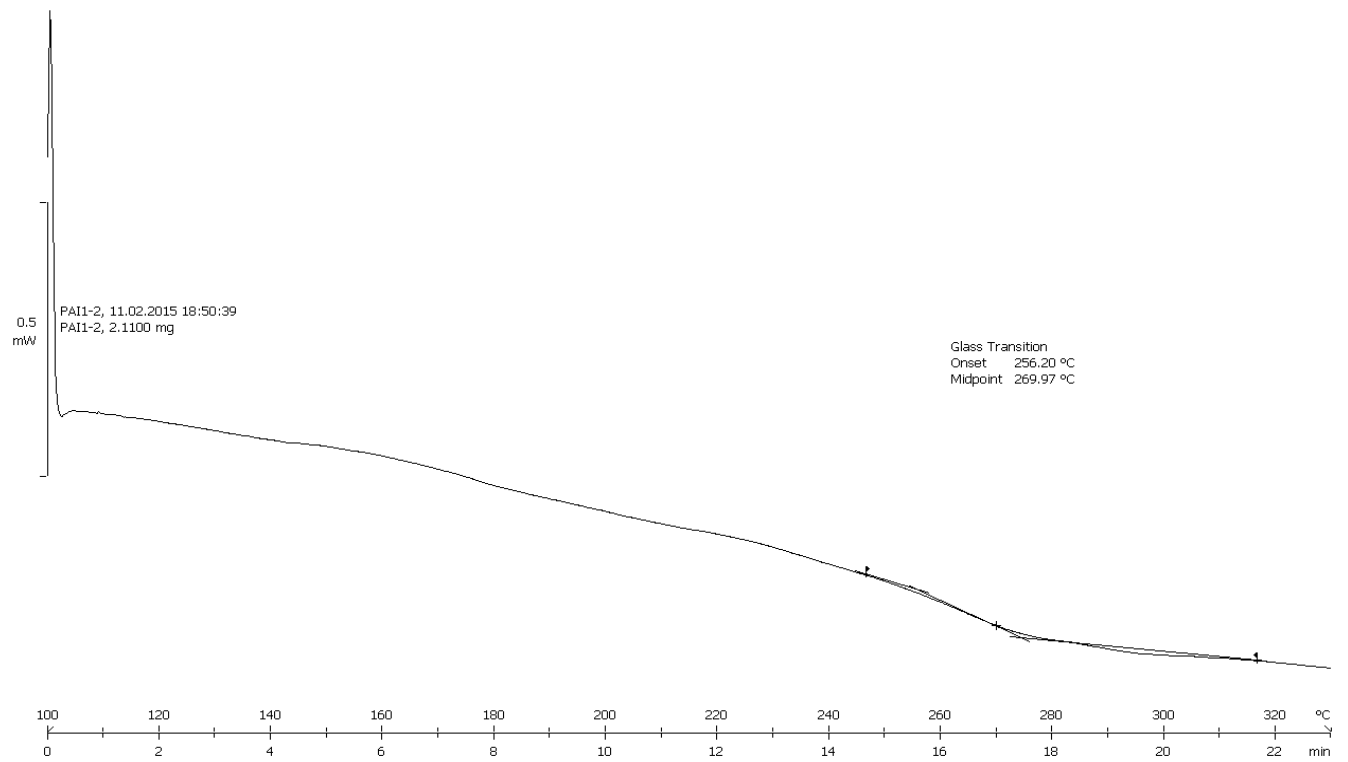


Figura 4.30 Termograma de la transición vítrea del lote de PAI 1.

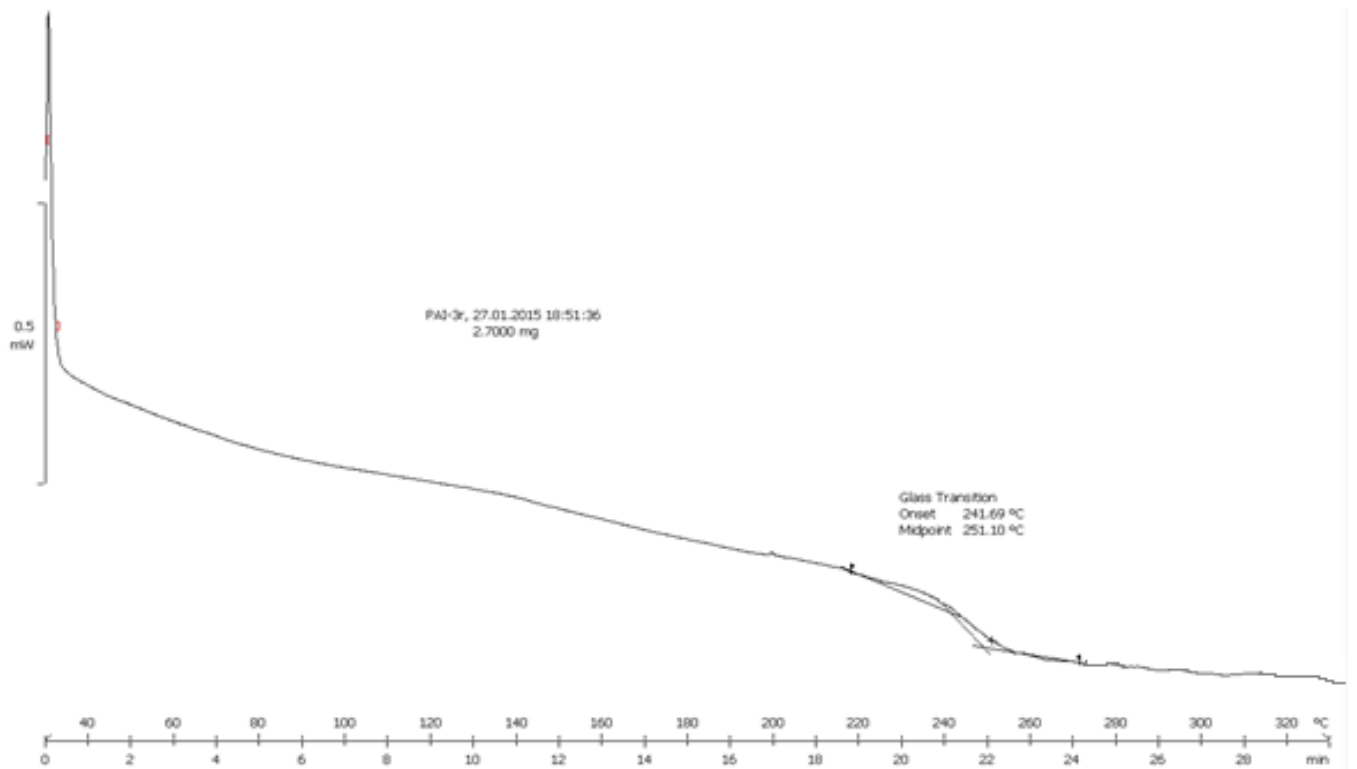


Figura 4.31 Termograma de la transición vítrea del lote de PAI 2.

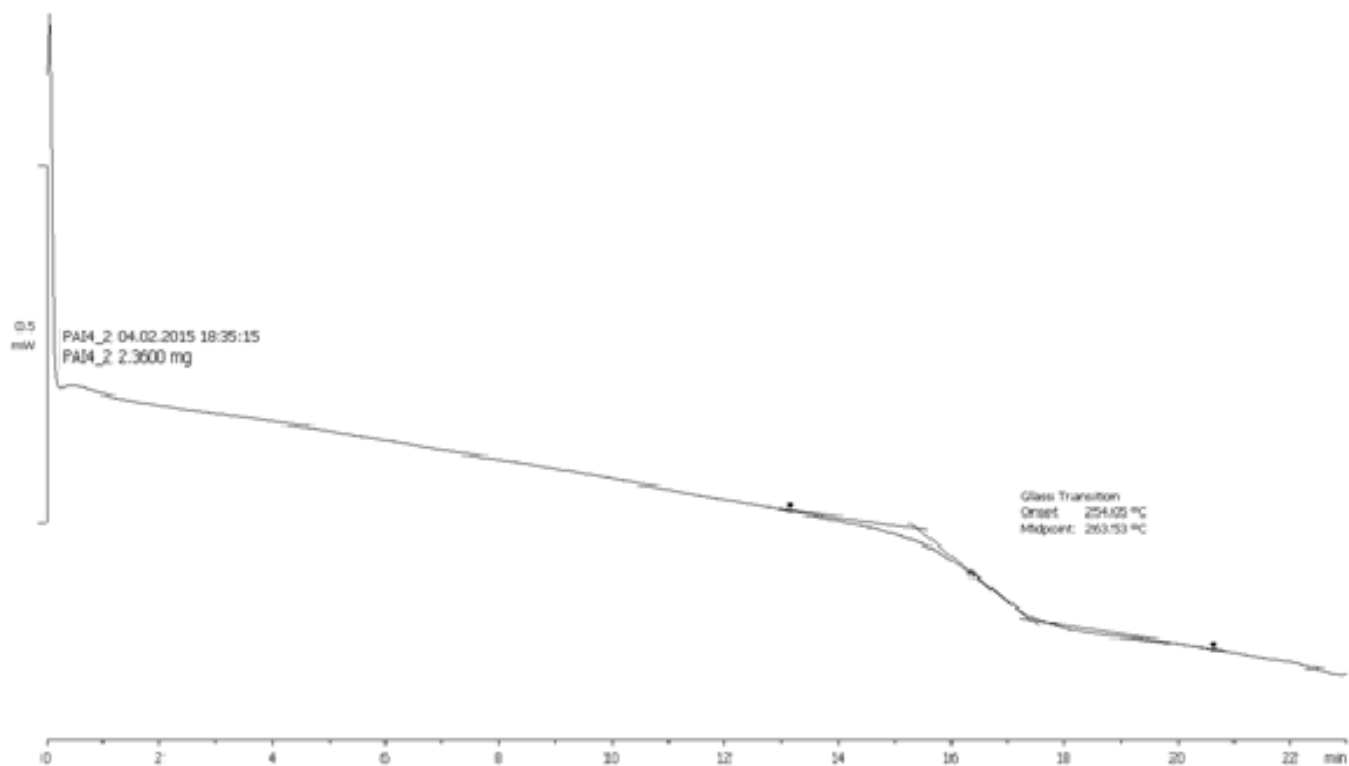


Figura 4.32 Termograma de la transición vítrea del lote de PAI 3.

LOTE	$T_g$ (°C)
PAI 1	269
PAI 2	251
PAI 3	263

Tabla 4.12 Temperaturas de transición vítrea de los lotes de PAI.

Recordemos que la  $T_g$  depende de la flexibilidad de las cadenas, esto nos dice que el orden de la flexibilidad de las cadenas de los lotes de PAI es el siguiente PAI 1>PAI 3>PAI 2, es decir, que las conformaciones de las cadenas del lote de PAI 1 requieren de mayor energía térmica para que se debiliten sus interacciones intermoleculares y estén comienzen a desplazarse.

Estos resultados tienen correlación con los obtenidos por viscosimetría, solubilidad y densidad, la diferencia en las temperaturas de transición vítrea de los lotes de polímero se pueden asociar a las diferentes estructuras que se pueden formar durante la reacción de síntesis de la PAI, finalmente con la medición de la  $T_g$  se comprueba que efectivamente existen diferencias estructurales que hacen variar las interacciones entre las cadenas del

polímero y por consecuencia las posibles conformaciones espaciales que pueden adquirir las cadenas.

Recordemos que las PI son polímeros que se caracterizan por tener fuertes interacciones intermoleculares haciéndolos bastantes resistentes térmicamente, por lo que con los resultados obtenidos anteriormente podemos decir que en el lote de PAI 1 sus cadenas tienen en mayor proporción la estructura en donde el 4,4-metildifenil está entre dos grupos imida, promoviendo las interacciones del tipo CTC (charge transfer complex) que se generan por la polarización de los grupos carbonilos y generan el desdoblamiento de los niveles electrónicos de sus orbitales moleculares, lo que facilita la promoción de sus electrones a niveles de estados excitados, se ha comprobado que la existencia de este tipo de interacciones en las PI tiene una fuerte importancia en la rigidez de sus cadenas lo que brinda una  $T_g$  elevada y baja solubilidad (Figura 4.33)<sup>[124, 125]</sup>.

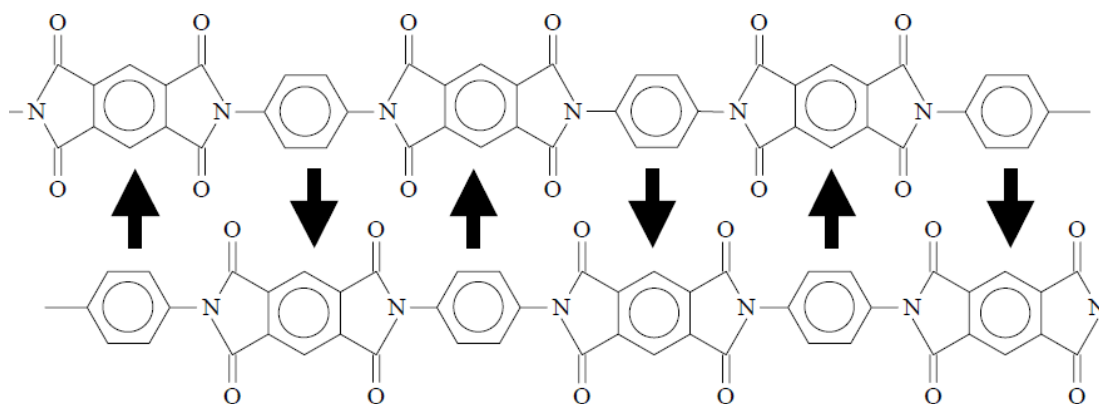


Tabla 4.33 Formación de la interacción idealizada CTC.

Este tipo de interacción no es de muy largo alcance por lo tanto si la frecuencia de repetición de este tipo de estructura no es muy grande, las interacciones se debilitarán.

Otro tipo de interacción que necesita distancias intermoleculares muy pequeñas es el "Preferred Layer Packing" (Figura 4.34), que se produce por la interacción de la polarización de los grupos carbonilo y crea atracciones dipolares carbonilo-carbonilo<sup>[126]</sup>.

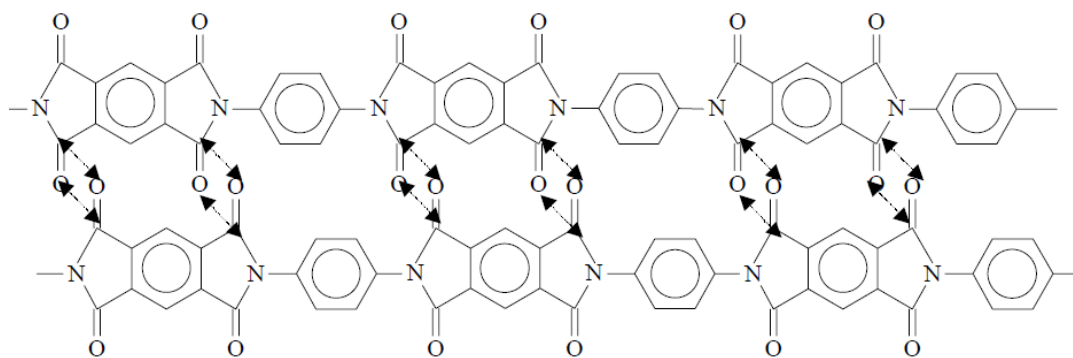


Figura 4.34 Interacciones del tipo “Preferred Layer PAKing” en los grupos imida.

La presencia de este tipo de interacciones explica también a que se debe la tendencia en la solubilidad y la densidad de los lotes de PAI, dado que disminuyen las distancias intermoleculares y la cadena del polímero se vuelve más rígida<sup>[127]</sup>.

Para el caso de las poliamidas, PA, las interacciones gobernantes son del tipo de enlace de hidrogeno que si bien son fuertes interacciones intermoleculares, la existencia en las cadenas de la PAI en estudio no serán demasiadas dado que solo tiene un hidrogeno lábil que pudiera interactuar con los oxígenos de los carbonilos (Figura 4.35), por lo tanto, los resultados obtenidos sugieren que polímeros que tengan una mayor proporción de la estructura del 4,4-metildifenil entre dos grupos amida, serán cadenas más flexibles y con menores interacciones intermoleculares, por lo tanto tendrán una menor densidad, solubilidad y  $T_g$ .

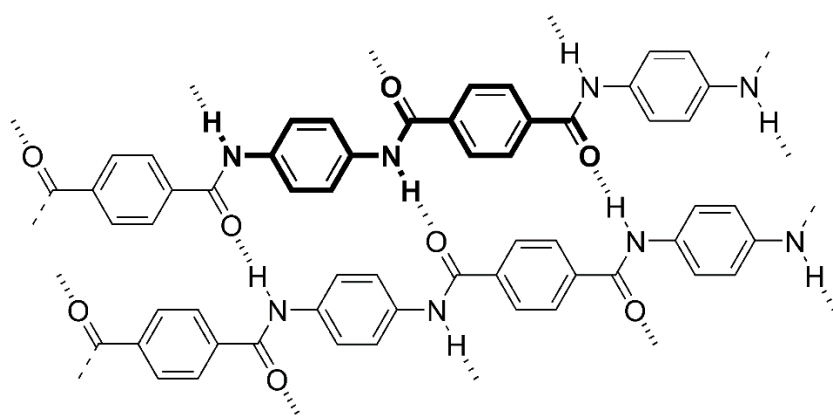


Figura 4.35 Interacciones del tipo de enlace de hidrogeno en las PA.

## 6.14 ANALISIS DE LOS RESULTADOS DE $C_p$ OBTENIDOS POR DSC.

Los valores de los calores específicos a 298.15 K de los lotes de PAI obtenidos por DSC, se muestran en la tabla 4.13

LOTE	$C_p$ (J K/g)
PAI 1	0.81
PAI 2	0.947
PAI 3	0.8665

Tabla 4.13 Valores de las capacidades caloríficas de los lotes de PAI's.

Los resultados obtenidos concuerdan bastante bien con los obtenidos por solubilidad, densidad y  $T_g$ , es decir, que las cadenas de la PAI 2 tienen una conformación menos rígida y que debido a esto sus cadenas tienen más grados de libertad añadiendo modos de vibración y rotación en las que la estructura puede almacenar o distribuir la energía, aumentando por esta razón su  $C_p$ .

Por lo que se puede asociar este resultado con la idea de que en la estructura de las cadenas del lote de PAI 2 predomina el grupo 4,4-metildifenil entre dos grupos amidas, ya que sus interacciones son más débiles y permiten una conformación más flexible que en el caso cuando las cadenas se encuentra en mayor proporción la estructura del 4,4-metildifenil entre dos grupos imida, que proveerán a la cadena de rigidez y un menor número de grados de libertad con los cuales disipar la energía.

En los termogramas (Figura 4.36, 4.37 y 4.38) se puede apreciar que el valor de la  $C_p$  se incrementa conforme aumenta la temperatura, esto es debido a que las cadenas se empiezan a desenmarañar aumentando su separación intermolecular y se vuelven más flexibles, debilitándose sus interacciones intermoleculares por lo que se van añadiendo grados de libertad en su rotación y vibración, es decir aumenta su entropía. Se puede observar que la tendencia es similar y que a 370 K el lote de PAI 2 sigue teniendo una mayor  $C_p$  que los otros dos.

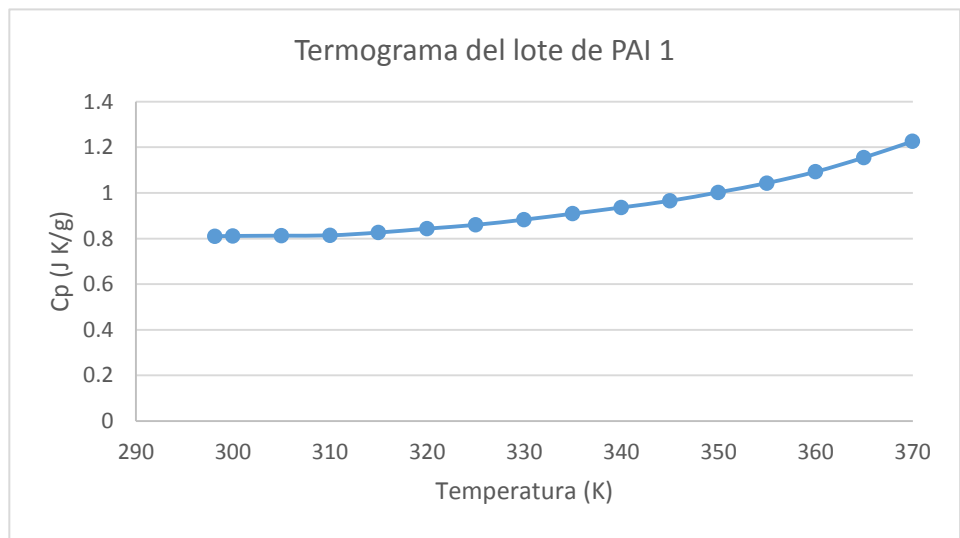


Figura 4.36 Termograma del lote de PAI 1.

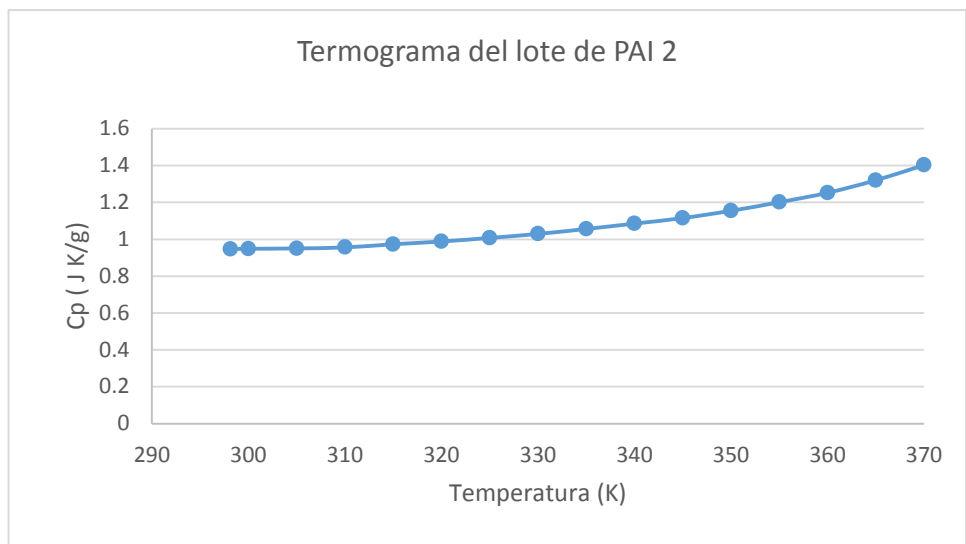


Figura 4.37 Termograma del lote de PAI 2.

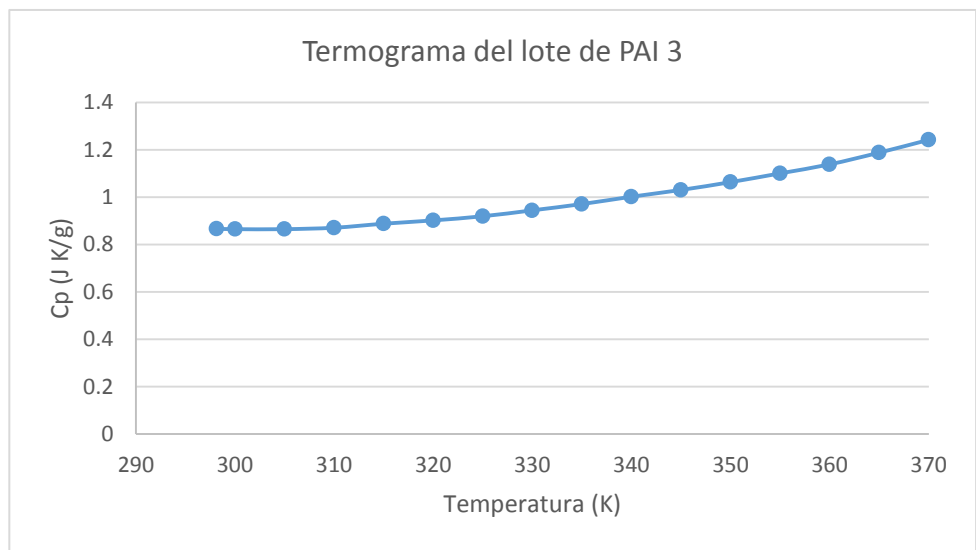


Figura 4.38 Termograma del lote de PAI 3.

En el caso del lote de PAI 3 podría existir una distribución intermedia de estos dos tipos de estructuras y podría predominar la estructura en la que se encuentra el grupo 4,4-metildifenil entre un grupo amida y uno imida, obteniéndose por eso valores intermedios de  $T_g$  y  $C_p$ .

## 6.15 ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR CALORIMETRÍA DE COMBUSTIÓN.

Las energías de combustión obtenidas por calorimetría de combustión en una bomba estática isoperibólica, se muestran en las tablas 4.14, 4.15 y 4.16, para los lotes de PAI sintetizados.

En estas tablas se muestra para cada experimento: los parámetros significativos en la determinación de energías de combustión, donde  $m$  (PAI),  $m$  (algodón),  $m$  (platino) y  $m$  (auxiliar) son las masas en gramos del polímero, del algodón, del platino y del aceite de parafina respectivamente; el  $\Delta T_c$  representa el aumento de temperatura corregido;  $\epsilon(\text{calor})$  es el equivalente calorimétrico del calorímetro determinado por calibración;  $\epsilon(\text{cont})$  es la suma del producto de la masa por la capacidad calorífica de cada componente contenido en la bomba en el estado inicial y final.  $\Delta_{ign}U$  es el valor de la energía suministrada para la ignición,  $\Delta U_{IBP}$  corresponde a la variación de la energía del proceso efectuado en la bomba a temperatura constante.  $\Delta U_{corr}$  corresponde a las "Correcciones de Washburn,  $\Delta U_{dec}(\text{HNO}_3)$  se refiere a la energía de descomposición del ácido nítrico que se forma durante la reacción;  $(-m\Delta_c u^\circ)$  (Algodón) es la energía de combustión del algodón utilizado en el experimento;  $(-m\Delta_c u^\circ)$  (aux) es la energía de combustión del aceite de parafina utilizado en el experimento;  $(-m\Delta_c u^\circ)$  (PAI) es el valor de la energía de combustión de la PAI.

<b>Combustión</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b><i>m</i> (PAI)/g</b>	0.6908	0.68288	0.67854	0.68661	0.72834
<b><i>m</i> (paraffin oil) /g</b>	0.10198	0.11019	0.10316	0.10337	0.10961
<b><i>m</i> (cotton) /g</b>	0.00157	0.0017	0.00168	0.00172	0.00212
<b><i>m</i> (platinum) /g</b>	11.51495	11.51498	11.51149	11.51561	11.51354
<b><math>\Delta T_c</math> /K</b>	2.3997	2.4150	2.3711	2.3944	2.5593
<b><math>\epsilon</math> (calor) (<math>-\Delta T_c</math>) /kJ</b>	-24.3211	-24.4764	-24.0310	-24.2671	-25.9384
<b><math>\epsilon</math> (cont) (<math>-\Delta T_c</math>) /kJ</b>	-0.03939	-0.03970	-0.03883	-0.03928	-0.04227
<b><math>\Delta U_{ign}</math> /kJ</b>	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184
<b><math>\Delta U_{IBP}</math> /kJ</b>	-24.3563	-24.5119	-24.0656	-24.3022	-25.9765
<b><math>\Delta U_{dec}</math> (HNO3) /kJ</b>	0.03495	0.03458	0.03507	0.03498	0.23253
<b><math>\Delta U_{corr}</math> /kJ</b>	0.01208	0.01208	0.01189	0.01203	0.01097
<b><math>(-m\Delta_c u^*)</math> (paraffin oil) /kJ</b>	4.71547	5.09509	4.77003	4.77974	5.06828
<b><math>(-m\Delta_c u^*)</math> (cotton) /kJ</b>	0.02691	0.02913	0.02879	0.02948	0.03633
<b><math>(-m\Delta_c u^*)</math> (PAI) /kJ</b>	19.56694	19.34098	19.21983	19.44601	20.62839
<b><math>\Delta_c u^*</math> (PAI) /kJ.g<sup>-1</sup></b>	-28.32504	-28.32267	-28.32527	-28.32177	-28.32241
<b><math>\langle \Delta_c u^* \text{ (PAI 1) /kJ.g}^{-1} = -28.3234 \pm 0.0106 \rangle</math></b>					

Tabla 4.14 Resultados de experimentos de combustión para el lote de PAI 1 en condiciones estándar y T=298.15 K.

<b>Combustión</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b><i>m</i> (PAI) /g</b>	0.70202	0.70157	0.69324	0.70452	0.70760	0.70211
<b><i>m</i> (paraffin oil) /g</b>	0.07686	0.08572	0.09109	0.09075	0.08275	0.07580
<b><i>m</i> (cotton) /g</b>	0.00162	0.00165	0.00190	0.00169	0.00178	0.00181
<b><i>m</i> (platinum) /g</b>	11.50874	11.51069	11.51320	11.50825	11.50703	11.50403
<b><math>\Delta T_c</math> /K</b>	2.29850	2.33898	2.33965	2.36934	2.34132	2.29551
<b><math>\epsilon</math> (calor) (<math>-\Delta T_c</math>) /kJ</b>	-23.29561	-23.70584	-23.71266	-24.01361	-23.72959	-23.26531
<b><math>\epsilon</math> (cont) (<math>-\Delta T_c</math>) /kJ</b>	-0.03737	-0.03814	-0.03819	-0.03863	-0.03928	-0.03729
<b><math>\Delta U_{ign}</math> /kJ</b>	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418
<b><math>\Delta U_{IBP}</math> /kJ</b>	-23.32880	-23.73980	-23.74667	-24.04806	-23.76468	-23.29841
<b><math>\Delta U_{dec}</math> (HNO3) /kJ</b>	0.04023	0.05386	0.04034	0.04562	0.04418	0.05070
<b><math>\Delta U_{corr}</math> /kJ</b>	0.01184	0.01184	0.01190	0.01205	0.01276	0.01173
<b><math>(-m\Delta_c u^*)</math> (paraffin oil) /kJ</b>	3.55394	3.96362	4.21193	4.19621	3.82629	3.50493
<b><math>(-m\Delta_c u^*)</math> (cotton) /kJ</b>	0.02776	0.02828	0.03256	0.02896	0.03050	0.03102
<b><math>(-m\Delta_c u^*)</math> (PAI) /kJ</b>	19.6950	19.6822	19.4499	19.7652	19.8509	19.7000
<b><math>\Delta_c u^*</math> (PAI) /kJ.g<sup>-1</sup></b>	-28.0548	-28.0545	-28.0565	-28.0549	-28.0539	-28.0583
<b><math>\langle \Delta_c u^* \text{ (PAI 2) /kJ.g}^{-1} = -28.0554 \pm 0.0106 \rangle</math></b>						

Tabla 4.15 Resultados de experimentos de combustión para el lote de PAI 2 en condiciones estándar y T=298.15 K.

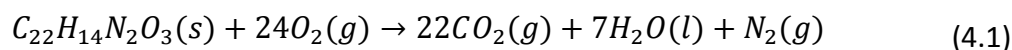
<i>Combustión</i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<i>m</i> (PAI) /g	0.71252	0.70306	0.70294	0.69718	0.70195	0.70250
<i>m</i> (paraffin oil) /g	0.08043	0.0758	0.07658	0.08236	0.09005	0.0688
<i>m</i> (cotton) /g	0.00176	0.00168	0.00171	0.00175	0.00169	0.00178
<i>m</i> (platinum) /g	11.50928	11.50131	11.5033	11.50514	11.50275	11.50271
$\Delta T_c$ /K	2.36072	2.31406	2.31755	2.32755	2.37659	2.27842
$\epsilon$ (calor) ( $-\Delta T_c$ ) /kJ	-23.92627	-23.45334	-23.48864	-23.59007	-24.08707	-23.09210
$\epsilon$ (cont) ( $-\Delta T_c$ ) /kJ	-0.03853	-0.03758	-0.03765	-0.03786	-0.03886	-0.03693
$\Delta U_{ign}$ /kJ	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184
$\Delta U_{IBP}$ /kJ	-23.96062	-23.48673	-23.52211	-23.62375	-24.12174	-23.12485
$\Delta U_{dec}$ (HNO3) /kJ	0.06825	0.07917	0.07913	0.07697	0.08555	0.05492
$\Delta U_{corr}$ /kJ	0.01181	0.01147	0.01148	0.01149	0.01160	0.01158
$(-m\Delta_c u^*)$ (paraffin oil) /kJ	3.71902	3.50493	3.54100	3.80826	4.16384	3.18126
$(-m\Delta_c u^*)$ (cotton) /kJ	0.03016	0.02879	0.02931	0.02999	0.02896	0.03050
$(-m\Delta_c u^*)$ (PAI) /kJ	20.13138	19.86238	19.86121	19.69704	19.83179	19.84658
$\Delta_c u^*$ (PAI) /kJ.g <sup>-1</sup>	-28.25378	-28.25133	-28.25448	-28.25245	-28.25258	-28.25136
$\langle \Delta_c u^* \text{ (PAI 3) /kJ.g}^{-1} = -28.2526 \pm 0.0106 \rangle$						

Tabla 4.16 Resultados de experimentos de combustión para el lote de PAI 3 en condiciones estándar y T=298.15 K.

Con los valores obtenidos de la energía de combustión específica estándar para cada lote de síntesis de PAI, se obtuvo la energía molar de combustión estándar usando el peso molecular de la unidad monómerica, los valores se muestran en la tabla 4.16.

Por medio de la relación termodinámica de la energía y la entalpía (ecuación 2.114) se obtuvo la entalpía molar estándar de combustión, para cada lote de PAI.

La reacción idealizada de combustión de la PAI es la siguiente (ecuación 4.1):



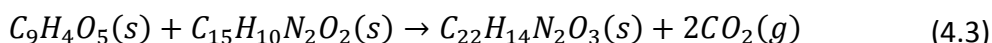
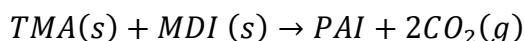
La variación en los coeficientes estequiométricos de las especies gaseosas será igual a  $\Delta \nu = -1$ , la constante de los gases se sustituye en kJ/mol ( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/mol) y la temperatura es a 298.15 K. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.17.

Para la determinación de la entalpía molar de formación estándar se aplica la ley de Hess para la reacción de combustión idealizada de la PAI (ecuación 4.2), en la tabla 4.16 se muestran los valores de las entalpías molares estándar de formación del agua y del dióxido de carbono, los valores se muestran en la tabla 4.17.

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{PAI}) = [7[\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O})] + 22[\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2)]] - \Delta_c H_m^\circ(\text{PAI}) \quad (4.2)$$

### 6.15.1 DETERMINACIÓN DE LA ENTALPIA ESTÁNDAR DE POLIMERIZACIÓN.

Una vez obtenida la entalpía molar estándar de formación de la PAI y conociendo las entalpias molares de formación del TMA y del MDI se puede determinar la entalpía molar estándar de la reacción de copolimerización de la PAI (ecuación 4.3), aplicando la ley de Hess (ecuación 4.4), los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.17.



$$\Delta_{pol} H_m^\circ = [\Delta_f H_m^\circ(\text{PAI}) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta_f H_m^\circ(\text{TMA}) + \Delta_f H_m^\circ(\text{MDI})] \quad (4.4)$$

Sustancia	$\frac{\Delta_f H_m^\circ}{(\text{kJ/mol})}$
H <sub>2</sub> O	-285.83±0.042
CO <sub>2</sub>	-393.51±0.13
MDI	-53.0±3.3
TMA	-878.0±2.9

Tabla 4.16 Valores de las entalpias molares estándar de formación del H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, TMA<sup>[128]</sup> y MDI<sup>[129]</sup>.

LOTE de PAI	$\frac{\Delta_c U_m^\circ}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_c H_m^\circ}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\circ}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_{pol} H_m^\circ}{\text{kJ/mol}}$
PAI 1	-10036.63±3.75	-10039.11±3.75	-618.91±4.73	-474.93±6.45
PAI 2	-9941.69±3.75	-9944.17±3.75	-713.86±4.73	-569.88±6.45
PAI 3	-10011.56±3.75	-10014.04±3.75	-643.99±4.73	-500.01±6.45

Tabla 4.17 Propiedades obtenidas por el estudio termoquímica de los lotes de PAI.

Los resultados obtenidos por calorimetría de combustión resultan ser bastantes interesantes y reveladores, las energías molar estándar de formación de una sustancia son propias de su estructura, si uno obtiene diferentes valores de energía de formación en el estudio de un mismo compuesto resulta evidente que la estructura no es la misma.

Recordemos que la variación de la energía interna durante una reacción de combustión se debe al rompimiento y a la formación de los enlaces de los reactivos cuando se convierten

a productos; para nuestro caso de estudio nuestros productos en todas las combustiones de los lotes de PAI resultan ser los mismos debido a que la reacción de combustión es completa en las condiciones de los experimentos.

Por lo que nos hace llegar a la conclusión de que lo que varía es la energía del reactivo, ahora ¿a qué se puede deber esta variación en la energía del reactivo?, pueden existir tres posibles respuestas, la primera es debido a la presencia de disolvente o monómero residual o algún subproducto de la reacción, con los experimentos de IR, RMN  $H^1$  y análisis elemental se corrobora que no existe variación en la composición química de los lotes de PAI, descartamos esta posible respuesta.

A lo que se plantea la pregunta ¿si es posible que el peso molecular afecte la energía molar estándar de combustión?, analizando los resultados la tendencia de la energía de combustión liberada durante la reacción es  $PAI\ 1 > PAI\ 3 > PAI\ 2$ , esta tendencia no coincide con la obtenida en la determinación de los pesos moleculares, de ser así el lote de PAI 3 debería de haber liberado una mayor cantidad de energía que el lote de PAI 1 durante la reacción de combustión, no se puede asegurar que no afecte el tamaño de las cadenas, pero si se puede decir que no es determinante, pero si pudiera afectar indirectamente.

El otro factor que afecta la energía de un sistema son las interacciones intermoleculares existentes entre las cadenas del polímero, el resultado de las energías de combustión comprueban que la conformación de las cadenas de los lotes de PAI no son iguales, lo que es ocasionado por la distinta distribución en las cadenas de las posibles estructuras que se forman durante la reacción de polimerización.

Como se ha mencionado la estructura en la que el 4,4-metildifenil queda entre dos grupos imida propicia la existencia de una mayor cantidad de interacciones entre las cadenas, haciéndolas más rígidas que en el caso de las otras dos estructuras, por lo tanto podemos afirmar que en el lote de PAI 1 la distribución de la estructura del 4,4-metildifenil queda entre dos grupos imida existe en una mayor proporción en sus cadenas, que en los lotes de PAI 3 y PAI 2.

Por esta razón se libera una mayor cantidad de energía durante la combustión de este lote, y podemos hacer la relación de que en el lote de PAI 2 existe una mayor distribución en las cadenas del polímero de la estructura en la que el 4,4-metildifenil queda entre dos grupos amida, disminuyendo las interacciones intermoleculares y liberando una menor cantidad de energía durante la combustión.

Los valores de las entalpías molares estándar de formación se pueden relacionar con la estabilidad relativa de los compuestos, pero solo en el caso de que sean isómeros; para moléculas no isoméricas la comparación de sus entalpías molares estándar de formación no resulta significativa.

Isómeros son aquellos compuestos que tienen la misma composición química pero sus arreglos estructurales son distintos, para el caso de los lotes de PAI estudiados se comprobó que su composición química es la misma, por lo tanto se pueden considerar como isómeros, a pesar de que el peso molecular promedio de la cadena sea distinta, recordemos que es una distribución de cadenas con diferentes pesos moleculares.

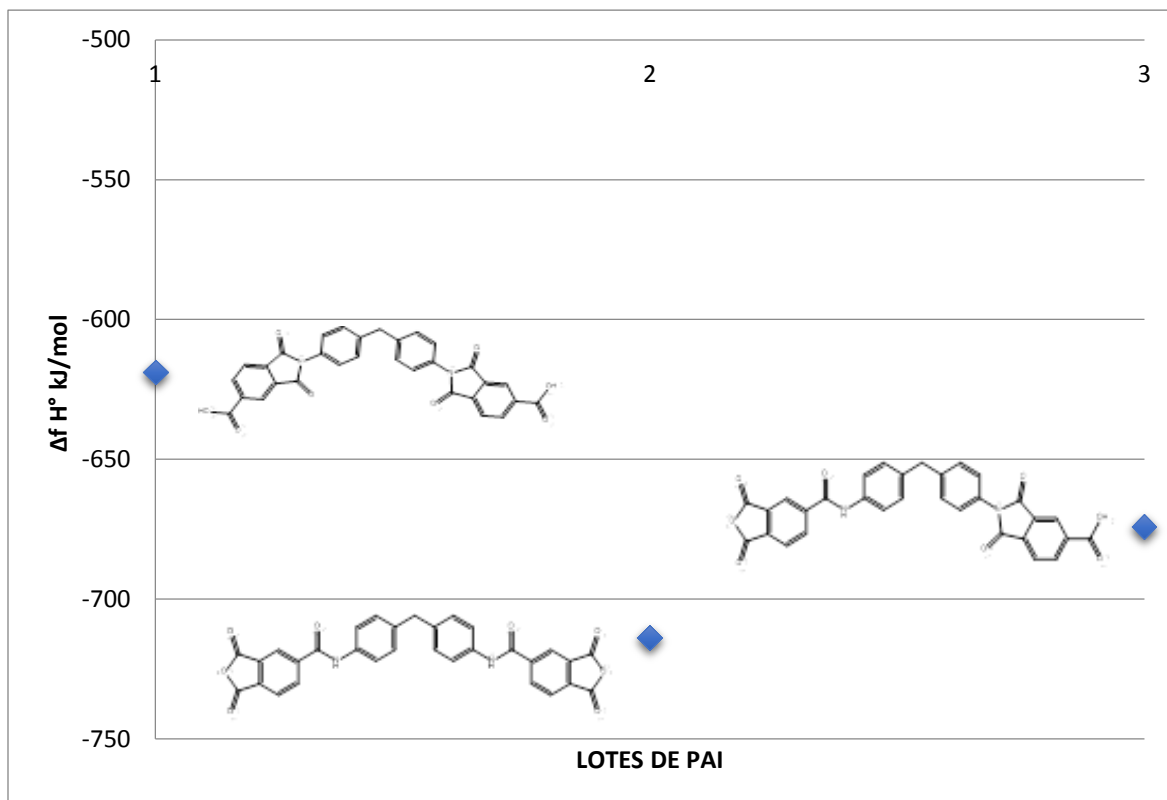


Figura 4.38 Gráfica de los valores de entalpías molar estándar de formación de los lotes de PAI.

Por lo tanto el lote de PAI 2 resulta tener una estructura más estable que los lotes de PAI 3 y PAI 1, es decir, que las cadenas más flexibles y con mayores grados de libertad permitirán establecer conformaciones más estables (Figura 4.38).

La estabilidad de la cadena se puede deber a que cuando el 4-4,metildifenil se encuentra entre dos grupos amida la conformación es más lineal y menos enredada teniendo menos interacciones dentro de la misma cadena, lo que también explica el hecho de que tenga una menor energía molar estándar de combustión.

El resultado de las diferentes distribuciones de las estructuras en la cadena de los polímeros durante la reacción de síntesis de la PAI tiene un gran efecto en el calor desprendido durante la polimerización, ya que existe una diferencia de casi 50 kJ/mol entre cada lote de PAI, por lo que esto a grandes escalas tendría gran repercusión en el aumento de la temperatura del reactor durante reacción a nivel industrial.

## 6.16 ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR TERMOGRAVIMETRÍA.

Con el análisis de los polímeros por termo gravimetría se puede observar la pureza de los lotes de PAI, debido a que en los termogramas obtenidos (Figura 4.39), muestran una pérdida de masa alrededor de los 200°C hasta los 270°C aproximadamente, lo cual corresponde a la presencia de disolvente, los porcentajes de la pérdida del disolvente se muestran en la tabla 4.18.

LOTE	%masa disolvente	Pureza
PAI 1	0.432%	99.56%
PAI 2	0.416%	99.58%
PAI 3	0.458%	99.54%

Tabla 4.18 porcentajes de la pérdida de masa por la presencia del disolvente en los lotes de PAI.

Los porcentajes de la pérdida de disolvente son menores a .5% por lo que la pureza de los polímeros son mayores a 99.5%, es decir, su pureza fue la adecuada para que se realizaran los experimentos de calorimetría de combustión, por lo tanto la diferencia en las energías de combustión no se le puede adjudicar a la presencia del disolvente, ya que los porcentajes de pureza únicamente difieren en .02%.

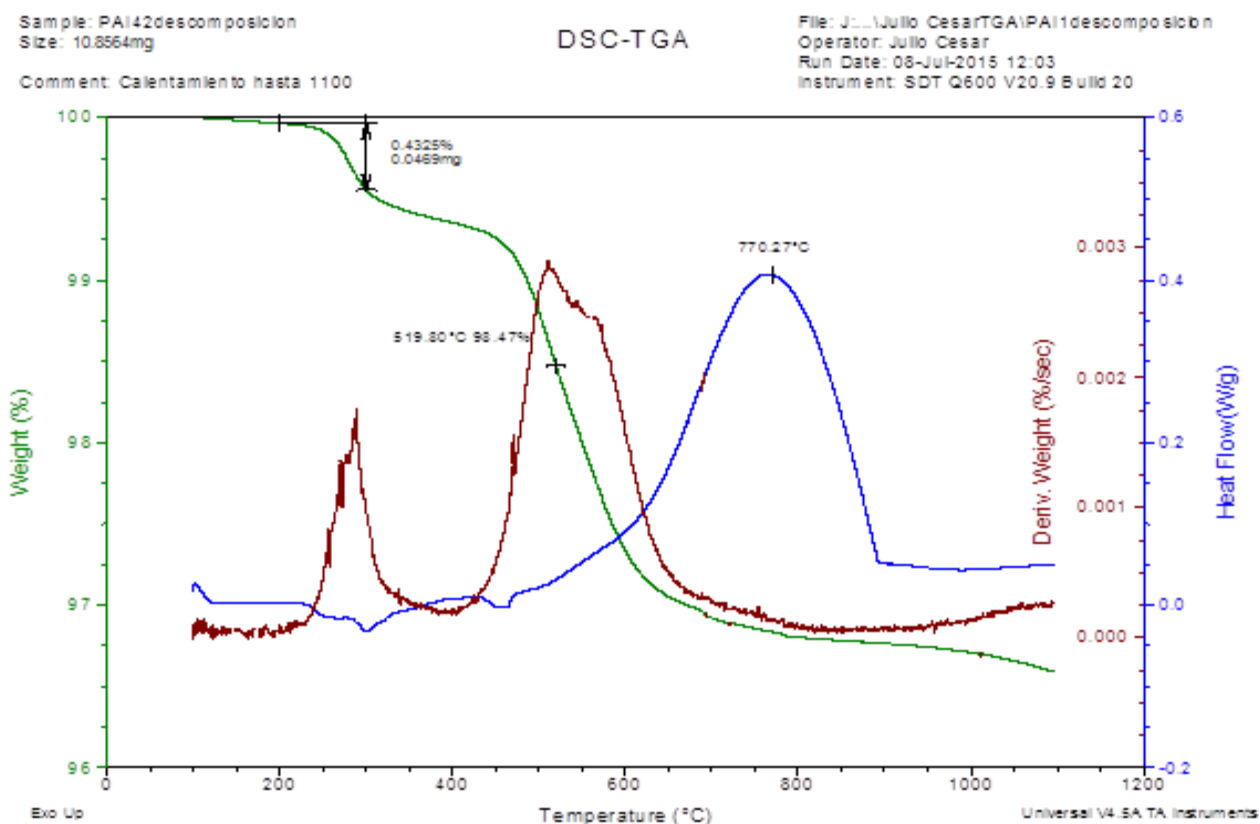
También se puede observar que la estabilidad térmica de la PAI es muy elevada, ya que únicamente pierde poco más del 3% de su masa durante el calentamiento hasta 1100°C.

Esto también es debido a que los experimentos se hicieron en atmosfera de nitrógeno, evitando la oxidación y la formación de productos volátiles.

Se puede observar también un pico exotérmico debido a la pirolisis del polímero, los valores de temperatura entre cada lote varían poco, esto es debido a que al ser un calentamiento gradual las interacciones intermoleculares ya se habrán debilitado y únicamente se debe a la ruptura de los enlaces covalentes que unen a los eslabones del polímero.

La integración del área del pico nos daría la información sobre la energía liberada durante el proceso de descomposición del polímero.

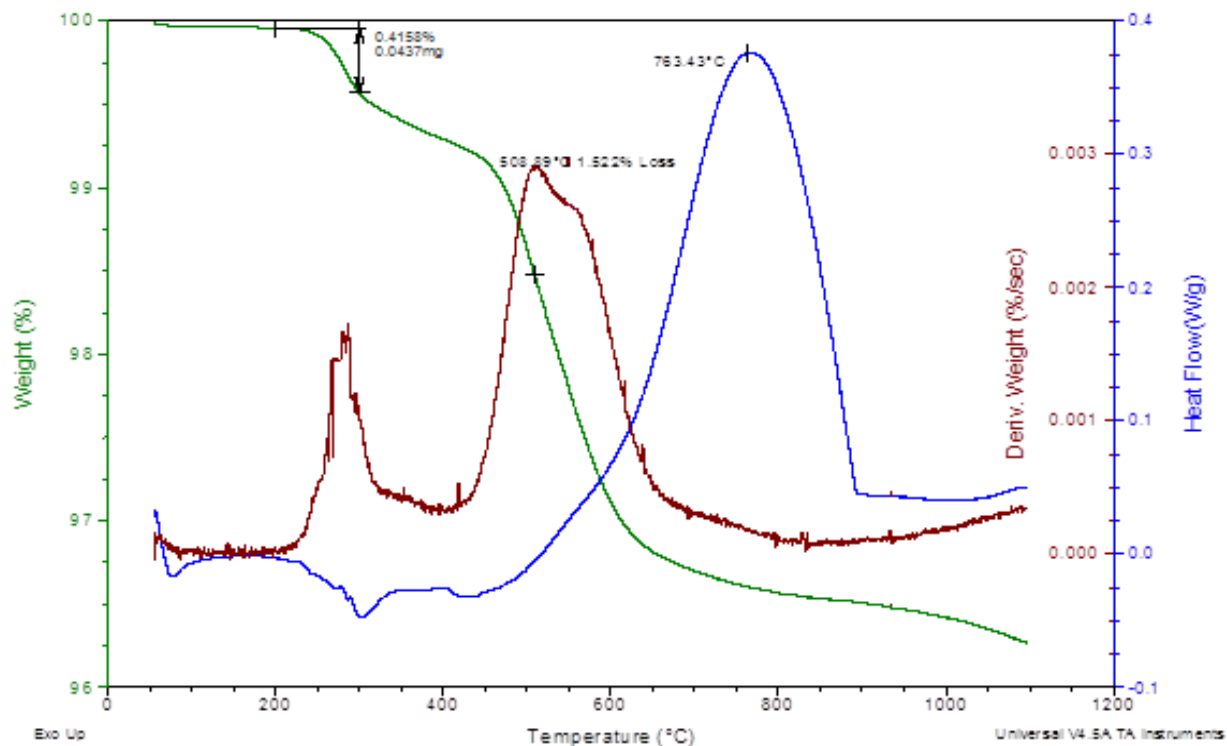
La pérdida de la estructura polimérica de la PAI se lleva a cabo en esta la temperatura del pico exotérmico, que es alrededor de los 763-770°C (Tabla 4.19).



Sample: PAI3descomposicion  
Size: 10.4514mg  
Comment: Calentamiento hasta 1000

### DSC-TGA

File: J:\...PAI3descomposicion1000.001  
Operator: Julio Cesar  
Run Date: 07-Jul-2015 19:48  
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



Sample: paI4DESCOMP  
Size: 10.6380 mg  
Comment: Isotermico

### DSC-TGA

File: J:\...PAI4descomposicion20MLMIN.001  
Operator: Rojas  
Run Date: 05-Aug-2015 13:43  
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

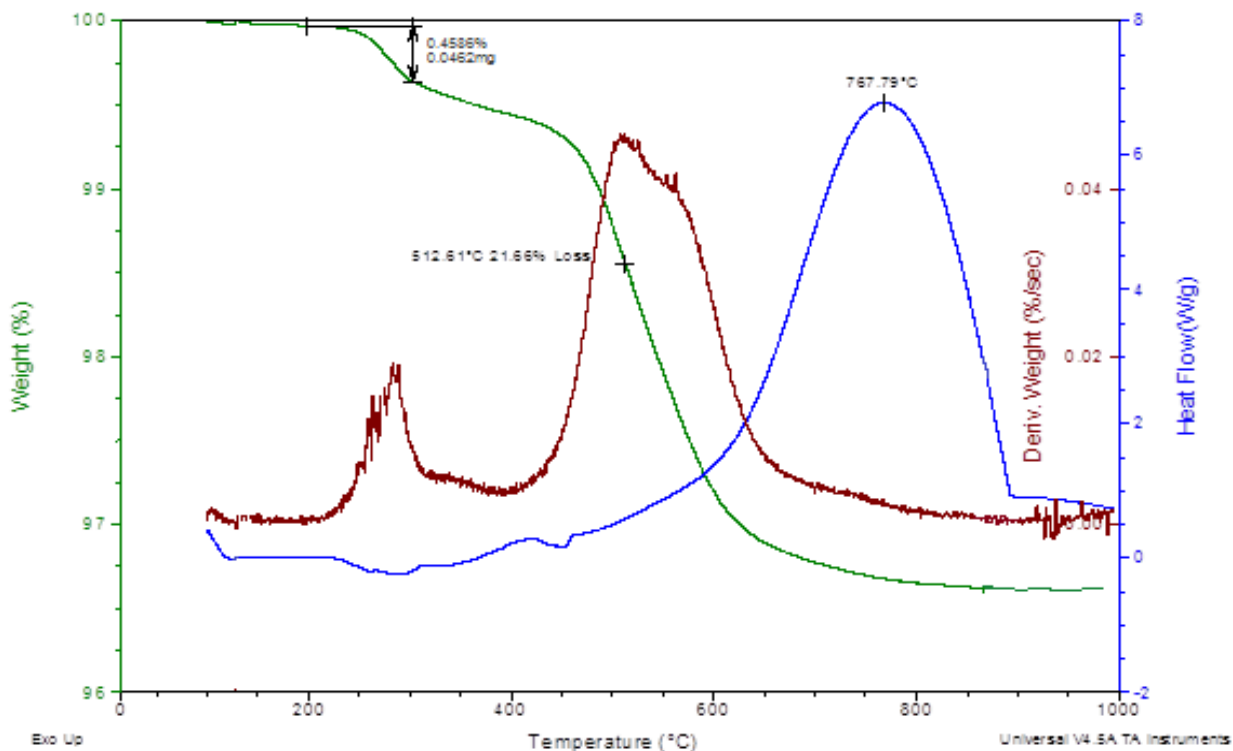


Figura 4.39 Termogramas de la descomposición térmica de los lotes a) PAI 1, b) PAI 2 y c) PAI 3.

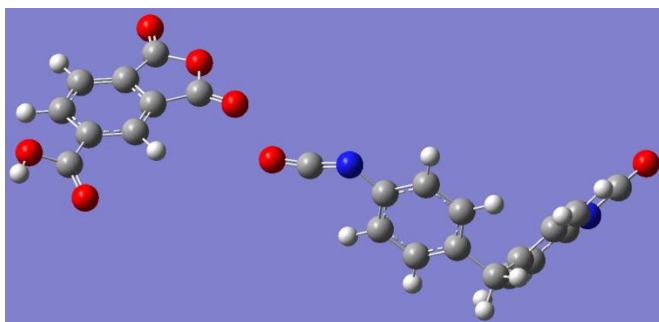
LOTE	T <sub>d,0</sub> (°C)	T <sub>d,1/2</sub> (°C)	T <sub>d,max</sub> (°C)
PAI 1	415	519	770
PAI 2	410	508	763
PAI 3	420	512	767

Tabla 4.19 Valores principales de la descomposición de los lotes de PAI.

Estos resultados también concuerdan con los obtenidos por los diferentes experimentos, se puede apreciar que el lote de PAI 1 es un más resistente térmicamente, lo que se debe a que tiene una mayor cantidad de estructuras en la que el grupo 4-4,metildifenil se encuentra entre dos grupos imida en sus cadenas y el lote de PAI 2 es menos resistente debido a que predominan en sus cadenas la estructura en la que el grupo 4-4,metildifenil se encuentra entre dos grupos amida.

### 6.17 CAMINO DE REACCIÓN DETERMINADO POR CÁLCULOS TEÓRICOS.

La determinación del punto de partida inicial para el mecanismo de reacción será la suma de las energías del MDI y el TMA para conocer la energía necesaria del sistema antes de iniciar la reacción, primero analizaremos la reacción de formación del grupo imida, en la reaccionan el grupo anhídrido del TMA y un isocianato del MDI (Figura 4.40).

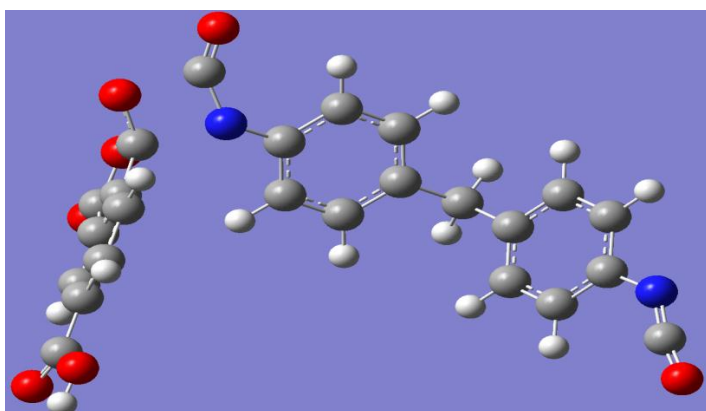


Hartrees	kJ/mol
-0.2350	-617.1008

Figura 4.40 Reactivos de la reacción de polimerización de la PAI.

Posteriormente mediante un cálculo de frecuencias se obtuvo el primer estado de transición (Figura 4.41), en el que el un oxígeno del grupo anhídrido del TMA ataca el carbono del grupo isocianato del MDI. Reduciendo así las distancias entre el carbono del carbonilo del grupo anhídrido y el nitrógeno, por lo que también se forma un enlace entre ellos dos. Del estado de transición se pueden ver el cálculo de sus frecuencias, teniendo

una negativa de la cual su modo de vibración corresponde al grupo de átomos que reaccionan.



Energía (kJ/mol)	-511.9802
Frecuencia	-481.79

Figura 4.41 primer estado de transición de la reacción de formación del grupo imida, en la polimerización de la PAI.

Posteriormente se hizo el cálculo de IRC para conocer el camino de la reacción, se realizaron a 16 pasos en ambas direcciones (Figura 4.42).

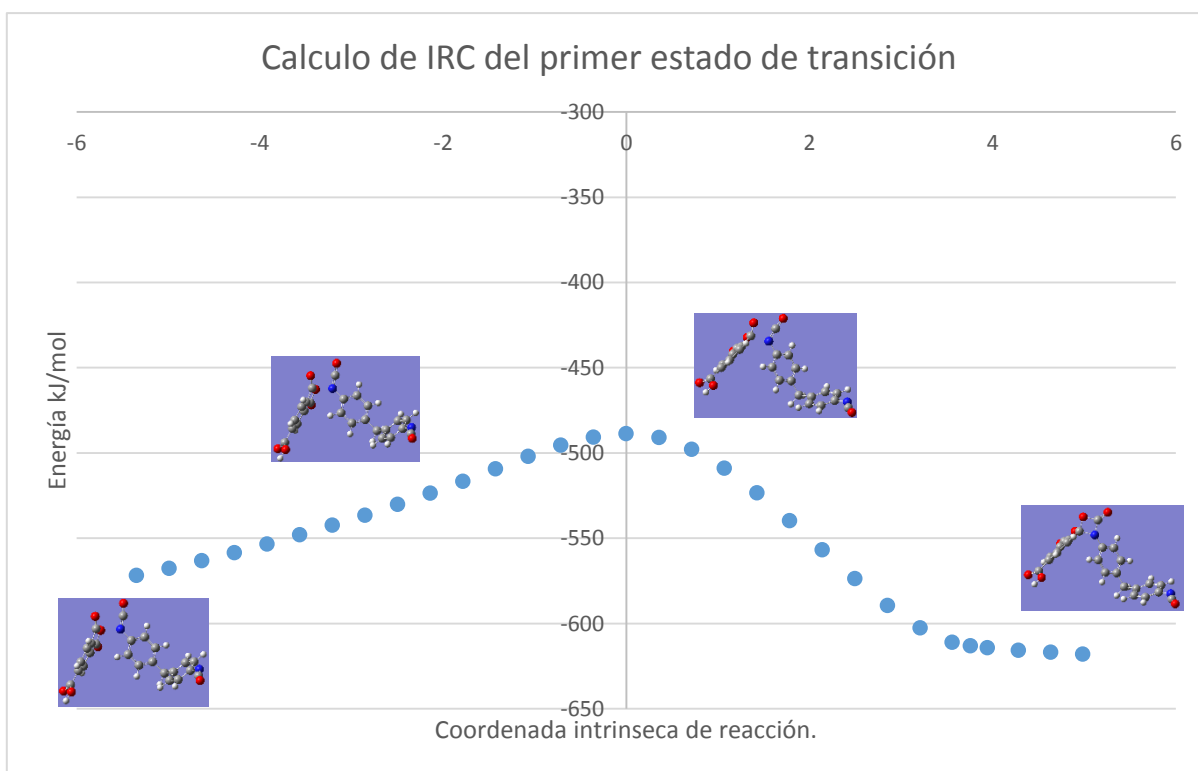
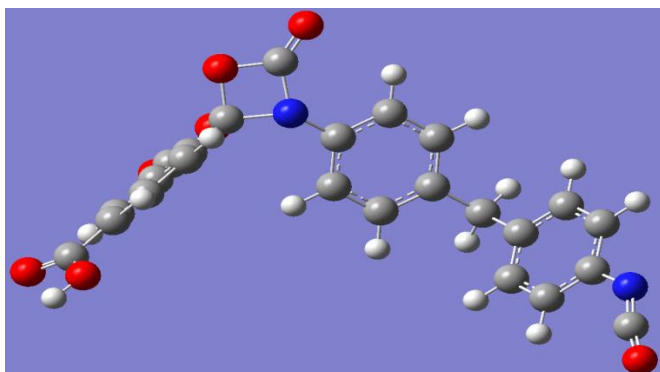


Figura 4.42 Camino intrínseco del primer estado de transición de la formación del grupo imida.

Este primer estado de transición es de suma importancia porque determinará relativamente la energía de activación para la formación grupo imida.

Una vez obtenido el último paso del camino de la reacción se optimiza la molécula, ya que es el punto de partida para el siguiente estado de transición (Figura 4.43).

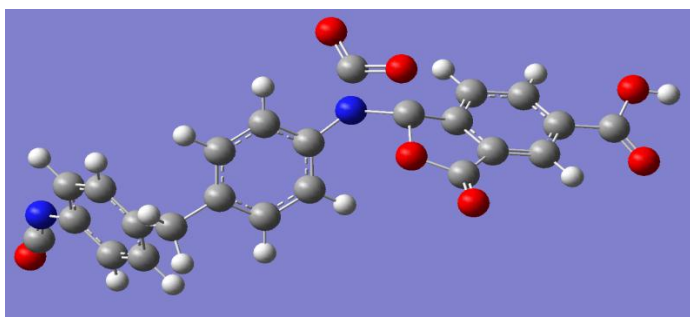


Hartrees	kJ/mol
-0.2453	-637.77

Figura 4.43 producto del primer estado de transición de la reacción de formación del grupo imida, en la polimerización de la PAI.

En las energías se puede ver que el primer estado estacionario es más estable que ambos reactivos, esto también es un indicativo de que el primer estado de transición es correcto.

El segundo estado de transición se obtuvo de igual modo por un cálculo de frecuencias y se corrobora por medio de un cálculo de QST3 (Figura 4.44).



Energía (kJ/mol)	-480.137
Frecuencia	-635.35

Figura 4.44 segundo estado de transición de la reacción de formación del grupo imida, en la polimerización de la PAI.

En este estado de transición se separa la molécula de  $\text{CO}_2$  de la estructura, es decir, ocurre la descarboxilación. Por lo tanto la energía del sistema disminuirá bastante pero en los productos se deben sumar las contribuciones de ambas moléculas.

Siguiendo la misma metodología se determinó del camino intrínseco de la reacción mediante un cálculo de IRC (Figura 4.45).

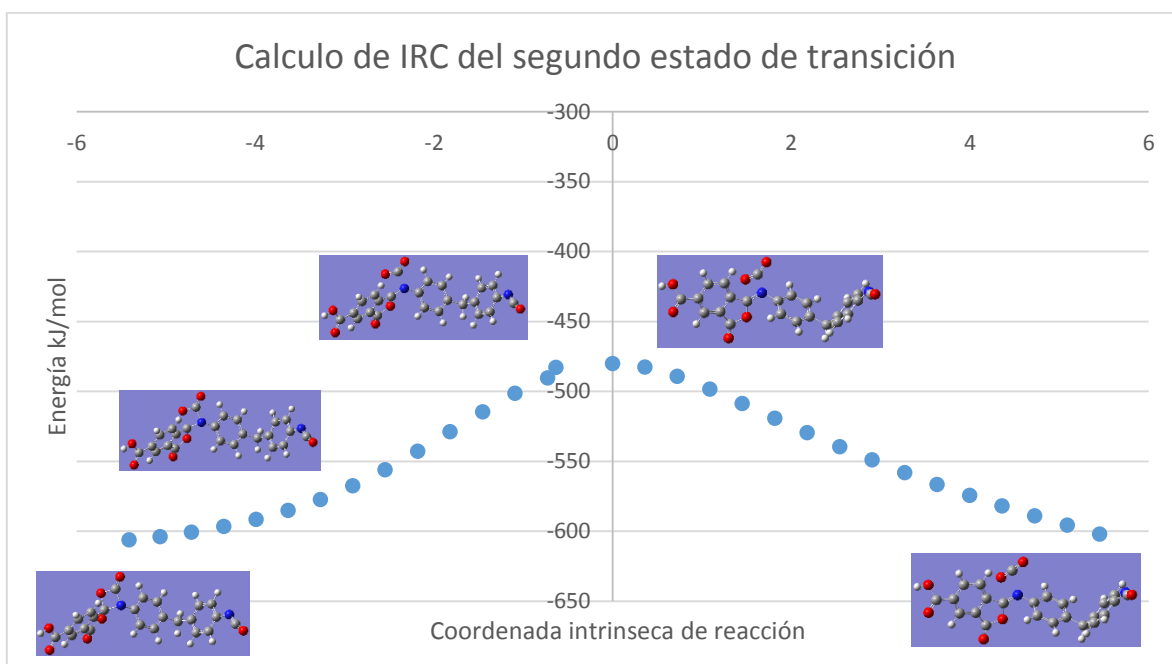


Figura 4.45 Camino intrínseco del segundo estado de transición de la formación del grupo imida.

Para determinar entonces la energía del segundo estado estacionario es necesario quitar la molécula de  $\text{CO}_2$  y hacer un cálculo de optimización y energía y sumar su energía a la molécula formada por la reacción (Figura 4.46).

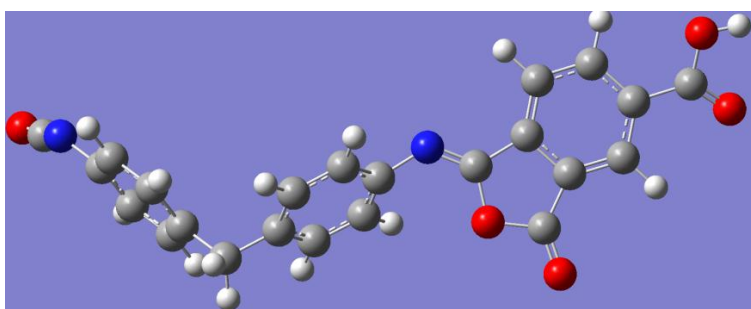


Figura 4.46 Producto del segundo estado de transición en la reacción de formación del grupo imida en la polimerización de la PAI.

	Hartrees	kJ/mol
<b>PAI</b>	-0.1262	-328.35
<b>CO<sub>2</sub></b>	-0.1355	-352.33
<b>Total</b>	-0.2618	-680.68

El siguiente estado de transición es una deslocalización electrónica del doble enlace del nitrógeno pasa al carbono y el posterior ataque del nitrógeno al carbonilo, ese estado de transición no se ha podido encontrar, debido a que la superficie en ese punto es demasiado plana y no se logra converger en el estado de transición.

Se ha realizado un barrido en las distancias de enlace de los enlaces N-C y C-O (Figura 4.47).

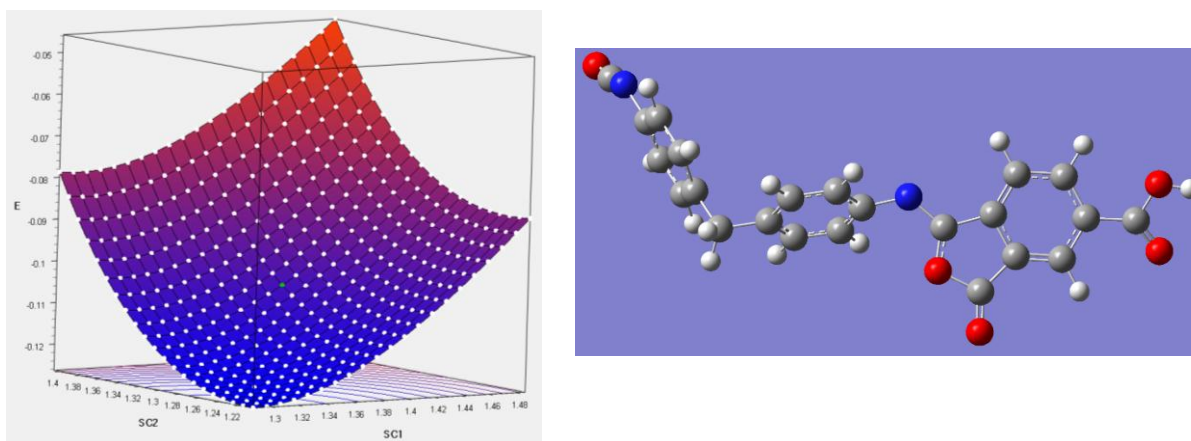


Figura 4.47 a) Scan en las distancias de enlace entre el enlace C-N y C-O, b) posible tercer estado de transición del mecanismo de reacción del grupo imida en la polimerización de la PAI.

En este posible estado de transición al realizarse el cálculo de frecuencias se obtienen 3 frecuencias negativas, al optimizar la molécula no converge en el punto de silla, es posible que con un método y una base más robusta se logre encontrar el estado de transición, por lo que se planea seguir realizando cálculos más pesados sobre este estado de transición.

En cuanto al mecanismo de reacción para la formación del grupo amida en la polimerización de la PAI, de igual forma se realizó un cálculo de los reactivos, pero ahora acercándose el TMA del lado del ácido carboxílico al MDI, para ver si varía la energía (Figura 4.48).

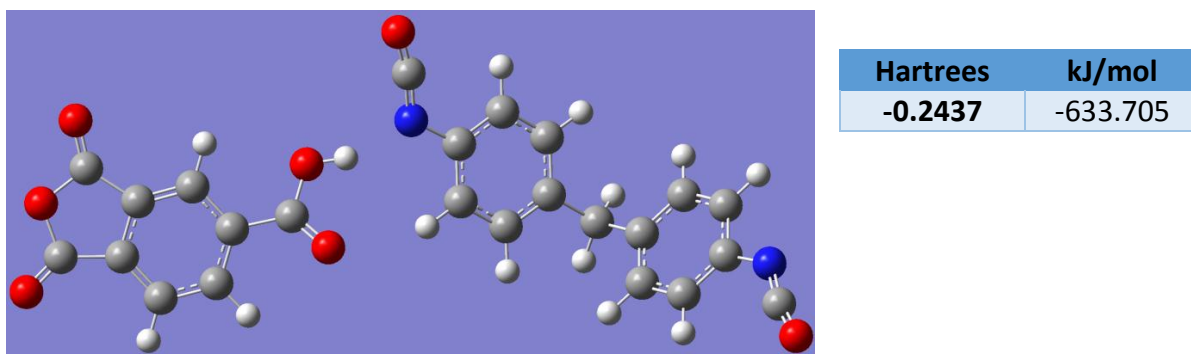
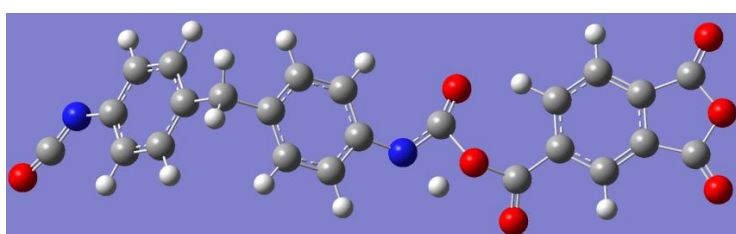


Figura 4.48 TMA acercándose por la cara del ácido carboxílico al MDI para la reacción de formación del grupo amida en la polimerización de la PAI.

Se puede observar que la energía de los reactivos en el mecanismo de reacción del grupo amida es mayor que en el grupo imida, por lo tanto, se requiere más energía en un inicio para que los reactivos se junten por esta cara, una diferencia de 16.6 kJ/mol, lo que es bastante significativo.

El primer estado de transición del mecanismo de reacción para la formación del grupo amida en la PAI se hizo por medio de un cálculo de frecuencias, el estado de transición obtenido es realmente demostrativo del ataque al carbonilo del isocianato por parte del oxígeno del ácido del TMA (Figura 4.49).



<b>Energía (kJ/mol)</b>	<b>-427.9953</b>
<b>Frecuencia</b>	<b>-1945.91</b>

Figura 4.49 primer estado de transición de la reacción de formación del grupo amida, en la polimerización de la PAI.

Posteriormente se hizo su cálculo de coordenadas intrínsecas de reacción (IRC) (Figura 4.50), se puede observar como el primer estado estacionario de la reacción es bastante más estable que los reactivos lo cual indica que la reacción si es favorecida.

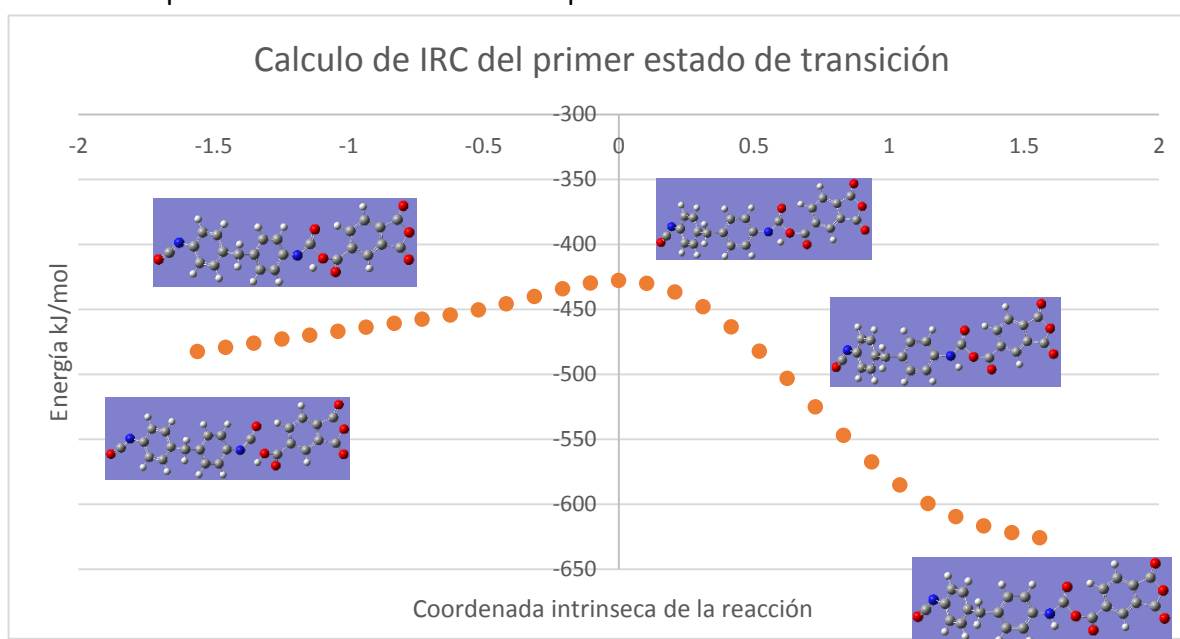


Figura 4.50 Camino intrínseco del primer estado de transición en la formación grupo amida en la síntesis de la PAI.

Como punto de partida para el siguiente estado de transición, se optimiza el último paso del camino intrínseco de la reacción (Figura 4.51), este primer estado de transición es de vital importancia porque nos va a indicar la energía de activación relativa para la formación del grupo amida durante la síntesis de la reacción y se puede observar que la energía es menor por 54 kJ/mol que la formación del grupo imida, lo que nos dice que durante la reacción de copolimerización de la PAI, se ve favorecida la formación del grupo amida, tanto por tener una menor energía de activación y por el hecho de que el oxígeno del ácido del TMA es más reactivo que sus oxígenos del grupo anhídrido.

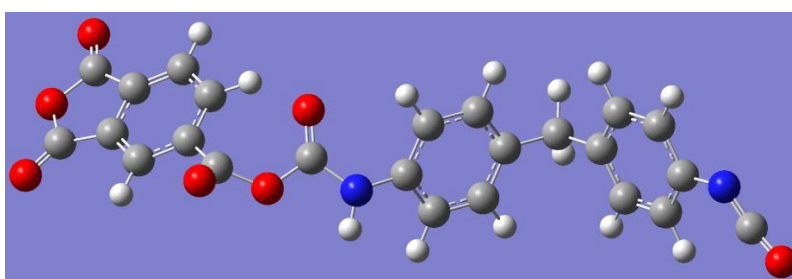


Figura 4.46 Producto del primer estado de transición en la reacción de formación del grupo amida en la polimerización de la PAI.

Hartrees	kJ/mol
-0.2565	-667.076

El siguiente estado de transición es el ataque del nitrógeno al carbonilo pegado al anillo aromático del TMA y la consecuente descarboxilación (Figura 4.52).

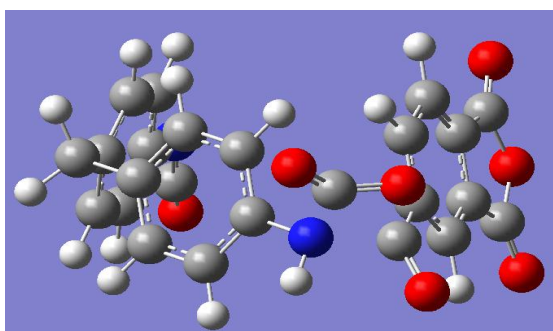


Figura 4.52 segundo estado de transición de la reacción de formación del grupo amida, en la polimerización de la PAI.

Energía (kJ/mol)	-515.611
Frecuencia	-409.02

Esta estructura se corrobora con un cálculo QST3 y se obtuvo la misma geometría. De igual forma se determinó el cálculo de IRC para este estado de transición (Figura 4.53). Se puede observar la descarboxilación y para obtener la energía del producto se suma la energía del CO<sub>2</sub> (Figura 4.54).

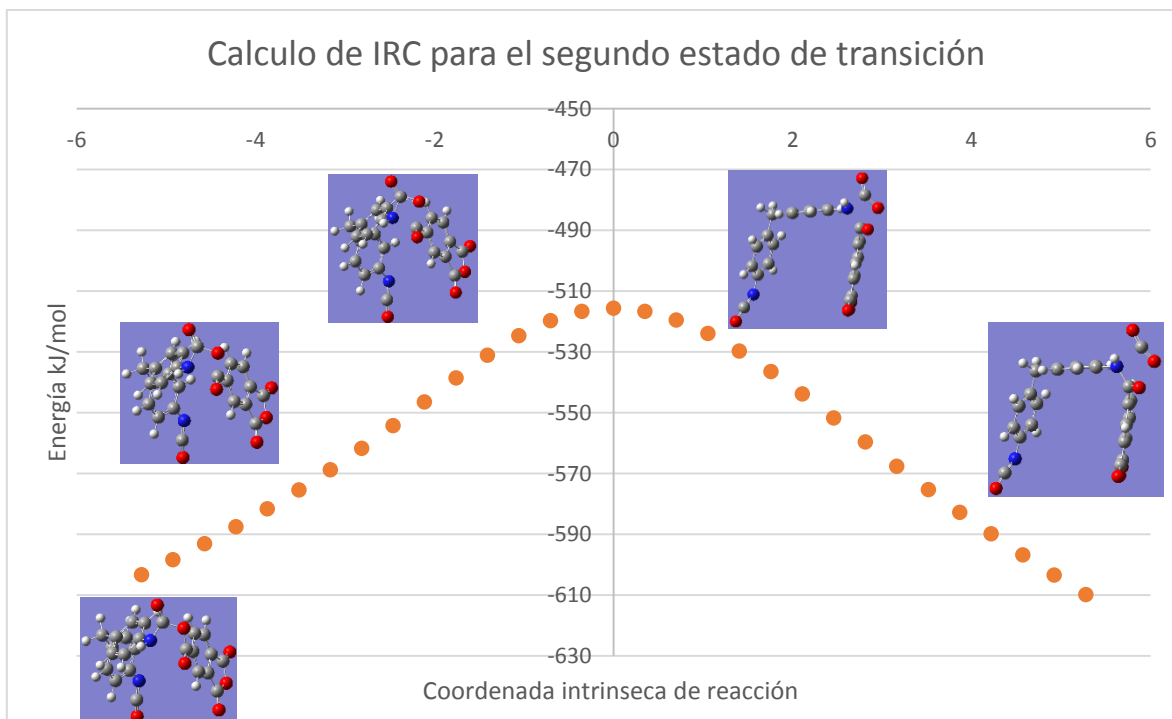


Figura 4.53 Camino intrínseco del segundo estado de transición en la formación grupo amida en la síntesis de la PAI.

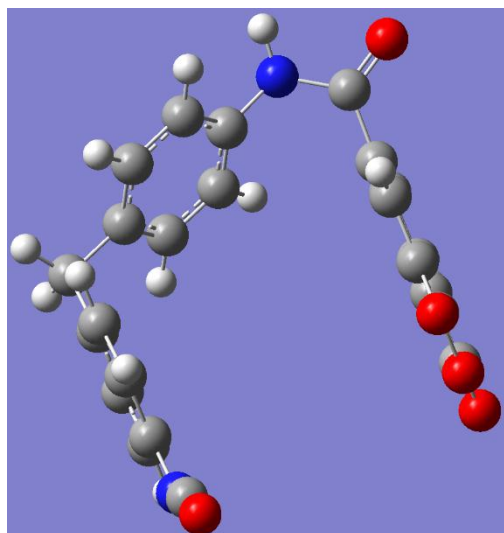


Figura 4.54 Producto del segundo estado de transición en la reacción de formación del grupo amida en la polimerización de la PAI.

	Hartrees	kJ/mol
<b>PAI</b>	-0.1327	-344.91
<b>CO<sub>2</sub></b>	-0.1355	-352.3
<b>Total</b>	-0.2682	-697.21

Esta es la estructura final con la formación del grupo amida, se puede observar que su geometría no es lineal, por lo tanto esto también nos dice que el grupo amida permite una conformación más flexible lo que concuerda con los resultados obtenidos por los demás experimentos y hasta el momento mantiene una menor energía en comparación con el resultado del grupo imida, por lo que también concuerda con los resultados de  $\Delta_f H_m^\circ$ .

# 7.

## *CONCLUSIONES*

---

1. Dados los resultados obtenidos se comprobó que aun siguiendo la misma metodología en todos los experimentos de síntesis, es posible obtener polímeros con diferencias en varias de sus características.
2. A través de los estudios de las espectroscopías de IR y RMN  $H^1$  y análisis elemental se comprobó que los productos de los tres lotes de PAI sintetizados, tienen los mismos grupos funcionales, la misma estructura carbonada y una misma composición química.
3. Los resultados obtenidos por espectroscopía de UV-Vis, viscosimetría, densidad, solubilidad, DSC, reflectancia, TGA y calorimetría de combustión para los tres lotes de PAI muestran diferencias.
4. En el presente trabajo se propone la formación de tres diferentes estructuras isoméricas, las cuales pueden variar en su proporción en las cadenas del polímero, afectando su conformación, sus interacciones intermoleculares y por tanto sus propiedades.
5. Se obtuvieron los parámetros  $K$  y  $\alpha$  de la ecuación de Mark-Howink para la PAI estudiada en los disolventes DMSO y NMP.
6. Por medio de los experimentos de calorimetría de combustión se determinó que el lote de PAI 2 tiene una entalpía de formación más negativa y por ende una entalpia de polimerización más exotérmica, lo que indica que posiblemente tenga una conformación más flexible.
7. Por medio de las técnicas de UV-Vis, calorimetría de combustión y la determinación de la  $T_g$  y  $C_p$  por DSC de los lotes de PAI, se determinó que en el lote de PAI 1 las interacciones intermoleculares son más fuertes que en los lotes de PAI 2 y 3.
8. El mecanismo de reacción de síntesis de la PAI propuesto en este trabajo, se comprobó mediante cálculos teóricos, identificando el camino intrínseco completo para la reacción de formación del grupo amida y quedando únicamente inconcluso el último estado de transición de la reacción de la formación del grupo imida.

9. Por medio del análisis de las energías de los primeros estados de transición de formación de los grupos amida e imida, se determinó que es favorecida la formación del primer grupo. Esto se sustentó por el análisis de los fragmentos obtenidos por espectrometría de masas.
10. Por medio de los experimentos de termogravimetría se logró determinar que las posibles diferentes estructuras isoméricas para cada lote de PAI, esencialmente no afectan la estabilidad térmica del polímero.

## 8. REFERENCIAS.

---

1. Ceballos Zapata Angela. *El nacimiento de la termodinámica*. Seminario de historia y filosofía de la ciencia. Memorias de eventos científicos colombianos. 1982 pp. 23-44.
2. Sandino F. Alberto, Montiel Lilia. *La termodinámica como origen de la revolución industrial del siglo XVIII*. Lat. A. J. Phys. Educ. Vol. 6 No. 4, Dec. 2012 pp. 652-654.
3. Furió-Gomez Cristina, Solbes Jordi, Furió-Mas Carles. *La historia del primer principio de la termodinámica y sus implicaciones didácticas*. Eureka sobre enseñanza y divulgación de las ciencias, vol 4. Núm 3, septiembre 2007, pp. 461-475.
4. Carnot Sadi. *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego*. Traducción y notes de Javier Odón Ordóñez. Ed. Alianza. 1987 ISBN 84-206-2505-1.
5. Truesdell, C. *The tragicomical History of Thermodynamics*. Ed. Springer Verlag 1980 pp. 1822-1854. ISBN 0387-90403.
6. C. A. Harper, *Handbook of Plastics Elastomers and Composites*, Third Edition, McGrawHill Professional Book Group, New York, 1996.
7. Cantow Hans-Joachim, Mulhaupt Rolf. *Herman Staudinger and Polymer Research in Freiburg*. Adv. Polym Sci (2013) 261:21-38.
8. Staudinger Hermann. *Macromolecular chemistry*. Nobel lecture, December 11, 1953.
9. Parker John A. and Winkler L. Ernest. *The effects of molecular structure on the thermochemical properties of phenolics and related polymers*. NASA thecnical report November 1967 NASA TR R-276.
10. Lebedev B. V. *Application of precise calorimetry in study of polymers and polymerization processes*. Thermochimica. Acta 297 (1997) 143-149.
11. Lebedev B. V. *Thermodynamics of Polymers*, Gorky State University (1989).
12. Lebedev. B. V. et al. *Thermodynamics of alternating copolymer of styrene and CO in the 0-600K region*. Russian Chemical Bulletin, International edition, Vol. 50, No 12, December 2001, pp. 2372-2376.
13. Lebedev B. V. and Veridusova V. V. *Thermodynamics of Cyclourethane Polymerization with ring opening*. Doklady Chemistry, Vol. 379, Nos 1-3, 2001, pp. 187-190.
14. Verevkin, S. P et al. *Asymmetric Hydrogenation of non-Functionalized olefins in propylene Carbonate- Kinecti or Thermodynamic control?* Industrial&Engineering Chemistry Research 2009.
15. Toktonov, A. V. Mognovov, D, M. *Synthesis of Polyamidines based on Aromatic Bis(imidoyl) Chlorides in solution*, Polymer Science, Ser. A. 2006, 48(1), 1-10.
16. Stepurko. E. N., Yu. A. Marenich, and Roganov G. N. *Estimation of the thermodynamics properties of polymers at different temperatures via additive methods*. Polymer Science, Ser. A. 2012, Vol. 54, No. 4 pp 310-317.

17. Y. C. Li, C. P. Wang, S. J. Liu. *Assessment of thermodynamics properties in pure polymers*. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 32 (2008) pp. 217-226.
18. Walters. N. Richards, Lyon E. Richard and Hackett M. Stacey. *Heats of combustion of high temperature polymers*. Aircraft Materials Fire Test Handbook. April 2000.
19. Manika Varma-Nair, Bernhard Wunderlich, Aspy Metha and Urnesh Gaur. *Heat capacity and other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules, IX Final Group of aromatic and inorganic polymers*. J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol 12, No 1, 1983.
20. Manika Varma-Nair, Bernhard Wunderlich, Aspy Metha and Urnesh Gaur. *Heat capacity and other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules, VIII Polyesters and Polyamides*. J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol 12, No 1, 1983.
21. Manika Varma-Nair, Bernhard Wunderlich, Aspy Metha and Urnesh Gaur. *Heat capacity and other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules, VIII Polyethylene*. J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol 12, No 1, 1983.
22. Manika Varma-Nair, Bernhard Wunderlich, Aspy Metha and Urnesh Gaur. *Heat capacity and other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules, III Polyoxides*. J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol 12, No 1, 1983.
23. Trossarelli L. *The history of nylon*. Dipartimento di Chmica IFM dell' Universita di Torino, Via P. 7 Torino, Italy.
24. Georgiades N. Alexis. *Synthesis and Characterization of Novel High Temperature Polyimides*. Thesis to get the grade of Doctor of Philosophy in the School of Physical Sciences of the University of Surrey.
25. Gosh M. K. And Mittal K. L. *Polyimide: Fundamentals and applications*. New York: Marcel Dekker; 1996.
26. Mittal K. L. *Polyimides: synthesis, characterization and application*. Vols. I y II. New York: Plenum, 1984.
27. Bruma, M., Hamciuc E., Sava I. *Compared Properties of Polyimides Based on Benzophenone Tetracarboxylic Dianhydride*. Roum. Chim. No. 48 (2003) pp. 629-638.
28. Choi K. Y., Yi M. H. *Synthesis and characterization of N-alkylated polyamideimides*. Angewandte macromolekulare chemie. 1994 No 222 pp. 103-109.
29. Redman G. Edward, Skinner S. Jack. *Polyamide/imide polymer derived from trimellitic anhydride and organic diisocyanate and the enameling of wire therewith*. United State Patent No. 3,625,911. June 1968.
30. B. A. Bolton. *Al Polymer Laminates for High Temperature Stability*. Research and Development, Amoco Chemicals Corporation. Polymer engineering and science, July 1966.
31. Solvay. *Torlon PAI, Design Guide*. Speciality Polymers. April 2008.
32. Wang Yang, Jiang Lanying, Matssura Takeshi, Chung S. Tai. *Investigation of the fundamental differences between polyamide-imide (PAI) and polyetherimide (PEI)*

- membranes for isopropanol dehydration via pervaporation*. Journal of membrane Science No. 318 (2008) pp. 217-226.
33. Wang Yang, Goh-Hong Suat, Chung S. Tai. *Polyamide-imide/polyetherimide dual layer hollow fiber membranes for pervaporation dehydration of C1-C4 alcohols*. Journal of Membrane Science No. 326 (2009) pp. 222-233.
34. Kononova S. V., Gubanova G. N., Romashkova K. A., Korytkova E. N. *Polyamide-imide Membranes of Various Morphology-Features of Nano Scale Elements of Structure*. Scanning Probe Microscopy-Physical Property Characterization at Nanoscale. April 2012 pp. 81-101.
35. Troger L., Humnfeld. H., Nunes S., Ochring M. *Structural Characterization of Catalytically Active Metal Nanoclusters in Poly(amide-imide) Films with High Metal Loading*. J. Phys. Chem. B 1997 No. 101 pp. 1279-1291.
36. Mallakpour Shadpour, Dinari Mohammad. *Surface Treated Montmorillonite: Structural and Thermal Properties of Chiral Poly(amide-imide)/Organoclay Bionannocomposites Containing Natural Amino Acids*. J. Inorg Organomet Polym (2012) pp. 929-937.
37. Uhrich E. Kathryn, Gupta Anita, Thomas T. Tommy. Laurencin Cato T.. *Synthesis and Characterization of Degradable Poly(anhydride-co-imides)*. Macromolecules 1995 No. 28 pp. 2184-2193.
38. Mallakpour Shadpour, Dinari Mohammad. *Reinforcement of poly(vynil alcohol) with chiral poly(amide-imide)s nanoparticles containing S-valine under simple ultrasonic irradiation method*. Colloid Polymer Science (2013) No. 291 pp. 2487-2494.
39. Mesaki Masakazu, Tatematsu Yoshinori, Goda Hideki. *Hybrid Composites of Polyamide-imide and Silica Applied to Wire Insulation*. Polymer Journal, No. 24, (1992) pp., 107.
40. *Synthesis of new diacid monomers and poly(amide-imide)s: study of structure-property relationship and applications*. Journal Polymer Res (2012) No 19. 253-262.
41. Wang Yang, Goh Hong Suat, Chung Tai-Shung. *Miscibility study of Torlon polyamide-imide with Matrimid 5218 polyimide and polybenzimidazole*. Polymer (2007) No. 48 pp. 2901-2909.
42. Feng Qing-Ping, Xie Su-Ming, Liu Yi-Tao. *Synthesis of Hyperbranched Aromatic Polyamide-Imide and its Grafting onto Multiwalled Carbon Nanotubes*. Journal of Applied Polymer Science. No 106. (2007) pp. 2413-2421.
43. Sava Ion. *Compared properties of some Poly(amide-imide)s obtained by direct polycondensation*. Bulletin of the Transilvania university of Brasov. Vol 2 (2009). Pp. 50-63.
44. Valdez, Lazcano J. M., Determinación de la ecuación de velocidad de la reacción de poliamidaimida a base de agua desionizada, Tesis Ingeniería Química, BUAP 2013.
45. Liaw D.J. *Synthesis and characterization of new highly soluble organic polyimides*. Macromolecular nanostructured materials. Osaka: Springer; 2004. p. 80-100.

46. Liaw Der-Jang, Hsu Pei-Nan. *Synthesis and Characterization of Novel Polyamide-imides Containing Noncoplanar 2,2'-Dimethyl-4,4'-biphenylene Unit*. J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry No. 39 (2001) pp. 63-70.
47. Barikani Mehdi, Ataep Mehdipour. *Preparation and Properties of Polyimides and Polyamide-imides from Diisocyanates*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry No. 37 pp. 2245-2250.
48. Soleymani Reza, Taheri Milad. *Synthesis of New Poly(amide-imide)s Derivatives Based on Amino Acid Compounds*. Oriental Journal of Chemistry No. 28 (2012) pp. 757-772.
49. Yang Ching-Ping, Chen Ruei-Shin. *Preparation and characterization of colourless alternate poly(amide-imide)s based on trimellitic anhydride and m-phenylenediamine*. Chem. Polymer No. 40 (1999) pp. 1025-1034.
50. Schandler S. Linda, Nelson J. Kelth, Calebrese Chrls. *High Temperature Breakdown Strength and Voltage Endurance Characterization of Nanofilled Polyamideimide*. J. Materials Science, No. 42 (2007), pp. 3789-3799.
51. S. Diahm, M. L. Locatelli, T. Lebey, and S. Dinculescu. *Dielectric and thermal properties of polyamide-imide (PAI) films*. IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena (CEIDP), Virginia Beach, VA, USA, pp. 482-485, 2009.
52. P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4th Edition, Oxford Univ. Press, Oxford, 2005
53. P.W. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 8th Edition, Oxford University Press, Oxford, 2006
54. Owen Tony. *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*. Primer edition. Agilent Technologies. Germany 2000.
55. Saman Aglamir-Baha. *Measurement of polymer concentration and optimization of sludge dewatering using UV-Vis spectroscopy*. Thesis of Master degree from the university of Carleton. May 2014.
56. Jeffrey L. Taylor. *Reflectance Measurements of Materials Used in the Solar Industry*, PerkinElmer Technical Note
57. W. WM. Wendlandt, H.G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Interscience Publishers/John Wiley 1966
58. Stuart Barbara. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. Ed. John Wiley & sons. 1a edición. 2004.
59. Aldrich, D. S. and Smith, M. A., *Appl. Spectrosc. Rev.* No **34** (1999) pp. 275–327.
60. Pavia L. Donald, Lampman M. Gary, Kriz George. *Introduction to spectroscopy* Ed. Thomson Learning. Third edition 2001.
61. Louisell W.H., *Quantum Statistical Properties of Radiation*, Wiley, New York, 1973.
62. Carrathers P. and Niejo, M.M., *Phase and Angle Variables in Quantum Mechanics*, Rev. Mod. Physics 40, 411, 1998.

63. Hacken and Wolf. *Principles of Magnetic Resonance*. Ed. C.P Slichter, Springer Second edition. 2009.
64. R. Chang, *Química General*. Ed. Mc. Graw Hill, septima edición 2012.
65. Vincent M. C., Blanco S. A., Zaragoza J. L. *Ciencia y tecnología de polímeros*. Ed. Universidad politécnica de valencia 2002.
66. Sun S. F. *Physical chemistry of macromolecules. Basic Principles and Issues*. Ed. John Wiley & Sons. Inc. Second edition. 2004.
67. Ghosh, P., *Polymer Science and Technology – Plastics Rubbers, Blends and Composites*, Ed. Tata McGraw-Hill, New Delhi, Second edition. 2002.
68. Billmeyer, Jr. F.W. *Text Book of Polymer Science*, Ed., Wiley – Interscience, New York, Third edition. 1984.
69. Fink Karl Johannes. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*. Ed. William Andrew Publishing. Norwich, NY. U.S.A. 2005
70. Santos Nuno C., Castanho Miguel. *Teaching lighth scattering Spectroscopy: The Dimension and Shape of Tobacco Mosaic Virus*. Biophysical Journal. No. 71 (1996) pp. 1641-1646.
71. Berne, B.J. and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*. Robert E. Krieger Pub. Co., (1990) Malabar. 123-144.
72. Casassa, E. F. 1989. *Particle scattering factors in Rayleigh scattering*. In *Polymer Handbook*. J. Brandup and E. H. Immergut, ed. John Wiley & Sons, New York. VII/485-491.
73. Chu, B. 1991. *Laser Light Scattering. Basic Principles and Practice*. Academic Press, New York. 13-20.
74. Wyatt Philsp J. *Light scattering and the absolute characterization of macromolecules*. Analytica Chimica Acta No. 272 (1993) pp. 1-40.
75. Ogendal Lars. *Lighth Scattering a brief introduction*. University of Copenhagen 20<sup>th</sup> May 2015.
76. Hahn David W. *Light Scattering theory*. Department of Mechanical And Aerospace Engineering July 2009.
77. Lu Y. Y., Shi T. F., An L. J. *Intrinsic viscosity of polymers: From linear chains to dendrimers*. A letters Journal Exploring the frontiers of Physics. No. 97 (2012).
78. Su W. F. *Principles of polymer design and Synthesis. Chapter 2*. Springer. Verlag Berlin Heidelberg (2013).
79. A. Adamson, *A Textbook of Physiscal Chemistry*, 3rd Edition, Academic Press, San Diego, CA, 1986.
80. Douglas J. F. y Garboczi E. J. *Intrinsic Viscosity and the Polarizability of particles having a wide range of shapes*. Advances in Chemical Physics. Vol. XCI. Ed. John Wiley & sons Inc. 1995.

81. Pamies Ramon y Hernandez Jose. *Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single point and dilution procedures.* Colloid Polymer Science (2008) pp. 1223-1231.
82. Gonzalez-Prolongo M. *Propiedades químicas y físicas de los polímeros.* Ed. E.T.S.I.A. Universidad politécnica de Madrid. Primera edición 2006. Pp. 66-105.
83. Pinal R. *Effect of molecular symmetry on melting temperature and solubility.* Org Biomol Chem. No. 18. (2004)
84. Miyako Y<sup>1</sup>, Zhao Y, Takehima K, Kataoka T, Handa T, Pinal R. *Solubility of hydrophobic compounds in water-cosolvent mixtures: relation of solubility with water-cosolvent interactions.* J Pharm Sci. No. 99(2010) pp.293-302.
85. Sharpe A. G. *Solubility explained.* Lectures in inorganic Chemistry, Cambridge University. pp. 75-88.
86. Jackson Christian A., Simonsick Jr. William. *Application of mass spectrometry to the characterization of polymers.* Journal of solid state & material Science. No. 89 (1999) pp. 661-667.
87. Anna C. Crecelius, Anja Baumgaertel y Ulrich S. Schubert, *Tandem mass spectrometry of synthetic polymers.* Journal Mass spectrometry (2009) No. 48 pp. 458-473.
88. J. H. Scrivens, A. T. Jackson. *Characterisation of synthetic polymer systems.* International Journal of Mass Spectrometry No. 200 (2000), pp. 261-279.
89. A. Cooper, M. A. Nutley, A. Wadood, *Differential scanning microcalorimetry* in S. E. Harding and B. Z. Chowdhry (Eds.), Protein-Ligand Interactions: hydrodynamics and calorimetry. Oxford University Press, Oxford New York, (2000) pp. 287-318.
90. Sandler, S.R., Karo, W., *Diferential scanning calorimetry.* Synthesis and characterization of macromolecules (2002) Ed. Academic Press. Third Edition.
91. Ch. Kittel, *"Introducción a la física del estado sólido"*, tercera edición, editorial Reverté, (1998) pp. 109.
92. G. Lavalle, P Carrica, V Garea y M Jaime, *"A boiling heat transfer paradox"*, Am. J. Phys. No. 60, (1992) pp.478-491.
93. Ashcroft y Mermin , *"Solid State Physics"*, international edition, Saunders College Publishing, (1976)
94. Ziman, J., *"The Thermal Properties of Materials"*, *Scientific American*, vol. 217 No. 3, pp. 180-188.
95. Berrardi Michael. *Glass Transitions in Amorphous Polymers: Basic Concepts.* Journal Physical properties of macromolecules. No. 148. Pp.46-98.
96. P.J. Flory, *Principies of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, 1953.
97. G.F. Arkenbout, *Melt Crystallization Technology*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, 1995.

98. Stanley H. E. *Introduction to phase transition and critical phenomena*. Ed. R. Clarendon Pres, (1971).
99. Simoes Martinho Jose A. y Minas da Piedade Manuel E. *Molecular Energetics. Condensed-Phase, Thermochemical Techniques*. Ed. Oxford University Press 2008.
100. Rodriguez Jorge A. *Introducción a la termodinámica con algunas aplicaciones a la ingeniería*. Primera edición.
101. McAllister S., Chen J.-Y., Fernandez-Pello A.C. *Fundamentals of combustion processes*. Ed. Springer. Second edition (2011).
102. P. W. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*. Ed. Oxford University Press, Third edition Oxford, UK, 2002.
103. R. J. Silbey, R. A. Alberty, and M. G. Bawendi, *Physical Chemistry* Ed. Wiley, New York, Fourth edition, 2004.
104. Zaitseva A. Elena, Liubina I. Galina. *Thermochemistry: The meeting poing of physics, chemistry and mechanics*. International conference of the history of chemistry 2006.
105. Muller Erich A. *Termodinámica básica*. Ed. Equinoccio. 2ª edición 2002. Caracas Venezuela.
106. Rosini D. Frederick. *Experimental Thermochemistry. Measurement of heat of reaction*. Ed. Interscience publishers, Inc. New York.
107. Jessup R. S. *Precise Measurement of heat of combustion with a bomb calorimeter*. Ed. National Burcao of Standards. February 1960.
108. Roux Victoria María, Concepción Foces-Foces and Notario Rafael. *Thermochemistry of organic molecules: The way to understand energy-structure relationships*. Pure Appl Chem. Vol. 81 No.10 (2009) pp. 1857-1870.
109. Mansson Margret and Sunner Sting. *Combustion calorimetry*. Ed. Pergamon Press. Paris France 1979.
110. Washburn W. Edward. *Standar States for bomb calorimetry*. Bureau of Standars Journal of Research. No. 10. Pp. 525-558.
111. Romero Isolda, Contreras Ricardo y Bellandi Fernando. *Principios de termoquímica*. Escuela Venezolana para la enseñanza de la química. Quinta edición 2005.
112. J. W. Stucki, D. L. Bish and F. A. Mumpton *Thermal Analysis in Clay Science* (Eds.) 1990 Clay Minerals Society
113. Van Krevelen D. W. y Nijenhuis K. *Properties of Polymers*. Ed. Elsevier. Fourth edition.
114. Dines Trevor J., Bell Stephen and Chowdhry Babur A. *Computational Chemistry Using Modern Electronic Structure Methods*. Journal of Science and Education. Vol. 84. No. 8 August 2007. Pp. 1364-1370.
115. Foresman James B. and Frish AEleen. *Exploring Chemistry with electronic structure methods*. Ed. Gaussian Inc. Pittsburgh, PA.

116. Gratton Julio. *Termodinámica e introducción a la mecánica estadística*. Vol II, Mc Graw-Hill. Buenos Aires. Séptima edición 2003.
117. Lewars Errol. *Computational Chemistry. Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Ed. Kluwer Academic Publishers. Ney York 2001.
118. Flores Henoc y Amador Patricia. *Standar molar enthalpies of formation of crystalline stereoisomers of aldono-1,4-lactones*. Journal Chemical Thermodynamics Vol.36 (2004) pp. 1019-1024.
119. Mohan S., Subramanian S., Raj Asushma and Arjunan V. *Sprectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*. Journal Elsevier Vol. 110 (2013) pp. 141-150.
120. *Dimethyl Sulfoxide (DMSO) Bulletin #101*. Gaylor Chemical Corporation.
- 121 Hansen, C, Van Dyk, J.; Jensen, P.; Christensen, I. Ebbelhoj, J. *Adapted from Ursin Am. Ind. Hyg. Assoc. J. No. 56 (1995) pp 651-660*
122. Chylinski, Krzysztof; Fras, Zbigniew; Malanowski, Stanislaw K., *Vapor-Liquid Equilibrium for Propylene Glycol + 2-(2-Hexyloxyethoxy)ethanol and 1-Methyl-2-pyrrolidone + 1-Methoxypropan-2-ol* "8224, J. Chem. Eng. Data (2004) No. 49, pp. 18-23
123. Douglas T.B., *Vapor pressure of methyl sulfoxide from 20 to 50°*. Calculation of the heat of vaporization, J. Am. Chem. Soc. (1948) No. 70, pp. 2001-20.
124. Fryd, M. Structure –Tg relationships in Polyimides in *Polyimides: Synthesis, Characterization and Properties*, Vol. 1, Ed. Mittal K.L., Plenum New York, 1984.
125. St. Clair, T.L. in *Polyimides*, Ed. Wilson D., Stenzenberger, H.D., Hergenrother, P.M., Chapman and Hall, New York, 1990, Chapter 2.
126. Lee, C.J. *J. Macrmol. Sci.- Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, 29 (4), 431.
127. Okuyama, K., Sakaitani, H. and Arikawa, H. *Macromolecules* 1992, 25, 7261.
128. Garcia Castro Miguel A., Amador Patricia, Hernández-Perez Julio M., Medina-Faveida y Flores Henoc. Experimental and computational Thermochemistry of 3- and 4-Nitrophtalic Anhydride. The Journal of Physical Chemistry. No. 118 (2014) pp. 3820-3826.
129. Lebedev, B.V.; Evstropov, A.A.; Sadikov, G.B.; Larina, L.F., *Thermodynamics of di(4-isocyanatophenyl)methane*, Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.), 1977, 51, 762-763.

## 9. ANEXOS.

### 9.1 ANEXO 1. ESPECTROS DE IR DEL MDI, EL TMA Y EL NMP.

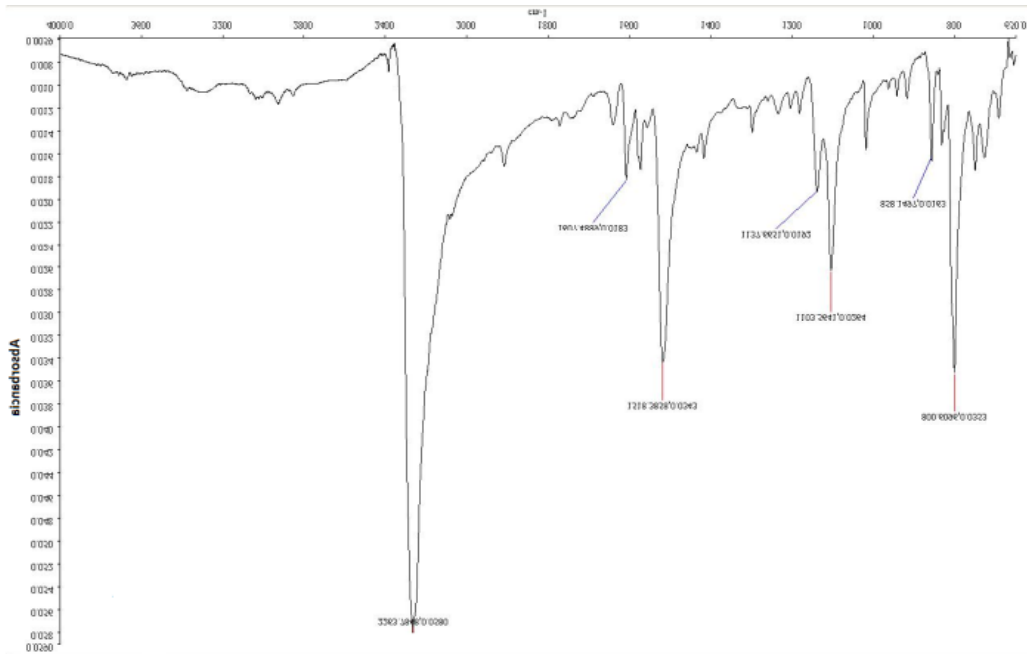


Figura 5.1 Espectro de absorción de IR del MDI.

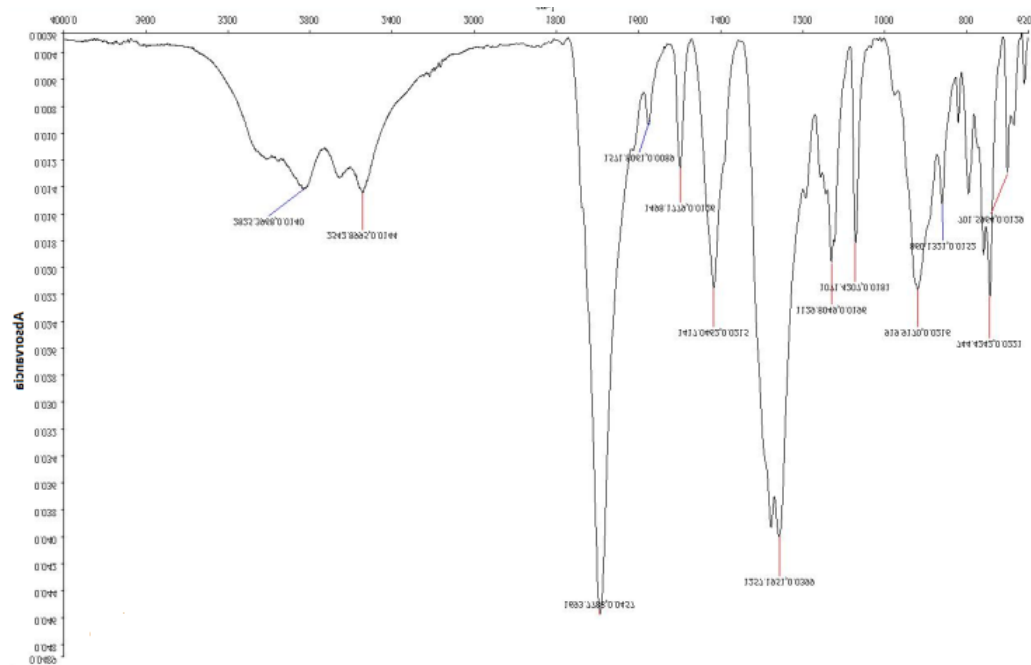


Figura 5.2 Espectro de absorción de IR del TMA.

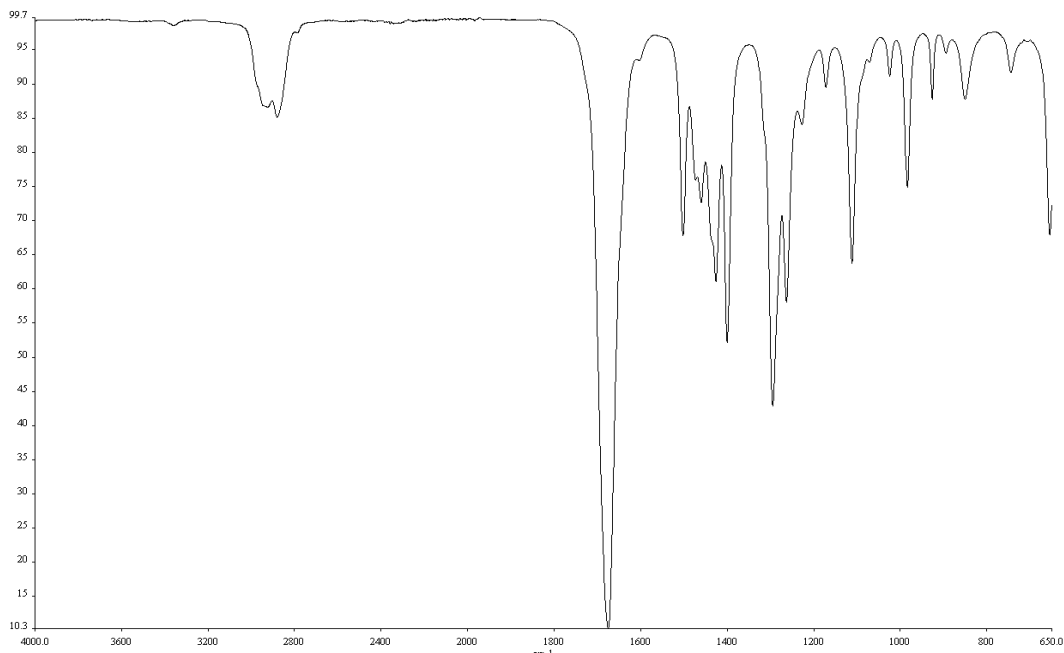


Figura 5.3 Espectro de absorción de IR del NMP.

## 9.2 ANEXO 2. ENTRADAS DE LOS CALCULOS TEÓRICOS.

- Entrada del cálculo de los reactivos (TMA y MDI) juntándose por la cara del ácido carboxílico del TMA, para el inicio del mecanismo de formación grupo amida.

```
%chk=C:\Users\Termoquímica\Desktop\julio\tma-mdi acid.chk
# opt freq rpm3
```

- Entrada del cálculo para determinar el estado de transición del primer estado de transición del mecanismo de formación del grupo amida.

```
%chk=C:\Users\Lucia PM\Desktop\julio\2tsMDI32-TMAc.chk
# freq rpm3 test
```

```
--Link1--
```

```
%chk=C:\Users\Lucia PM\Desktop\julio\2tsMDI32-TMAc.chk
%mem=1700MB
%nprocshared=2
# freq pm3 opt=(ts,rcfc,noeigentest) geom=check guess=read
test
```

- Entrada del cálculo QST3 para corroborar el segundo estado de transición obtenido del mecanismo de formación del grupo imida.

```
%chk=C:\Users\Termoquímica\Desktop\TS1TMA-MDI\3tsQST3TMA-
MDI.chk
%mem=1700MB
%nprocshared=2
# opt=qst3 rpm3 test
```

- Entrada del cálculo de IRC forward y reverse del segundo estado de transición de formación del grupo imida.

```
%chk=C:\Users\Termoquímica\Desktop\TS2TMA-MDI\2tsvoptCTMA-
MDIforward.chk
%mem=1700MB
%nprocshared=2
# irc=(forward,maxpoints=15,calcf) geom=check guess=read pm3
scf=tight test
```

```
%chk=C:\Users\Termoquímica\Desktop\TS2TMA-MDI\2tsvoptCTMA-
MDIreverse.chk
%mem=1700MB
%nprocshared=2
# irc=(reverse,maxpoints=15,calcf) geom=check guess=read pm3
scf=tight test
```

- Entrada del cálculo de scan para determinar la superficie de potencial entorno al último estado de transición del mecanismo de formación del grupo imida.

```
%chk=C:\Users\Termoquímica\Desktop\TS3TMA-MDI\scan394TMA-
MDI.chk
%mem=1700MB
%nprocshared=2
# scan rpm3 scf=(xqc,tight) test
```