



# **Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**

## **FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Síntesis del poliácido acrílico asistido por microondas**

**Agosto 2020**

**Tesis presentada para obtener el Título de:**

**Licenciatura en Ingeniería de Materiales**

**Presenta: Daniela de Coty Ginez Meneses**

**Directora Interna:**

**Dra. Valeria Jordana González Coronel**

**Directora externa:**

**Dra. Hortensia Ortega Ortiz**

**Asesor(es) de Tesis:**

**Dr. Adán Luna Flores**

**Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro**

**Puebla, Pue.**

## **Agradecimientos**

A mis asesoras: **Dra. Valeria Jordana González Coronel** y **Dra. Hortensia Ortega Ortiz** por la confianza y el tiempo empleado en el desarrollo de este trabajo.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por permitirme realizar la parte experimental de mi tesis de licenciatura.

Al CIQA por el apoyo económico a través del proyecto interno No. 6497.

Al **Dr. Pablo González Morones** por su valiosa contribución por la asesoría en el uso del reactor de microondas (Anton Paar Monowave) en el CIQA del Departamento de Materiales Avanzados.

A la **LCQ. Julieta Sánchez Salazar** por su apoyo en la obtención de los espectros de infrarrojo

A la **LCQ. María Guadalupe Méndez Padilla** por su ayuda en la etapa de caracterización por medio de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido en el laboratorio central del CIQA.

Al **Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro**, por su apoyo en la obtención de los espectros  $^1\text{H}$  RMN.

A mis sinodales, Dr. Adán Luna Flores, Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro, por el valioso tiempo empleado en la revisión de este documento.

## **Dedicatorias**

A mi papá José Heriberto Ginez Vázquez y mamá Florencia Meneses Meneses por siempre brindarme su amor, su apoyo en todo, y principalmente sus consejos, sin ustedes nunca habría podido lograr concluir mis metas.

A mis hermanas Eva María Ginez Meneses y Paola Ginez Meneses por compartir buenos momentos, mostrarme su amor y apoyo en todas las metas que me propongo en la vida y por crecer y aprender juntas.

A Fernando Rodríguez Morales por hacerme parte de sus travesuras, su sabiduría, alégrame el corazón, su ternura, su comprensión, sus atenciones, su apoyo en todo momento, lo mejor de mi vida y por su amor tan lindo conmigo.

<b>Índice general</b>	
<b>Índice general</b> .....	<b>4</b>
<b>Índice de Figuras y Tablas.</b> .....	<b>6</b>
<b>Índice de abreviaturas.</b> .....	<b>10</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>11</b>
<b>Capítulo I Antecedentes</b> .....	<b>12</b>
<b>1.1.1 Estructura Molecular.</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1.2 Configuración Molecular</b> .....	<b>14</b>
<b>1.2 Poliácido acrílico.</b> .....	<b>15</b>
<b>1.2.1 Estructura química.</b> .....	<b>15</b>
<b>1.2.2 Propiedades Mecánicas, Físicas y Químicas del Poliácido Acrílico.</b> .....	<b>15</b>
<b>1.2.3 Aplicaciones del poliácido acrílico</b> .....	<b>17</b>
<b>1.3 Procesos de Polimerización</b> .....	<b>19</b>
<b>1.3.1 Polimerización por Adición</b> .....	<b>19</b>
<b>1.3.2 Mecanismo de Polimerización por Radicales Libres.</b> .....	<b>19</b>
<b>1.3.3 Formación de los radicales.</b> .....	<b>20</b>
<b>1.3.4 Reacción de Iniciación.</b> .....	<b>20</b>
<b>1.3.5 Reacción de propagación</b> .....	<b>22</b>
<b>1.3.6 Reacciones de terminación</b> .....	<b>22</b>
<b>1.3.7 Reacciones de transferencia</b> .....	<b>22</b>
<b>1.4 Polimerización en solución</b> .....	<b>24</b>
<b>1.5 Síntesis por el Método de Microondas</b> .....	<b>25</b>
<b>1.5.1 Origen de los efectos de microondas.</b> .....	<b>27</b>
<b>1.5.2 Funcionamiento del microondas</b> .....	<b>29</b>
<b>1.6 Caracterización Estructural</b> .....	<b>31</b>
<b>1.6.1 Espectroscopia Infrarroja</b> .....	<b>31</b>
<b>1.6.2 Resonancia Magnética Nuclear</b> .....	<b>32</b>
<b>1.6.3 Determinación de Peso Molecular por Viscosimetría</b> .....	<b>33</b>
<b>1.6.4 Análisis por Termogravimetría</b> .....	<b>37</b>
<b>1.6.5 Calorimetría Diferencial de Barrido.</b> .....	<b>38</b>

<b>Estado del arte.....</b>	<b>41</b>
<b>Enfoque de la Tesis .....</b>	<b>43</b>
<b>Planteamiento del problema .....</b>	<b>44</b>
<b>Justificación .....</b>	<b>44</b>
<b>Hipótesis.....</b>	<b>45</b>
<b>Objetivo general .....</b>	<b>45</b>
<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>45</b>
<b>Capitulo II Desarrollo Experimental. ....</b>	<b>46</b>
<b>2.1 Reactivos .....</b>	<b>46</b>
<b>2.2 Purificación del ácido acrílico.....</b>	<b>46</b>
<b>2.3 Síntesis del poliácido acrílico.....</b>	<b>47</b>
<b>2.4 Purificación del poliácido acrílico .....</b>	<b>50</b>
<b>2.5 Caracterización del poliácido acrílico .....</b>	<b>50</b>
<b>2.5.1 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) por ATR.....</b>	<b>50</b>
<b>2.5.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN). ....</b>	<b>50</b>
<b>2.5.3 Viscosimetría.....</b>	<b>50</b>
<b>2.5.4 Análisis termogravimétrico (TGA). ....</b>	<b>51</b>
<b>2.5.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....</b>	<b>51</b>
<b>Capitulo III Resultados y Discusiones. ....</b>	<b>52</b>
<b>3.1 Espectroscopia infrarroja. ....</b>	<b>52</b>
<b>3.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....</b>	<b>55</b>
<b>3.3 Viscosimetría.....</b>	<b>57</b>
<b>3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....</b>	<b>62</b>
<b>3.5 Análisis termogravimétrico (TGA) .....</b>	<b>64</b>
<b>Conclusiones. ....</b>	<b>66</b>
<b>Trabajo a futuro.....</b>	<b>67</b>
<b>Referencias. ....</b>	<b>68</b>

## Índice de Figuras y Tablas.

### Figuras.

<b>Figura 1.</b> Clasificación de los polímeros de acuerdo con su estructura y al tipo de monómeros que lo forman. ....	<b>14</b>
<b>Figura 2 .</b> Síntesis del poliácido acrílico. ....	<b>14</b>
<b>Figura 3.</b> Incremento de publicaciones científicas con el uso de microondas en síntesis química. ....	<b>25</b>
<b>Figura 4.</b> Efectos del campo eléctrico circundante en la orientación mutua de los dipolos: a) sin ninguna restricción, b) sometido a un campo eléctrico continuo y c) sometido a un campo eléctrico alterno de alta frecuencia. ....	<b>27</b>
<b>Figura 5.</b> El diseño del resonador monomodo. ....	<b>29</b>
<b>Figura 6.</b> El perfil de temperatura después de 60 segundos afectado por la irradiación de microondas (izquierda) en comparación con el tratamiento en un baño de aceite (derecha). La irradiación de microondas eleva la temperatura de todo el volumen de reacción simultáneamente, mientras que, en el tubo calentado con aceite, la mezcla de reacción en contacto con la pared del recipiente se calienta primero . Escala de temperatura en Kelvin. "0" en la escala vertical indica la posición del menisco. ....	<b>29</b>
<b>Figura 7.</b> Viscosímetros capilares para soluciones de polímeros. ....	<b>34</b>
<b>Figura 8.</b> Viscosímetro de dilución de nivel suspendido. ....	<b>35</b>
<b>Figura 9.</b> Curvas típicas de DSC. ....	<b>38</b>
<b>Figura 10.</b> Purificación de ácido acrílico con alúmina. ....	<b>47</b>
<b>Figura 11.</b> Esquema de reacción del poliácido acrílico. ....	<b>46</b>
<b>Figura 12.</b> Microondas (Anton Paar Monowave). ....	<b>47</b>

<b>Figura 13.</b> Espectros infrarrojos del poliácido acrílico sintetizado en microondas, el tiempo de reacción es de 2 horas y sus relaciones molares $[M]/[I]$ son: a) 1500, b) 1406.33, c) 1300, d) 1200, e) 1100, f) 1000. ....	<b>53</b>
<b>Figura 14.</b> Espectros infrarrojos del poliácido acrílico sintetizado por microondas, su relación molar $[M]/[I]$ es de 1500 con los tiempos de reacción, a) 1 hora, b) 45 minutos, c) 30 minutos y d) 15 minutos. ....	<b>54</b>
<b>Figura 15.</b> 1.a) Expansión no hay monómero residual, 1.b) Espectros RMN $^1H$ del poliácido acrílico sintetizado en microondas, el tiempo de reacción es de 2 horas y sus relaciones molares $[M]/[I]$ son: 1) 1500, 2) 1406.33, 3) 1300, 4) 1200, 5) 1100, 6) 1000...	<b>55</b>
<b>Figura 16.</b> 1.a) Expansión no hay monómero residual, 1.b) Espectros RMN $^1H$ del poliácido acrílico sintetizado por microondas, su relación molar $[M]/[I]$ es de 1500 con los tiempos de reacción, 1) 1 hora, 2) 45 minutos, 3) 30 minutos y 4) 15 minutos. ....	<b>56</b>
<b>Figura 17.</b> Viscosímetro capilar.....	<b>56</b>
<b>Figura 18.</b> Gráfica de $C$ (g/mL) vs $\eta_{sp}/C$ . ....	<b>58</b>
<b>Figura 19.</b> Termogramas DSC del poliácido acrílico sintetizado con microondas por 2 horas, a) la relación molar $[M]/[I]= 1406.3314$ , b) la relación molar $[M]/[I]= 1300$ , c) la relación molar $[M]/[I]= 1200$ , d) la relación molar $[M]/[I]= 1100$ y e) la relación molar $[M]/[I]= 1000$ . ....	<b>62</b>
<b>Figura 20.</b> Termogramas DSC del poliácido acrílico sintetizado por microondas con una relación molar $[M]/[I]=1500$ , variando los tiempos de reacción, a) 1 hora, b) 45 minutos, c) 30 minutos y d) 15 minutos. ....	<b>63</b>
<b>Figura 21.</b> Curvas de TGA del poliácido acrílico sintetizado con microondas por 2 horas, a) la relación $[M]/[I]= 1406.3314$ , b) la relación $[M]/[I]= 1300$ , c) la relación $[M]/[I]= 1200$ , d) la relación $[M]/[I]= 1100$ y e) la relación $[M]/[I]= 1000$ . ....	<b>64</b>
<b>Figura 22.</b> Curvas de TGA del poliácido acrílico sintetizado por microondas con una relación $[M]/[I]=1500$ , variando los tiempos de reacción, a) 1 hora, b) 45 minutos, c) 30 minutos y d) 15 minutos.....	<b>64</b>



## **Tablas**

<b>Tabla 1.</b> Propiedades generales de poli (ácido acrílico). [11].....	<b>15</b>
<b>Tabla 2.</b> Reactivos utilizados para la preparación de poliácido acrílico. ....	<b>46</b>
<b>Tabla 3.</b> Cantidades de iniciador (KPS) y agente de transferencia (2-mercaptoethanol). ...	<b>48</b>
<b>Tabla 4 .</b> Condiciones del microondas para cada reacción de ácido acrílico.....	<b>49</b>
<b>Tabla 5.</b> Relaciones de viscosidad- peso molecular de los polímeros de carbono acíclico de la cadena principal. ....	<b>57</b>
<b>Tabla 6.</b> Cálculos que se utilizan en viscosimetría. ....	<b>58</b>
<b>Tabla 7.</b> Ecuaciones y terminología empleada en viscosimetría. ....	<b>58</b>
<b>Tabla 8.</b> Condiciones experimentales y resultados de viscosimetría del poliácido acrílico, con diferentes relaciones molares [M]/[I].....	<b>60</b>
<b>Tabla 9.</b> Condiciones experimentales y resultados de viscosimetría del poliácido acrílico, con una relación molar [M]/[I] de 1500 a diferentes tiempos de reacción.....	<b>60</b>
<b>Tabla 10.</b> Temperaturas de transición vítrea (Tg) del poliácido acrílico sintetizado en microondas. ....	<b>63</b>
<b>Tabla 11.</b> Porcentajes de pérdida de peso del poliácido acrílico.....	<b>65</b>

### **Índice de abreviaturas.**

**PAA:** poliácido acrílico.

**ATR:** reflexión total atenuada.

**RMN:** resonancia magnética nuclear.

**TGA:** análisis termogravimétrico.

**DSC:** calorimetría diferencial de barrido.

**IR:** infrarrojo

**Tg:** temperatura de transición vítrea.

**[M]/[I]:** relación monómero – iniciador.

**[M]/[AgT]:** relación monómero – agente de transferencia.

**nm:** nanómetros

**E:** energía

**MW:** microondas

**GHz:** Gigahercio

**cm:** centímetros

**AA:** ácido acrílico.

**KPS:** persulfato de potasio.

**PM:** peso molecular.

**M<sub>v</sub>:** peso molecular viscosimétrico

**W:** watt.

**RMN <sup>1</sup>H:** resonancia magnética nuclear de protón

**SEM:** microscopía electrónica de barrido

**EDS:** espectrometría de dispersión de energía de rayos X

**GPC:** cromatografía de permeación en gel

**ppm:** partes por millón.

**rpm:** revoluciones por minuto.

**mL:** mililitro.

**g:** gramos.

## Resumen

En este proyecto de tesis se realizó la polimerización del ácido acrílico asistido por microondas, vía radicales libres en solución acuosa, los poliácidos acrílicos (PAA) obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas como: espectroscopia infrarroja por ATR donde se observan los picos de absorción o transmitancia de los grupos funcionales característicos del poliácido acrílico, en espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) se tiene los espectros de RMN  $^1\text{H}$  donde se muestran los desplazamientos químicos correspondientes a los protones de los grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  y  $\text{COOH}$ . Por otra parte, mediante el análisis termogravimétrico (TGA) se tienen los porcentajes de pérdida en peso que presenta cada muestra de poliácido acrílico, en tanto que por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se determinó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual aumenta conforme incrementa el peso molecular. Finalmente, la determinación del peso molecular del poliácido acrílico se obtuvo por viscosimetría de acuerdo con la norma ASTM D2857–16. Los resultados de peso molecular muestran que el peso molecular disminuye de 6,437,235 g/mol a 267,465 g/mol cuando la relación molar  $[\text{M}]/[\text{I}]$  pasa de 1500 a 1000 a un tiempo de reacción constante. Por otro lado, si la relación molar  $[\text{M}]/[\text{I}]=1500$  se mantiene constante y cambian los tiempos de reacción, se encontró que incrementando el tiempo de reacción aumenta el peso molecular  $M_v$ , y se obtienen pesos moleculares que van de 872,306 g/mol a 2,183,006 g/mol.

## Capítulo I Antecedentes

Las áreas de investigación, en ciencia y tecnología de polímeros interactúa con muchas otras disciplinas científicas y tecnológicas, los polímeros han acompañado a la humanidad desde el principio de los tiempos, ellos son parte fundamental de la vida cotidiana. Un polímero puede contener cientos, miles, decenas de miles o más de moléculas de monómeros. [1] Por tal motivo, su masa molecular es muy grande, otorgándole propiedades mecánicas y químicas interesantes y útiles. Actualmente, la industria de los polímeros es un negocio de miles de millones de dólares, y todavía crece a una velocidad superior a la mayoría de otras industrias. Desde entonces, la estructura molecular de los polímeros comenzó a desentrañarse y hoy día, a casi 90 años, se ha construido una gran base del conocimiento de la ciencia de los polímeros a partir de las contribuciones de miles de investigadores de diversas partes del mundo.

Con el nombre de polímero se define toda sustancia constituida por moléculas que se caracterizan por la repetición (despreciando extremos finales, ramificaciones y otras irregularidades de relativamente menor importancia) de uno o más tipos de unidades monoméricas. Se trata de cadenas muy largas (o también redes) en las que muchos átomos están alineados uno junto a otro. [1] Los monómeros son, por tanto, sustancias químicas de bajo peso molecular capaces de reaccionar consigo mismo o con otras sustancias para formar un polímero. [1]

En el sentido etimológico, la palabra "polímero" deriva del griego poli y meros, que significan muchas y partes, respectivamente, en contraste con "monómero" (mono significa uno). El término macromolécula se suele utilizar también con el mismo significado que el de polímero; lo mismo sucede con la expresión cadena polimérica. [2,3]

Amashta Katime, (1994) categoriza a los polímeros en tres campos:

- Polímeros naturales.
- Polímeros naturales modificados.
- Polímeros sintéticos.

Amashta Katime, (1994) menciona que los polímeros naturales son:

- Polisacáridos (almidón, celulosa. etc.).
- Proteínas.
- Ácidos nucleicos.
- Caucho natural.

Y los polímeros naturales modificados se agrupan en:

- Derivados de la celulosa (nitrato y acetato de celulosa, celulosa regenerada).
- Caucho vulcanizado. [4]

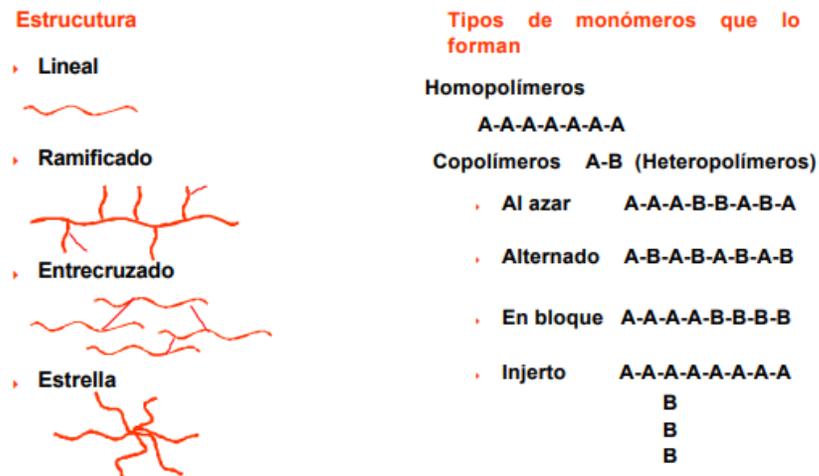
### **1.1.1 Estructura Molecular.**

Uceta, Llorente M.A. (1991) clasifica los polímeros según la forma de las macromoléculas, los polímeros pueden ser:

- Lineales.
- Ramificados.
- Entrecruzados.

Según la igualdad de los monómeros constituyentes pueden ser:

- Homopolímeros (constituidos por un solo monómero).
- Copolímeros (un copolímero es un, polímero constituido por moléculas que contienen gran número de unidades de dos o más tipos químicos diferentes en una secuencia regular). [5] Los copolímeros pueden ser de bloque, de injerto, al azar y alternados, como se muestra en la Figura 1.



**Figura 1.** Clasificación de los polímeros de acuerdo con su estructura y al tipo de monómeros que lo forman.

### 1.1.2 Configuración Molecular

El término configuración se usa para describir la posición relativa de los átomos de la cadena polimérica. Esta disposición no puede ser alterada a no ser que se rompan y reorganicen los enlaces químicos primarios (covalentes) de la cadena. [6]

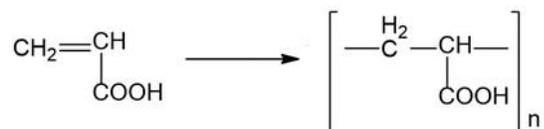
Seymour, R.B., Carraher, C.E., Guerra, Arcal R, (1995) describen que otras configuraciones se deben a isomerías *cis* y *trans*, así como a disposiciones alrededor de átomos de carbono asimétricos que pueden dar lugar a:

- Polímeros atácticos, cuando los distintos grupos sustituyentes se disponen al azar por encima y por debajo del plano que contiene la cadena principal.
- Polímeros isotácticos, cuando los grupos sustituyentes están siempre a un mismo lado.
- Polímeros sindiotácticos, cuando los grupos sustituyentes están alternativamente a un lado y a otro del plano de la cadena principal. [6]

## 1.2 Poliácido acrílico.

### 1.2.1 Estructura química.

El ácido acrílico,  $CH_2 = CHCOOH$ , puede prepararse a partir de la cianidrina de etileno. Las sales del ácido pueden polimerizarse directamente y a continuación acidificarse para dar poli (ácido acrílico) que se muestra en la Figura 2. Estos polímeros son insolubles en sus monómeros y en la mayoría de los líquidos orgánicos, pero son solubles en agua y muy solubles en las bases diluidas. Son demasiado sensibles al agua para servir como plásticos. Son frágiles cuando están secos y al calentarlos no se convierten en termoplásticos, sino que se entrecruzan, se carbonizan y se descomponen. [6]



**Figura 2 .** Síntesis del Poliácido acrílico.

### 1.2.2 Propiedades Mecánicas, Físicas y Químicas del Poliácido Acrílico.

Algunas propiedades del poliácido acrílico se describen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades generales del poliácido acrílico. [7]

Propiedad	Unidades	Condiciones	Valor
Peso molecular de la unidad de repetitiva.	$g \text{ mol}^{-1}$	-	72.06
Densidad	$g \text{ cm}^{-3}$	-	1.22
Disolventes	agua, dioxano, etanol, dimetilformamida, metanol		
No solventes	acetona, dietil éter, benceno, hidrocarburos alopáticos.		
Volumen específico parcial	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Agua, 25°C	0.648

Aparente compresibilidad adiabática en solución	$cm^3 bar^{-1} g^{-1}$	25°C, agua 25°C, PAA 25%, neutralizado con NaOH, agua 25°C, PAA 100%, neutralizado con NaOH, agua 25°C, PAA 25%, neutralizado con NaOH, 1.0 M NaCl (aq)	$1.2 \times 10^{-6}$ $-18 \times 10^{-6}$ $-54 \times 10^{-6}$ $-53 \times 10^{-6}$
Parámetros de Mark-Houwink: K y $\alpha$	$K = mL g^{-1}$	1,4 dioxano; 30 °C; M = 0.13-0.82 ( $\times 10^6$ ) $g mol^{-1}$	$K = 8.5 \times 10^{-2}$ $\alpha = 0.5$
Temperatura de transición vítrea	K	-	376 $379 \pm 2$ 399
Índice de refracción Incremento $dn/dc$	$cm^3 g^{-1}$	1,4 dioxano; 25°C; $\lambda=436$ nm 0.2M HCl (aq), 20-60 °C $\lambda =546$ nm	0.089 0.146
Absorción agua (% en peso de agua)	%	30 °C, 32% humedad relativa 30 °C, 54% humedad relativa 30 °C, 69% humedad relativa	4.8 7.7 13.7

### **1.2.3 Aplicaciones del poliacrílico**

El poliacrílico en disolución muestra un comportamiento típico del polielectrólito, incluidas las elevadas viscosidades. Debido a esta propiedad son útiles como agentes espesantes para látex y adhesivos. [8]

Otras aplicaciones principales son como agentes espesantes y de suspensión para la recuperación de petróleo, dispersiones de pigmentos en pintura, resinas de intercambio iónico (con reticulación), agentes floculantes para partículas suspendidas en agua, adhesivos. Muchas aplicaciones implican copolímeros de ácido acrílico. [8]

En el área de la industria alimenticia y biotecnología, se puede llevar a cabo el mecanismo de formación de complejos insolubles entre el quitosano y un polianión con una estructura muy simple, el ácido poliacrílico. Una comprensión profunda de la formación de complejos interpolímeros debería conducir al control de la formación de complejos y facilitar las aplicaciones industriales de quitosano al permitir la preparación de complejos interpolímeros con propiedades funcionales específicas. Considerando el efecto sobre la formación compleja de pH, fuerza iónica y relación de mezcla de quitosano y ácido poliacrílico. [9]

Desde el punto de vista del volumen de ventas, el poli (ácido acrílico) y algunos de sus copolímeros se utilizan en diversas aplicaciones que aprovechan su solubilidad en agua. El poli (ácido acrílico) se usa como agentes espesantes (agua utilizada en la recuperación secundaria de aceite, emulsiones de caucho aplicadas a los tejidos para producir un respaldo antideslizante para revestimientos de pisos), adhesivos, dispersantes para pigmentos inorgánicos en pinturas, floculantes (para agregar partículas suspendidas en la recuperación de metales, clarificación de residuos y agua potable) y resinas de intercambio iónico reticuladas. [10]

Osswald, T.A. (1998) menciona que el ácido acrílico se usa como intermediario en la producción de acrilatos. Los polímeros del ácido y sus sales sódicas se utilizan como floculantes y dispersantes. Las sales de sodio tienen importancia industrial.

La masa molecular del polímero es un factor clave para determinar su uso específico para una aplicación. Los polímeros de masas moleculares inferiores a 20 000 g/mol se utilizan los polímeros con iones metálicos. Los polímeros con masa molecular entre 20 000 y 80 000 g/mol se utilizan como agentes de dispersión de pigmentos. Los polímeros con masas moleculares entre 1,000,000 g/mol y 10,000,000 g/mol se utilizan como agentes para terminado textil y como ayudas de retención para fabricación de papel. Las masas moleculares que exceden los 10,000,000 g/mol se utilizan como floculantes o agentes de espesamiento. Polímeros de mayor peso molecular o entrecruzados se utilizan como absorbentes de fluidos. [11]

El ácido poliacrílico soluble en agua y sus sales neutralizadas con masas moleculares de entre 2,000 g/mol y 5,000 g/mol se utilizan como inhibidores de sarro, dispersantes de lodos, dispersantes en sistemas de enfriamiento, como cargas (fillers) en materiales para pigmentos o recubrimiento de papel.

Los homo o copolímeros del ácido acrílico y sus mezclas con hasta el 10 % en peso de acrilato de alquilo se utilizan para prevenir la redeposición de materiales en formulaciones de detergentes líquidos. [11]

Ricahardson y Lokensgard (1999) mencionan que los copolímeros de poliácido acrílico con pequeñas cantidades de grupos hidrofóbicos son útiles para fluidos de perforación. Los fluidos son reformulados para dar una viscosidad inicial que es retenida por largos periodos a altas temperaturas y presión.

Los polímeros del ácido acrílico neutralizados a más de 50 % mol, se pueden usar para mampostería por su alta retención de agua y alta viscosidad. En tanto que, un polímero del ácido acrílico, absorbente y entrecruzado se puede utilizar en formulaciones de tabletas de administración oral por su capacidad de liberar de forma sostenida el principio activo.

Una mezcla de partículas de polímero aniónico del ácido acrílico y sus sales solubles y polímeros catiónicos de amino acrilato se utiliza como adhesivo para pasta para muros para reducir la absorción del agua. El poliácido acrílico entrecruzado se utiliza como resina de intercambio catiónica. [12]

### **1.3 Procesos de Polimerización**

Se entiende por polimerización la reacción química en la que las moléculas de los monómeros se unen para formar polímeros. Michaeli, W. (1992) menciona dos métodos de polimerización muy distintos entre sí:

Polimerización por adición. Se basan en el hecho de que el doble enlace de las moléculas no saturadas tiene aún dos lugares potenciales de enlace: el enlace  $\pi$  puede en cierto modo abrirse, ambos átomos de carbono pueden pasar del estado de hibridación  $sp^2$  al  $sp^3$  y captar cada uno de ellos un nuevo asociado en el enlace. Estas moléculas no saturadas son los monómeros.

Polimerización por condensación. En este caso los monómeros no son moléculas insaturadas, sino que, en el caso más general, poseen grupos funcionales en sus extremos. Eligiendo monómeros con grupos antagónicos, se puede llevar a cabo el encadenamiento por reacción entre estos grupos. [13]

#### **1.3.1 Polimerización por Adición.**

En la polimerización por adición hay una serie de reacciones, cada una de las cuales consume una partícula reactiva y produce otra similar mediante un mecanismo en cadena, Las partículas reactivas pueden ser radicales libres o iones (cationes o aniones). [13]

#### **1.3.2 Mecanismo de Polimerización por Radicales Libres.**

Velasco, Miguel Uribe (1980) señala que la polimerización por radicales libres, es una reacción que como su nombre lo indica, se inicia por radicales libres. Es una reacción en cadena. Los electrones  $\pi$  del doble enlace de una molécula de monómero se juntan a los electrones  $\pi$  del doble enlace de otra molécula de monómero.

La disociación térmica del iniciador es el mecanismo más extensamente usado para generar radicales libres. La adición de unidades de monómero a la cadena reaccionante, o propagación, continúa hasta que ocurren las reacciones de terminación o de transferencia. Las reacciones de terminación se producen cuando dos macroradicales propagantes se encuentran dando dos tipos de terminación: i) por combinación; o ii) por desproporción. En

ambos casos, las cadenas de polímero pierden sus centros activos y no pueden añadir más unidades de monómero. [14]

### **1.3.3 Formación de los radicales.**

Un radical libre es una molécula o una parte de la molécula en donde uno o varios átomos tienen electrones de valencia impares. No están cargados eléctricamente. La forma como se descomponen algunos compuestos para la formación de radicales es variable así se tiene:

- Descomposición térmica. Es la más frecuente en polimerización industrial por radicales: ciertos compuestos orgánicos se descomponen en radicales por acción de calor.
- Descomposición fotoquímica. La fotólisis de los metales alquilados puede dar radicales libres.
- Descarga eléctrica.
- Reacción de los metales con halógenos orgánicos
- Sistema redox.

La polimerización por radicales libres considera tres etapas:

- Reacción de iniciación: en donde se forma un radical libre e inmediatamente se produce la fijación de una primera molécula de monómero.
- Reacción de propagación: el crecimiento de las cadenas se efectúa por fijación sucesiva del monómero sobre los centros activos.
- Reacción de terminación: el crecimiento de los radicales se detiene por combinación de los radicales entre ellos mismos.

A estas tres reacciones conviene añadir una reacción importante: la reacción de transferencia que es de hecho un desplazamiento de radicales. [14]

### **1.3.4 Reacción de Iniciación.**

La reacción de iniciación se produce generalmente en una de las siguientes formas:

*Térmica ó fotoquímica:* la acción del calor o de la luz descompone el monómero en dos radicales libres. Estos radicales son capaces de iniciar la polimerización.

*Utilización de un iniciador:* un iniciador de polimerización es un compuesto capaz de producir radicales libres generalmente por elevación de temperatura. Su empleo asegura una cantidad dada de radicales libres a una temperatura mucho más baja que por iniciación únicamente térmica. La molécula de iniciador se divide para dar generalmente dos radicales:  $I \rightarrow 2R^*$ .

*Iniciadores comunes:* Hay varias clases de iniciadores; los peróxidos, el más sencillo es el agua oxigenada  $H_2O_2$ , la cual se emplea en sistema redox, los hidroperóxidos R-O-OH como el hidroperóxido de ter-butilo, los peróxidos de diaquilados  $R_1 - O - O - R_2$ , como el peróxido de diterbutilo, los peróxidos de diarilos  $A_{r1} - O - O - A_{r2}$ , como el peróxido

de benzoilo y los perésteres tienen la siguiente forma  $R - C(=O) - O - O - R'$ . Todos estos compuestos se descomponen bajo la acción de calor y dan radicales por rotura del enlace O—O.

Los compuestos azoicos:  $R - N = N - R$ . Se descomponen con eliminación de una molécula de nitrógeno. El más conocido es el azobisisobutironitrilo (AIBN).

Estabilidad del iniciador es igual al tiempo de vida media. La elevación de temperatura proporciona la energía (E) necesaria para la descomposición del iniciador. La velocidad de descomposición es mayor a medida que la temperatura se eleva.

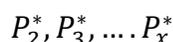
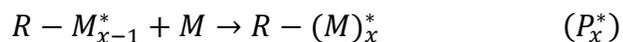
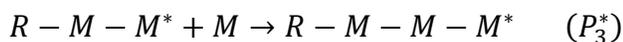
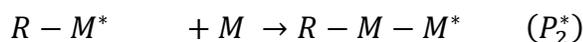
La constante de velocidad de disociación sigue la ley de Arrhénius:



Cada iniciador, a una temperatura dada, está caracterizado por su tiempo de vida media y es el tiempo necesario para que se descomponga la mitad de la cantidad inicial del iniciador. Este tiempo depende de la temperatura. La reacción de iniciación consiste en la adición de una molécula de monómero. Una vez formado, el radical reacciona sobre una molécula de monómero. Es la primera etapa de la reacción en cadena. [14]

### 1.3.5 Reacción de propagación

La reacción de propagación consiste en la adición de varios monómeros, después de la reacción de iniciación, se tiene: La disimetría de las moléculas de monómero hace que durante la reacción de propagación sea posible obtener configuraciones diferentes.



### 1.3.6 Reacciones de terminación

Las reacciones de terminación pueden ser de dos tipos:

Terminación por adición. Los electrones dispares de dos radicales en crecimiento se combinan de nuevo para formar un enlace covalente. Dos radicales en crecimiento se unen para formar una sola cadena.

Terminación por dismutación. El hidrógeno final de uno de los radicales en crecimiento y su electrón libre se fijan sobre el segundo radical. Entonces se obtienen dos cadenas macromoleculares, una terminada por una extremidad saturada y la otra por un doble enlace.

### 1.3.7 Reacciones de transferencia

Las reacciones de transferencia producen igualmente la destrucción de un radical en crecimiento, pero, al contrario de las reacciones de terminación, ellas dan nacimiento a otro radical, capaz en ciertos casos, de reaccionar con el monómero: Es de hecho una reacción de desplazamiento del radical, por ejemplo: si  $R-\dot{M}$  es un radical en crecimiento.  $R-\dot{M} + AB \rightarrow R-M + \dot{B}$ .

A la sustancia AB se le denomina agente de transferencia. En la mayoría de los casos el residuo A es un hidrógeno, pero se puede encontrar a veces residuos como halógenos u

otros grupos funcionales. Todas las especies presentes dentro de la reacción pueden tener la función de agente de transferencia (monómero, polímero, disolvente, iniciador, etc). A veces se agregan compuestos especiales llamados “agentes de transferencia” para disminuir el peso molecular del polímero obtenido, hay dos tipos de transferencia:

La transferencia normal: donde el radical  $B^*$  tiene la misma reactividad que el radical en crecimiento. En este caso la polimerización continúa normalmente con la misma velocidad. Solamente el peso molecular se modifica.

La transferencia anormal: por la cual el radical  $B^*$  tiene una menor reactividad. En este caso, se observa generalmente una disminución de la velocidad de polimerización.

Transferencia al monómero: es muy fuerte e imposible de evitar en la mayoría de los casos.

Transferencia al polímero: una cadena macromolecular terminada puede, en ciertos casos, transferir con un radical en crecimiento. Entonces la transferencia puede producirse en una macromolécula que haya perdido su actividad, lo que permite comenzar de nuevo a crecer (a menudo por una ramificación). En este caso de transferencia es bastante rara. [14]

Transferencia al disolvente: se puede producir en el caso de una polimerización en solución.

Transferencia al iniciador: caso importante porque produce lo que se llama la descomposición inducida del iniciador. Los radicales producidos por la descomposición térmica del iniciador transfieren sobre el iniciador y propagan así su descomposición. Son esencialmente los hidroperóxidos, por ejemplo:  $R-O-OH \rightarrow RO^* + OH$  y después  $RO^* + ROOH \rightarrow ROH + ROO^*$ .

Transferencia con “agentes de transferencia (modificadores), Estos compuestos provocan reacciones de transferencia y se agregan para disminuir el peso molecular del polímero. Son generalmente mercaptanos con cadena alifática, larga. El *n*-dodecilmercaptano y el *ter*-dodecilmercaptano son los más empleados. [14]

## 1.4 Polimerización en solución

En la polimerización en solución, además del monómero y del iniciador, se emplea un disolvente, formando un sistema homogéneo. En este método el polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. El disolvente debe ser eliminado del polímero y recuperado para reducir el costo de fabricación. Es útil cuando el producto final se emplea en forma disuelta, como el caso de adhesivos y barnices. [15]

Dependiendo de la estructura química los polímeros pueden ser: solubles en agua, dispersables en agua, solubles en disolventes orgánicos o dispersables en disolventes orgánicos. [16] Un polímero es soluble en agua cuando posee un número suficiente de grupos hidrófilos a lo largo de la cadena principal o de las cadenas laterales. Estos grupos comprenden principalmente aminas, amidas, grupos carboxilos y grupos sulfónicos. Dentro de los polímeros solubles en agua un grupo muy importante son los polielectrolitos. Estos son polímeros cuyos monómeros pueden perder iones de bajo peso molecular y pasar a ser eléctricamente cargados. Estos iones que se desprenden reciben el nombre de contraiones. Estos polímeros pueden ser clasificados como aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos, dependiendo del tipo de carga que se genere sobre la cadena del polímero. [16]

Las propiedades de los polímeros en solución están determinadas por las características estructurales de la cadena macromolecular solvatada. La estructura depende de la naturaleza de la unidad repetitiva y, en el caso de los copolímeros, de la composición y la distribución de los monómeros en la cadena. La síntesis de polímeros en solución consiste en unir cientos o miles de unidades de bajo peso molecular. El producto de estas reacciones comúnmente es homogéneo, consiste en una mezcla de moléculas con diferentes pesos moleculares (una distribución de pesos moleculares alrededor de una media). Incluso cuando la síntesis implica la unión de unidades monoméricas diferentes, el producto resultante es una mezcla de macromoléculas con una distribución variada de los monómeros en las cadenas de polímero.

Permite realizar una reacción más regular. El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. En este último caso, la polimerización

en solución da polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de los grados de polimerización. Este método exige, sin embargo, una cantidad de disolvente bastante importante, para limitar la viscosidad del medio. El disolvente debe ser eliminado enseguida del polímero y recuperado cuidadosamente para evitar un alto costo de fabricación. Este método tiene la ventaja de que se limita la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente, y operando con disolventes de punto de ebullición bajo, se obtienen polímeros de pesos moleculares muy elevados en el caso de polimerización muy exotérmica. Este tipo de polimerización se emplea sobre todo cuando el polímero final va a aplicarse en forma disuelta, como en el caso de adhesivos o barnices. [10]

Existen principalmente dos métodos para producir polímeros en solución: por condensación y por adición. Las características de los monómeros determinan cuál de ellos utilizar. Sin embargo, ambos permiten obtener toda la gama de estructuras poliméricas señaladas en la Figura 1. La mayoría de los polímeros que se utilizan en soluciones, dispersiones y geles son producidos por reacciones de adición vía radicales libres. Una vez preparados, los polímeros pueden ser modificados mediante reacciones de post-polimerización, como funcionalización y entrecruzamiento. [16]

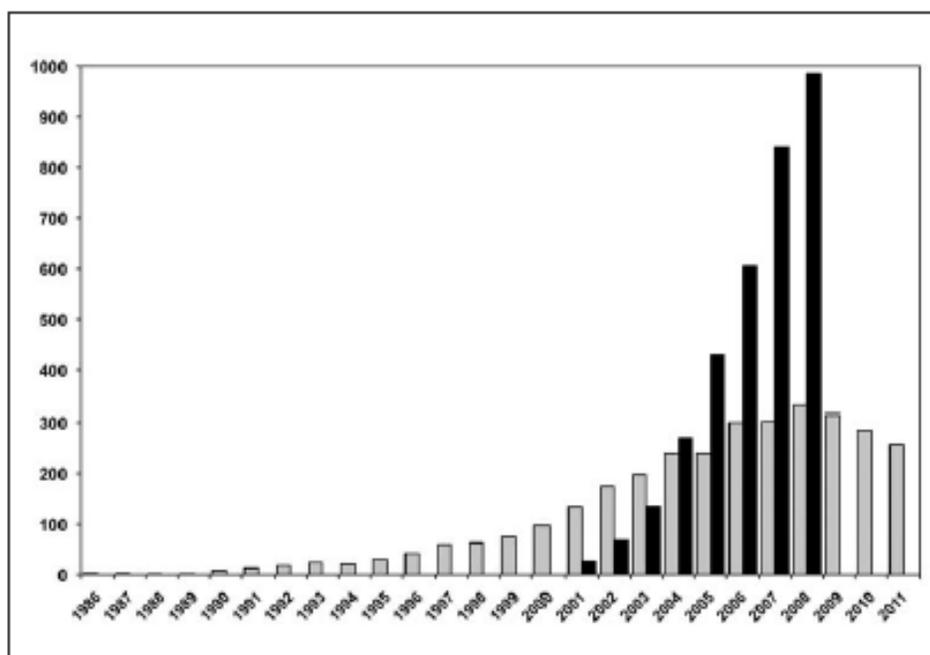
### **1.5 Síntesis por el Método de Microondas**

Lo primero en utilizarse como medio de calentamiento en la síntesis química fue el fuego, después de unos años, Robert Bunsen en 1855 inventó el quemador que proveía la energía de esta fuente de calor a un recipiente de reacción de manera focalizada. El quemador Bunsen fue reemplazado más tarde por baños de aceite o placas de calentamiento, mientras que en los últimos años se ha llevado a cabo el calentamiento de las reacciones químicas con energía de microondas, lo cual ha sido un tema cada vez más popular en la comunidad científica. [8]

La energía con microondas fue utilizada por primera vez por Percy Spencer en la década de 1940 y no fue hasta mediados de la década de 1980, cuando se publicaron los primeros informes sobre el uso del calentamiento por microondas para acelerar la síntesis química. En sus inicios, los experimentos se realizaban típicamente en recipientes sellados de teflón

o vidrio en un horno de microondas doméstico sin ninguna medición de temperatura o presión. Los resultados fueron a menudo explosiones violentas debido al rápido calentamiento incontrolado de solventes orgánicos en condiciones de recipiente cerrado. Sin embargo, en los primeros 15 años de síntesis de microondas, los hornos de microondas domésticos se utilizaron cada vez más para la síntesis química.

La Figura 3 muestra dos gráficos diferentes. La primera (barras grises) muestra que el número de publicaciones que utilizan "microondas" como la palabra clave. El segundo gráfico (barras negras) muestra el resultado de publicaciones en las que se han utilizado reactores para la síntesis química. Después de unos años, la empresa Anton Paar presentó su primer reactor de microondas comercial a fines de la década de 1980. Algunas de las aplicaciones del reactor de microondas se utilizaron para la digestión de materiales, permitiendo un calentamiento seguro y controlado hasta altas temperaturas y presiones. [8]



**Figura 3.** Incremento de publicaciones científicas con el uso de microondas en síntesis química.

La síntesis asistida por microondas es, en muchos sentidos, superior al calentamiento tradicional. La capacidad de elevar la temperatura de una reacción muy por encima del punto de ebullición del disolvente aumenta la velocidad de las reacciones en un factor de 10

a 1000. Las reacciones se completan así en minutos o incluso segundos. Los rendimientos son generalmente más altos y la técnica puede proporcionar un medio para sintetizar compuestos que no están disponibles convencionalmente. Los tiempos de reacción son muy cortos, por lo que un procedimiento de reacción puede optimizarse completamente en periodos cortos. Como resultado, se puede producir un procedimiento totalmente optimizado y una gama de productos en el tiempo que llevaría ejecutar una única reacción convencional. [17]

Las ventajas con el uso de la radiación de microondas son: el calor se genera en el propio material en lugar de hacerlo externamente, las propiedades dieléctricas que gobiernan la velocidad de calentamiento interno pueden variar ampliamente en magnitud entre varios constituyentes en un componente monofásico y multifásico [18], las reacciones de compuestos orgánicos y organometálicos pueden llevarse a cabo con mejoras velocidades de reacción de hasta 1,300 veces, lo que produce un ahorro considerable de energía y favorece un movimiento inestable en el disolvente, este fenómeno se atribuyó a la autoamplificación de la heterogeneidad térmica en líquidos donde las pérdidas dieléctricas crecen con la temperatura. [19]

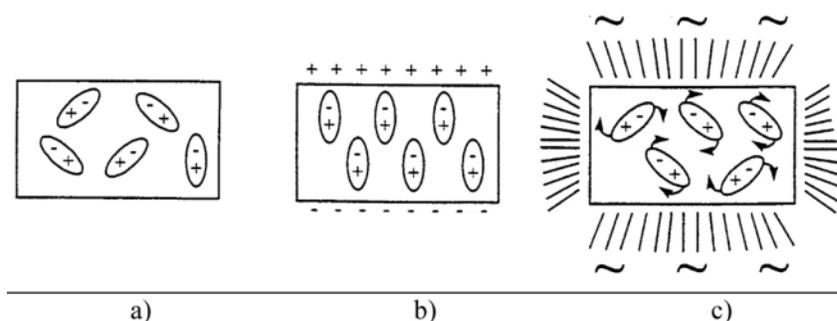
### **1.5.1 Origen de los efectos de microondas.**

La irradiación de microondas (MW) es irradiación electromagnética en el intervalo de 0.3 a 300 GHz (es decir, longitudes de onda que van desde 1 cm hasta 1 m). Todos los equipos estándar, hornos domésticos o reactores de MW más específicamente dedicados para síntesis química, funcionan a una frecuencia de  $\nu = 2.45$  GHz (correspondiente a  $\lambda = 12.2$  cm) para evitar interferencias con las frecuencias de radio y radar. Cuando se aplica la ley de Planck, ( $E = hc / \lambda$ ), la energía afectada por las interacciones materiales-MW es por lejos insuficiente (aproximadamente 1 J/mol) para inducir cualquier activación química que es incluso mucho más bajo que la energía del movimiento Browniano. [20]

Por lo tanto, la absorción de MW por los materiales está relacionada principalmente con las interacciones electromagnéticas que son específicas de las moléculas polares (dipolos) y más importante cuando aumenta la polaridad de los materiales. La química mejorada con

MW se basa en la eficiencia de las interacciones de las moléculas con las ondas por los efectos del "calentamiento dieléctrico por microondas". [21,22] Este fenómeno depende de la capacidad de los materiales para absorber la radiación MW y convertirla en calor, en donde el componente eléctrico del campo electromagnético ha demostrado ser el más importante.

Sinnwell Sebastian y Ritter Helmut, (2007) mencionan dos mecanismos principales: polarización dipolar y conducción iónica. La irradiación de moléculas polares a frecuencias de MW da como resultado la orientación de los dipolos o iones en el campo eléctrico aplicado (Figura 4). En consecuencia, se pueden distinguir dos efectos principales:



**Figura.4** Efectos del campo eléctrico circundante en la orientación mutua de los dipolos: a) sin ninguna restricción, b) sometido a un campo eléctrico continuo y c) sometido a un campo eléctrico alterno de alta frecuencia.[23,24]

- Los efectos polares electrostáticos que conducen a interacciones de tipo dipolo-dipolo entre las moléculas dipolares y las cargas del campo eléctrico (Figura 4b). Resultan en estabilizaciones de energía de naturaleza electrostática. Este fenómeno podría ser el origen de efectos no térmicos específicos y se espera que sea bastante similar a las interacciones dipolo-dipolo inducidas por un solvente polar.
- Los efectos térmicos (calentamiento dieléctrico) que resultan de la tendencia de los dipolos a seguir la inversión del campo eléctrico alterno e inducir la disipación de energía en forma de calor a través de fricción molecular y pérdida dieléctrica (Figura 4c). Esta disipación de energía en el núcleo de los materiales permite un reparto de la temperatura mucho más regular en comparación con el calentamiento convencional.

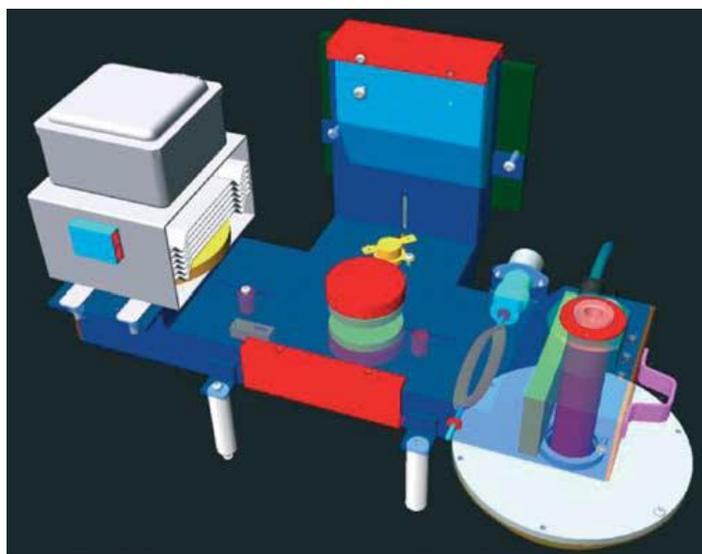
- La aceleración de las reacciones por exposición a MW resulta de interacciones material-onda que conducen a efectos térmicos (que pueden estimarse fácilmente mediante mediciones de temperatura) y efectos específicos no puramente térmicos. [23,24]

### **1.5.2 Funcionamiento del microondas.**

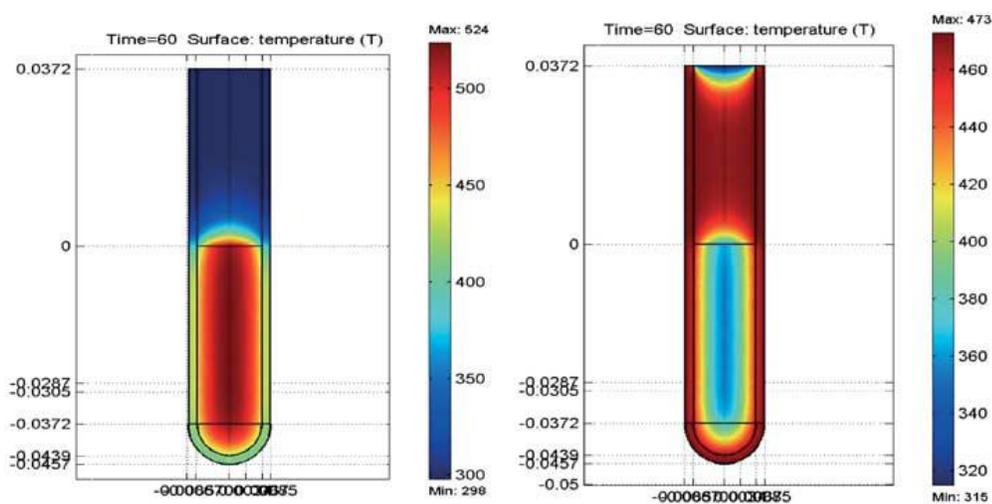
Michael M. Azad y Marinella G. Sandros (2016) nos dicen principalmente, los reactores MW actuales se pueden dividir en dos diseños (monomodo y multimodo) que difieren en cuanto al tamaño de la cavidad y la forma de orientación del campo.

El aplicador de microondas (Figura 5) consiste en una guía de onda combinada con un dispositivo deflector / espejo que a través de un sensor de potencia maximiza físicamente la absorción de energía por la mezcla de reacción. Esta tecnología llamada Dynamic Field Tuning simplifica dramáticamente la interacción del operador con el sistema de microondas y permite al usuario una gran flexibilidad en la elección del solvente. Equipado para monitorear y controlar la temperatura de la reacción, y para salvaguardar contra explosiones por mecanismos de seguridad sustanciales, este sintetizador de microondas podría producir resultados ultrarrápidos (reacciones que toman típicamente 5 minutos), altamente reproducibles con total seguridad del usuario. [25,26]

Las reacciones son más reproducibles cuando las microondas las calientan en gran medida porque el proceso de calentamiento es uniforme y altamente controlado. Además, la temperatura de reacción se controla y controla con precisión. En contraste con el calentamiento por medios convencionales, el microondas la irradiación eleva la temperatura en todo el volumen de reacción simultáneamente, sin intervención a través de la pared del vaso (Figura 6). Esto significa que la síntesis avanza uniformemente a través del recipiente de reacción, llegando a completarse simultáneamente. [27]



**Figura 5.** El diseño del resonador monomodo.



**Figura 6.** El perfil de temperatura después de 60 segundos afectado por la irradiación de microondas (izquierda) en comparación con el tratamiento en un baño de aceite (derecha). La irradiación de microondas eleva la temperatura de todo el volumen de reacción simultáneamente, mientras que, en el tubo calentado con aceite, la mezcla de reacción en contacto con la pared del recipiente se calienta primero. Escala de temperatura en Kelvin. "0" en la escala vertical indica la posición del menisco.

## 1.6 Caracterización Estructural

### 1.6.1 Espectroscopia Infrarroja

El intervalo espectral infrarrojo (IR) abarca la región unida por el extremo rojo de la región visible a la región de microondas en las frecuencias más bajas. Las interacciones moleculares que involucran vibraciones que corresponden a esta región energética corresponden a la espectroscopia de infrarrojo (IR). [28] Un espectrofotómetro de infrarrojo (IR) registra la variación de energía (transmitancia) debida a la absorción del compuesto estudiado en función de la longitud de onda o de la frecuencia  $\nu = 1/\lambda$ . Consta de una fuente de energía policromática, de un compartimiento para la muestra, de un sistema de dispersión y de un receptor. El equipo óptico puede ser con haz simple o doble. El “doble haz” tiene la ventaja de poder trabajar con energía constante y con una “referencia”. Otra ventaja es la compensación de las bandas interferencia debidas a la atmósfera (vapor de agua, dióxido de carbono ).

La resolución  $\lambda/\Delta\lambda$  en relación con la calidad del sistema de dispersión, prisma o red, tiene una importancia muy grande en la calidad del espectro obtenido y en particular la medida exacta de absorción para una banda dada lo que se conoce comúnmente como anchura espectral  $\Delta\nu_{1/2}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Los materiales ópticos y celdas se caracterizan por su transferencia y por tratarse de materiales que no absorben en la región del espectro, las celdas están constituidas por dos láminas pulidas paralelas separadas por una junta de plomo teflón, un armazón metálico con los orificios para llenar las celdas.

Para un análisis cualitativo la muestra se observa con un espesor pequeño de 5 a 30 micras por ejemplo infrarrojo medio. Este factor es variable según la naturaleza química del compuesto (más o menos polar) y el campo estudiar U.V.I.R. cercano o I.R medio el espectro de ser obtenido de tal manera que la transmisión de bandas más fuertes no aparezca en forma achatada y se pueden comprar sus intensidades. [14]

Esta técnica se utiliza para identificar la estructura del polímero. Brevemente, cuando la frecuencia de la radiación incidente de una vibración específica es igual a la frecuencia de una vibración molecular específica de la molécula absorbe la radiación. Hoy en día, la

mayoría de los equipos de IR son de exploración rápida, donde los espectros son resultado de la transformada de Fourier. En su mayor parte, las asignaciones de banda IR para polímeros son análogas a las hechas para pequeñas moléculas. [28]

### **1.6.2 Resonancia Magnética Nuclear**

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una herramienta poderosa para la caracterización de la estructura del polímero. Ciertos isótopos tienen dos o más estados de energía disponibles cuando se exponen a un campo magnético. Las transiciones entre estos estados de energía son la base de la RMN. Estos núcleos magnéticamente activos tienen una propiedad llamada espín. Como consecuencia de este giro, estos núcleos tienen un momento angular y un momento magnético. La relación de estas dos propiedades se llama magnetogírica. Cada isótopo tiene una relación magnetogírica distinta que varía un poco con el entorno químico particular en el que se coloca.

Funcionamiento cuando un núcleo se somete a un campo magnético, se observan dos fenómenos: la división de Zeeman y la precesión nuclear. La división de Zeeman crea  $2I + 1$  estados de energía magnética, donde  $I$  es el número cuántico de espín. Cuando la masa y el número atómico son números pares,  $I = 0$  para que estos núcleos no puedan tener múltiples niveles de energía cuando se exponen a un campo magnético. Por lo tanto,  $^{12}\text{C}$ , que tiene tanto un número atómico par como una masa atómica, es RMN inactiva, mientras que  $^{13}\text{C}$ , que tiene una masa atómica desigual, es RMN activo. La precesión nuclear es el movimiento de un cuerpo giratorio cuyo eje de rotación cambia de orientación. La frecuencia de precesión es igual a la intensidad del campo magnético multiplicado por la relación magnetogírica.

En un campo magnético, los núcleos activos de RMN pueden alinearse con el campo magnético (estado de baja energía) o alinearse contra el campo (estado de alta energía). A temperatura ambiente, hay un poco más de núcleos en el estado de energía más bajo que en el estado de energía más alto. A medida que se suministra energía magnética, que corresponde al intervalo de energía, nivel cuántico, entre los estados de baja y alta energía, algunos núcleos en el estado de baja energía se mueven al estado de alta energía, lo que

resulta en una absorción de energía que se registra como un Espectros de RMN. La diferencia entre los dos estados de energía  $1s$  está relacionada con la fuerza del imán externo. Se obtienen mejores espectros cuando se emplean instrumentos con campos magnéticos más grandes.

Muchos polímeros son difícilmente solubles o insolubles. La RMN de los sólidos generalmente dio líneas amplias debido a los efectos del acoplamiento dipolar entre los núcleos y el efecto de la anisotropía de desplazamiento químico. Ambos efectos se reducen considerablemente para los polímeros en solución y permiten espectros decentes de polímeros solubles en solución. Los efectos de desplazamiento químico son grandes para los sólidos y son el resultado de la dependencia direccional del blindaje electrónico. Los efectos de desplazamiento químico se superan al girar rápidamente la muestra en ángulo con el campo magnético conocido como ángulo mágico. Las sondas sólidas usan rotores giratorios para sostener y hacer girar la muestra.

La muestra gira en el ángulo mágico y gira lo suficientemente rápido como para eliminar los efectos de desplazamiento químico. Los desacopladores de alta potencia o el estrechamiento de líneas de pulso múltiple permiten el desacoplamiento entre protones y carbono mediante el uso de una serie de pulsos para promediar las interacciones dipolares a través de la reorientación de espín. La polarización cruzada utiliza el acoplamiento dipolar para aumentar la sensibilidad de los núcleos menos sensibles. La combinación de polarización cruzada y giro de ángulo mágico permite obtener buenos espectros para polímeros sólidos. [28]

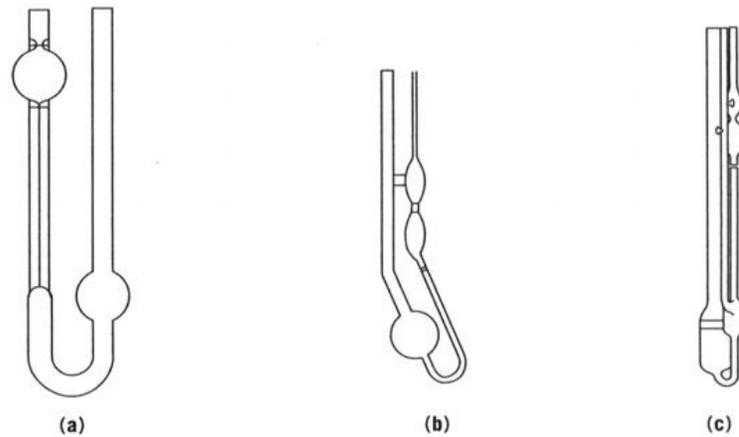
### **1.6.3 Determinación de Peso Molecular por Viscosimetría**

Cuando un polímero se disuelve en un líquido, la interacción de los dos componentes estimula un aumento en las dimensiones del polímero sobre el estado no disuelto. Debido a la gran diferencia de tamaño entre solvente y soluto, las propiedades de fricción del solvente en la mezcla se alteran drásticamente, y ocurre un aumento en la viscosidad que debería reflejar el tamaño y la forma del soluto disuelto, incluso en soluciones diluidas. Esto fue reconocido por primera vez en 1930 por Staudinger, quien descubrió que existía

una relación empírica entre la magnitud relativa del aumento de la viscosidad y la masa molar del polímero. [29] Para medir las viscosidades de las soluciones poliméricas diluidas, concentradas o de polímeros fundidos se emplean diversos métodos que se agrupan en:

- Métodos en tubos capilares
- Métodos mecánicos
- Medidas de creep
- Medidas de relajación esfuerzos

En el primer caso se incluyen diferentes viscosimetrías capilares, ampliamente utilizadas para determinar la viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ) y su correlación con el peso molecular o con el número y el tipo de ramificaciones presentes en la cadena. En la figura 7 se muestran varios esquemas de los diferentes tipos de viscosímetros comerciales, las diferencias en el diseño permiten reproducir aún más las medidas. [30]



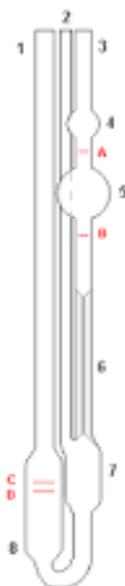
**Figura 7.** Viscosímetros capilares para soluciones de polímeros.

El viscosímetro más sencillo es el tipo “U” o de Ostwald (figura 7a) y una variante es el Cannon-Fenske (Figura 7b). En ambos el flujo de líquido se origina por la gravedad y por la presión está en función de la diferencia de niveles. Debido a esto y a que los brazos del aparato están comunicados, es necesario tener siempre el mismo volumen de líquido para hacer las determinaciones. Otra característica del viscosímetro de Ostwald es que es muy sensible a tener modificaciones en la posición vertical; en el Cannon-Fenske el doblez en

los brazos tiene el objetivo de hacerlo menos sensible, aunque requiere manejo de volúmenes iguales.

El viscosímetro de tipo Ubbelohde (Figura 7c) tiene la salida del capilar conectada en la atmósfera, lo que evita que esté en contacto con el resto de la solución y se tengan que usar volúmenes iguales para reproducir las lecturas. [30]

En un viscosímetro de tubo en U como el modelo de dilución de nivel suspendido Ubbelohde que se muestra en la Figura 8, se registran los tiempos de flujo del disolvente puro  $t_0$  y una solución de polímero  $t$ . Esto se hace pipeteando una parte alícuota de la solución de volumen conocido en el bulbo D. La solución se bombea a E. El tiempo de flujo  $t$  es el tiempo que tarda el menisco de la solución en pasar de x a y en el bulbo E. [29]



**Figura 8.** Viscosímetro de dilución de nivel suspendido.

La relación del tiempo de flujo de una solución de polímero  $t$  con respecto al disolvente puro  $t_0$ , es igual a la relación de su viscosidad ( $\eta/\eta_0$ ) si las densidades son iguales. Esta última aproximación es razonable para soluciones diluidas y proporciona una medida de la viscosidad relativa  $\eta_r$ .

$$\eta_r = \left( t/t_0 \right) = \eta/\eta_0 \quad (1)$$

Como esto tiene un valor límite de unidad, una cantidad más útil es la viscosidad específica

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \left( t - t_0/t_0 \right) \quad (2)$$

Incluso en soluciones diluidas, es probable que ocurra interferencia molecular, y  $\eta_{sp}$ , es extrapolado a concentración cero para obtener una medida de la influencia de una bobina de polímero aislada.

Esto se logra de dos maneras:  $\eta_{sp}$  se puede expresar como una cantidad reducida ( $\eta_{sp}/c$ ) y extrapolar a  $c = 0$  de acuerdo con la relación.

$$\left( \eta_{sp}/c \right) = [\eta] + k'[\eta]^2c, \quad (3)$$

y la intersección es el número límite de viscosidad  $[\eta]$  que es un parámetro característico para el polímero en un solvente particular y  $k'$  es un factor dependiente de la forma llamado Constante de Huggins que tiene valores entre 0.3 y 0.9 para polímeros de vinilo que se enrollan al azar. El método de extrapolación alternativo utiliza la viscosidad inherente como

$$\frac{\log \eta_r}{c} = [\eta] + K''[\eta]^2c \quad (4)$$

donde  $K$  es otro factor dependiente de la forma. Las dimensiones de  $[\eta]$  son las mismas que las recíprocas de la concentración. Para un sistema dado de polímero más disolvente a una temperatura especificada,  $[\eta]$  puede relacionarse con  $M$  a través de la ecuación de Mark-Houwink. [29]

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (5)$$

Viscosidad de peso molecular promedio.

Las muestras de polímeros son normalmente polidispersas, y es interesante examinar el tipo de peso molecular promedio que podría esperarse de una medición de  $[\eta]$ . Como la

viscosidad específica dependerá de las contribuciones de cada una de las moléculas de polímero en la muestra, podemos escribir:

$$\eta_{sp} = K \sum c_i M_i^v \quad (6)$$

Si ahora se divide por la concentración total  $c = \sum c_i$ , y se sustituye por  $c_i = N_i M_i / N_A V$  entonces

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{K \sum c_i M_i}{N_A V} \frac{N_A V}{\sum N_i M_i} \cdot \sum M_i^v \quad (7)$$

o

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c_{c \rightarrow 0}} = \frac{K \sum N_i M_i^{1+v}}{\sum N_i M_i} \quad (8)$$

La comparación con la ecuación 5 muestra que el promedio de viscosidad  $M_v$ , es entonces

$$M_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{1+v}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/v} \quad (9)$$

y que esto se encuentra entre  $M_n$  y  $M_w$ , en magnitud, pero generalmente estará más cerca de  $M_w$ . [29]

#### 1.6.4 Análisis por Termogravimetría

Con el análisis termogravimétrico se determina la pérdida de masa a temperaturas específicas, pero este análisis no puede identificar las especies que lo causan. Con el fin de obtener este tipo de información, la salida del analizador termogravimétrico se conecta con frecuencia a un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier o a un espectrómetro de masas. [31] Puesto que el análisis termogravimétrico verifica la masa del analito con ayuda de la temperatura, la información que proporciona es cuantitativa, pero limitada a las reacciones de descomposición, de oxidación y a procesos como vaporización, sublimación y desorción.

El análisis termogravimétrico consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de

temperatura lineal). Este tipo de procedimiento termogravimétrico se conoce como análisis dinámico. Existe la opción de hacer un análisis termogravimétrico isotérmico, en el cual se mantiene la temperatura constante por un periodo establecido. Como resultado del análisis termogravimétrico se obtienen los datos de cambio de masa con respecto a la temperatura o al tiempo y un termograma, el cual representa gráficamente las variaciones porcentuales de la masa. [32]

Entre las aplicaciones más importantes del análisis termogravimétrico están el análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes. En los estudios sobre polímeros, los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los patrones de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y, en algunos casos, pueden utilizarse con fines de identificación. [31]

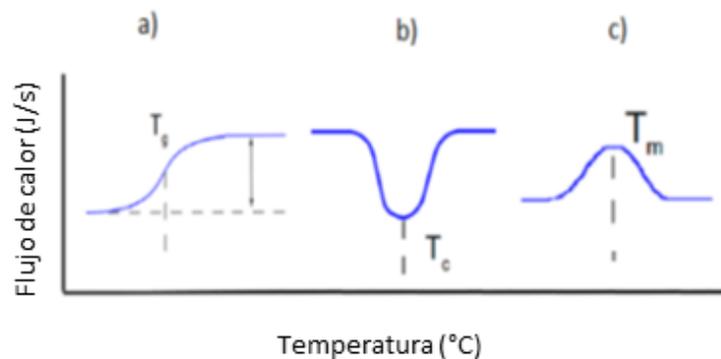
#### **1.6.5 Calorimetría Diferencial de Barrido.**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. En la técnica experimental de Calorimetría Diferencial de Barrido se dispone de dos cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. [33]

Bhadeshia, H. K., (1997) señala que las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía pueden medirse por DSC. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.
- Curvas típicas que se presentan en DSC.

En los análisis de DSC se puede encontrar el punto de transición vítrea (Figura 9a), además el sentido hacia dónde va la curva (arriba o abajo) indicara que tipo de proceso se está produciendo, este es el caso de la (Figura 9b) donde se aprecia un proceso exotérmico de cristalización. La curva contraria indicara entonces un proceso endotérmico, y el pico indicara la temperatura de fusión (Figura 9c). [34]



**Figura 9.** Curvas típicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La determinación de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , es una de las aplicaciones más importantes de la calorimetría diferencial de barrido. Las propiedades físicas de un polímero sufren cambios impresionantes a la  $T_g$ , en la que el material pasa de un estado vítreo a un estado similar al del caucho. En la transición vítrea, el polímero manifiesta cambios en su volumen y en la expansión, en el flujo de calor y en la capacidad calorífica. El cambio en esta última se mide con facilidad mediante calorimetría de barrido diferencial. [31]

En el caso de materiales poliméricos la  $T_g$  se entiende como la temperatura abajo de la cual un determinado polímero se comporta como material vítreo y por arriba de la cual se comporta como un material elástico. Este concepto solo es aplicable a materiales amorfos, ya que, si el polímero tiene alto grado de cristalinidad, este cambio no puede ser apreciable. Para efectuar la interpretación molecular de la  $T_g$  se considera que a temperaturas muy bajas (cerca al cero absoluto) los átomos que constituyen la cadena polimérica solamente pueden vibrar alrededor de posiciones determinadas. A medida que se eleva la temperatura de la muestra el movimiento es mayor hasta que al llegar a la  $T_g$  es posible que se muevan secciones de la cadena y el material presenta un comportamiento elástico.

Las determinaciones de la  $T_g$  dependen tanto de la velocidad de la de calentamiento como de la historia térmica del material, es decir, de las condiciones de temperatura a las cuales haya sido sometida la muestra previamente. Debido estos efectos la  $T_g$  no es una transición termodinámica verdadera. [35] Existen tres teorías que tratan de explicar la  $T_g$ .

- *Teoría del del equilibrio.* En esta teoría la  $T_g$  se entiende como un cambio en la entropía configuración del material debido a un menor número de estados al disminuir la temperatura y como resultado de manifestaciones cinéticas de la aproximación de la verdadera transición termodinámica.
- *Teoría de relajación.* Explica la  $T_g$  como proceso en el cual existen unidades monoméricas o segmentos de cadena, que se mueven en un estado energético a otro; estos segmentos requieren de la existencia de “huecos” o espacios vacantes que a su vez necesitan una cierta energía para ser creados.

- *Teoría del volumen libre.* Se aplica el concepto de volumen libre de una macromolécula, la cual se genera por las diferentes conformaciones que puede tomar está. Aquí se entiende que la  $T_g$  como la temperatura abajo de la cual el parámetro de volumen libre se mantiene constante.

En relación con el efecto de la estructura sobre la  $T_g$  se tiene que está depende de la movilidad de los segmentos y, por lo tanto, de la rigidez de la unidad repetitiva, de la tacticidad, del peso molecular y de la presencia de las especies de bajo peso molecular como plastificantes y diluyentes. [35]

### **Estado del arte.**

En la actualidad existen investigaciones sobre la síntesis de poliácido acrílico asistido por microondas.

Željko Janićijevića, *et al.* (2020) realizó la síntesis de hidrogeles compuestos de poli (DL-lactida-co-glicólido) / poli (ácido acrílico) (PLGA-PAA), compuestos capaces de administrar el suministro de fármacos a través del intercambio iónico. Los resultados del análisis por DSC mostraron una disminución en la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , parecidos a los resultados presentados en este trabajo, sin embargo, la diferencia es que utilizaron la irradiación gamma y la irradiación UV para la síntesis de hidrogeles compuestos.

Edwin Makhado, *et al.* (2018) desarrolló la síntesis y caracterización de un hidrogel de ácido xantano goma-cl-poliácido acrílico (XG-cl-PAA). Se presenta un espectro infrarrojo parecido a la caracterización infrarrojo por ATR presentada en el presente trabajo, en el cual se muestran los picos de absorción característicos de los grupos funcionales del poliácido acrílico y en el análisis termogravimétrico se ven curvas TGA iguales a los resultados aquí mostrados, con las pérdidas de porcentaje en masa en tres regiones.

Silva Jara J.M, *et al.* (2015), presenta la síntesis y caracterización de nanocompuestos con una matriz de PAA y nanotubos de carbono (CNT), el polímero se sintetizó mediante polimerización hetero fásica semicontinua (SHP) y en la caracterización por  $^1\text{H}$  RMN se

observan las señales de los protones de metileno, metino y el carbonilo, mientras que el espectro RMN  $^1\text{H}$  del poliácido acrílico asistido por microondas, no se observa la señal del protón del carbonilo.

Rahul Desai, *et al.* (2013) reporta la preparación de compuestos de poli (ácido acrílico) / alúmina, la síntesis de polimerización se llevó a cabo por microondas y obtiene resultados de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) alrededor de  $235\text{ }^\circ\text{C}$ . La estabilidad térmica se verificó mediante análisis TGA y revela que los compuestos son térmicamente estables hasta  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , y los resultados de poliácido acrílico asistido por microondas no alcanzan las temperaturas de transición vítrea reportadas en este artículo.

Ozgur Ceylan, *et al.* (2019) obtiene microesferas de poli (ácido acrílico) (PAA) parcialmente neutralizadas y han sido preparadas por polimerización de suspensión inversa mientras que el presente proyecto de tesis se realizó con microondas. En la caracterización por infrarrojo se obtienen espectros similares para el poliácido acrílico.

Laurens Brocken, *et al.* (2017) reporta la polimerización por radicales libres de soluciones acuosas de ácido acrílico, en la cual se utilizó un reactor de flujo continuo para seleccionar rápidamente parámetros de reacción tales como temperatura, tiempo de residencia, concentración de monómero e iniciador. El poli (ácido acrílico) tiene un buen control sobre el peso molecular y se tiene resultado de  $450,000\text{ g mol}^{-1}$  con  $2.6\text{ mol}$  mientras que por síntesis con microondas se alcanzan  $6,437,235.47\text{ g mol}^{-1}$  con  $2.91 \times 10^{-5}\text{ mol}$ .

Por lo que el presente proyecto de tesis se ubica como un tema de vanguardia en cuanto a la síntesis de polímeros, al utilizar un método novedoso de calentamiento.

## **Enfoque de la Tesis**

Algunas industrias llevan a cabo la polimerización de polímeros acrílicos, utilizando el ácido acrílico (AA) para la síntesis de un polímero muy soluble en agua, y sus aplicaciones son muy diversas, en la producción de detergentes, adhesivos, cemento, pinturas y tintas, en la industria textil, en la industria del papel, en la minería, en la extracción del petróleo y en la tecnología hidropónica. [36] La utilidad de estos polímeros está directamente relacionada con su estructura química, grupos funcionales presentes y masa molar [37]. La masa molar del poliácido acrílico (PAA) es clave para determinar su uso específico en una determinada aplicación. Por lo que, el presente trabajo tiene como objetivo principal, obtener poliácido acrílico de pesos moleculares altos (mayores a 200,000 g/mol) en medio acuoso para evitar que queden disolventes o residuos de los reactivos usados, por lo anterior se usará la polimerización radicalica para que los poliácidos acrílicos obtenidos se puedan aplicar en áreas tan diversas como la ingeniería, la medicina, la biología y la agricultura debido a que estos polímeros son amigables con el ambiente, es decir, polímeros provenientes de fuentes renovables y biodegradables.

En la actualidad, se tienen métodos térmicos convencionales para llevar a cabo la reacción polimerización, pero no son suficientes para alcanzar altos pesos moleculares. En el caso del poliácido acrílico, si se utiliza microondas se obtienen altos pesos moleculares y por lo tanto son menos costosos en el mercado. El método térmico con microondas se puede realizar la polimerización en solución vía radicales libres ya que este mecanismo de reacción química utiliza un iniciador que sea capaz de producir radicales libres como el persulfato de potasio (KPS), el cual nos va a generar cadenas cortas y largas del poliácido acrílico. [38]

## **Planteamiento del problema**

Es el caso del poliácido acrílico, con métodos de calentamiento convencionales como baños de aceite o placas calientes no se alcanzan altos pesos moleculares y no se pueden dar nuevas aplicaciones en biotecnología, biología, medicina, agricultura, ecología, oceanografía y debido a su solubilidad en agua este polímero se puede sintetizar con otras formas de calentamiento dando nuevos desarrollos en métodos de producción del poliácido acrílico con altos pesos moleculares y por lo tanto menos costosos en el mercado y también considerando que los precursores de los polímeros acrílicos deben ser amigables con el medio ambiente. [39]

## **Justificación**

Es posible obtener poliácido acrílico de alto peso molecular mediante polimerización por radicales libres en medio acuoso, porque la cadena crece muy rápidamente en los momentos iniciales de la polimerización, y esto conduce a la formación de polímero de alta masa molar desde el comienzo de la reacción. La escala de tiempo para el crecimiento de la cadena es del orden de las fracciones de segundo, y la variación de las condiciones de reacción durante muy corto tiempo que dura el crecimiento de las cadenas puede tener gran efecto en la velocidad de polimerización, la distribución de masas molares y demás variables de la arquitectura molecular del producto.

Un método de calentamiento de la reacción de polimerización puede ser por microondas que es un método efectivo, ya que mejora la velocidad de reacción, gracias a que el calor se genera en el producto en lugar de hacerlo externamente. En el caso de polimerizaciones de poliácido acrílico alcanzan un máximo al 50 % de potencia del microondas y a potencias mayores ambas características decrecen. Las conversiones aumentan con el tiempo de irradiación. La polimerización asistida por microondas resulta ser mucho más rápida en comparación con el método de calentamiento convencional con un baño de aceite. Finalmente, como ventajas adicionales la polimerización se puede hacer en medio acuoso y la frecuencia no afecta el peso molecular y es constante en el equipo.

## **Hipótesis**

Es posible obtener poliácido acrílico con altos pesos moleculares vía polimerización por radicales libres en medio acuoso asistida por microondas.

## **Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar poliácido acrílico (PAA) con altos pesos moleculares vía polimerización por radicales libres en medio acuoso asistida por microondas.

## **Objetivos específicos**

- Polimerizar ácido acrílico en medio acuoso asistido por microondas a diferentes condiciones de reacción. (relaciones molares  $[M]/[I]$  de 1500, 1400, 1300, 1200, 1100, 1000 y tiempos de reacción de 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos, 1 hora y 2 horas)
- Caracterizar el poliácido acrílico por espectroscopía infrarroja.
- Caracterizar el poliácido acrílico por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.
- Determinar el peso molecular viscosimétrico ( $M_v$ ) del poliácido acrílico según la norma ASTM D2857-16 “Standard Practice for Dilute Solution Viscosity of Polymers”.
- Caracterizar el poliácido acrílico por calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Caracterizar el poliácido acrílico por análisis termogravimétrico (TGA).

## Capítulo II Desarrollo Experimental.

### 2.1 Reactivos

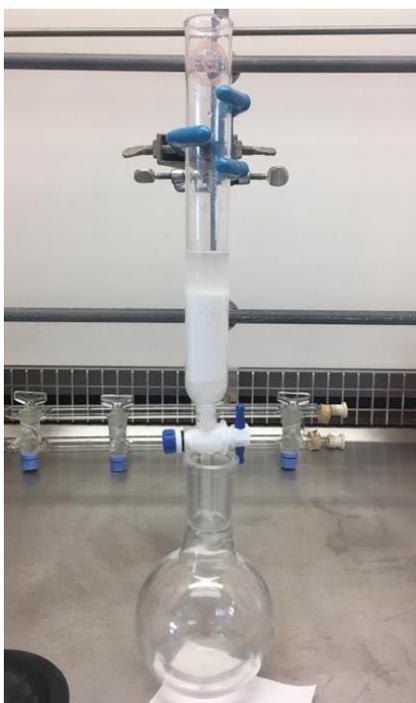
Los reactivos utilizados para la preparación del polímero (poliácido acrílico) se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Reactivos utilizados para la preparación del poliácido acrílico.

Reactivo	Fórmula	Fabricante	PM (g/mol)	Pureza (%)
Ácido acrílico	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Sigma- Aldrich	72.06	99
Persulfato de potasio (KPS)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Fluka	270.32	99
2-Mercaptoetanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO	Sigma- Aldrich	78.14	99
Nitrógeno (gas)	N <sub>2</sub>	Infra	28.01	99
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	JT Baker	32	99.99
Alúmina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma- Aldrich	101.96	95
Agua destilada	H <sub>2</sub> O	-	18.01	-
1-4 dioxano	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Sigma- Aldrich	88.11	97
Agua deuterada	D <sub>2</sub> O	Sigma- Aldrich	20.02	99.98

### 2.2 Purificación del ácido acrílico

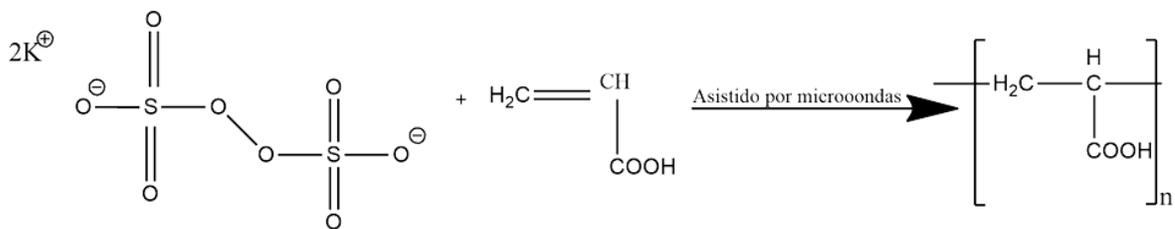
Esta etapa es para eliminar el inhibidor 4-metoxifenol, que evita que el ácido acrílico se polimerice. La purificación del monómero se lleva a cabo primero activando 60 g de alúmina en una estufa durante una hora a una temperatura de 100 °C con vacío, se retira de la estufa y se coloca en el desecador. Una vez fría, la alúmina se empaca en una columna de vidrio, luego se agrega el monómero. El monómero purificado se recolecta en un matraz con tapa esmerilada, Figura 10, y se almacena bajo refrigeración.



**Figura 10.** Purificación de ácido acrílico con alúmina.

### 2.3 Síntesis del poliácido acrílico

La polimerización del ácido acrílico (Figura 11) se llevó a cabo vía radicales libres en solución acuosa, usando persulfato de potasio (KPS) como iniciador, las relaciones molares [M]/[I] se presentan en la Tabla 3, además la polimerización fue asistida en un microondas (Anton Paar Monowave, Series Serial Number: 81920228 Instrument Software Version: 4.10.9376.7), ver Figura 12.



**Figura 11.** Esquema de reacción del poliácido acrílico.

**Tabla 3.** Cantidades de iniciador (KPS) y agente de transferencia (2-mercaptoetanol) probados en cada reacción de polimerización.

Reacción	Tiempo de reacción	[M]/[I]	KPS (mg)	[M]/ [AgT]	2-mercaptoetanol (mL)
RXM1	2 h	1500	7.87	336.98	0.009
RXM2	2 h	1406	8.40	243.32	0.012
RXM3	2 h	1300	9.08	136.98	0.022
RXM4	1 h	1500	7.87	336.98	0.009
RXM5	45 min	1500	7.87	336.98	0.009
RXM6	30 min	1500	7.87	336.98	0.009
RXM7	15 min	1500	7.87	336.98	0.009
RXM8	2 h	1200	9.84	193.32	0.015
RXM9	2 h	1100	10.74	143.32	0.021
RXM10	2 h	1000	11.81	93.32	0.032



**Figura 12.** Microondas (Anton Paar Monowave).

Se colocaron 3 mL de ácido acrílico en el reactor de 20 mL equipado con agitación magnética, luego se agregan 10 mL de agua destilada y finalmente se agrega el iniciador persulfato de potasio (KPS) disuelto en 2 mL agua, se sella el reactor y se desgasifica con nitrógeno durante 5 minutos. Posteriormente, se colocó en un vial en el microondas (marca

Anton Paar Monowave). El funcionamiento del equipo de microondas consiste en tres etapas:

1. Pre calentamiento.
2. Polimerización.
3. Enfriamiento.

En el pre calentamiento, se estabiliza la temperatura a 62 °C y la potencia 300 W, posteriormente la polimerización va a ser a temperatura constante a 62 °C, aumentando la potencia a 850 W y finalmente en la etapa de enfriamiento, disminuye la temperatura a 40 °C y la potencia a 0 W para poder extraer el reactor de vidrio del microondas. El tiempo de reacción y las condiciones del microondas para cada una de las reacciones que se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Condiciones del microondas para cada reacción de polimerización del ácido acrílico.

Reacción	Temperatura (°C)			Tiempo	Potencia (W)			Agitación (rpm)
	1	2	3		1	2	3	
RXM1	62	62	40	2 h	300	850	-	600
RXM2	62	62	40	2 h	300	850	-	600
RXM3	62	62	40	2 h	300	850	-	600
RXM4	62	62	40	1 h	300	850	-	600
RXM5	62	62	40	45 min	300	850	-	600
RXM6	62	62	40	30 min	300	850	-	600
RXM7	62	62	40	15 min	300	850	-	600
RXM8	62	62	40	2 h	300	850	-	600
RXM9	62	62	40	2 h	300	850	-	600
RXM10	62	62	40	2 h	300	850	-	600

Finalmente, para detener la reacción de polimerización se agrega a la mezcla de reacción el agente de transferencia (2-mercaptoetanol), las cantidades usadas están reportadas en la Tabla 3.

## **2.4 Purificación del poliácido acrílico**

La mezcla de reacción se coloca en un vaso de precipitados, agregando 5 mL de metanol, con agitación a 60 rpm y 55 °C durante 1 h. Para la purificación del polímero obtenido, la mezcla de reacción se coloca en un baño frío durante 45 min, una vez enfriado el polímero, se retira el exceso de metanol, posteriormente se realizan lavados con agua destilada, cada uno con 10 mL. Para finalizar se agregaron 10 mL de agua destilada y se dejó en agitación a 60 rpm, hasta disolverse. Finalmente, para secar el polímero soluble en agua destilada, se colocó en un vaso liofilizador de 150 mL, se congeló durante 4 h y posteriormente se procedió a liofilizar por 48 h, Finalmente, el vaso se pesó para calcular el rendimiento.

## **2.5 Caracterización del poliácido acrílico**

### **2.5.1 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) por ATR**

Se analizaron en un espectrofotómetro modelo Magna IR 5500 marca Nicolet por ATR y esta técnica se utilizó para corroborar la presencia de los grupos funcionales característicos del poliácido acrílico.

### **2.5.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).**

Los espectros de RMN de líquidos se hicieron en un espectrómetro de RMN Bruker Avance III 500 de intensidad de campo magnético, utilizando un rotor de 4 mm x 30 mm a una velocidad de 8 KHz. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H obtenidos de las muestras se prepararon en tubos de 5 mm de diámetro marca Aldrich, en agua deuterada (D<sub>2</sub>O) al 99.98%.

### **2.5.3 Viscosimetría**

La viscosidad del poliácido acrílico se terminó en un viscosímetro Ubbelohde marca LAUDA Scientific, realizando las mediciones por triplicado para obtener un promedio. Con los valores de tiempo se calcula la viscosidad específica ( $\eta_{sp}$ ), a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta_{sp} = t/t_0 - 1$$

Donde:

$\eta_{sp}$  = Viscosidad específica

t = promedio del tiempo de la solución de poliácido acrílico 2%.

$t_0$  = promedio del tiempo del solvente 1-4 dioxano.

Graficando  $\eta_{sp}/C$  en función de la concentración (g/mL) los datos se ajustan a una línea recta, de donde se obtiene la ecuación que describe cuya intersección en el eje de las Y corresponde a la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ . El peso molecular ( $M_v$ ) es calculado usando la siguiente ecuación establecida:

$$[\eta] = kM_v^\alpha$$

#### **2.5.4 Análisis termogravimétrico (TGA).**

Para la medición de TGA se utilizó un analizador termogravimétrico, TA Instruments, modelo TGAQ500, se pesaron 10 mg aproximadamente de la muestra, después se colocó en el equipo de TGA, el cual tenía nitrógeno como gas de arrastre o flujo de gas a 50 mL/min., la medición fue de temperatura ambiente hasta 650 °C y la velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Esta técnica se utilizó para conocer el comportamiento térmico de la muestra en función de la temperatura.

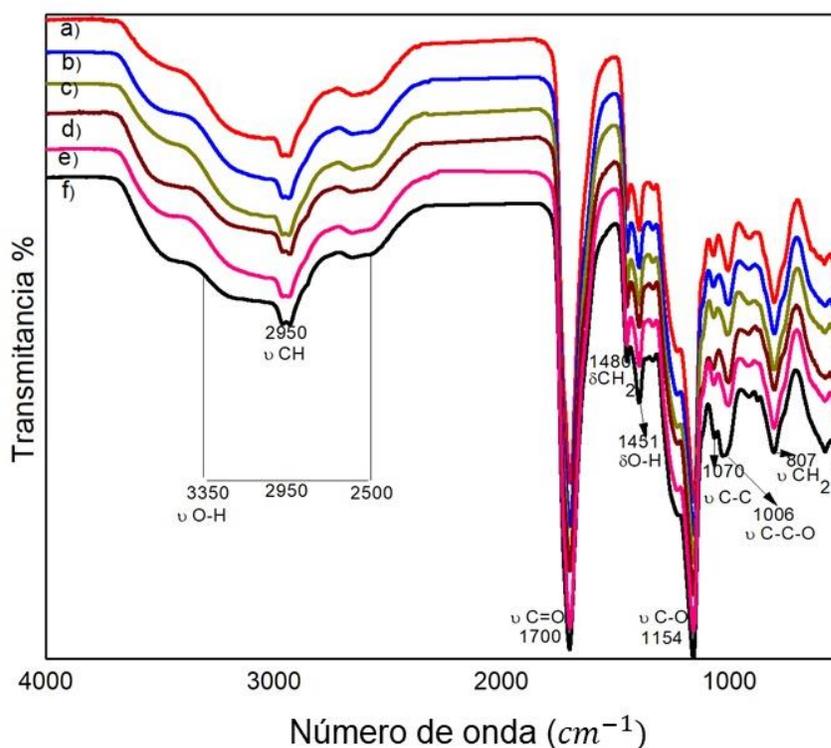
#### **2.5.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Para la medición de DSC, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido, TA Instruments, modelo Discovery series DSC2500, para medir las transiciones térmicas del poliácido acrílico. Las muestras se sometieron a un primer calentamiento para eliminar el historial térmico de la misma, seguido de un enfriamiento para la evaluación de la cristalización del material y finalmente un segundo calentamiento todos con una velocidad de 10°C/min dentro de un intervalo de temperatura de 0 a 150 °C bajo una atmósfera inerte de nitrógeno de ultra alta pureza a una razón de alimentación de 50 mL/min. El tamaño de las muestras se ubicó entre 10 y 12 mg.

## Capítulo III Resultados y Discusiones.

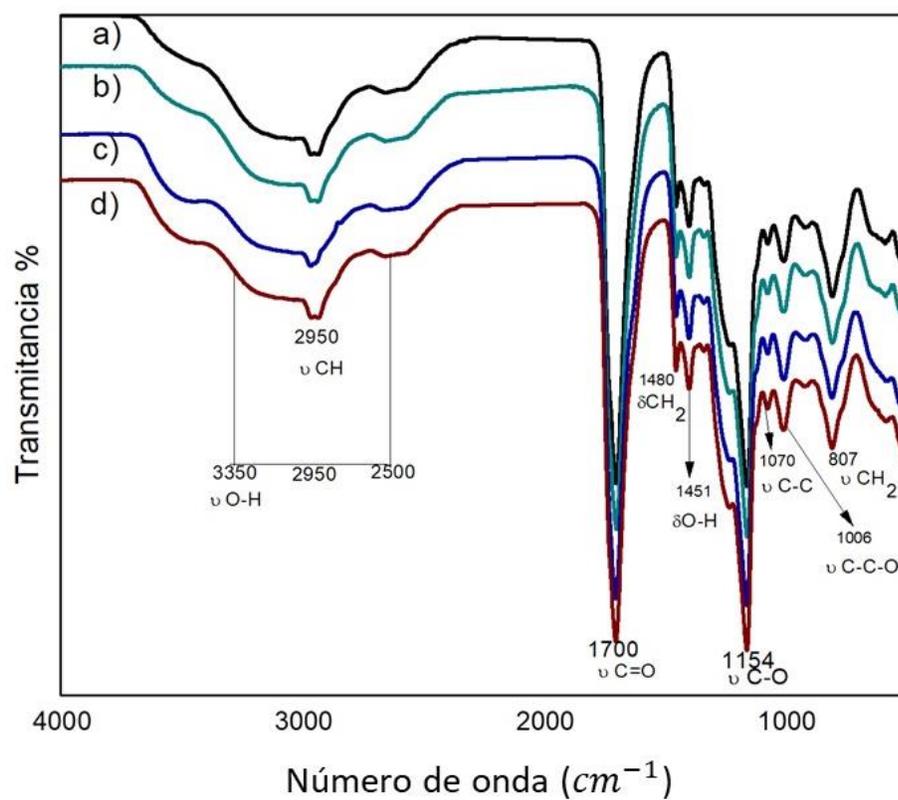
### 3.1 Espectroscopia infrarroja.

La Figura 13 muestra los espectros infrarrojos de poliácido acrílico sintetizado a diferentes relaciones molares de monómero e iniciador. Se tiene la presencia de los siguientes grupos funcionales: entre  $3350\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a una banda extremadamente ancha, con vibraciones de estiramiento de los grupos ( $\nu\text{OH}$ ) y ( $\nu\text{CH}$ ), de igual forma se tienen interacciones de puentes de hidrógeno, dando lugar a la formación de dímero y los puentes de hidrógeno provocan que la vibración del enlace se desplace a frecuencias bajas, en  $1700\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de vibración de estiramiento del grupo carbonilo ( $\nu\text{C=O}$ ), la banda de  $1480\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de flexión ( $\delta\text{CH}_2$ ), el siguiente grupo es el dímero del ácido que se localiza en  $1451\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{O-H}$ ) con una vibración de flexión de torsión fuera del plano siendo una banda débil, en  $1154\text{ cm}^{-1}$  se localiza el estiramiento del grupo ( $\nu\text{C-O}$ ) que es una banda fuerte, así como la banda de  $1070\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración de estiramiento ( $\nu\text{C-C}$ ), la banda observada a  $1006\text{ cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento asimétrico acoplado de curvatura ( $\nu\text{C-C-O}$ ) y en la banda a  $807\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de flexión fuera del plano ( $\delta\text{CH}_2$ ). Dong J. *et al.*, reportan las mismas bandas de absorción del poliácido acrílico. [40]



**Figura 13.** Espectros de infrarrojo de los polímeros de poliácido acrílico sintetizados por microondas, dos horas de tiempo de reacción y con las relaciones molares  $[M]/[I]$  de: a) 1500, b) 1406.33, c) 1300, d) 1200, e) 1100, f) 1000.

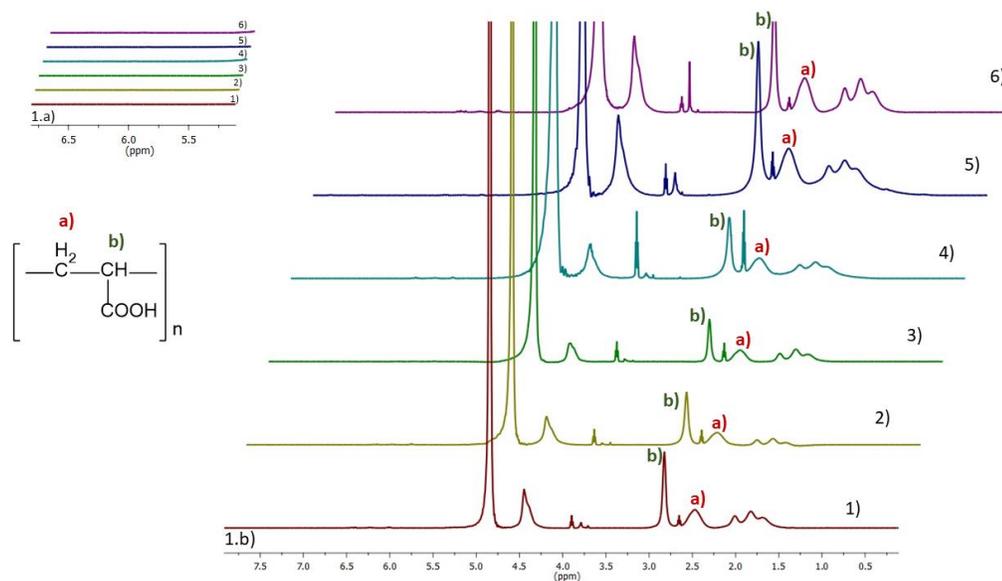
La Figura 14 muestra los espectros infrarrojos de varios polímeros de ácido acrílico sintetizados a diferentes tiempos de reacción. De igual forma se puede observar entre 3350-2500  $\text{cm}^{-1}$  una banda extremadamente ancha, con vibraciones de estiramiento de los grupos ( $\nu\text{OH}$ ) y ( $\nu\text{CH}$ ), cuenta con interacciones de puentes de hidrógeno, dando lugar a la formación del dímero, en 1700  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda de vibración de estiramiento del grupo carbonilo ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), la banda de 1480  $\text{cm}^{-1}$  es de vibración de flexión ( $\delta\text{CH}_2$ ), el siguiente grupo es el dímero del ácido se localiza en 1451  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{O-H}$ ) con una vibración de flexión fuera del plano siendo una banda débil, en 1154  $\text{cm}^{-1}$  está el grupo  $\nu\text{C-O}$  como una banda fuerte con vibración de estiramiento, así como la banda de 1070  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la vibración de estiramiento  $\nu\text{C-C}$ , a 1006  $\text{cm}^{-1}$  se tiene el estiramiento asimétrico acoplado de curvatura correspondiente a la vibración de  $\nu\text{C-C-O}$  y la banda a 807  $\text{cm}^{-1}$  se asignó la vibración de flexión torsión fuera del plano ( $\delta\text{CH}_2$ ).



**Figura 14.** Espectros infrarrojos del ácido poliacrílico sintetizado por microondas, su relación molar [M]/[I] es de 1500 con los tiempos de reacción, a) 1 hora, b) 45 minutos, c) 30 minutos y d) 15 minutos.

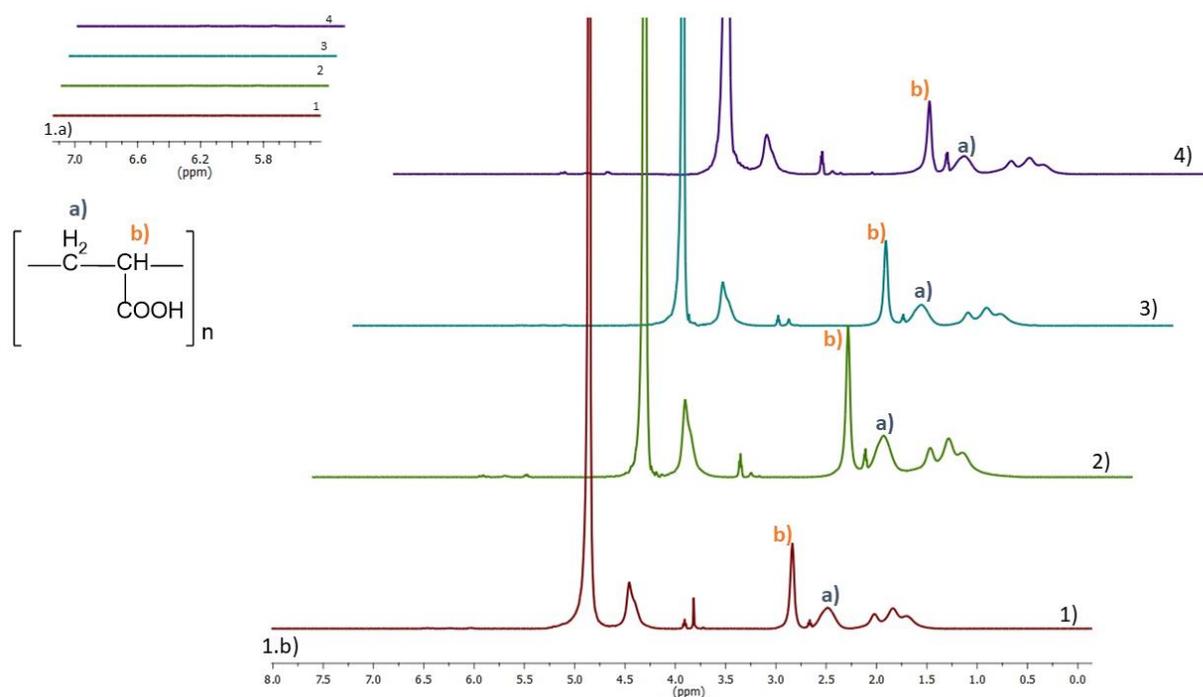
### 3.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En la Figura 15 se muestran los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los polímeros de ácido acrílico sintetizados en medio acuoso por microondas, (RXM1, RXM2, RXM3, RXM8, RXM9, RXM10) se tiene una señal a 4.79 ppm correspondiente a los protones del agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ), cabe resaltar que no se observan señales correspondientes a monómero residual lo cual resulta de gran importancia para las potenciales aplicaciones de los polímeros sintetizados, se tiene una señal a 2.5 ppm correspondiente a los protones del esqueleto de metileno (a), la señal a 2.85 ppm son de los protones del esqueleto del metilo (b), el ácido carboxílico no se observa en el espectro porque esta solvatado, por otra parte la señal de los protones de agua residual se aprecian a 4.3 ppm y por último, debido a que se utilizó 2-mercaptoetanol para detener la polimerización, se ven sus señales muy amplias, en 1.60 ppm se aprecian los protones del tiol, la señal de 2.05 ppm corresponde el protón del alcohol y las señales de 2.6 ppm y 3.80 ppm corresponden a los protones del metileno. Rui *et al.* (2018) observó los protones de metilo y metileno del poliacrílico sintetizado en presencia del 2-mercaptoetanol. [41-45]



**Figura 15. a)** Expansión en la región de 6.5 a 5.5 ppm, **b)** Espectros RMN  $^1\text{H}$  del poliacrílico sintetizado en microondas, con un tiempo de reacción de 2 horas y sus relaciones molares  $[\text{M}]/[\text{I}]$  son: 1) 1500, 2) 1406.33, 3) 1300, 4) 1200, 5) 1100, 6) 1000.

En la Figura 16 se muestran los espectros de RMN  $^1\text{H}$  del poliácido acrílico a una relación molar  $[\text{M}]/[\text{I}]$  de 1500 y a diferentes tiempos de reacción: 1 h (RXM4), 45 min. (RXM5), 30 min. (RXM6) y 15 min. (RXM7), el método de síntesis permite obtener polímero libre de monómero residual, se tienen una señal en 2.5 ppm correspondiente a los protones del esqueleto de metileno (a), la señal en 2.85 ppm se ven los protones del esqueleto del metilo (b), el ácido carboxílico no se observa en el espectro porque esta solvatado, pero se aprecia la señal de los protones de agua residual en 4.3 ppm [44] y por último, debido a que se utilizó 2-mercaptoetanol para detener la polimerización, se ven sus señales muy amplias, en 1.60 ppm se aprecian los protones de tior, la señal de 2.05 corresponde el protón del alcohol y las señales de 2.6 ppm y 3.80 ppm corresponden a los protones del metileno.



**Figura 16.** a) Expansión en la región de 6.5 a 5.5 ppm, b) Espectros RMN  $^1\text{H}$  del poliácido acrílico sintetizado por microondas, su relación molar  $[\text{M}]/[\text{I}]$  es de 1500 con los tiempos de reacción, 1) 1 h, 2) 45 min, 3) 30 min y 4) 15 min.

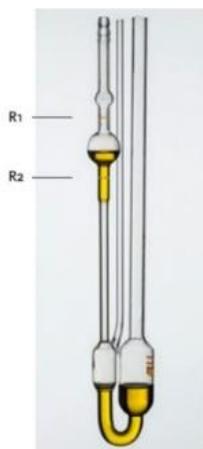
### 3.3 Viscosimetría

Para el ácido poliacrílico, se utilizó como disolvente el 1,4-dioxano, donde se reportan las constantes de Mark-Houwink, a  $30 \pm 1$  °C. [11]

**Tabla 5.** Constantes de Mark-Houwink para poliácido acrílico.

Polímero	disolvente	Temperatura (°C)	K ( $\times 10^3$ ) (mL/g)	$\alpha$	Intervalo de peso molecular ( $\times 10^{-4}$ )
Ácido poliacrílico	1,4-dioxano	$30 \pm 1$	76	0.50	13-82

Para determinar el peso molecular se preparó una solución de poliácido acrílico al 0.5 % en peso en dioxano, se aseguró que la solución fuera homogénea y posteriormente se filtró previo a realizar la medición. En primera instancia se midió en el viscosímetro el tiempo de elución del disolvente (1,4 dioxano), a temperatura constante de  $30 \pm 1$  °C. Antes de realizar la medición la muestra se estabiliza durante 15 min; se mide el tiempo de elución del punto R1 al R2 que se muestran en la Figura 17. Las mediciones se realizan por triplicado y se obtuvo un promedio.



**Figura 17.** Viscosímetro capilar Ubbelohde.

De ahí se midieron las siguientes concentraciones, como se muestra en la Tabla 7.

**Tabla 6.** Ecuaciones y terminología empleada en viscosimetría.

Nombre ordinario	Nombre recomendado	Símbolos y ecuaciones
Viscosidad relativa	Relación de viscosidad	$\eta_r = \eta/\eta_0 \approx t/t_0$
Viscosidad específica	-	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$
Viscosidad reducida	Índice de viscosidad	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$
Viscosidad inherente	Índice de viscosidad logarítmico	$\eta_{inh} = (Ln \eta_{red})/c$
Viscosidad intrínseca	Índice de viscosidad límite	$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c=0} = [(Ln \eta_{red})/c]_{c=0}$

**Tabla 7.** Ejemplo de los cálculos necesarios para determinar el peso molecular viscosimétrico (Mv).

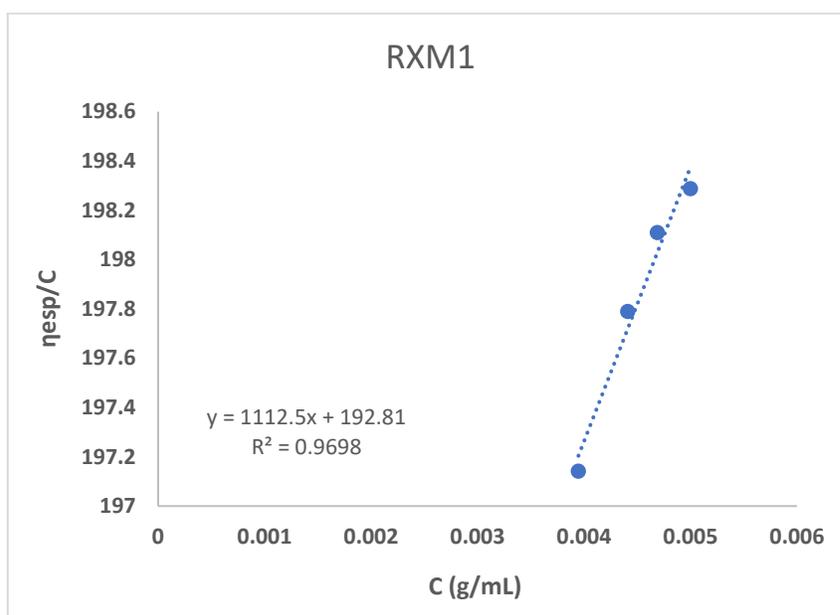
Volumen (mL)	Tiempo	Promedio de tiempo (segundos)	C (g/ml)	$\eta_{esp}$	$\eta_{esp}/C$	$\eta_{rel}$	$\ln(\eta_{rel})/C$
	<b>t0</b>	126.11					
15	<b>t1</b>	251.14	0.005	0.99	198.28	1.99	137.77
16	<b>t2</b>	243.22	0.0046	0.92	198.10	1.92	140.12
17	<b>t3</b>	236.16	0.0044	0.87	197.78	1.87	142.19
18	<b>t4</b>	229.71	0.0041	0.82	197.16	1.82	143.91
19	<b>t5</b>	224.25	0.0039	0.77	197.14	1.77	145.81

Donde  $\eta_{esp}$  es la viscosidad específica,  $\eta_{rel}$  es la viscosidad relativa.

Cabe hacer mención que se debe de cumplir la siguiente relación, como lo especifica la norma ASTM D2857-16.

$$\eta_{rel} = \frac{t_1}{t_0} = 1.2 \text{ a } 2$$

Una vez que se tiene la viscosidad específica ( $\eta_{esp}$ ) se procedió a graficar cada dato a la concentración correspondiente y se obtuvo su regresión, como se muestra en la Figura 18, para estimar la ecuación que describe el comportamiento lineal, tomando en cuenta que el ajuste se considera adecuado cuando el valor de  $R^2$  es mayor a 0.9.



**Figura 18.** Gráfica de C (g/mL) vs  $\eta_{esp}/C$ .

Luego se realizó el cálculo del peso molecular viscosimétrico, utilizando la ecuación de Mark-Houwink.

$$[\eta] = kM_v^\alpha$$

Donde:

$[\eta]$  : viscosidad intrínseca, es el valor b en la ecuación de la recta  $y=mx+b$ . K y  $\alpha$ : son las constantes de Mark-Houwink reportados en la Tabla 5. Posteriormente se sustituyeron los valores en la ecuación de Mark-Houwink y se despejó  $M_v$ . A continuación, se muestra el cálculo realizado para el caso del polímero RMX1.

$$192.81 = (0.076)(M_v)^{0.5}$$

$$\log(192.81) = \log(0.076) + 0.5 \log M_v$$

$$3.4043/0.5 = \log M_v$$

$$M_v = 10^{6.8086} = \mathbf{6,436,235}$$

Este procedimiento se realizó para cada reacción de polimerización, el resumen de sus pesos moleculares viscosimétricos se presenta en la Tabla 8 y 9. La Tabla 8, muestran los pesos moleculares del ácido poliacrílico de las reacciones llevadas a cabo a una concentración constante de monómero y con variación de la concentración de iniciador, por lo que, a mayor cantidad de iniciador se forman más radicales en el medio o cadenas más cortas y por ello se observa una disminución del peso molecular. [47, 48]

**Tabla 8.** Condiciones experimentales y resultados de viscosimetría del poliácido acrílico, con diferentes relaciones molares [M]/[I] y tiempo de reacción de dos horas.

Reacción	[M]/[I]	Concentración De la solución inicial (g/mL)	Viscosidad intrínseca ( $\eta$ )	Mv (g/mol)	Rendimiento (%)
RXM1	1500	0.005	198.28	6,436,235	98
RXM2	1406	0.005	108.48	1,166,855	86
RXM3	1300	0.005	85.78	761,876	89
RXM8	1200	0.02	37.24	539,800	79
RXM9	1100	0.02	42.31	511,526	82
RXM10	1000	0.01	34.19	267,466	92

En tanto que en la Tabla 9, se muestran los pesos moleculares de los polímeros obtenidos a diferentes tiempos de reacción y a una relación molar de monómero e iniciador constante.

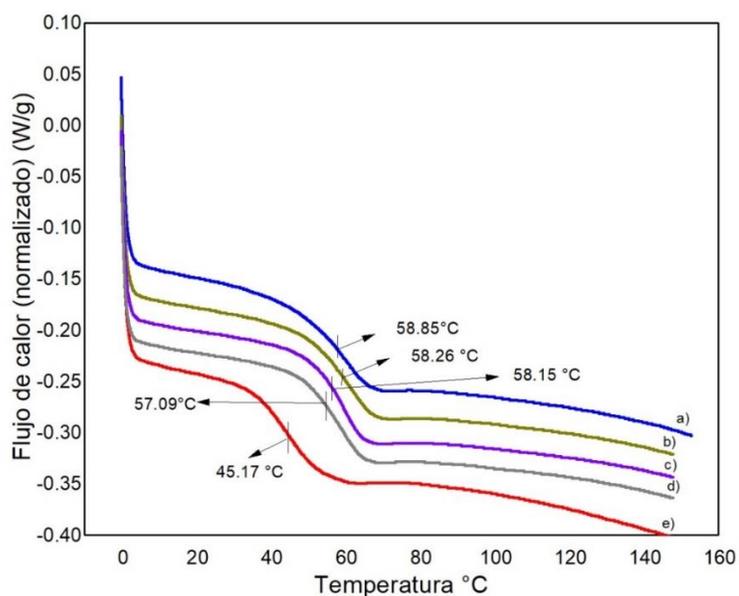
Es así, que se observa un claro incremento del peso molecular debido a que conforme pasa el tiempo se van agregando más unidades monoméricas.

**Tabla 9.** Condiciones experimentales y resultados de viscosimetría del políacido acrílico, con una relación molar  $[M]/[I]$  de 1500 a diferentes tiempos de reacción.

<b>Reacción</b>	<b>[M]/[I]</b>	<b>Tiempo de reacción</b>	<b>Concentración De la solución inicial (g/mL)</b>	<b>Viscosidad intrínseca (<math>\eta</math>)</b>	<b><math>M_v</math> (g/mol)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>
RXM7	1500	15 min	0.005	60.91	872,306	67
RXM6	1500	30 min	0.005	53.28	1,127,062	60
RXM5	1500	45 min	0.005	212.48	2,155,101	65
RXM4	1500	1 h	0.005	151.73	2,183,006	62

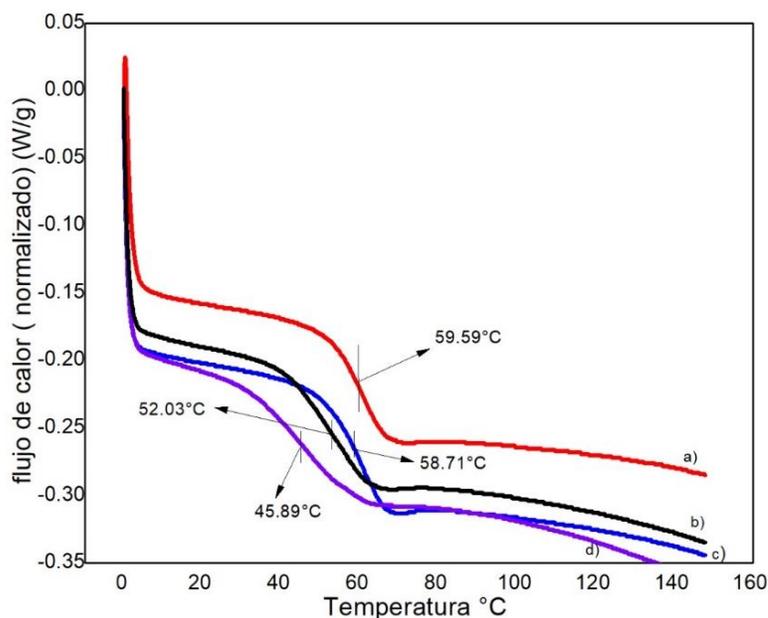
### 3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la Figura 19 se observan los termogramas del poliácido acrílico, la temperatura de transición vítrea va aumentando conforme aumenta el peso molecular, los resultados de la  $T_g$  se muestra en la Tabla 9 y coinciden con lo reportado por Zeljko Janicjevic *et al.* (2020). De igual forma, se observa que los resultados de  $T_g$  son menores a los reportados, debido a que los polímeros obtenidos en el presente trabajo contienen agua residual de la etapa de síntesis, dicho contenido de agua puede actuar como plastificante y disminuir el valor de la  $T_g$ . Por viscosimetría observamos la tendencia del aumento de peso molecular, por lo tanto, a mayor peso molecular se tiene mayor valor de  $T_g$ , se ve en los termogramas DSC.



**Figura 19.** Termogramas DSC de los polímeros de poliácido acrílico sintetizado con microondas por 2 h, a la relación molar [M]/[I] a) 1406, b) 1300, c) 1200, d) 1100 y e) 1000.

En la Figura 20 se observan los termogramas DSC del poliácido acrílico, la temperatura de transición vítrea va aumentando conforme aumenta el peso molecular, los resultados de la  $T_g$  se muestra en la Tabla 9, también se observa que los resultados de  $T_g$  son menores, debido al contenido de humedad, como se describió previamente. Cabe resaltar que a mayor peso molecular se tiene mayor  $T_g$ .



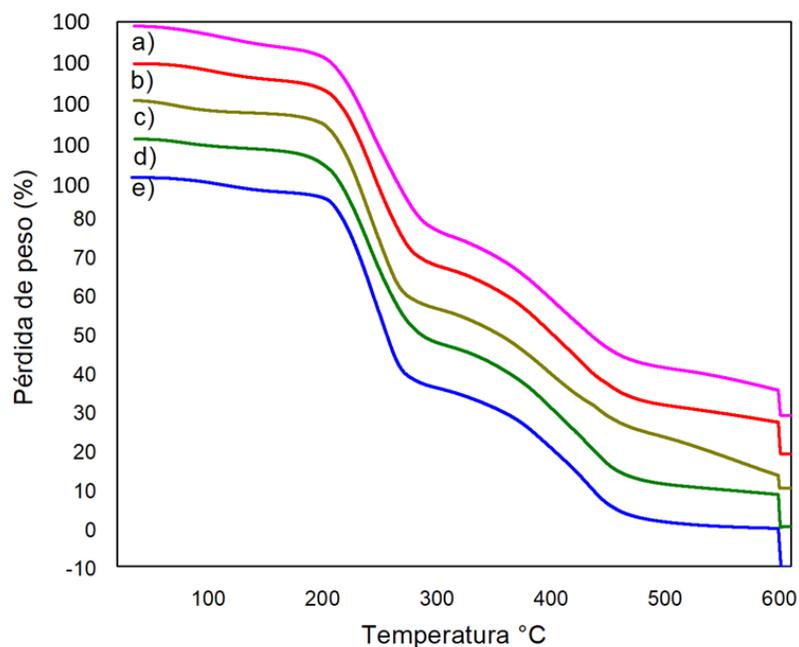
**Figura 20.** Termogramas DSC del poliácido acrílico sintetizado por microondas con una relación molar  $[M]/[I] = 1500$ , variando los tiempos de reacción, a) 1 h, b) 45 min, c) 30 min y d) 15 min.

**Tabla 10.** Temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) del ácido poliacrílico sintetizado en microondas.

Reacción	Tiempo de reacción	Temperatura de transición vítrea. (°C)	Peso molecular $M_v$ (g/mol)
RXM2	2 h	58.85	1,166,854
RXM3	2 h	58.26	761,876
RXM4	1 h	59.59	2,183,006
RXM5	45 min	52.03	2,155,101
RXM6	30 min	58.71	1,127,062
RXM7	15 min	45.89	872,307
RXM8	2 h	58.15	539,800
RXM9	2 h	57.09	511,526
RXM10	2 h	45.17	267,466

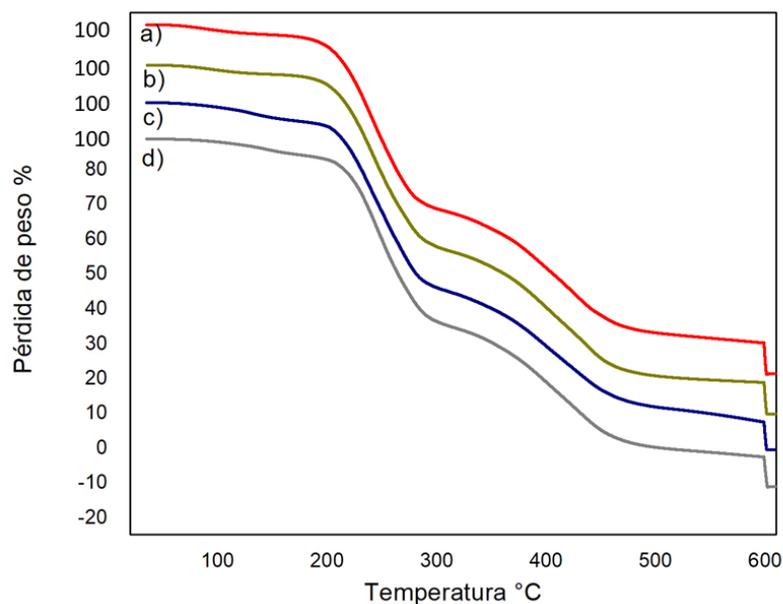
### 3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 21, se observa la degradación térmica del poliácido acrílico, se encuentran tres regiones principales de pérdida de peso, la primera región de 25 a 150 °C se atribuye a la evaporación de agua, cuyo contenido está alrededor del 3 % al 5 % en peso, la segunda región de 150–250 °C, se asigna a la descomposición del grupo carboxilo y por último la tercera región de pérdida de peso de 250 °C a 600 °C se observa la descomposición del esqueleto del poliácido acrílico. Los porcentajes de pérdida de peso de cada una de las regiones se reportan en la Tabla 11. Barrera *et al.* reportó las regiones de pérdida de peso del poliácido acrílico, las cuales se encuentran en concordancia con las obtenidas en el presente trabajo. [50-53]



**Figura 21.** Curvas de TGA de los polímeros de poliácido acrílico sintetizados con microondas por 2 h, relación molar [M]/[I] a) 1406, b) 1300, c) 1200, d) 1100 y e) 1000.

En la Figura 22, se observa la degradación térmica del poliácido acrílico para las muestras sintetizadas a diferentes tiempos de reacción, de igual forma se tienen tres regiones de pérdida en peso, la primera región de 25 a 150 °C, la segunda región de 150–250 °C y la última en 250-600 °C. Los porcentajes de pérdida en peso de cada una de las regiones se reportan en la Tabla 11.



**Figura 22.** Curvas de TGA de los polímeros de poliácido acrílico sintetizados por microondas con una relación  $[M]/[I]=1500$ , variando los tiempos de reacción, a) 1 h, b) 45 min, c) 30 min y d) 15 min.

**Tabla 11.** En los TGA se muestran las gráficas de porcentajes de pérdida en peso de los polímeros acrílicos sintetizados en medio acuoso por microondas.

Reacción	Pérdida en peso (%)		
	Región 1	Región 2	Región 3
RXM2	5.3	48.9	45.7
RXM3	4.0	48.6	47.3
RXM4	2.8	50.6	46.6
RXM5	2.5	51.1	46.4
RXM6	5.2	49.3	45.1
RXM7	4.6	50.1	45.3
RXM8	2.3	50.9	46.4
RXM9	3.2	50.5	46.2
RXM10	3.7	49.7	46.6

## Conclusiones.

De acuerdo con los resultados obtenidos durante este trabajo de investigación, se puede concluir lo siguiente:

- Se logró sintetizar el poliácido acrílico en solución acuosa asistido por microondas, obteniendo rendimientos altos entre 60 % al 98 %.
- Se obtuvieron valores de peso molecular viscosimétrico ( $M_v$ ) altos en un intervalo de 6,436,235 g/mol a 267,466 g/mol, utilizando concentraciones del polímero del 0.5 %, 1 % y 2 % en dioxano para determinar los  $M_v$ .
- Los valores de la temperatura de transición vítrea disminuyen cuando la concentración del iniciador (persulfato de potasio) aumenta y el tiempo de reacción disminuye.
- En la caracterización por espectroscopia infrarroja, se identificaron las bandas características de los grupos funcionales del poliácido acrílico,  $-\text{CH}_2$   $-\text{CH}$  y  $-\text{COOH}$ , destacando que la banda a  $3350\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  fue ancha debido a que existen interacciones de puente de hidrógeno, por lo que las vibraciones del enlace se desplazan a frecuencias bajas.
- Por análisis termogravimétrico, se obtuvieron los porcentajes de pérdida en peso, la primera región de pérdida fue debida a la evaporación de agua, en la segunda región y tercera región de pérdida de peso corresponde a la combustión de componentes orgánicos.
- En los espectros RMN  $^1\text{H}$ , se observaron las señales de los protones de metilo y metileno que corresponden al poliácido acrílico, debido al disolvente deuterado usado no se observó la señal correspondiente al protón del ácido carboxílico.
- Por RMN  $^1\text{H}$  se encontró que los polímeros estaban libres de monómero residual, lo que indica que se obtuvieron polímeros puros, requisito indispensable en aplicaciones en alimentación o en medicina.

## **Trabajo a futuro**

Con la finalidad de complementar la caracterización del poliácido acrílico asistido por microondas, así como mejorar los valores de peso molecular del polímero, se proponen las siguientes actividades:

Determinación de los parámetros estructurales del polímero, por medio de los estudios de difracción de rayos X.

Estudio de la preparación de poliácido acrílico usando diferentes disolventes en las reacciones de polimerización.

Realizar la caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM), para conocer su morfología y acoplar espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) realizando un análisis elemental del polímero.

Determinación de la distribución de pesos moleculares y el peso molecular promedio por cromatografía de permeación en gel (GPC).

Llevar acabo la caracterización por cromatografía de gases, para tener un análisis de compuestos volátiles del polímero y conocer la pureza del monómero y el solvente usado.

## Referencias.

- [1] ZUBIAGA H. Macromoléculas. Madrid. Editorial UNED.1991.
- [2] COWIE J. Polymers, chemistry and physics of modern materials. Cheltenham Editorial Stanley Thornes.1991
- [3] ZUBIAGA H. Técnicas de caracterización de polímeros: identificación de plásticos. Madrid. Editorial UNED.1993.
- [4] AMASHTA K. Química física macromolecular. Bilbao. Editorial UPV. 1994.
- [5] UCETA A. y ZUBIAGA H. Técnicas de caracterización de polímeros. Madrid. Editorial UNED. 1991.
- [6] SEYMOUR R. CARRAHER C. y GUERRA A. Introducción a la química de los polímeros. Barcelona. Editorial Reverté. Barcelona. 1995.
- [7] ORWOLL R. y CHONG Y. Polymer Data Handbook. Reino Unido. Editorial Oxford University Press Inc. 1999.
- [8] KREMSNER J. y STADLER A. Chemist's Guide to Microwave Synthesis. Basic Equipment and Application Examples. Austria. Editorial. Anton Paar. 2013.
- [9] CHAVASIT V. KIENZLE-STERZER C. y TORRES A. (1988). Formation and characterization of an insoluble polyelectrolyte complex: Chitosan-polyacrylic acid. *Polymer Bulletin*.19.223–230.
- [10] ODIAN G. Principles of Polymerization. New York. Editorial Wiley-Interscience. 2004.
- [11] OSSWALD T. Polymer processing fundamentals. Munich. Editorial Hanser. 1998.
- [12] RICA HARDSON y LOKENSGARD. Industria del plástico: plástico industrial. Madrid Editorial Paraninfo.1999.

- [13] MICHAELI W. Introducción a la tecnología de los plásticos: libro de texto con preguntas. Barcelona. Editorial Hanser.1992.
- [14] VELASCO M. Los polímeros. Síntesis y Caracterización. México. Editorial Limusa.1980.
- [15] RODRIGUEZ F. y RODRÍGUEZ B. Principios de polímeros. México. Editorial El manual moderno. 1984.
- [16] BEKTUROV A. y BAKAUOVA Z. Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution. Editorial Hüthing and Wepf. Germany. 1986.
- [17] SCHANCHE J. (2003). Microwave synthesis solutions from Personal Chemistry Molecular Diversity. 7.293–300.
- [18] AKYEL C. y BILGEN E. (1989). Microwave and Radio-Frequency Curing of Polymers: Energy Requirements, Cost and Market Penetration. *Energy*. 14.12.839–851.
- [19] CORREA R. GONZALEZ G y DOUGAR V. (1998). Emulsion polymerization in a microwave reactor. *Polymer*.39.6.1471–1474.
- [20] LOUPY A. y VARMA R. (2006). Microwave effects in organic synthesis. *Chemistry Today*. 24.3.36–39.
- [21] STRAUSS C. y TRAINOR R. (1995). Developments in Microwave- Assisted Organic. *Australian Journal of Chemistry* 48.1665–1692.
- [22] SINNWELL S. y RITTER H. (2007). Recent Advances in Microwave-Assisted Polymer Synthesis *Australian Journal of Chemistry*. 60.729–74.
- [23] JOVANOVIC J. y ADNADJEVIC B. (2010). Influence of Microwave Heating on the Kinetic of Acrylic Acid Polymerization and Crosslinking. *Journal of Applied Polymer Science*.116.55–63.
- [24] SUMIT M. USHA R. y GAUTAM S. (2012). Microwave initiated synthesis and application of polyacrylic acid grafted carboxymethyl cellulose. *Carbohydrate Polymers*. 87.2255–2262.

- [25] DESAI R. TOMAR L. y CHAKRABARTY B. (2013). Thermal Analysis of Microwave Assisted Synthesized Poly(Acrylic) Acid/Alumina Composites. *Applied Physics and Material Science.* 1536.897–898.
- [26] MICHAEL M. y MARINELLA G. (2016). Microwave-assisted polymerization: Superabsorbent polymer with improved properties. *Journal of Applied Polymer Science.*43325.1-8.
- [27] JACOB J. CHIA H. y BOEY C. (1995). Microwave Polymerization of Poly(methyl acrylate): Conversion Studies at Variable Power. *John Wiley & Sons, Inc.*11.787–796.
- [28] CARRAHER C. Introduction to Polymer Chemistry. New York. Editorial CRC Press.2010.
- [29] COWIE J. y ARRIGHI V. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials. Estados Unidos Americanos. Editorial CRC Press. 2008.
- [30] ANGULO S. Caracterización Físicoquímica de Polímeros. México. Editorial Limusa. 1994
- [31] SKOOG D. HOLLER J. y CROUCH S. Principios de Análisis Instrumental. México. Editorial CENGAGE Learning. 2008.
- [32] RODRÍGUEZ E. y VILLEGAS E. (2012). Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico. *Métodos y Materiales.* 2.25–32
- [33] SURIÑACH S. BARO M. BORDAS S. y CLAVAGUERA M. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Elsevier.* 31 (1). 11-17
- [34] BHADESHIA H. (1997). Differential scanning calorimetry. *Life Sciences.* 61.9.909–923.
- [35] VINCENT V. ÁLVAREZ B. y ZARAGOZÁ C. Ciencia y Tecnología de Polímeros. Valencia. Editorial Universidad Politécnica de Valencia. 2006.

- [36] JENKINS A. KRATOCVÍL P. STEPTO R. y SUTER U. (1996). Glossary of basic terms in polymer science, IUPAC. *Pure and Applied Chemistry*.68.2287–2311.
- [37] SWIFT G. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Editorial John Wiley and Sons, Inc. vol. 1.2005.
- [38] ULLMANN'S S. Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH Publishers, Inc., vol. A21. 1992.
- [39] BILLMEYER F. Ciencia de los polímeros. España. Editorial Reverté. 1978.
- [40] DONG J. OZAKI Y. y NAKASHIMA K. (1997) Infrared, Raman, and Near-Infrared Spectroscopic Evidence for the Coexistence of Various Hydrogen-Bond Forms in Poly(acrylic acid). *Macromolecules*. 30.1111–1117.
- [41] RUI X. XINGHUA Z. y JINTAO T. (2018). Synthesis of Water-Soluble Spiropyran-Modified Poly(acrylic acid) Micelles and Their Optical Behaviors. *Journal of Photopolymer Science and Technology*.31.6.739–746.
- [42] BO X. et al. (2015). Direct synthesis of cucurbit[5]uril-anchored polyacrylic acid microspheres and potential applications in selective sorption. *Royal Society of Chemistry*.5. 33809–33813
- [43] HUANG Y. SCHRICKER S. CULBERTSON B. y OLESIK. (2007). Synthesis of poly(acrylic acid-co-itaconic acid) in carbon dioxide–methanol mixtures. *Journal of Macromolecular Science*, 39.1–2.27–38.
- [44] VALDEMAR J. (2013). La resonancia magnética nuclear y su impacto sobre la vida del hombre. *Ciencia e Investigación*. 63.5.5–28
- [45] SHAOFENG D. SHUANG C. YUMEI X. TARYN B. SHENQIANG R. y FORRES M. (2012). Synthesis and Characterization of a Multiarm Poly(acrylic acid) Star Polymer for Application in Sustained Delivery of Cisplatin and a Nitric Oxide Prodrug. *Journal of Polymer Science part a: Polymer Chemistry*. 50.2715–2724.

- [46] ASTM Internacional Designation: D2857 – 16. Standard Practice for Dilute Solution Viscosity of Polymers. Estados Unidos 1991.
- [47] VIEIRA M. REIS P. y CUNHA M. (2009). Synthesis and Characterization of Low-Molecular-Weight Polyacrolein. *Journal of Applied Polymer Science*.112.1771–1779.
- [48] DING J. CHUY C. Y HOLDCROFT S. (2002) Solid Polymer Electrolytes Based on Ionic Graf Polymers: Effect of Graft Chain Length on Nano-Structured, Ionic Networks. *Advanced Functional Materials*.12.5.389–394
- [49] JANICJEVIC Z. IVICA V. ĐORĐE V. MILOŠ V. y FILIP R. (2020). Composite poly(DL-lactide-co-glycolide)/poly(acrylic acid) hydrogels synthesized using UV and gamma irradiation: comparison of material properties. *Radiation Physics and Chemistry*.166.108466.1–10.
- [50] SHIJI K. y NANDAKUMAR K. (2013). Synthesis of YCrO<sub>3</sub> nanoparticles through PAA assisted sol–gel route. *Journal Sol-Gel Science Technology*. 66.6–14.
- [51] BARRERAJ. RODRÍGUEZ J. PERILLA J. y ALGECIRA N.(2007). A study of poly(vinyl alcohol) thermal degradation by thermogravimetry and differential thermogravimetry. *Ingeniería e Investigación*. 27. 2.100-105.
- [52] XUELIAN H. DONGXU Z. YILIN W. CHAO H. WEIFENG Z. SHUDONG S. y CHANGSHENG Z. (2018). A green approach towards functional hydrogel particles from synthetic polymers via spherical capsule mini-reactors.*Chemical Engineering Journal*.13.1–12.
- [53] SILVA J. MANRÍQUEZ G. LÓPEZ D. PUIG J. y NUÑO D. (2015). Semi-Continuous Heterophase Polymerization to Synthesize Nanocomposites of Poly(acrylic acid)-Functionalized Carbon Nanotubes. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*.52.732–744.