

**"ESTUDIO DE LA POLICONDENSACION DEL ACIDO CITRICO
Y EL ETILEN GLICOL UTILIZANDO TETRAETOXIDO DE SILICIO
SINTESIS Y CARACTERIZACION"**

**TESIS QUE PRESENTA
SADOTT U. PACHECO ALCALA
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA**

Enero de 1995

**"ESTUDIO DE LA POLICONDENSACION
DEL ACIDO CITRICO Y EL ETILEN GLICOL
UTILIZANDO TETRAETOXIDO DE SILICIO
SINTESIS Y CARACTERIZACION"**

TESIS QUE PRESENTA

SADOTT U. PACHECO ALCALA

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUIMICA

ENERO DE 1995

1991
UNMI
GRIS
Pacheco

sin PaPeleta
y sin esquinero

SINODALES

DR. ANTONIO CAMPERO CELIS

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

PRESIDENTE Y ASESOR

DRA. JUDITH CARDOSO MARTINEZ

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

SECRETARIO Y ASESOR

DR. M. JAVIER CRUZ GOMEZ

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

VOCAL

**A mis Padres:
Sadott
Guadalupe
que me dieron la vida,
cariño y respaldo.**

**A mis hermanos:
David
Aida
Erick
Javier
por su apoyo.**

**A Josefina:
con mucho cariño.**

**A mis hijas:
Giselle
Erika Violeta
por su amor.**

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa y en especial a los Laboratorios de Polímeros.

Al Dr. Antonio Campero Celis por la confianza que depositó en mí, para la realización de esta tesis.

A la Dra. Judith Cardoso Martínez por su opinión y comentarios en la elaboración de esta tesis.

Al Dr. M. Javier Cruz Gómez por su opinión y comentarios en la revisión de esta tesis.

Al Dr. Jorge Rodríguez Talavera por su desinteresada ayuda en el análisis e interpretación de los resultados de GPC y Dispersión de Luz Dinámica.

Al Dr. Humberto Vázquez Torres por la revisión de esta tesis.

A la M. en C. Josefina Tapia Cervantes por su valiosa colaboración en la redacción de esta tesis.

A mis amigos y compañeros que me ayudaron en todo momento.

Al personal de CINVESTAV por los Espectros de Resonancia Protónica y de Silicio 29.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el tiempo otorgado para la realización de estos estudios.

**"ESTUDIO DE LA POLICONDENSACION
DEL ACIDO CITRICO Y EL ETILEN GLICOL
UTILIZANDO TETRAETOXIDO DE SILICIO
SINTESIS Y CARACTERIZACION"**

INDICE

	Páginas
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	4
CAPITULO I	6
I GENERALIDADES.	
I.1 Método Sol-Gel.	7
I.2 Etapas del proceso Sol-Gel.	12
CAPITULO II	18
II CONCEPTOS FUNDAMENTALES DEL PROCESO SOL-GEL Y DE LAS TECNICAS DE CARACTERIIZACION UTILIZADAS.	
II.1 Aspectos básicos del proceso Sol-Gel.	
II.2 Concepto de separación molecular.	24
II.3 Técnicas de caracterización.	
Espectroscopía Infrarroja.	25
Análisis Térmico Diferencial y Calorimetría diferencial de barrido.	26
Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (Protónica) (FT-RMN).	28
Espectroscopía de resonancia con transformadas de Fourier (^{29}Si).	
Espectroscopía de Absorción Atómica.	30
Análisis Elemental.	31
Viscosimetría (Intrinseca, Brookfield y Fann 35A).	33
Cromatografía de Permeación en Gel.	48
Dispersión de Luz Dinámica.	50

CAPITULO III	53
PREPARACION DE LOS POLIMEROS A BASE DE TEOS.	
III.1 Parte Experimental.	
III.2 Técnicas de caracterización.	54
CAPITULO IV	62
RESULTADOS Y DISCUSION.	
IV.1 Síntesis de los materiales.	
IV.2 Características de la estructura de los Materiales sintetizados.	64
Análisis Elemental.	
Espectroscopía Infrarroja.	65
Calorimetría Diferencial de Barrido.	67
Análisis Térmico Gravimétrico.	
Análisis de Resonancia Magnética Protónica (H ⁺).	68
Análisis de Resonancia Magnética de ²⁹ Si.	71
Análisis de Absorción Atómica.	72
Análisis de Viscosimetría.	73
Cromatografía de Permeación en Gel.	75
Dispersión de Luz Dinámica.	77
CONCLUSIONES	79
BIBLIOGRAFIA	80
TABLAS	82
GRAFICAS	96
FIGURAS	117

INTRODUCCION

Los sólidos vítreos son conocidos por el hombre desde hace muchos siglos y sus usos han variado grandemente desde entonces. Del empleo puramente ornamental que tenían al principio, han pasado a tener aplicaciones científicas y desarrollos tecnológicos muy importantes como son: la fabricación de filtros, recipientes con alta resistencia a la corrosión de ácidos y bases, elaboración de materiales con baja conductividad térmica, materiales con propiedades eléctricas importantes, etc.

También los métodos de su preparación han variado con el tiempo. Hasta hace unos años el principal método usado para preparar vidrios era la fusión y el enfriado de mezclas de sólidos, sin embargo, desde hace aproximadamente un siglo se descubrió por accidente un método, cuyo desarrollo posterior fue inapreciable, pero en los últimos años se ha venido utilizando de una manera exhaustiva para preparar materiales con características especiales.

Este método es el conocido como Sol-Gel y resulta demasiado costoso para preparar vidrios usados en la elaboración de recipientes comunes, pero tiene grandes ventajas en la preparación de nuevos materiales vítreos y cristalinos que no pueden ser preparados por el método de fusión.

El método Sol-Gel involucra el mezclado de líquidos que posteriormente se convierten en geles y finalmente, por calentamiento a temperaturas substancialmente más bajas que en el método de fusión, se forman vidrios con características casi idénticas a las que tendrían si se prepararan por el método tradicional.

El uso de alcóxidos metálicos como materiales de partida, dá una variación del método Sol-Gel general, cuyas etapas de formación del Sol y del Gel son reversibles. En cambio usando alcóxidos metálicos estas etapas son irreversibles, ya que involucran reacciones de hidrólisis y de condensación de los grupos alcóxido.

Usando alcóxidos se pueden controlar las características más importantes de los materiales por la elección de los catalizadores, la cantidad del disolvente, la temperatura de reacción y el tipo de radical alcóxido, así como la temperatura y la velocidad de secado de los geles.

La obtención de los vidrios de baja expansión térmica por el método Sol-Gel ha sido un área activa de investigación y desarrollo [1-3], debido a la dificultad de su preparación por técnicas convencionales de fusión [4], como se mencionó anteriormente.

Aunque la aproximación Sol-Gel ha sido de beneficio práctico en el caso de películas delgadas [5-7], los resultados han sido menos significativos en el caso de vidrios gruesos. El mayor problema aquí (como en muchos otros procesos organometálicos Sol-Gel) es el encogimiento de los vidrios, lo cual provoca rompimiento de los mismos. Esto limita la velocidad del proceso y/o las dimensiones de los geles y vidrios que pueden obtenerse en la práctica. Así, la depositación de vapor químico (CVD) [8-9] es aún el único método comercial usado para la preparación de películas gruesas [10]. Sin embargo, este método consume mucho tiempo y es demasiado costoso y está limitado con respecto a la preparación de grandes substratos monolíticos de vidrio.

En los derivados organometálicos de los vidrios y sistemas cerámicos, la estructura de la cadena inorgánica está formada por reacciones de policondensación en líquidos. Las reacciones de polimerización en estos casos no solamente se determinan por requerimientos químicos sino también por estadísticas de velocidad y de procesos de difusión.

Dentro de los parámetros que modifican la estructura de la cadena está la concentración de especies que interactúan en la mezcla reaccionante [11-12], este parámetro afecta directamente las probabilidades de encuentros químicos y con frecuencia introduce limitaciones en el control de la difusión. Un tratamiento estadístico de encuentros (basados en reacciones químicas) es extremadamente difícil en estos sistemas.

La policondensación hidrolítica de siloxanos involucra series de reacciones químicas en cascada donde los productos de reacción llegan a ser las especies reaccionantes en una molécula de peso molecular y morfología cambiante. La naturaleza de la mezcla de reacción también cambia continuamente.

Estos factores, combinados con el desconocimiento de la reacción y los coeficientes de difusión hacen difícil un tratamiento estadístico riguroso, si no es que poco significativo, en el presente estado de conocimientos.

Por otro lado para preparar estos sólidos vítreos en la primera etapa se forman geles; éstos pueden aislarse y estudiarse por las diferentes técnicas espectroscópicas, con las cuales es posible delucidar las estructuras de los materiales estudiados, y por lo tanto puede tenerse

una adecuada caracterización, lo que nos impulsa a seguir estudiando todo lo relacionado con este tipo de materiales.

Sin embargo para el estudio realizado en esta tesis, el principal interés en la formación de geles es que al ser secados pueden ser utilizados como aditivos para la recuperación terciaria del petróleo, ya que exhiben una propiedad muy significativa para esta etapa, la de hidratarse e hincharse y aumentar varias veces su volumen, sus interesantes propiedades reológicas, aunadas a su resistencia a la degradación a temperaturas elevadas, los hace ser materiales potencialmente útiles en la industria de la perforación y recuperación del petróleo.

OBJETIVOS

Debido a la importancia que presenta el Tetraetóxido de silicio (TEOS) y las ventajas del proceso Sol-Gel para la preparación de polímeros por poliesterificación, se plantean los siguientes objetivos:

- 1.- Obtener una evidencia experimental de que la separación molecular de las especies reaccionantes (tetraetóxido de silicio, etilen glicol y ácido cítrico), durante la policondensación afecta los tiempos de formación del polímero organometálico y la morfología.
- 2.- Caracterizar la estructura molecular de estos polímeros obtenidos por el método Sol-Gel, ya que la estructura obtenida depende de las condiciones a la cual fue preparada.
- 3.- Determinar los momentos en peso molecular y la distribución del peso molecular de estos polímeros por varias técnicas.

Para ello se estudiaron seis muestras de polímeros por el método Sol-Gel variando su separación molecular por medio del disolvente etanol bajo condiciones controladas de temperatura y concentración de los reactivos. Este estudio se enfocó a medir la variación de la separación molecular con el tiempo de reacción (gelificación) de uno de los polímeros obtenidos (Polímero No. 4), por medio de las propiedades reológicas utilizando dos tipos de viscosímetro (Brookfield y Fann 35A),

Las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras son las siguientes:

- A).- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA. (IR).
- B).- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).
- C).- ANALISIS TERMICO GRAVIMETRICO (TGA).
- D).- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA (RMN ^1H).
- E).- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA DE SILICIO 29 (RMN ^{29}Si).

F).- ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA (EAA).

G).- ANALISIS ELEMENTAL (AE).

H).- VISCOSIMETRIA.

a).- Viscosidad intrínseca.

b).- Viscosidad Brookfield.

c).- Viscosidad FANN-35A.

I).- CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC).

J).- DISPERSION DE LUZ (LS).

CAPITULO I

I.- GENERALIDADES.

Los materiales sólidos pueden ser clasificados en en dos grupos, que son:

- a).- Sólidos cristalinos.
- b).- Sólidos amorfos.

En el primer grupo se consideran todos los materiales que poseen un carácter esencialmente cristalino, es decir, cuyos átomos están ordenados en tres dimensiones.

En el caso de los sólidos amorfos quedan todos los materiales cuyos átomos están empaquetados casi completamente al azar. En estas sustancias, los átomos o moléculas pueden estar enlazadas con bastante firmeza entre sí, aunque como ya se dijo presenten poca o ninguna periodicidad. Los vidrios y cerámicas son ejemplos comunes de materiales amorfos. Este tipo de materiales presentan algunas propiedades de gran importancia en cuanto a sus aplicaciones científicas y tecnológicas (baja expansión térmica, conductividad térmica, gran dureza, excelente resistencia a la corrosión por agentes químicos).

El método más común para la preparación de vidrios y cerámicas es el enfriado de mezclas de óxidos fundidos a alta temperatura, aunque en los últimos años se ha incrementado el uso del método Sol-Gel para la preparación de este tipo de materiales (la expresión método Sol-Gel se ha estado usando frecuentemente para referirse a las formas de preparación de vidrios en los cuales no esta incluido el proceso de fusión), muchos de estos materiales tiene una composición química idéntica a los preparados por el método convencional de enfriado de mezclas fundidas.

El método Sol-Gel también ha recibido gran interés para la preparación de cerámicas-vítreas y cerámicos. Los vidrios preparados mediante el método Sol-Gel no involucran la fusión de mezclas de materias primas cristalinas sino que, en lugar de ello, se utilizan mezclas líquidas que reciben ciertos tratamientos hasta la obtención del vidrio o cerámica correspondiente.

Ambos métodos tiene ventajas y desventajas importantes de uno con respecto al otro y serán mencionadas más adelante.

I.1.- METODO SOL-GEL.

Durante los últimos años [13,14,15] el proceso Sol-Gel, ha tenido una gran importancia científica y tecnológica debido a que este proceso ofrece nuevas opciones y ventajas sobre otros métodos en la preparación de vidrios, cerámicas, etc.

El método Sol-Gel consiste básicamente en la formación de redes sólidas compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de una reacción química que inicia a partir de una mezcla homogénea llamada Sol (alcóxido metálico, agua, disolvente y catalizador de la hidrólisis), la cual involucra un sistema coloidal. Esta puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 Å. En el Sol se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo hasta la formación del Gel.

El Gel es un sistema polimérico que presenta una apariencia gelatinosa y cuando se seca forma un polvo, pero aún conserva algunas de las propiedades y características del Gel. Sin embargo, al tratar el producto a una temperatura superior de 300°C existe una contracción considerable de la red y se estabiliza el Gel.

El Sol puede prepararse en medio ácido, básico o neutro y se pueden alterar las estructuras y propiedades de los óxidos obtenidos al final.

I.1.1.- PRECURSORES EMPLEADOS EN EL METODO SOL-GEL.

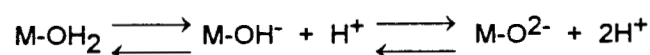
Los precursores empleados en el proceso Sol-Gel son de dos tipos:

- A).- Soluciones acuosas de sales inorgánicas.
- B).- Alcoxidos metálicos.

A).- SOLUCIONES ACUOSAS DE SALES INORGANICAS.

Una manera más simple de preparar geles es a partir de soluciones acuosas de sales inorgánicas. En tales soluciones, el catión M^{2+} es solvatado por las moléculas dipolares de

agua y forma enlaces del tipo M-OH₂. Debido a la polaridad se debilita el enlace O-H dando lugar a las siguientes especies [16]:



Estos equilibrios dependen principalmente de la carga Z⁺ del catión y del pH de la solución. Para un catión dado se tiene intervalos de pH en donde H₂O, OH⁻ y O⁼ son ligandos comunes en el ión central. Generalmente, los enlaces M-OH₂ se observan en cationes en estados de oxidación bajos y en medio ácido, mientras que los enlaces M-O se presentan para cationes en estado de oxidación alto y en medio básico. A un pH intermedio, se forman los enlaces M-OH.

Una de las principales propiedades de esos ligandos hidroxilo es que dan lugar a la reacción de condensación o policondensación [16].

Durante el proceso de policondensación, la carga del poli-ión disminuye progresivamente y llega hasta un punto de carga cero que corresponde al pH en el que ocurre la precipitación del óxido. Así, el Al₂O₃ y el V₂O₅ se consideran como polímeros infinitos en los cuales la carga total es cero. Por otro lado, se pueden obtener coloides o geles estables si el pH del sistema se mantiene cerca del punto de carga cero.

B).- ALCOXIDOS METALICOS.

Los alcóxidos metálicos son compuestos formados por un metal (M) unido a un radical alquilo (R) a través de un átomo de oxígeno (M-O-R)

Los alcóxidos metálicos pueden ser considerados como derivados de los alcoholes, puesto que al reaccionar éstos con un metal, el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico. Así, de esta manera se obtienen compuestos tales como: NaOCH₃, Al(OC₃H₇)₃, etc.

Las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos dependen de varios factores como:

- 1.- El carácter iónico del enlace M-O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.

- 2.- El efecto electrónico del radical alquílico, -R, el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O, a través de una donación o eliminación de la densidad electrónica del grupo alquilo.
- 3.- La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

Algunas de estas propiedades son descritas a continuación:

Grado de oligomerización o polimerización. La formación de oligómeros es debida a la expansión de la esfera de coordinación del metal, por medio de enlaces intermoleculares con átomos donadores de grupos alcóxidos vecinos. La oligomerización de los organometálicos, por poseer la tendencia de maximizar su número de coordinación, puede ser llevada a cabo utilizando los orbitales vacíos del metal que aceptan el par electrónico del oxígeno proveniente de los ligandos alcoxi.

El grado de asociación depende de la naturaleza del átomo metálico central y del grupo alquilo. En algunos casos se ha demostrado que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución es función de la naturaleza del disolvente y de la concentración de soluto. En general se puede decir que la complejidad molecular aumenta con el tamaño del átomo central.

Desde el punto de vista estructural, Bradley [17] propone una teoría que relaciona el grado de asociación de los alcóxidos con el número de coordinación del átomo central. De acuerdo a esta teoría, los alcóxidos optan por la unidad estructural más pequeña posible cuando los átomos alcanzan un alto número de coordinación. Finalmente el grado de polimerización varía en función del alcance de la reacción de hidrólisis.

Volatilidad. Está relacionada con el tamaño molecular y la estructura del grupo alquilo, así como con la naturaleza del átomo central, el cual afecta la polaridad del enlace M-O-C. También se ve afectada por el grado de oligomerización y las fuerzas intermoleculares.

Desde el punto de vista de las fuerzas intermoleculares, el tamaño y la forma del alcóxido afecta la volatilidad, la cual será menor cuando la cadena del grupo alquilo sea mayor. Por otro lado, si se tiene un grado de polimerización alto, la volatilidad será menor.

Viscosidad. Se ha observado que cuando existe un alto grado de polimerización se tiene una mayor viscosidad. En el proceso Sol-Gel los alcóxidos se disuelven generalmente en

alcoholes, y la viscosidad de la solución varía en función de la concentración, de la solubilidad del alcóxido en el disolvente y de las posibles interacciones de las moléculas disueltas.

Reacciones con alcoholes. Cuando los alcóxidos son disueltos en alcoholes en las preparaciones Sol-Gel, se considera que el disolvente es un medio inerte que no interviene en el proceso químico. Se conocen dos casos diferentes [18]:

- a).- Alcóxidos disueltos en sus alcoholes correspondientes.
- b).- Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos.

En ambos casos el alcohol puede interactuar con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquilo se obtiene como producto de las reacciones de hidrólisis y de polimerización, y dicho alcohol forma parte del equilibrio. La reacción es más compleja cuando el alcohol difiere del alcóxido, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquilo, a esto se le llama "reacción de alcoholísis". Este proceso se representa de la siguiente manera:

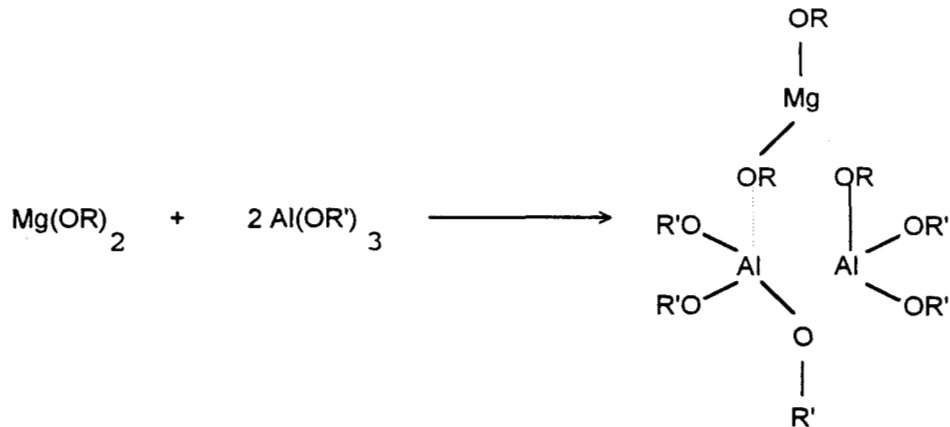


En la vía Sol-Gel las reacciones de alcoholísis se utilizan para lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial, así como para variar las velocidades de hidrólisis y la reactividad de los precursores. La reacción sigue un mecanismo S_N^2 y es afectada por factores estéricos.

Reacciones con asociación molecular. La asociación molecular entre alcóxidos se considera como la primera etapa en la síntesis de óxidos multicomponentes. Dislich [19] propone que especies polinucleares pueden ser formadas en solución:



En realidad la reacción entre alcóxidos de elementos con diferente electronegatividad es posible cuando éstos son capaces de ampliar el número de coordinación y formar complejos. Como ejemplo tenemos las espinelas de aluminio y magnesio preparadas por Dislich hidrolizando los alcóxidos correspondientes:



Reacción de hidrólisis. La facilidad con la que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en Sol-Gel. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en óxido teniendo como intermediarios grupos hidróxidos. Una vez formados estos hidróxidos, la reacción de condensación se lleva a cabo. Las dos reacciones ocurren casi simultáneamente, por lo que es difícil describir el proceso por separado.

Como se mencionó anteriormente, el control de la concentración de agua es muy importante, ya que de éste depende el tipo de sólido que se obtenga. Cuando la reacción ocurre con cantidades estequiométricas de agua se obtienen productos poliméricos del tipo:



Estos compuestos han sido estudiados por Bradley et al. [18] y constituyen las especies intermediarias entre los alcóxidos monoméricos, oligoméricos y los óxidos macromoleculares.

Reacciones con ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos son usados generalmente como catalizadores de hidrólisis, pero reaccionan con el alcóxido de acuerdo con el siguiente esquema:



Doeuff et al. [20] recientemente mostraron que el ácido ataca en primer lugar a los ligandos alcoxi formando ligandos bidentados, los cuales posteriormente se estabilizan.

I.2.- ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.

El proceso Sol-Gel se puede dividir en dos etapas principales:

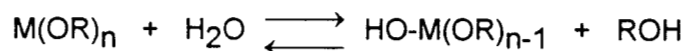
1.- Etapa de preparación del Gel: En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con el agua, usando un alcohol como disolvente. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción.

El mecanismo de reacción por el cual se pasa de Sol a Gel, probablemente es una sustitución nucleofílica bimolecular en presencia de un catalizador básico, y una sustitución electrofílica cuando se tiene un catalizador ácido.

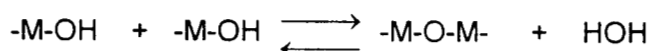
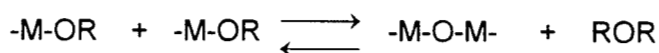
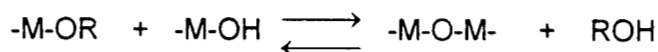
Es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como: grupos etoxi (-M-OR), grupos hidroxilo (-M-OH) y grupos metaloxano (-M-O-M-) [13].

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso Sol-Gel son las siguientes [21,22] :

HIDROLISIS.



CONDENSACION.



donde:

M = Si, Al, Mg, Ti, etc.

R = Radical alquilo.

En la reacción de hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios arriba citados. En la reacción de polimerización o de condensación, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis, para generar redes poliméricas del tipo -M-O-M-. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como de sus propiedades.

Como las reacciones, tanto de hidrólisis como de condensación, se llevan a cabo casi simultáneamente no se realizan de manera total. Es importante hacer notar que la reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, pues se puede llegar a la precipitación, o alternativamente a la formación del gel, dependiendo de las condiciones de esta reacción [23-24].

Para que la reacción en el proceso Sol-Gel se lleve a cabo, es indispensable que esté a reflujó y que exista agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta, los grupos etoxi (-M-OR) llegan a reaccionar entre sí y forman una gran cantidad de grupos éteres.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales:

- 1.- pH de la reacción.
- 2.- Concentración de agua.
- 3.- Naturaleza del disolvente.
- 4.- Temperatura de reflujó.
- 5.- Tiempo de reacción.

Como se ha establecido, la gelificación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización, condensando más rápidamente, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

2.- Etapa de postgelación: Esta etapa se presenta después del punto de gelificación e incluye todos los fenómenos que se llevan a cabo al secar y dar tratamiento térmico a los geles [25,26], tales como: evaporación de agua ocluida en el gel, así como del disolvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que los cambios estructurales que sufre el material.

Cuando el gel es secado se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como *xerogel*.

La homogeneidad de los geles depende sólo de la primera etapa de preparación del gel [27], y los parámetros que influyen son:

- a).- Estructura, reactividad y secuencia de adición de los reactivos.
- b).- Naturaleza del disolvente, así como la solubilidad de los reactivos en el disolvente.
- c).- Cantidad de agua.
- d).- pH de la reacción, el cual está en función de los catalizadores ácidos y básicos adicionados en la reacción de hidrólisis.
- e).- Tiempo y temperatura de reacción.

El proceso Sol-Gel se aplica para la síntesis de la sílice y titanio coloidal [15], las cuales han sido probadas en la producción de fibras ópticas, películas sólidas, materiales cerámicos y recientemente se ha aplicado en la preparación de materiales con propiedades catalíticas [28] y semiconductoras [29].

FORMACION DE ESFERAS.- Existen varios métodos de formación de esferas y en cada uno de ellos el primer paso es dispersar el sol como gotitas líquidas en un disolvente orgánico inmiscible, por medio de agitación a alta velocidad (3000 rpm). Una vez que el sol ha sido dispersado, existen tres procesos: uno de gelificación externa, otro de gelificación interna y un tercero de deshidratación química.

En la gelificación externa, la extracción de aniones de las gotitas del sol que se encuentra en el disolvente da como resultado la formación de un gel, por medio de un flujo de amoníaco gaseoso o por la adición de una amina de cadena larga.

En el caso de la gelación interna, un precursor de amonio, normalmente una base débil, tal como la hexameten-tetramina $[(CH_2)_6N_4]$, se adiciona al sol antes de la formación de las gotitas dispersas y la gelificación se efectúa por la liberación de amoníaco gaseoso, mediante el calentamiento de las gotitas del sol.

En la deshidratación química, un disolvente capaz de extraer agua lentamente de las gotitas (por ejemplo 2-etil hexanol) se agrega al sistema y la gelificación ocurre durante este proceso de deshidratación.

Mediante estas técnicas de gelificación, se pueden obtener esferas con diámetros abajo de una micra (1μ).

FORMACION DE FIBRAS.- El pH de muchos de los soles de óxidos es menor que 4.5 y sus propiedades reológicas son muy sensibles respecto a pequeños cambios en éste. Esta sensibilidad al pH permite la liberación de fibras del sol, ya sea en forma continua o de argollas.

La habilidad de los óxidos para formar fibras a temperaturas cercanas a la ambiente tiene una considerable aplicación industrial (por ejemplo: en aislantes térmicos, en fibras ópticas para la telefonía, etc.). Una vez obtenido el gel, éste puede ser secado por diferentes métodos para controlar la densidad y la porosidad de los materiales.

El control de estas propiedades de los productos se empieza desde la preparación del sol. En soles densificables, las dispersiones tienen partículas primarias que se presentan como especies individuales; mientras que en soles no densificables, estas partículas primarias se encuentran como agregados, porosos pero de dimensiones fijas. Ambos tipos de sol pueden frecuentemente ser preparados usando un óxido particular. La densificación del gel se obtiene por tratamiento térmico y alrededor de 1100°C el óxido alcanza su máxima densidad (usando un sol densificable se puede obtener hasta un 98% de la densidad teórica del óxido a esta temperatura). Esta es una gran ventaja del método Sol-Gel sobre el método de fusión, ya que en esta última técnica se necesitan temperaturas de alrededor de 1600°C para obtener el óxido. Sin embargo, los soles no densificables retienen la porosidad de los agregados coloidales cuando se convierten en geles y esta porosidad persiste aún en el óxido final. Esta opción de seleccionar soles que formen óxidos porosos o no porosos tiene una aplicación industrial considerable; por ejemplo, en el campo de soportes catalíticos y de los soles acuosos se pueden usar para depositar capas de óxidos (con espesores de 0.1 a 2μ) sobre una gran variedad de sustratos.

Este proceso, como lo establece Mackenzie [30], presenta ciertas ventajas con respecto a los métodos tradicionales para preparar los mismos materiales antes citados. Dentro de estas ventajas se encuentran las siguientes:

- 1).- Los precursores usados en el proceso sol-gel (alcóxidos metálicos y las soluciones de sales inorgánicas) pueden ser purificados fácilmente.
- 2).- Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza.
- 3).- Se pueden introducir trazas metálicas en las redes del sólido final.

- 4).- Existe la formación de pre-redes inorgánicas en solución.
- 5).- La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso.
- 6).- Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final.
- 7).- La estructura de los geles obtenidos, puede ser controlada, desde la reacción de hidrólisis mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos.
- 8).- Se minimizan las pérdidas por evaporación.
- 9).- Se minimiza la contaminación del aire.
- 10).- Se puede evitar la interacción con el recipiente de reacción.
- 11).- Se pueden formar nuevas fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos.

Esta última es una de las ventajas más promisorias. La preparación de fibras de vidrio con alta resistencia a los álcalis que contienen altas concentraciones de zirconio es un ejemplo de esta ventaja [31].

El método Sol-Gel tiene además de ventajas, algunas desventajas importantes, las cuales se enlistan a continuación:

- 1).- Alto costo de las materias primas.
- 2).- Alta contracción de los materiales de partida durante el proceso.
- 3).- Poros residuales muy finos.
- 4).- Hidroxilos residuales.
- 5).- Carbón residual.
- 6).- Calentamiento peligroso de soluciones orgánicas.
- 7).- Tiempos de procesado un poco largos.

Muchas de estas desventajas pueden ser eliminadas en la preparación de algunos vidrios y otras presentan problemas sólo para ciertas aplicaciones de los materiales preparados por el proceso Sol-Gel.

De lo anterior podemos concluir lo siguiente:

- 1).- Para composiciones químicas similares, la estructura y las propiedades de los vidrios preparados por este método son semejantes a las de los vidrios formados por fusión.
- 2).- Debido al alto costo de las materias primas, el proceso para preparar vidrios es poco atractivo para la producción de recipientes y otros productos de uso común. Este proceso es económicamente viable para preparar productos especiales de vidrio.

3).- La principal ventaja del proceso Sol-Gel se relaciona con la posibilidad de preparar nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos que no puedan ser normalmente preparados usando las técnicas convencionales de alta temperatura.

En este último punto los alcóxidos metálicos tienen gran aplicación.

Para la caracterización de los geles obtenidos mediante el proceso Sol-Gel se emplean diferentes técnicas, entre ellas se encuentran: Espectroscopía infrarroja (IR), Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Análisis térmico gravimétrico (TGA), Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN ^1H) y (RMN ^{29}Si), Espectroscopía de absorción atómica (EAA), Análisis elemental (AE), Viscosimetría, Cromatografía de permeación en gel (GPC), Dispersión de luz dinámica (DLD), etc.

CAPITULO II

II.- CONCEPTOS FUNDAMENTALES DEL PROCESO SOL-GEL Y DE LAS TECNICAS DE CARACTERIZACION UTILIZADAS.

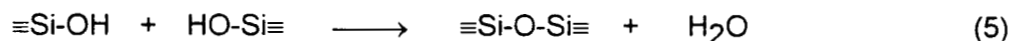
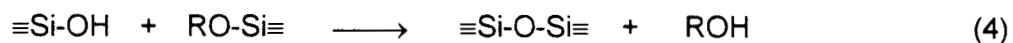
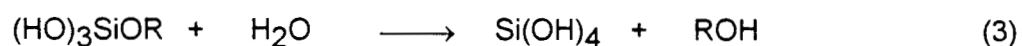
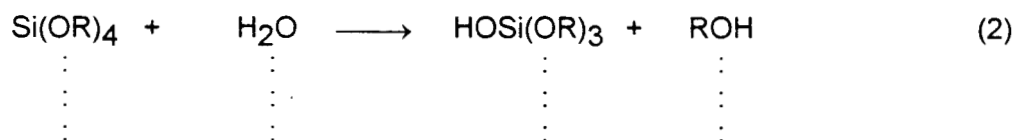
III.I.- ASPECTOS BASICOS DEL PROCESO SOL-GEL:

La química e hidrólisis de alcóxidos de silicio ha sido extensamente investigada [32-39]. La reacción inicial involucra el rompimiento de la unión "Si-OR" por la acción del agua:



La reacción de Si(OR)_4 con agua se lleva a cabo en un disolvente común (como es un alcohol), puesto que estos compuestos son inmiscibles mutuamente. La velocidad de reacción se afecta por la presencia de los catalizadores y por la temperatura.

Una vez que se han creado los enlaces hidroxilo, las reacciones subsecuentes involucran polimerización e hidrólisis en una competencia de reacción compleja donde la movilidad de las especies en el medio de reacción, las distancias de difusión promedio y otros factores, juegan papeles importantes dentro del arreglo de la morfología de la estructura polimérica, estableciendo el tamaño y la distribución molecular [32,40].



Desde el punto de vista puramente químico la eliminación total de los enlaces "Si-OR" requiere 2 a 4 moles de agua: 2 moles para la formación del óxido por ejemplo SiO_2 y 4 moles para la formación de un hidróxido monomérico.





Sin embargo, cualquiera de las 2 reacciones, son poco probables en estas condiciones experimentales. La reacción (6) presenta una polimerización de SiO_2 infinita sin formar enlaces terminales; la reacción (7) requiere una separación infinita de las especies del Si(OH)_4 .

En realidad, los polímeros contienen tanto agrupamientos "OR" y "OH", como puentes de oxígeno, esto es, $\text{Si}_n\text{O}_{2n-(x+y)/2}(\text{OR})_x(\text{OH})_y$.

Las proporciones relativas de los enlaces terminales, el tamaño molecular y distribución son principalmente determinados por las reacciones químicas descritas en la literatura. Conforme el tamaño del polímero va aumentando, los cambios en la composición y el tamaño de la expansión puede solamente ocurrir por la eliminación de los grupos terminales OR y OH. Así, la composición, por ejemplo, para el óxido presente de la reacción (6), puede ser relacionada al tamaño molecular, una vez que sean hecho ciertas suposiciones acerca de la morfología y de la naturaleza de los enlaces terminales. Esto significa que es muy difícil dar una descripción termodinámica exacta de cual debería ser la posible ruta de reacción.

En los últimos 15 años han aparecido en la literatura numerosas publicaciones relacionadas con el proceso de hidrólisis y condensación de alcóxisilanos dado que éste juega un papel muy importante en la preparación de vidrios, cerámicas-vítreas y cerámicas, como ya se mencionó anteriormente.

Cuando los alcóxisilanos son hidrolizados para preparar materiales sólidos, durante el desarrollo de la reacción es muy difícil separar la hidrólisis de la condensación. Esto significa que en la mayoría de los casos las reacciones de acuerdo con la ecuación (4) y (5) empiezan tan pronto como la reacción de la ecuación (2) lo hace y si el grado de polimerización ha alcanzado un valor suficiente, entonces, la gelificación ocurre. Desde 1844 a la fecha se han realizado una gran cantidad de estudios sobre como influye la condensación en la formación del gel y también sobre cuales parámetros permiten la precipitación (para formación de polvos) y cuales la gelificación. En estos estudios se han encontrado que la reacción de condensación determina las propiedades y la estructura primaria de los geles preparados, y estos geles preparados por diferentes métodos muestran diferentes aptitudes para formar vidrios monolíticos.

Las investigaciones sobre la reacción de alcóxisilanos para formar geles se iniciaron en 1844 con los trabajos de Ebelmen [41], quién encontró que la reacción de hidrólisis y condensación de tetraetoxisilano daba como productos oligómeros bien definidos como función de la adición de agua. El también observó que era posible la formación de geles de silica, los cuales después de algunos meses de permanecer a temperatura ambiente daban productos monolíticos con el brillo del cuarzo cristalino y dureza capaz de raspar el vidrio.

Los trabajos de Ebelmen, Friedel y colaboradores [42] probaron experimentalmente que la reacción no ocurre de forma tan simple como muestra la ecuación (1). Dado que bajo condiciones suaves de reacción, la hidrólisis es una etapa indispensable para que esta reacción se efectúe y además que en esta etapa se requiere agua como reactivo, entonces debería ser posible aislar intermediarios restringiendo la cantidad de agua de la mezcla de reacción, de esta forma solamente una parte de los grupos $\equiv\text{Si-OR}$ es capaz de reaccionar con grupos $\equiv\text{Si-OH}$ y condensar a enlaces siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$).

Basándose en lo anterior, Konrad y colaboradores [43] investigaron sistemáticamente el papel del agua en la reacción con alcóxisilanos y encontraron que la hidrólisis es acompañada de condensación y que el grado de polimerización puede ser escogido por la adición de una determinada cantidad (por abajo de la estequiométrica) de agua.

Bechtold y Vest [37] confirmaron que la hidrólisis bajo reflujo de tetraetóxido de silicio dá primero como producto polímeros del tipo $Z[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O-Si}(\text{OH})_2\text{-O}]_n Z$, donde Z es un grupo final no reactivo. Sakka y Kamiya [44] demostraron que la hidrólisis parcial de tetraetóxido de silicio dá polímeros lineales del tipo $[\text{Si}(\text{OR})_2\text{O}]_n$ con alto valor de n. Yoldas [40] publicó recientemente una teoría donde relaciona el contenido de hidroxilos de un gel con la cantidad de agua adicionada a la mezcla de reacción de tetraetóxido de silicio y etanol.

En conclusión, Yoldas propone diferentes modelos estructurales con diferente grados de conectividad de la red sin dar explicaciones mecanísticas. Contrariamente a otros autores [43,37,44], él propone un sistema esférico de expansión para la red durante el proceso de crecimiento de partícula.

Debería esperarse que existiera un mecanismo para la condensación y el crecimiento de partícula, pero debido a la influencia de numerosos parámetros de reacción, este mecanismo no ha sido establecido hasta ahora.

Para usos prácticos, la hidrólisis y condensación en un proceso Sol-Gel son llevados a cabo en solución alcohólica. Esto causa en general una hidrólisis incompleta y lleva a un equilibrio en el cual existe una notable cantidad de grupos $\equiv\text{Si-OR}$ no hidrolizados [45], los cuales afectan el proceso de sinterizado.

Desde el punto de vista de la preparación de materiales, es interesante conocer algo acerca de la velocidad de hidrólisis y condensación para formar oligómeros y polímeros.

Aelions [35] investigó la influencia de los radicales alquilo sobre la velocidad de hidrólisis de tetraalcoxisilanos y mostró que la constante de velocidad de la hidrólisis catalizada por protones decrece significativamente con el incremento en la longitud de la cadena del radical.

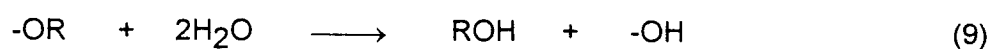
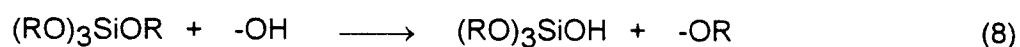
Yamane [39] estudió la hidrólisis del metóxido de silicio en medios con pH básico, ácido y neutro, además de observar el efecto del catalizador sobre el tiempo de gelificación y las propiedades del gel obtenido.

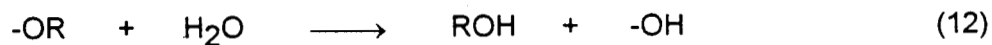
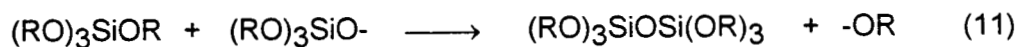
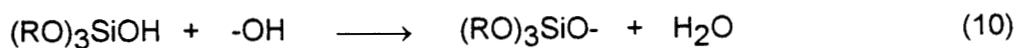
El determinó que en medio ácido la hidrólisis parcial del metóxido de silicio es casi completa después de treinta minutos de iniciada la reacción, aunque el tiempo de gelificación es de aproximadamente 150 horas.

En un medio básico, las velocidades de la reacción de policondensación y la coagulación de las partículas fueron muy grandes y la gelificación ocurre después de algunas horas de reacción (aproximadamente 6 horas), pero en este caso más de la mitad del metóxido de silicio permaneció sin reaccionar después de dos tercios del tiempo de gelificación.

En un medio de pH neutro las reacciones de hidrólisis y policondensación procedieron a velocidades intermedias de las encontradas para medios con pH ácido y básico.

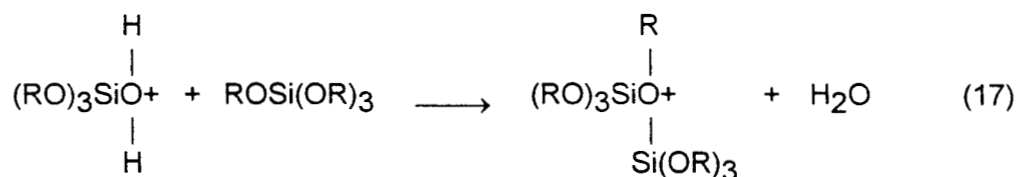
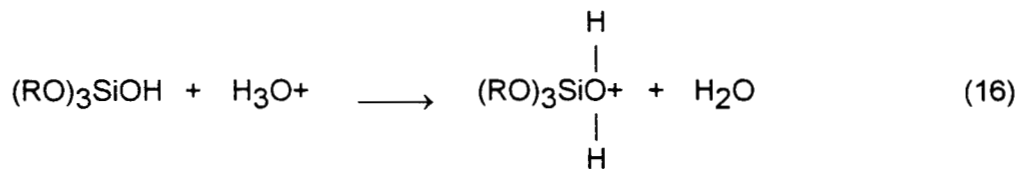
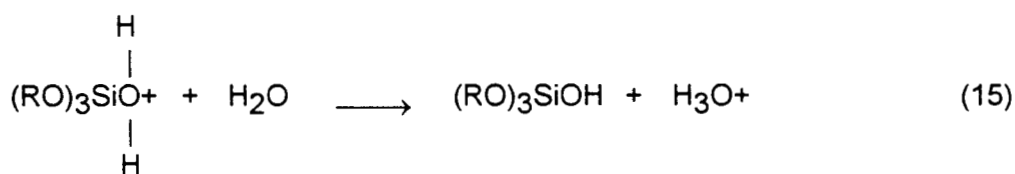
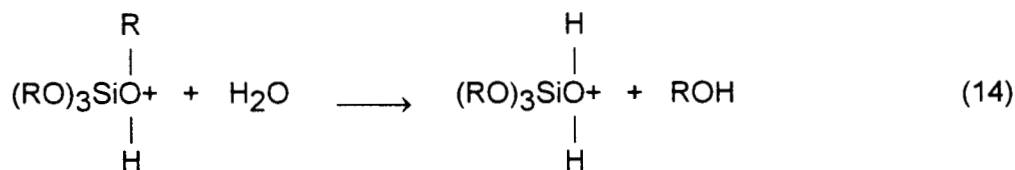
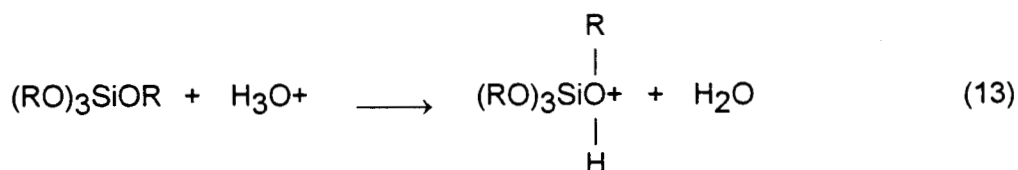
Los mecanismos de hidrólisis y condensación de tetraalcoxisilanos son diferentes en un pH ácido o básico. En el caso de pH mayores de 7 la velocidad de condensación es alta aunque la de hidrólisis es baja, lo cual provoca que la gelificación sea rápida. Las ecuaciones (8) a (12) muestran el mecanismo propuesto por Pope [46] para la reacción catalizada con una base (-OH).

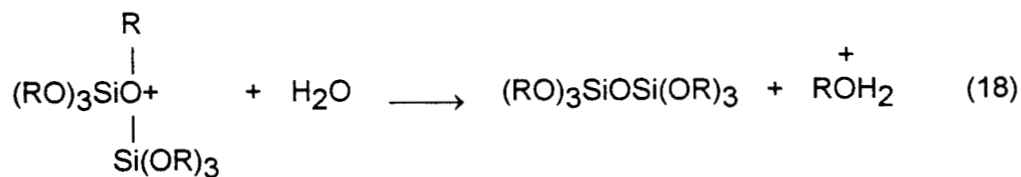




(Las dos primeras reacciones corresponden a la hidrólisis y las siguientes a la condensación).

Para la reacción con pH ácido, la velocidad de hidrólisis es grande y la velocidad de condensación es lenta, lo que ocasiona que la gelificación ocurra lentamente. Pope [46] propuso un mecanismo como el mostrado en las ecuaciones (13) a (19).





De lo anterior tenemos que la cantidad de agua agregada, la clase de radical alquilo del alcóxido y la presencia de catalizadores ácidos o básicos influyen directamente sobre las reacciones de hidrólisis y condensación, y consecuentemente sobre las propiedades de los geles obtenidos.

Yamane [39] observó que un gel formado en presencia de un catalizador básico contiene grupos orgánicos que no reaccionaron y da productos con alta porosidad que son fácilmente sinterizados a vidrios sin fractura. Por otro lado, un gel obtenido por hidrólisis usando agua que contiene un catalizador ácido es muy puro con respecto a residuos orgánicos, pero tiene baja porosidad y difícilmente sinterizan a vidrio sin fractura. Los geles obtenidos por hidrólisis con agua sin catalizador presentan propiedades intermedias entre los dos anteriores.

Una vez preparados, estos geles reciben ciertos tratamientos para la obtención de materiales sólidos ya sea cristalinos o amorfos.

Debido a que los geles mencionados anteriormente son preparados usando alcohol como medio líquido, al gel formado se le llama alcogel [47] y éste es sometido a la eliminación del líquido para formar un material sólido llamado xerogel. Este xerogel es un gel del cual se ha removido el medio líquido, provocando una compresión de la estructura y una reducción en la porosidad como consecuencia de las fuerzas de tensión superficial con el líquido que está siendo retirado.

Desde el punto de vista de la preparación de los materiales es interesante conocer algo acerca de como podemos variar la velocidad de formación de alcogeles (polímeros de silicio) obtenidos por el método Sol-Gel usando alcóxidos.

CONCEPTO DE SEPARACION MOLECULAR [49]:

II.2.- Separación molecular.

En un compuesto, el promedio de la distancia intermolecular, l_0 , puede ser calculado de el volumen molar, V_m , o del peso molecular, W_m :

$$l_0 = (V_m/N_0)^{1/3} = (W_m/dN_0)^{1/3} \quad (20)$$

Donde N_0 es el número de Avogadro y d es la densidad. Por ejemplo, el promedio de la distancia intermolecular calculada de la ecuación (20) es de 7.2 Å para el $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y 3.2 Å para el H_2O a temperatura ambiente.

Esta distancia intermolecular puede ser incrementada por dilución del compuesto en un disolvente inerte. En el estado diluido la distancia intermolecular, l_d , es dada por:

$$l_d = (V_d/V_0)^{1/3} l_0 \quad (21)$$

Donde V_d es el volumen diluido y V_0 es el volumen no diluido. Nosotros definimos la separación relativa de especies, MS , como la proporción del espacio molecular en los estados diluidos y no diluidos:

$$MS = l_d/l_0 = (V_d/V_0)^{1/3} = (V_0 + V_s/V_0)^{1/3} \quad (22)$$

Donde V_s es el volumen del disolvente usado para diluir V_0 a un volumen V_d . Entonces el término dentro del paréntesis en la ecuación (22) es el inverso de la fracción del volumen de la sustancia en el total del volumen, el espacio molecular se convierte en:

$$MS = (1/f_{eo})^{1/3} \quad (23)$$

Donde f_{eo} es la fracción de volumen.

Si el volumen total es compuesto de más de una sustancia, entonces el espacio molecular de cada una de las sustancias i , MS_i , puede ser expresado como:

$$MS_i = (V_t/V_{i_0})^{1/3} = (V_1+V_2+ \dots V_n/V_{i_0})^{1/3} = (1/f_{ei})^{1/3} \quad (24)$$

Donde V_t es el volumen total de la mezcla y V_i es el volumen de las especies i bajo consideración (relacionándolo a una solución ideal).

II.3.- TECNICAS DE CARACTERIZACION.

- ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION INFRARROJA (IR):

La región infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidas entre los números de onda de $12\ 800$ a $10\ \text{cm}^{-1}$ aproximadamente, lo que corresponde a las longitudes de onda de 0.78 a $1\ 000\ \mu\text{m}$. Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos es conveniente subdividir la región infrarroja del espectro en tres porciones denominadas infrarrojo *cercano*, *medio* y *lejano*. En la tabla #1 se indican los límites de cada una de ellas; la gran mayoría de las aplicaciones analíticas se basan en el empleo de una parte del infrarrojo medio comprendida entre los $4\ 000$ y los $670\ \text{cm}^{-1}$ o sea entre las longitudes de onda de 2.5 a $15\ \mu\text{m}$.

Tabla #1. Regiones del espectro infrarrojo

Región	Intervalos longitudes de onda (λ) en μm	Intervalos en (σ) números de onda cm^{-1}	intervalo, en frecuencia en (ν) en Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12,800 a 4,000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2.5 a 50	4,000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejano	50 a 1000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
Más utilizado	2.5 a 15	4,000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

La espectroscopia de infrarrojo tiene amplias aplicaciones en análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización ha sido la identificación de compuestos orgánicos, ya que los espectros correspondientes suelen ser complejos y contienen numerosos máximos y mínimos que pueden servir para realizar comparaciones. En efecto, el espectro de infrarrojo de un compuesto orgánico representa una de sus propiedades físicas características. Con excepción de los isómeros ópticos, no existen teóricamente dos compuestos que absorban exactamente de la misma forma.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR MEDIO DE LA TRANSFORMADA DE FOURIER.

La sensibilidad de los diferentes métodos espectroscópicos, puede aumentar en forma significativa si se aplica la transformada de Fourier.

VENTAJAS INHERENTES DE LA ESPECTROSCOPIA CON TRANSFORMADAS DE FOURIER.

Para facilitar el análisis del tema, conviene considerar que un espectro obtenido experimentalmente está constituido por m medidas independientes de transmitancia, espaciadas a intervalos de frecuencia o longitudes de onda que se llaman *elementos de resolución*. La calidad del espectro, o sea la cantidad de detalles espectrales, aumenta a medida que se incrementa el número de elementos de resolución o que los intervalos de frecuencia entre las medidas se hacen más pequeños. En consecuencia, para aumentar la calidad espectral, m debe ser grande; es evidente que el aumento del número de elementos de resolución también produce un aumento del tiempo necesario para obtener un espectro.

La calidad de un espectro de infrarrojo depende no sólo del número de elementos de resolución sino también de la relación entre señal y ruido para ese aparato. Desgraciadamente, el aumento en el número de elementos de resolución se acompaña por lo general de una disminución en la relación entre señal y ruido, debido a que se requieren ranuras más estrechas. En consecuencia, la señal que llega al transductor es más débil, pero el ruido permanece constante.

La espectroscopia basada en la transformada de Fourier, difiere de la espectroscopia convencional en que todos los elementos de resolución de un espectro se miden en forma *simultánea*. En consecuencia, se obtienen aumentos significativos en la relación señal ruido. Por ejemplo, si se supone que una sola medida con transformadas de Fourier requiere la misma cantidad de tiempo que las medidas de un solo elemento de resolución en la espectroscopia convencional.

- **ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO :**

En el análisis térmico diferencial (ATD) se miden las temperaturas de la muestra y de un material de referencia térmicamente inerte en función de la temperatura programada.

Cualquier transición de la muestra resulta en un desprendimiento o absorción de la energía presentándose una correspondiente desviación en la temperatura de dicha muestra con respecto a la de referencia. Esta temperatura diferencial (ΔT) graficada en función de la temperatura programada (T) a la que está siendo sometido todo el sistema, indica la temperatura a la que se verifica una transición y si ésta es endotérmica o exotérmica.

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC):

Está estrechamente relacionada con el ATD. En este método, la muestra y el material de referencia también se someten a una temperatura cuyas variaciones están perfectamente programadas. Sin embargo, cuando se verifica una transición en la muestra, se añade o se sustrae energía térmica al recipiente de la muestra o del material de referencia, para mantener ambas sustancias a la misma temperatura.

Debido a que este suministro de energía es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o desprendida por la transición que se produce, un registro de esta energía de equilibrio proporciona una medida calorimétrica directa de la energía de transición.

TERMOGRAVIMETRIA:

La *termogravimetría* (TGA) proporciona al analista una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado con una transición. Por ejemplo, la TGA puede registrar directamente la pérdida de peso con respecto al tiempo o la temperatura, debida a deshidrataciones o descomposiciones.

Las curvas termogravimétricas son características de cada compuesto o sistema, debido a la secuencia singular de las reacciones fisicoquímicas que se verifican en determinados intervalos de temperatura y a velocidades que son función de la estructura molecular. Las variaciones de peso son resultado de la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas, que producen el desprendimiento de materiales volátiles o la formación de productos de la reacción más pesados.

Con estas curvas se obtienen datos relacionados con la termodinámica y la cinética de diversas reacciones químicas, de los mecanismos de reacción y de los productos intermedios

y finales de la reacción. El intervalo usual de temperaturas es desde la ambiental hasta 1200°C con atmósferas inertes o reactivas.

La derivada de la TGA suele usarse para señalar la finalización de las etapas de pérdidas de peso o para aumentar la resolución de pérdidas de peso superpuestas.

- **ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR:**

Esta técnica es un método espectrométrico de análisis no destructivo, que se basa en la absorción de energía en la zona de radiofrecuencia por parte de los núcleos de algunos átomos, cuando se colocan éstos en un campo magnético intenso y de alta homogeneidad.

En 1946 dos físicos, Purcell, de la Universidad de Harvard, y Bloch, de la Universidad de Stanford, comunicaron, independientemente, el trascendental descubrimiento de la inversión de espines (resonancia) de los núcleos atómicos. La mayoría de los núcleos (incluyendo el protón) y el electrón tiene campos magnéticos propios, pero los efectos de los campos nucleares son demasiado pequeños para poder observarse dentro del campo magnético de la tierra. Sin embargo, en un campo magnético intenso los núcleos pueden adquirir una orientación específica con los correspondientes niveles de energía potencial.

- **ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA CON TRANSFORMADAS DE FOURIER (^{29}Si):**

La resonancia magnética nuclear (RMN) de alta resolución ha avanzado a tal grado que muchos núcleos que tienen espín nuclear pueden ser observados con relativa facilidad. Una de las contribuciones más importantes para la observación de núcleos poco abundantes, de baja sensibilidad ha sido el descubrimiento y desarrollo del método de pulsos con transformadas de Fourier.

Por muchos años la RMN de protones de alta resolución satisfizo las necesidades de la mayor parte de los químicos para resolver muchos problemas complejos. Debido a que se dispuso de nuevas técnicas de instrumentación, la facilidad de observar otros núcleos por RMN se incrementó.

En química orgánica, por ejemplo, la RMN de ^{13}C se ha convertido en una de las más poderosas herramientas usadas para caracterizar estructuras, y en muchos laboratorios esto

ha superado a la RMN de protones como un método rutinario de identificación de productos. Las ventajas son claras; existe mayor información estudiando el esqueleto carbonado de las moléculas orgánicas que estudiando los sustituyentes. Lo mismo es cierto en química inorgánica. El fósforo 31 ($^{31}\text{Fósforo}$) y el flúor 19 ($^{19}\text{Flúor}$) han sido estudiados por RMN por muchos años por su alta sensibilidad y alta abundancia natural; sin embargo, núcleos menos abundantes, ahora están siendo más populares por la disponibilidad de espectrómetros de RMN multinucleares.

Otro núcleo que su estudio se ha incrementado de una manera importante desde el punto de vista de la RMN es el silicio 29 (^{29}Si). Aproximadamente siete octavas partes de la superficie de la tierra son de compuestos de silicio de un tipo u otro.

El isótopo ^{29}Si es un núcleo bastante difícil de observar por su baja abundancia natural (4.7%) y la RMN de baja sensibilidad a campo constante (7.84×10^{-3}) relativo a ^1H ; para hacer esto más difícil, la relación magnetogírica (γ) es negativa lo cual significa que bajo las condiciones de desacoplamiento el efecto nuclear *Overhauser* (NOE) tiene un incremento negativo. Esto puede resultar en una intensidad de señal muy pequeña, señales nulas dentro de la línea base, o picos negativos. Una complicación adicional es que el tiempo de relajación de la red de espines (T_1) para la mayoría de los núcleos de ^{29}Si son mayores de 20s, lo cual hace los tiempos promedios experimentales muy grandes. Afortunadamente, la adición de una pequeña cantidad (0.01 M) de un reactivo de relajación a cada muestra es suficiente para acortar T_1 a unos pocos segundos por reemplazamiento de todos los otros mecanismos de relajación con una interacción mucho más eficiente electrón-nuclear dipolo-dipolo la cual domina la relajación de red de los espines. Como el mecanismo de relajación protón-nuclear dipolo-dipolo llega a ser poco importante, bajo las condiciones de desacoplamiento de protón el NOE es eliminado. Valores pequeños de T_1 para ^{29}Si y la ausencia de cualquier NOE produce un espectro de absorción similar al que se obtiene para el ^{13}C y con la misma facilidad relativa. El resultado es que se recoge mucho más información del desplazamiento químico además de una cantidad importante de datos concernientes a los tiempos de relajación de ^{29}Si , constantes de acoplamiento y efecto Overhauser.

ESPECTROMETRIA DE EMISION DE FLAMA.

Las flamas de combustión proporcionan un medio muy simple para convertir las soluciones de sustancias inorgánicas en átomos libres. Sólo es necesario introducir un aerosol de la solución de muestra en una flama apropiada, y una fracción o todos los iones metálicos de las gotas de aerosol llegan a convertirse en átomos libres. Una vez que se han formado los átomos libres, pueden detectarse y determinarse cuantitativamente a niveles de trazas por espectrometría de emisión de flama (EEF), espectrometría de absorción atómica (EAA) o espectrometría de fluorescencia atómica (EFA).

Los métodos de flama usados en forma apropiada suministran resultados para un gran número de elementos que sirven para evaluar las virtudes de otros métodos, en especial, a niveles de concentración muy bajos. Este es el caso típico para zinc, cadmio, metales alcalinos y metales alcalinotérreos. En muchas situaciones, se prefiere usar la EEF o la EAA, en vez de otros métodos para elementos tales como Al, Cr, In, Mn, Pb y los de tierras raras pesados.

● ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA

La espectroscopía de absorción atómica es mucho más utilizada que los otros dos métodos de espectroscopía atómica, porque es más adecuada para los análisis de rutina en manos de personal especializado.

Fuentes para los métodos de absorbancia atómica. Los métodos analíticos que se basan en la absorción atómica, son potencialmente muy específicos debido a que las líneas de absorción atómica son notablemente estrechas y por que las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento.

Por otra parte, los anchos de línea limitados crean un problema de medición que no se encuentra en la absorción molecular. Recuérdese que aunque la ley de Beer sólo se aplica a la radiación monocromática, puede esperarse una relación lineal entre absorbancia y concentración sólo si el ancho de banda es pequeño con respecto al ancho del pico de absorción.

Ningún monocromador ordinario puede dar una banda de radiación tan estrecha como el ancho del pico de una línea de absorción atómica. Así, cuando se emplea una fuente de

radiación continua con un monocromador, sólo una fracción de la radiación que emerge es de una longitud de onda que se absorbe y el cambio relativo en la intensidad de la banda emergente es pequeño si se compara con el cambio que se produce en la radiación correspondiente al pico de absorción. En estas condiciones no se sigue la ley de Beer; además, se reduce la sensibilidad del método.

Este problema ha sido superado utilizando una fuente de radiación que emite una línea de la misma longitud de onda que la empleada para el análisis de absorción. Por ejemplo, si se escoge la línea del sodio de 589.6 nm para el análisis de absorción de este elemento, la fuente que más conviene es una lámpara de vapor de sodio. En esta lámpara, los átomos gaseosos de sodio se excitan por medio de descargas eléctricas; los átomos excitados emiten la radiación característica a medida que regresan a sus niveles energéticos más bajos. Por tanto, una línea de emisión tiene la misma longitud de onda que una línea de absorción resonante. Si se utiliza una fuente diseñada en forma adecuada (que opera a menor temperatura que la llama, para hacer mínimo el ensanchamiento por efecto Doppler), las líneas de emisión tendrán anchos de banda significativamente más estrechos que los anchos de la banda de absorción. Basta sólo que el monocromador pueda aislar una línea de emisión adecuada para efectuar la medida de la absorción. La radiación empleada en el análisis está entonces suficientemente limitada en longitud de onda para permitir mediciones de absorbancia en el pico de absorción. Resulta de ello mayor sensibilidad y mejor adhesión a la ley de Beer.

La principal desventaja de esta técnica es la necesidad de una fuente de lámpara distinta para cada elemento que se analiza. Con objeto de evitar este inconveniente se ha intentado emplear una fuente continua con un monocromador de resolución muy alta, o bien producir una fuente de líneas introduciendo un compuesto del elemento que ha de determinarse en una llama de alta temperatura. Ninguna de estas alternativas resulta tan satisfactoria, como las lámparas individuales.

- **ANALISIS ELEMENTAL:**

Los componentes orgánicos están formados esencialmente por los elementos siguientes: Carbono, Nitrógeno, Hidrógeno y Oxígeno. Para determinar la fórmula resumida de una sustancia desconocida o simplemente para mantener un control de calidad rutinario sobre los productos fabricados en masa, es importante conocer el porcentaje exacto de los distintos elementos contenidos en las mismas. Por esa razón los laboratorios orgánico-analíticos así

como los laboratorios de refinería recurren, con frecuencia, a la determinación del contenido del carbono, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno como un método analítico para caracterizar las estructuras de compuestos orgánicos.

DESCOMPOSICION TERMICA DE UNA SUSTANCIA ORGANICA.

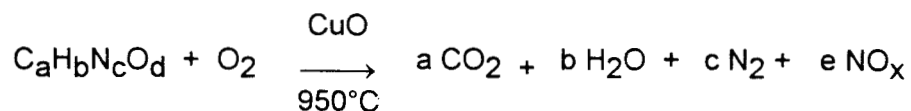
Las sustancias por analizar se descomponen por combustión oxidante. La descomposición cuantitativa de una sustancia se basa en el principio de una combustión a modo de explosión en una corriente de oxígeno puro a temperaturas entre los 950 y 1050°C. Períodos variables de combustión y la utilización de catalizadores oxidantes estacionarios (normalmente óxidos de cobre) facilitan la combustión cuantitativa de una sustancia de las muestras, incluso las de gran tamaño (hasta 200 mg. dependiendo de la composición de la muestra). Se pesa la muestra y se la introduce en una navecilla de estaño (en cápsulas si se trata de una sustancia líquida). Con ayuda del alimentador automático de muestra, la navecilla de estaño sellada es inyectada en un tubo de combustión de cuarzo en posición vertical, lleno de oxígeno.

El calor producido por la combustión del estaño origina un breve incremento de la temperatura en la vecindad inmediata, muy superior a los 950°C, es decir entre 1600 y 1800°C, de modo que es posible realizar un análisis cuantitativo, incluso en sustancias de difícil combustión.

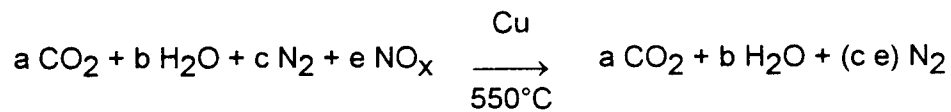
Durante la combustión oxidante los elementos como el carbono, hidrógeno y nitrógeno producen, además del nitrógeno molecular, productos secundarios procedentes de la oxidación, como el dióxido de carbono, el agua y varios óxidos nítricos de diferente composición. Un catalizador de cobre reduce cuantitativamente los óxidos nítricos a una temperatura de aproximadamente 550°C a nitrógeno, evitando reacciones que pueden interferir en el progreso de la corriente de gas que aun sigue. Adicionalmente, el catalizador de cobre liga asimismo el oxígeno excedente. El helio puro sirve de vehículo y de gas de depuración. Las sustancias que pueden interferir en el análisis, como por ejemplo, el halógeno volátil o compuestos de sulfuro, se eliminan de la corriente de gas mediante lana de plata u otros productos químicos apropiados (por ejemplo, el plomo cromado).

Esquemáticamente, el análisis podría ser descrito del modo siguiente:

Oxidación del compuesto:



Reducción de los óxidos nítricos:



La mezcla de gas producida de esta manera por los componentes helio, agua, dióxido de carbono y nitrógeno se introduce seguidamente en un módulo de separación y medición.

• VISCOSIMETRIA:

Se utilizaron tres técnicas para esta determinación:

a).- Viscosidad Intrínseca: [50]

Las medidas de viscosidad juegan un papel muy importante en físico-química macromolecular, desde que en 1926, *Staudinger* mostró su utilidad en la caracterización de los polímeros. De hecho, entre las propiedades más importantes que diferencian los compuestos macromoleculares de las otras moléculas, es su peso molecular; este hecho produce un aumento considerable en la viscosidad de sus soluciones con respecto al disolvente puro, aún a concentraciones muy bajas. Por otra parte, se observa experimentalmente que este aumento de viscosidad depende del peso molecular del polímero, de su estructura lineal o ramificada (o sea su microestructura) y de sus interacciones con el disolvente.

Flujo y viscosidad de una solución diluída de macromoléculas:

Consideremos un sistema polimérico polidisperso en un disolvente puro. Como las partículas poliméricas son grandes con relación a las moléculas del disolvente, se puede considerar este último como un medio continuo.

Con el objeto de evaluar la modificación ocasionada por las partículas en la viscosidad del disolvente, se define como:

- La viscosidad relativa: $\eta_r = \eta/\eta_0$.

- La viscosidad específica: $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0$

En donde: η = viscosidad de la solución y η_0 = viscosidad del disolvente.

En soluciones muy diluidas, las partículas están muy alejadas; debido a esto es posible considerar la perturbación total como la suma de las contribuciones de cada partícula. El cálculo se reduce a la perturbación debida a una sola partícula colocada dentro de un líquido continuo. Si las soluciones están concentradas, el estudio del fenómeno se hace mucho más complejo porque la aditividad de las perturbaciones ya no es válida, ya que la presencia de una macromolécula tiene influencia sobre su vecina.

En la práctica, las medidas de viscosidad se realizan en soluciones relativamente diluidas (del orden de 1.0g en 100 ml o menores) y es necesario trabajar a diversas concentraciones y extrapolar los resultados a concentración (C) nula.

Por eso, se utilizan las magnitudes siguientes:

- La viscosidad reducida: $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$

- La viscosidad intrínseca: $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$

Hay que hacer notar que ninguna de las magnitudes definidas previamente (viscosidad relativa, específica, reducida, intrínseca) tienen la dimensión de una viscosidad absoluta, es decir $\text{ml}^{-1} \text{t}^{-1}$. Las dos primeras son relaciones de viscosidades, las demás tiene por unidades la inversa de la concentración. Así, con una concentración expresada en gramos por mililitro, la viscosidad intrínseca tiene como unidades las de mililitro/gramo.

Relación empírica entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular:

Para soluciones poliméricas, la viscosidad intrínseca está relacionado con el peso molecular. Una de las primeras relaciones fue la de Staudinger [51].

$$[\eta] = K * M$$

en la cual K es una constante característica del sistema polímero-disolvente considerado. Obtenida a partir de datos experimentales esta fórmula se utilizó durante más de diez años.

Para corregir este factor, W. Kuhn, Mark y luego Houwink propusieron una ley más general:

$$[\eta] = K * M^\alpha$$

la cual es conocida como la relación de Mark-Houwink, en donde K y α son coeficientes que dependen de la naturaleza del disolvente, del polímero y de la temperatura, pero, en cambio se pueden considerar como independientes de la concentración y del peso molecular del polímero.

Esta fórmula es la que se utiliza actualmente; para la determinación del peso molecular de polímeros a partir de medidas viscosimétricas; los valores de alfa se encuentran en el intervalo de 0.5 hasta 1.0. El valor 0.5 corresponde a cadenas poliméricas ideales, mientras que un valor entre 0.6 y 0.7 corresponde a una cadena polimérica hinchada, o sea que está en un buen disolvente.

Los valores comprendidos entre 0.8 y 1.0 corresponden a polímeros lineales, más rígidos y su posibilidad de configuración de cadena ideal estadística es más reducida; una posible causa es la presencia de grandes sustituyentes laterales que impiden el doblamiento de las unidades monoméricas.

Para conocer K y α para un polímero en un disolvente y a una temperatura determinados, es necesario disponer de fracciones monodispersas de este polímero y determinar en cada una de ellas la viscosidad intrínseca y el peso molecular promedio en número o en peso por métodos independientes. Las variaciones de $[\eta]$ en función de M_w se llevan sobre la gráfica log-log. La ordenada al origen y la pendiente de la recta corresponden respectivamente a log K y α .

Cuando el polímero estudiado es polidisperso, la aplicación de la relación $[\eta] = KM^\alpha$ conduce a un peso molecular promedio llamado promedio viscosimétrico M_v , que depende del exponente α . Este promedio tiene como expresión:

$$M_v = \left| \frac{\sum_i N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i M_i} \right|^{1/\alpha}$$

en donde N_i representa el número de moléculas de peso molecular M_i . El promedio viscométrico es un valor intermedio entre los promedios en número M_n y en peso M_w , excepto si α es igual a 1; en este último caso $M_v = M_w$, pero en todos los otros casos se tiene: $M_n < M_v < M_w$.

Expresión de los resultados:

Sea η_0 la viscosidad del disolvente y η la viscosidad de una solución de concentración C . por lo tanto:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$$

y debido a que la viscosidad es proporcional al tiempo de flujo en un viscosímetro capilar, ($\eta = \text{constante del tiempo}$), entonces tenemos:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{t - t_0}{t_0 C}$$

t y t_0 son los tiempos de flujo observados para la solución y el disolvente respectivamente.

En seguida se grafica, en la abscisa los valores de C y en la ordenada los valores de η_{sp}/C , los puntos encontrados se deben alinear sobre una recta que se extrapola a $C=0$ cuyo valor representa la viscosidad **intrínseca**.

Determinación de la constante de Huggins.

Se comprueba que a menudo η_{red} es una función lineal de C a bajas concentraciones. La relación semi-empírica, es la siguiente:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_1[\eta]^2 C$$

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] - k_2[\eta]^2 C$$

Para obtener $[\eta]$ es necesario representar en el mismo gráfico η_{sp}/C y $\ln \eta_r/C$ respecto de la concentración y extrapolar a $C=0$. La ordenada en el origen de ambas rectas es igual a $[\eta]$, mientras que la pendiente proporciona los valores de k_1 y k_2 . En buenos disolventes se tiene que $k_1 + k_2 = 0.5$

Calibración del viscosímetro.

El principio del viscosímetro capilar está gobernado por la ley de Poiseuille, pero teniendo en cuenta las correcciones de energía cinética y de Couette:

$$\eta = A \rho t - B \rho/t.$$

en donde A y B son dos constantes a determinar por calibración. Para calibrar un viscosímetro capilar del tipo de Ubbelohde se miden los tiempos de caída de algunos líquidos puros de viscosidad η y de densidad ρ conocidos, y se grafica $\eta/\rho t$ respecto de $1/t^2$; la ordenada en el origen es A y la pendiente -B. También suele representarse $\eta t/\rho$ en función de t^2 .

Para determinar la viscosidad relativa η_r , basta medir los tiempos de caída y las densidades de la solución y del disolvente:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho}{\rho_0} \left[\frac{At - (B/t)}{At_0 - (B/t_0)} \right]$$

de donde para tiempos $t_0 \geq 100$ seg, el término B/t es despreciable y si se calibra con el disolvente que se va a usar, entonces ρ/ρ_0 es igual a uno, y η/η_0 es aproximadamente igual a t/t_0 .

b).- Viscosidad Brookfield:

1.1. La reología como una generalización de las técnicas viscométricas.

La reología es definida por el diccionario Webster's como el estudio del cambio en la forma y el flujo de la materia, abarcando elasticidad, viscosidad y plasticidad. Aquí se hablará de la viscosidad, la cual se define como: "la fricción interna de un fluido causada por la atracción molecular, la cual produce su resistencia a fluir". El viscosímetro Brookfield permite la medición de esta fricción.

En seguida se describe el comportamiento de los diferentes tipos de flujo y el uso del viscosímetro Brookfield como un instrumento de reología.

1.2. VISCOSIDAD:

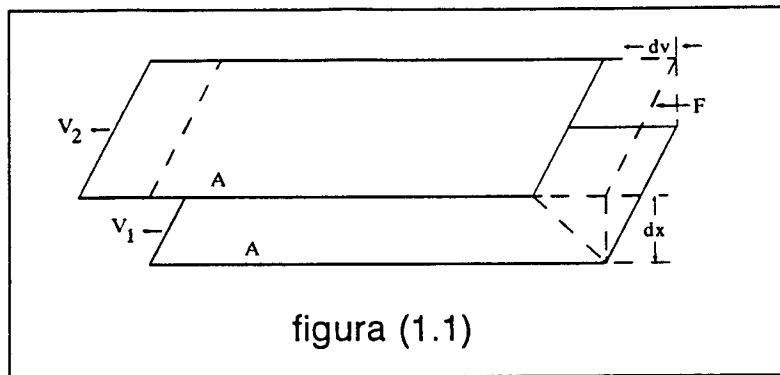
La viscosidad es la medición de la fricción interna de un fluido; una capa de fluido se mueve con respecto a otra. A mayor fricción, mayor cantidad de fuerza es requerida para causar este movimiento; esta fuerza es llamada fuerza de corte o "corte" simplemente. El corte se produce siempre que el fluido se mueve físicamente o se distribuye, como sucede en el bombeo, en el mezclado, etc., sin que haya cambios en el volumen del fluido, sólo en su forma.

Issac Newton definió la viscosidad considerando el modelo representado en la figura (1.1). Dos planos paralelos de fluido de área igual "A" están separadas por una distancia "dX" y se están moviendo en la misma dirección a diferentes velocidades "V₁ y V₂". Newton consideró que la fuerza requerida para mantener esta diferencia en velocidades era proporcional a la diferencia en velocidades a través del líquido; al cociente entre la diferencia de velocidades y la distancia dx se le llama el gradiente de velocidad.

Para expresar ésto Newton escribió:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx}$$

en donde η es una constante para un material dado y es llamada "viscosidad de cotre".



El gradiente de velocidad, dv/dx , es una medida de la rapidez a la cual la capa intermedia se mueve con respecto a cada una de las otras. Esto describe el corte que el líquido experimenta y es llamado "velocidad de corte"; "rapidez de corte" o "rapidez de deformación". Esto se representará como "S". Sus unidades de medición son llamadas "segundos recíprocos" (seg^{-1}).

El término F/A indica la fuerza por unidad de área requerida para producir la acción del corte. A esto se le llama esfuerzo cortante "Shear stress" y se simbolizará como "F". Sus unidades de medición son "dinas/cm²" (dinas por centímetro cuadrado).

Usando estos términos simplificados, la viscosidad puede ser definida matemáticamente por :

$$\eta = \text{viscosidad} = \frac{F}{S} = \frac{\text{esfuerzo cortante}}{\text{velocidad de corte}}$$

La unidad fundamental de medición de viscosidad es el "poise". Un material que requiere un esfuerzo cortante de una dina por centímetro cuadrado para adquirir una velocidad de corte de un segundo recíproco tiene una viscosidad de un poise, o cien centipoises.

Se encontrarán mediciones de viscosidad expresadas en "pascales segundos" (Pa.s) o "milipascales-segundos" (mPa.s); estas unidades son del sistema internacional y algunas veces se refieren a las unidades métricas. Un pascal-segundo es igual a diez poises; un milipascal-segundo es igual a un centipoise.

Newton considero que todos los materiales tienen, a una temperatura dada, una viscosidad que es independiente de la velocidad de corte. En otras palabras, dos veces la fuerza movería al fluido, al doble de rápido. Como se verá las ideas de Newton solamente en parte estaban en lo cierto.

1.3. FLUIDOS NEWTONIANOS:

El tipo de comportamiento de flujo que Newton supuso para todos los fluidos es llamado, como era de esperarse "newtoniano". Este es, sin embargo, solo uno de los diferentes tipos de comportamiento de flujo que se pueden encontrar.

Un fluido newtoniano es representado gráficamente en la figura (1.2). La gráfica "A" muestra que la relación entre el esfuerzo cortante (F) y la velocidad de corte (S) es una línea recta. La gráfica "B" muestra que la viscosidad del fluido permanece constante, mientras la velocidad de corte se varía. Fluidos newtonianos típicos son el agua y un aceite delgado para motor. Lo que significa en la práctica que a una temperatura dada la viscosidad del fluido newtoniano permanecerá constante independientemente de la velocidad de corte.

1.4. FLUIDOS NO-NEWTONIANOS.

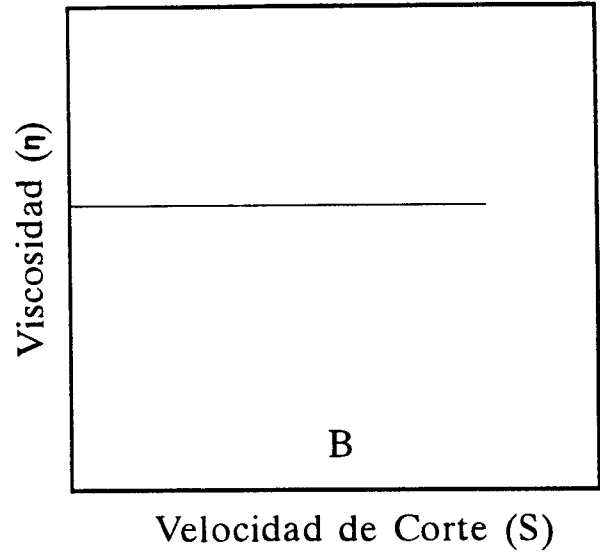
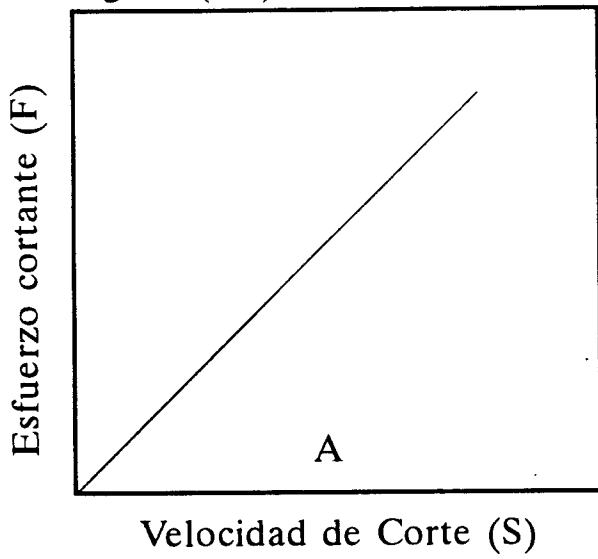
Un fluido no-newtoniano se define de una forma amplia como aquel en el cual el cociente (F/S) no es constante. En otras palabras, cuando se varía la velocidad de corte (el esfuerzo cortante no varía en la misma proporción, y en algunos casos ni siquiera en la misma dirección). La viscosidad de estos fluidos, por lo tanto, cambiará según se varíe la velocidad de corte. Así los parámetros experimentales del tipo de viscosímetro, tienen efecto en la medición de la viscosidad de los fluidos no-newtonianos. Esta medición de viscosidad es llamada "Viscosidad aparente" del fluido y es verdadera solamente cuando se usan parámetros experimentales explícitos y se adhiere a ellos.

Fluidos no-newtonianos son en general soluciones o suspensiones de partículas grandes (como polímeros) o fundidos de estos materiales. En soluciones poliméricas, cuando estamos en el caso de soluciones no extremadamente diluidas, la interacción entre las macromoléculas es tan grande que modifican substancialmente el flujo del fluido. Por ejemplo para concentraciones un poco más altas, puede haber anudamientos entre las cadenas poliméricas, convirtiendo la solución en un sólido para tiempos de excitación cortos.

Existen varios comportamientos de flujo no-newtoniano, caracterizados por la forma en que la viscosidad del flujo cambia en respuesta a la velocidad de corte. Las formas más comunes de tipos de flujos no-newtonianos se describen en seguida:

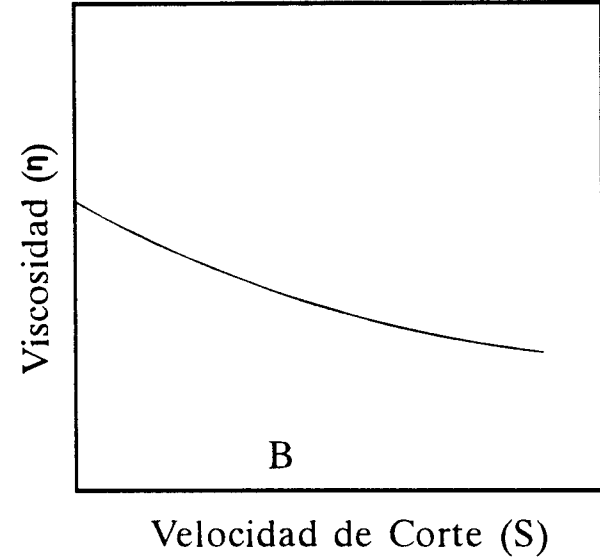
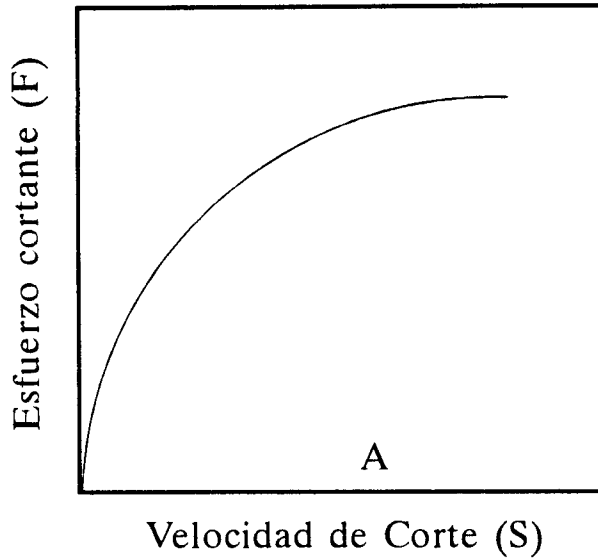
FLUIDO NEWTONIANO

figura (1.2)



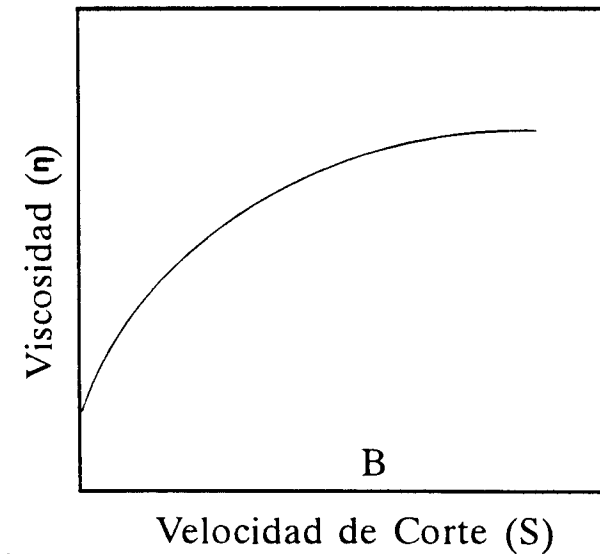
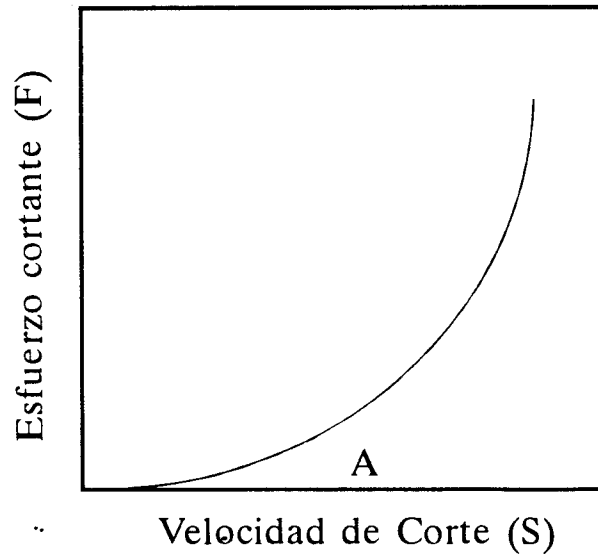
FLUIDO SEUDOPLASTICO

figura (1.3)



FLUIDO DILATANTE

figura (1.4)



SEUDOPLASTICO.- Este tipo de fluido desplegará una disminución en la viscosidad con un incremento en la velocidad de corte, como se muestra en la figura (1.3). Probablemente son los fluidos no-newtonianos más comunes, incluyen: pinturas, emulsiones y dispersiones de muchos tipos. Este tipo de comportamiento de flujo se llama algunas veces adelgazamiento con el corte "shear-thinning".

DILATANTE.- El fluido dilatante se caracteriza porque un incremento de la viscosidad va acompañado con un incremento en la velocidad de corte; ver figura (1.4). Aunque más raro que la pseudoplasticidad, el efecto dilatante se observa frecuentemente en fluidos conteniendo un alto nivel de sólidos defloculados, tales como compuestos de dulces, harina de maíz en agua y mezclas de minerales finos o arena en agua. La dilatancia se define como un comportamiento del espesamiento con el corte "shear thickening".

PLASTICO.- Este tipo de fluido se comportará como sólido bajo condiciones estáticas. Una cierta intensidad de fuerza debe ser aplicada al fluido antes de que se induzca el flujo; esta fuerza es llamada valor de cedencia. La salsa catsup de jitomate es un buen ejemplo de este tipo de fluido. Una vez que el valor de cedencia es excedido y el flujo empieza, el fluido puede desplegar características de flujo newtoniano, pseudoplástico o dilatante. Ver figura (1.5).

Hasta aquí solo se ha considerado el efecto de la velocidad de corte en los fluidos no-newtonianos. ¿Qué sucede cuando el elemento tiempo se considera?. Esta pregunta da lugar al examen de dos tipos más de flujo no-newtoniano: el "tixotrópico" y el "reopéctico".

1.5. TIXOTROPIA Y REOPEXIA.

Algunos fluidos muestran cambios en la viscosidad con el tiempo, bajo condiciones de velocidad de corte constante. Hay dos categorías de este tipo de fluido:

Tixotrópico.- Como se muestra en la figura (1.6) un fluido tixotrópico llega a decrecer en viscosidad con el tiempo, mientras está sujeto a un corte constante.

Reopéctico.- Un fluido reopéctico es esencialmente lo contrario del comportamiento tixotrópico. Entonces, la viscosidad del fluido se incrementa con el tiempo cuando se corta a una velocidad constante. ver figura (1.7).

Tanto la tixotropía como la reopexia pueden presentarse en combinación con alguno de los comportamientos de flujo que se mencionaron anteriormente, solamente a ciertas velocidades de corte. El elemento tiempo es extremadamente variable; bajo condiciones de corte constante, algunos fluidos alcanzan su valor final de viscosidad en pocos segundos, mientras que otros pueden tomar varios días.

Los fluidos reopéticos se encuentran raramente. La tixotropía, sin embargo, se observa frecuentemente en materiales tales como la grasa, tintas pesadas de la imprenta y las pinturas.

Cuando un fluido tixotrópico es sometido a variaciones en la velocidad de corte, éste reaccionará como se ilustra en la figura (1.6 B). Una gráfica de esfuerzo cortante contra velocidad de corte se hizo conforme la velocidad de corte se incrementaba hasta cierto valor, inmediatamente después se regresó al punto de partida. Nótese que el ascenso y descenso en la curva no coinciden. Esta "histéresis" es causada por la disminución en la viscosidad del fluido por el aumento del tiempo de corte.

Tales efectos pueden o no ser reversibles; algunos fluidos tixotrópicos, si se les permite detenerse sin perturbación por un tiempo, regresan nuevamente a su viscosidad inicial, otros nunca lo hacen.

c).- VISCOSIDAD FANN-35A.

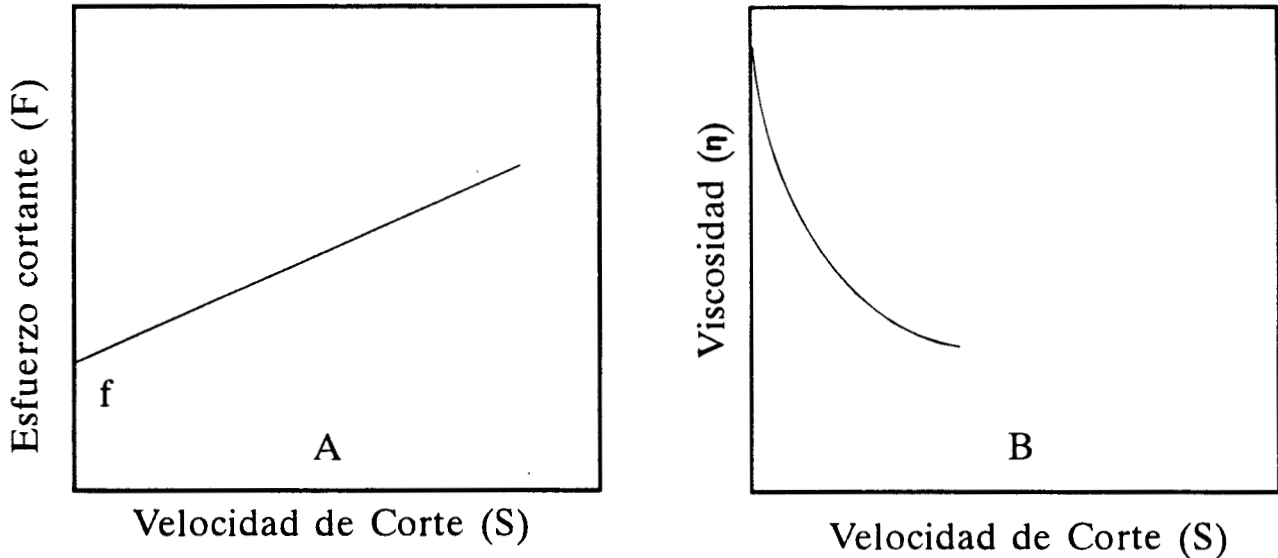
Debido a que la viscosidad depende de las condiciones tanto del esfuerzo cortante como de la velocidad de corte, es necesario especificar uno u otro cuando se estipula una medida de viscosidad. La velocidad de corte es la variable normalmente definida como la velocidad real de corte en segundos recíprocos o como la velocidad en rpm de un viscosímetro Fann-35A. Por ejemplo, la Viscosidad Aparente es la viscosidad en centipoises a 600 rpm o 1020 seg^{-1} . Siendo que las velocidades de corte que se encuentran en muchos fluidos fluctúan en una escala desde casi estática hasta $100,000 \text{ seg}^{-1}$, la medición a una sola velocidad de corte resulta, por lo tanto, inadecuada tratándose de estos fluidos.

VISCOSIMETRIA.

Algunas propiedades de flujo de los fluidos, pueden ser satisfactoriamente determinadas mediante mediciones viscosimétricas.

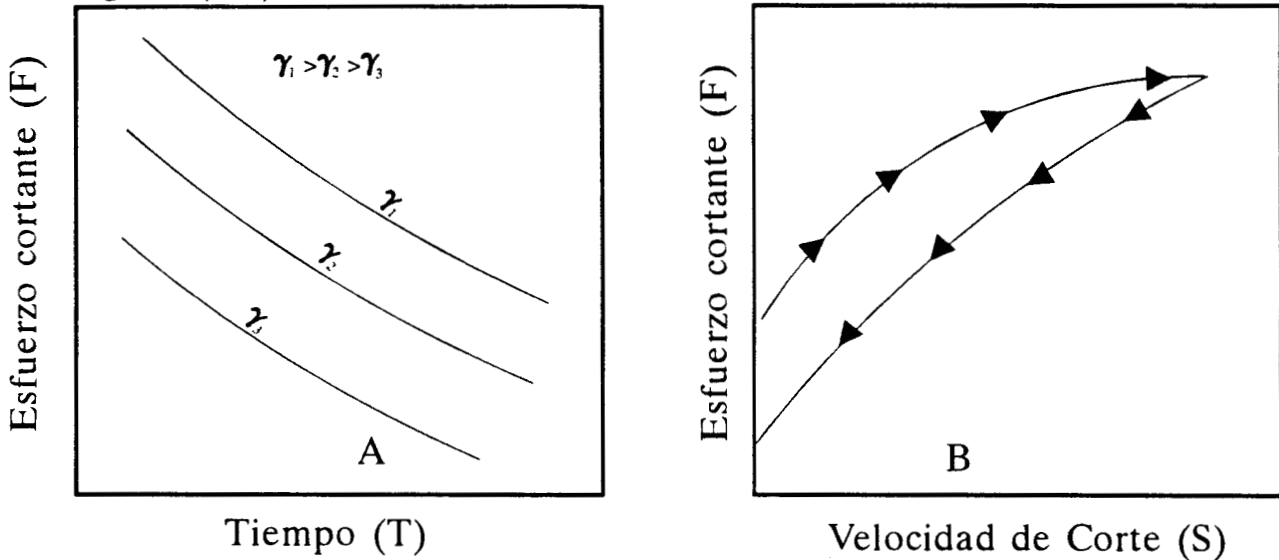
FLUIDO PLASTICO

figura (1.5)



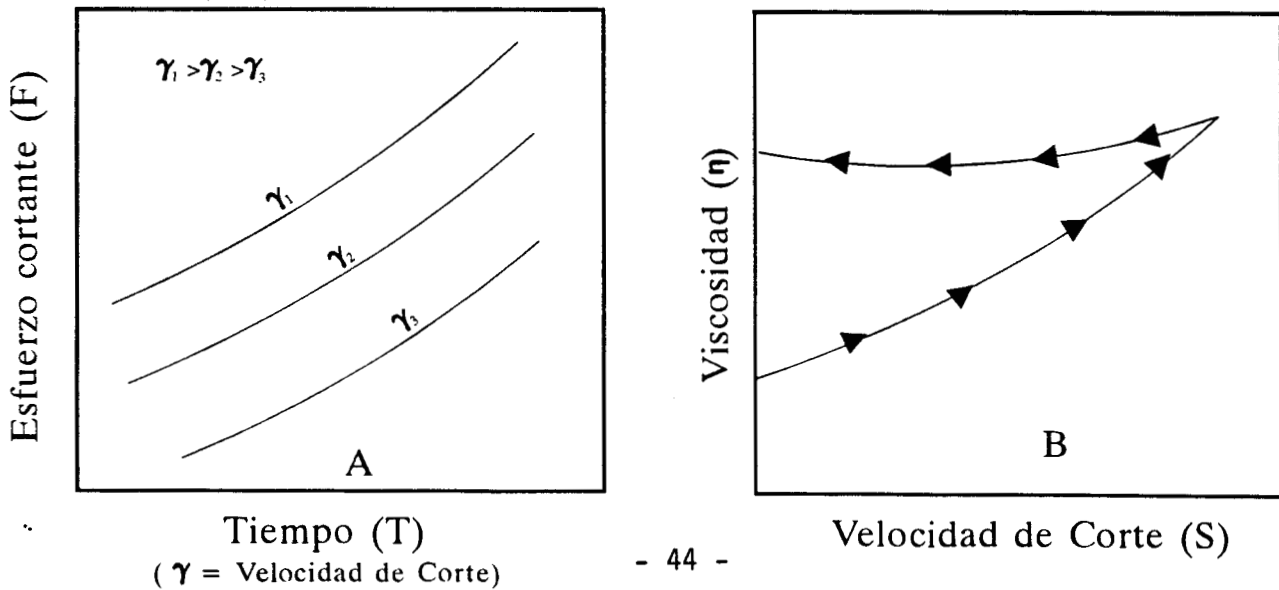
FLUIDO TIXOTROPICO

figura (1.6)



FLUIDO REOPECTICO

figura (1.7)



(γ = Velocidad de Corte)

A fin de determinar las propiedades reológicas de los fluidos, mediante el empleo de mediciones viscosimétricas y de los reogramas o curvas de flujo, se requiere que la relación funcional: Esfuerzo cortante = $f(\text{velocidad de corte})$. [$F = f(S)$], sea independiente del tiempo.

Las expresiones matemáticas, empleadas en el análisis de los datos experimentales, difieren debido a los principios geométricos y de diseño de los viscosímetros. Sin embargo, todos ellos proporcionan las mismas relaciones fundamentales de las variables involucradas (F,S).

Para el estudio de las propiedades de flujo de los fluidos independientes del tiempo, se utilizan principalmente los viscosímetros: de cono y plato, capilares y de cilindros coaxiales o cilindros concéntricos.

VISCOSIMETRO CAPILAR.

El nombre apropiado de este tipo de viscosímetro es el de REOMETRO DE EXTRUSION O DE TUBOS. Sin embargo, se utiliza comúnmente el término capilar, debido a la mecánica de flujo y no por las dimensiones de los tubos; aun cuando existen viscosímetros "**Verdaderamente capilares**".

Los viscosímetros capilares son dispositivos que permiten que una muestra de fluido fluya a través de un tubo capilar de dimensiones conocidas, a un gasto determinado y en un movimiento laminar, bajo la acción de un esfuerzo.

VISCOSIMETRO ROTACIONAL DE CILINDROS COAXIALES.

El viscosímetro rotacional (Fann-35A) es un dispositivo que consta de dos cilindros coaxiales, en el cual uno de ellos es fijo o estacionario, en tanto que el segundo gira con una velocidad angular determinada.

Este aparato permite que una muestra de fluido, colocada en el espacio anular entre los dos cilindros, sea sujeta a la acción del corte, en tanto que el esfuerzo es medido como una función del torque impuesto sobre el cilindro estacionario.

Así, en un viscosímetro rotacional, la velocidad de corte es determinada con base en la geometría del sistema y en la velocidad de rotación del cilindro móvil; mientras que el esfuerzo cortante es determinado como una función del torque medido.

Cuando un cuerpo es sumergido en el seno de un fluido y es girado a cierta velocidad, éste experimenta un arrastre viscoso; siendo este arrastre una función de la velocidad del sólido.

Mediante la aplicación de las ecuaciones de movimiento del fluido, es evidente que no existe diferencia alguna, ya sea que el líquido o el cuerpo sólido sea girado; debido a que la relación entre el esfuerzo y la velocidad de corte es la misma para este viscosímetro. Es decir, se tiene siempre la misma relación funcional, $F = f(S)$.

Bajo estas condiciones, el fluido es cortado entre dos cilindros verticales coaxiales, relativamente largos con respecto al espacio anular entre ellos, por lo que las determinaciones pueden ser realizadas de tal manera que se tenga siempre la relación entre la velocidad y el esfuerzo cortante, no importando cual de los dos cilindros sea el que gire o cual permanezca inmóvil.

Dentro de las ventajas que presenta el empleo de estos viscosímetros se pueden citar las siguientes:

1. La muestra puede ser colocada bajo la acción del corte sostenido, por lo que es posible analizar el efecto del tiempo sobre las propiedades reológicas del fluido.
2. Se pueden realizar mediciones subsecuentes sobre la misma muestra, variando la velocidad de rotación y/o la temperatura.
3. Son fáciles de operar y bastante prácticos en operaciones rutinarias.

Sin embargo, el empleo de viscosímetros rotacionales, presenta fuertes desventajas, tales como:

1. Intervalo limitado de la velocidad de corte.
2. Reducido número de velocidades de rotación.
3. El análisis y manejo de los datos experimentales es más complejo que en el caso del empleo de viscosímetros capilares; debido a la geometría y diseño del aparato.

En estos aparatos utilizados en la industria Petrolera, el principio de diseño y las dimensiones de los mismos son prácticamente similares; siendo el más representativo el viscosímetro Fann 35-VG (Marca registrada de Fann Instrument Co.), por su uso rutinario tanto en el campo como en el laboratorio.

En estos viscosímetros, el cilindro interior o **bob** es fijo y el cilindro exterior o **camisa** es rotatorio.

El principio de operación está basado en la medición del torque aplicado sobre el cilindro interior, medido mediante un resorte de torsión y causado por el movimiento rotacional del cilindro exterior.

El esfuerzo cortante es una función de la superficie del bob (radio) y de la resistencia del resorte e independientemente de las propiedades reológicas del fluido. Consecuentemente, el factor de proporcionalidad entre el torque y el esfuerzo cortante es única y exclusivamente una constante del instrumento.

Por otro lado, la velocidad de corte es una función de la velocidad angular de la camisa y de las propiedades del fluido. Esto hace que su determinación sea complicada y a menudo es necesario el empleo de varios bobs de dimensiones diferentes, así como el análisis gráfico y numérico de los datos.

MECANICA DE FLUJO EN CILINDROS COAXIALES.

El estudio de las propiedades de flujo de los fluidos, en un viscosímetro rotacional, está basado en las siguientes suposiciones:

- a. El flujo es estacionario, laminar e isotérmico.
- b. El fluido es incompresible.
- c. Las líneas de flujo son circulares, sobre el plano horizontal y perpendiculares a los ejes de rotación.
- d. La velocidad del fluido es solamente una función de la distancia radial. Por lo que la velocidad en la dirección radial y axial es cero.
- e. No existe deslizamiento entre los cilindros y el fluido. Es decir, la velocidad del fluido en el bob es cero y en la camisa es la velocidad de ésta.
- f. No existen efectos de frontera ni esfuerzos normales.
- g. El comportamiento del fluido no depende del tiempo.

● CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC):

La cromatografía de permeación en gel es una técnica en la que el fraccionamiento se basa, por lo menos en parte, en el tamaño y la forma molecular de las especies de la muestra. Se han dado varios nombres a este procedimiento; entre ellos cromatografía de permeación en gel, cromatografía de exclusión y cromatografía de tamizado molecular.

La separación según el tamaño de las moléculas se basa en la diferencia de penetración dentro de los poros de un gel polimérico entrecruzado e hinchado. Cuando una solución de moléculas, de diferentes tamaños, pasa a través de un gel sólo las inferiores a un cierto tamaño pueden penetrar dentro de los poros y las moléculas mayores pasan rápidamente por la columna, mientras que las menores se retrasan en mayor o menor grado, según su tamaño y forma. El tamaño de las macromoléculas es generalmente proporcional a su peso molecular y así el fraccionamiento de las especies se hace durante el paso por la columna.

EMPAQUE DE LA COLUMNA.

La fase estacionaria en la cromatografía de columna consiste en partículas esféricas de un polímero poroso hinchado por el disolvente que puede ser agua o un disolvente orgánico. El sólido resultante contiene un gran volumen de disolvente fijo en los intersticios de la red polimérica. El tamaño medio de los poros o intersticios resultantes se relaciona con la cantidad de disolvente absorbida; y con la cantidad de enlaces cruzados existentes en las esferas del polímero.

Otro grupo de resinas comerciales de empaques de las columnas son de dos tipos: geles de polímeros semirrígidos entrecruzados; y sílices o vidrios de tamaño de poro controlado. Los materiales semirrígidos se hinchan un poco y es necesario tomar precauciones en su uso, puesto que tienen límites de presión a causa de la compresibilidad del lecho. Dependiendo del disolvente y, por tanto, del grado de hinchamiento, la presión máxima está limitada a unas 300 lb/plg². Los polímeros entrecruzados de estireno-divinilbenceno permiten una fraccionación en el intervalo de pesos moleculares de 100 a 5×10^8 . Las esferas de poliestireno con sulfonación parcial son compatibles con los sistemas acuosos; las no sulfonadas pueden usarse con sistemas no acuosos. Los empaques pueden obtenerse en columnas preempacadas con partículas de 5 a 10 μm de diámetro, y pueden usarse hasta a 6000 lb/plg². Otra clase de empaque hidrófilo es el que se prepara por copolimerización en suspensión de metacrilato de 2-hidroxietileno con dimetacrilato de etileno. Este empaque puede soportar presiones hasta de

3000 lb/plg², y se usa tanto con sistemas acuosos, como con una gran diversidad de disolventes orgánicos polares.

La eficiencia de separación se aumenta colocando el gel en una columna cromatográfica. Así se pueden obtener hasta 1000 y aún 2000 platos teóricos por metro de columna. Ya que ni la solubilidad del polímero, ni la adsorción intervienen en este procedimiento, el volumen requerido para la elución depende esencialmente de la longitud de la cadena o más exactamente de su volumen hidrodinámico y tiene poco que ver con la estructura.

DISOLVENTES.

El tiempo requerido para el desarrollo de nuevos métodos es corto, pues la selección del disolvente es bastante fácil; la cromatografía de exclusión sólo requiere un disolvente en el que la muestra se disuelve para eluirla. En contraste con otras técnicas, todos los componentes de la muestra suelen eluir entre el volumen excluido por el empaque y el volumen total de permeación.

CALIBRACION DE LAS COLUMNAS.

Para determinar el peso molecular es necesario contar con una curva de calibración, la cual se elabora con estándares de distribución de pesos moleculares estrechos y cuyo peso molecular promedio es determinado por otras técnicas de las llamadas absolutas (propiedades coligativas, dispersión de luz, determinación de grupos terminales, etc.). Existen dos tipos de curvas de calibración: La primera se considera que depende de la estructura química y sólo se aplica a polímeros con estructuras similares, ya que dependen de la forma que adquieren estas macromoléculas en solución, y su gráfica es del tipo M contra t_R ó V_e (t_R = tiempo de retención, V_e = volumen de elución). La segunda es conocida como universal y fue propuesta por Benoit y Grubisic. Ellos observaron que casi todos los sistemas poliméricos seguían una misma curva de calibración, si se grafica $[\eta]M$ contra t_R ó V_e . Este principio está fundamentado en la ley de viscosidades de Einstein (1906).

$$[\eta]M = 5/2\phi V_h$$

donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca de la muestra polimérica, M es el peso molecular promedio viscosimétrico, ϕ es una constante y V_h es el volumen hidrodinámico de la partícula. Como puede verse, el producto $[\eta]M$ es una medida directa del volumen hidrodinámico de la

macromolécula. De aquí que la gráfica de $[\eta]M$ contra V_e es independiente de la estructura química de los estándares y de las muestras por analizar.

Es necesario tomar precauciones para correlacionar los datos de peso molecular/volumen de elución respecto a polímeros de diferente composición química. Las diferencias de estructura y de interacciones disolvente-polímero conducen a diferencias de volúmenes hidrodinámicos para pesos moleculares equivalentes. El radio hidrodinámico de la molécula es proporcional al logaritmo del producto del peso molecular y la viscosidad intrínseca; esto es, $\ln [\eta]M$. Es un parámetro válido para los polímeros lineales. Para evitar el problema de tener que preparar fracciones con una dispersión estrecha de pesos moleculares para cada polímero de interés, se ha propuesto un concepto universal de calibración. La ecuación de Mark-Houwink [52], $[\eta] = KM^\alpha$, describe la correlación entre la viscosidad intrínseca de un polímero y su peso molecular. Una gráfica de $\ln [\eta]M$ en función del volumen de elución, produce una relación especial para determinar los pesos moleculares de polímeros estructuralmente diferentes a los usados para la calibración de la columna. Se han tabulado valores de K y α para un gran número de sistemas polímero-disolvente [52].

Los parámetros específicos importantes para los polímeros son: M_w el promedio ponderado de los pesos moleculares; M_n el promedio numérico de los pesos moleculares; y M_w/M_n , la polidispersividad.

- **DISPERSION DE LUZ (LS):**

Entre los métodos físico-químicos de estudio de las soluciones macromoleculares, la dispersión de la luz es uno de los más interesantes porque, además del peso molecular, proporciona algunos valores importantes sobre las configuraciones de las cadenas.

Cuando se ilumina un medio que contiene partículas en suspensión, estas partículas vuelven a emitir una parte de la intensidad luminosa que ellas reciben, por lo que dispersan la luz. La amplitud de la onda dispersada es proporcional al cuadrado de la diferencia del índice de refracción entre el obstáculo que dispersa y el medio que lo rodea. Esta amplitud es igualmente proporcional al volumen, o lo que es lo mismo a la masa de la partícula. Se mide la intensidad dispersada o sea el cuadrado de la amplitud del campo eléctrico dispersado.

Los cálculos teóricos muestran que la intensidad de la dispersión de la luz [50], se puede poner en la forma:

$$I = K \cdot M_w \cdot C \cdot P(\theta)$$

Siendo: M_w = Peso molecular promedio en peso.

C = concentración de la solución.

$P(\theta)$ = Factor de estructura de la partícula dispersada.

Expresión en la cual:

$$K = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda_o^4 N_A} \left| \frac{dn}{dc} \right|^2$$

en donde:

n = índice de refracción de la partícula

λ_o = longitud de onda en el vacío.

N_A = número de Avogadro.

dn/dc = variación del índice de refracción de la solución en función de la concentración.

Esta fórmula es válida en el caso de moléculas pequeñas con respecto a la longitud de onda $L < \lambda_o / 20$ y que no presenten interacciones.

De una manera más general, se puede escribir:

$$\theta \rightarrow 0 \quad \left| \frac{KC}{I'} \right|_{\theta \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w} P^{-1}(\theta) + 2A_2C$$

$$C \rightarrow 0 \quad \left| \frac{KC}{I} \right|_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w} \left| 1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 \right|$$

$$I' = \left| \frac{I}{l_o} \right|$$

en donde:

$P(\theta)$ = factor de forma adimensional, cuyo máximo es 1 para $\theta = 0$ y cuya variación depende de la forma y del tamaño de las moléculas estudiadas.

A_2 = segundo coeficiente del virial.

q^2 = vector de onda

R_g^2 = radio de giro cuadrático medio.

I = intensidad de la dispersión de la luz.

I_0 = intensidad de dispersión de la luz del disolvente.

Por lo anterior se observa que la dispersión de la luz aporta dos medidas simultáneas: la primera en función de la concentración, la segunda en función del ángulo de observación respecto al rayo incidente. Y las dos extrapolaciones, una a $C = 0$ otra a $\theta = 0$ serán necesarias para obtener el valor de M_w , R_g^2 y A_2 .

CAPITULO III

PREPARACION DE LOS POLIMEROS A BASE DE TEOS

En este capítulo se describe el procedimiento que se utilizó para la preparación de las muestras de polímeros, además se presenta una breve descripción de la manera en que se utilizaron las diferentes técnicas analíticas para la caracterización de estos compuestos.

III.1 PARTE EXPERIMENTAL:

Uno de los objetivos principales en este trabajo consistió en la preparación de las muestras de polímeros utilizando una mezcla de Tetraetóxido de silicio $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS), etilen glicol y ácido cítrico mediante el método Sol-Gel; este método ya ha sido descrito anteriormente (Capítulo I.1).

III.2.- Metodología.

En estos experimentos, el "TEOS" fue hidrolizado en una mezcla de etilen glicol (EG) y ácido cítrico (AC), utilizando etanol (EtOH) a varias concentraciones y condiciones. El etanol fue usado como el disolvente para la condensación hidrolítica. El ácido cítrico fue empleado como un agente para acelerar la reacción, aunque forma parte del producto final.

En la preparación de las muestras se empleó un sistema de reflujo. Este sistema consta de un baño de glicerina, una parrilla de calentamiento, un matraz (de diferente capacidad) de tres bocas, un refrigerante, un embudo de adición y un termómetro.

El TEOS fue mezclado con (EG) y (AC), agregando posteriormente el (EtOH). La mezcla se homogeneizó con agitación mecánica a temperatura ambiente y se calentó a reflujo (aproximadamente a 80°C) hasta que la solución se tornó transparente y comenzó el proceso de gelificación; el pH obtenido en la mezcla fue entre tres y cuatro unidades.

Con este proceso se prepararon seis muestras de polímeros con diferentes separaciones moleculares (ver Tabla No. 1), las cuales al ser evaluadas mostraron diferentes propiedades. A estas muestras se les asignó los números: 1, 2, 3, 4, 5 y 6 .

A los polímeros formados se les extrajo el disolvente (etanol) por medio de un rotavapor. Posteriormente se disolvieron en tetrahidrofurano (THF) hasta que la mezcla se observó homogénea, después de 3 ó 4 minutos se filtró en un embudo Büchner, montado sobre un matraz kitasato conectado a la línea de vacío. El papel filtro que se utilizó fue un whatman # 41 con un diámetro un poco menor al del embudo y se humedeció previamente con el disolvente.

Los polímeros números 1, 2, 3 y 4 dejaron un residuo de material no soluble en el THF, en la siguiente proporción: 4.53, 3.97, 3.15 y 1.81 % respectivamente; las siguientes dos muestras números 5 y 6 no presentaron residuo. Los polímeros se sometieron nuevamente al rotavapor para extraer completamente el disolvente sin ninguna purificación posterior. Las muestras se secaron a 65°C y un vacío de 508 mm de mercurio.

Todos los materiales obtenidos por el método antes descrito, se caracterizaron por las siguientes técnicas analíticas (descritas en el capítulo II):

III.3 TECNICAS DE CARACTERIZACION.

- **ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR):**

Los compuestos fueron caracterizados por espectroscopía IR con un equipo Nicolet 710 con transformadas de Fourier (Nicolet 710 FT-IR SPECTROMETER). Los espectros de los polímeros se obtuvieron por la técnica de película, que consiste en disolver la muestra en un disolvente adecuado, poner una gota sobre una placa de sal (selenuro de zinc) y evaporar el disolvente mediante calentamiento lento. De esa forma se obtiene una película muy delgada lista para su análisis con ventanas de selenuro de zinc (IRTRAN II), midiendo su radiación electromagnética en la región de 4000 a 700 cm^{-1} , como se muestran en las Tablas No. 4 y 5, considerando en el primer caso la región 4000 a 1600 cm^{-1} y en el segundo de 1600 a 700 cm^{-1} .

ANALISIS TERMICO:

● CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC):

Con esta técnica se analizaron dos muestras (1 y 6) en los siguientes intervalos de temperaturas: para la muestra No. 1 de -60°C a 100°C y para la No. 6 de -100°C a 100°C . En ambos casos no se observó ninguna transición térmica en las muestras.

Para este estudio se utilizó un equipo DUPONT 2100 GENERAL V4.1C, con un tamaño de muestra de 42 a 68 mg. en una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto.

● TERMOGRAVIMETRIA (TGA):

La *termogravimetría* proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso cuando se somete la muestra a un programa de calentamiento. Para realizar estas mediciones se empleó el equipo DUPONT 2100 GENERAL V4.1C, analizándose las seis muestras (Nos. 1 a 6) en el intervalo de temperaturas de 30 a 900°C y se encontraron varias etapas de descomposición, como se discute en el siguiente capítulo (capítulo de resultados).

Se utilizó un tamaño de muestra de 30 a 116.5 mg y las corridas se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno, cambiando a oxígeno a la temperatura de 500°C para oxidar los residuos inorgánicos. El programa de calentamiento fue de 10°C por minuto. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla No. 8.

● ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (protónica) (FT RMN):

Los compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de RMN con un equipo Varian EM-360 y con un Jeol FX-90Q con transformadas de Fourier. Los espectros de los polímeros se obtuvieron disueltos en agua deuterada, a concentraciones muy bajas para evitar la formación del gel. La asignación de las señales de RMN se muestra en la Tabla No. 6.

● ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA DE SILICIO 29 (RMN ²⁹Si):

El estudio de RMN de silicio 29 sólo se realizó en dos muestras, números 4 y 6, y fue efectuado con un equipo Jeol FX-90Q, con transformadas de Fourier. Los espectros de los dos polímeros se obtuvieron en una solución de THF, como valor de referencia se utilizó una ancla de agua deuterada (²D 13754.839 KHz). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla No. 7.

● ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA):

La espectroscopía de absorción atómica es una técnica más utilizada que otros métodos de espectroscopía atómica.

En el estudio de estos polímeros se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Marca PERKIN-ELMER modelo 2380, con una lámpara de cátodo hueco de silicio y una corriente de operación de 40 mA, una longitud de onda de 251.6 nm. y una abertura de la rejilla (slit) de 0.2 , utilizando una mezcla de gases de acetileno (18) óxido nitroso (30).

Para la preparación de las muestras poliméricas que se estudiaron por esta técnica, se utilizaron tres métodos diferentes, para poder tener un marco de referencia respecto a la técnica más adecuada para el análisis de estos especímenes. Dichas técnicas fueron:

1. La muestra se somete a calentamiento en una mufla a 500°C por una hora. Se enfría a temperatura ambiente y se coloca aproximadamente 0.1000 g. en una bomba Parr. Se digiere con 5.0 ml. de ácido fluorhídrico por dos horas a una temperatura de 150°C y se lleva a cabo su análisis en el equipo de absorción atómica.
2. La muestra se pesa (la misma cantidad aproximadamente que en el caso anterior), se agrega en una bomba Parr y se digiere con 5.0 ml. de ácido fluorhídrico por dos horas a una temperatura de 150°C.
3. Se utiliza el mismo método que en el punto anterior con la única variante que se emplean una mezcla de ácidos fluorhídrico y nítrico (5.0 ml. de cada uno).

Los resultados de estas técnicas viene resumidas en la tabla No. 3.

- **ANALISIS ELEMENTAL (AE):**

Para el estudio del análisis elemental de las muestras de polímeros se utilizó un equipo PERKIN-ELMER modelo 2400 CHN ELEMENTAL ANALYZER, se empleo para su calibración ácido benzoico como estándar. Los resultados que se obtuvieron están reportados en la Tabla No. 2.

- **VISCOSIMETRIA:**

Se utilizaron tres técnicas para esta determinación:

a).- Viscosidad Intrínseca:

Técnica experimental:

Las pruebas de viscosidad intrínseca se realizaron en un viscosímetro capilar del tipo de Ubbelohde sumergido en un baño a temperatura controlada. El tiempo de escurrimiento se midió mediante un cronómetro y la selección del capilar adecuado se basa en que éste garantice un tiempo entre las dos marcas de alrededor de 60 segundos, para el disolvente. Es muy importante conservar la temperatura del baño con variaciones máximas de 0.05°C y asegurarse que el viscosímetro esté colocado en forma totalmente vertical.

La forma en que se realizaron las mediciones fue la siguiente:

Se pesaron de 0.8 a 1.5 gramos de la muestra en un matraz aforado de 10 ml, se agregaron aproximadamente 5 ml. del disolvente, se sometió a agitación hasta disolución completa, se aforó a la marca con disolvente a la temperatura a la cual se hicieron las determinaciones (25°C) y a esta solución se denominó "C1".

Es recomendable filtrar la solución "C1" antes de aforar con objeto de eliminar cualquier material extraño que no se haya disuelto. Se pasó al viscosímetro la muestra recién preparada para leer el tiempo de escurrimiento en segundos, comenzando por el disolvente puro (lectura " t_0 "), este valor permite asegurarse que el viscosímetro está perfectamente limpio y la temperatura está bien ajustada ya que siempre debe dar el mismo valor. En seguida se procedió a leer la muestra "C1" empleándose solo 8 ml. de la solución; a continuación a esta

solución se le agregaron 2 ml. del disolvente la cual se llamó "C2" y así sucesivamente hasta completar ocho diluciones.

Cada una de las disoluciones incluyendo el disolvente se hizo subir por medio de una perilla de hule a través del bulbo hasta que rebaso la marca, se tomó el tiempo de escurrimiento. Se repitió la operación hasta obtener lecturas constantes con el cronómetro, la diferencia en lecturas no debe ser mayor de 0.2 a 0.4 segundos.

Todos estas lecturas se resumen en la Tabla No. 9 y en las Gráficas No. 4 a 9 donde se muestran los comportamientos de estos datos, así como el valor determinado de la viscosidad intrínseca.

b).- Viscosidad Brookfield:

VISCOSIDAD:

Para medir esta viscosidad se utilizó un Viscosímetro Brookfield modelo LVF de cuatro Spindles y cuatro velocidades (60, 30, 12 y 6 RPM) a 25°C. Se programó medir esta viscosidad con la muestra que contenía el espaciamento molecular de 1.87 (Polímero No. 4) esto es debido a que las otras muestras o tienen un tiempo de gelificación muy pequeño que hace imposible su medición o su gelificación es muy larga lo que provoca dificultad para tomar sus viscosidades.

Estas mediciones se tomaron cada 30 minutos, a 25°C como anteriormente se mencionó, la temperatura se mantuvo constante mediante un baño de temperatura controlada y la medición se efectuó con un aditamento para medir pequeñas cantidades de muestra lo que facilitó su manejo y control. La Tabla No.10 resume los resultados y en la Gráfica No.10 se presentan estos mismos.

Como mencionamos anteriormente (Capitulo II) existen dos tipos de fluidos que son: Los Newtonianos y los no Newtonianos. Sin embargo, al utilizar los estándares de viscosidad Brookfield estos son Newtonianos en el intervalo de velocidades de corte que generan estos aparatos. Como sabemos los fluidos Newtonianos son obviamente los fluidos más fáciles de medir. Desafortunadamente los sistemas poliméricos son en general no-newtonianos, por lo

que es necesario emplear otro tipo de Viscosímetro como son los que a continuación se describen.

c).- VISCOSIDAD FANN-35A.

VISCOSIMETRO ROTACIONAL DE CILINDROS COAXIALES.

Para determinar la viscosidad de la muestra del polímero No. 4 se utilizó un Viscosímetro marca FANN-35A el cual esta provisto de seis diferentes velocidades que son: 600, 300, 200, 100, 6 y 3, así como un recipiente con el cual se puede controlar la temperatura a la cual se quiere determinar las propiedades reológicas; los resultados obtenidos los podemos ver en las Gráficas No. 11, 12 y 13, y los datos vienen resumidos en la Tabla No.11.

Técnica experimental:

El viscosímetro está calibrado para que la señal detectada en el cuadrante se lea directamente en libras por cada cien pies cuadrados (lb /100 pie²), esta lectura es el valor de la velocidad de corte-esfuerzo de corte; y representa a la viscosidad aparente (Va) que tiene como unidad de medida el Centipoise, la fórmula para calcularla es:

$$(Va) = \mu_a = \frac{300 \times L}{R} \quad \text{ó} \quad (Va) = \frac{L600}{2}$$

de donde:

R = Velocidad de rotación a 600 rpm.

L = Lectura del cuadrante, lb/100 pie² a 600 rpm.

(Va) = μ_a = Viscosidad aparente, en cp.

300 = Constante para conversión de unidades o de otra manera la lectura del cuadrante a la velocidad de 600 rpm entre dos, es la expresión normal de la viscosidad aparente.

MODELO PLASTICO DE BINGHAM:

Los fluidos plásticos como los bentoníticos tienen valores de esfuerzo de corte que también varían linealmente con la velocidad de corte, pero diferente a los fluidos Newtonianos, ya que una mínima fuerza tiene que ser aplicada para impartirles movimiento. A esta fuerza se le conoce como punto de cedencia o valor de cedencia.

Dichos fluidos se caracterizan por dos parámetros que los definen.

a).- Punto de cedencia, corresponde a la fuerza mínima requerida para poner el fluido en movimiento.

b).- La viscosidad plástica, es la relación entre el incremento del esfuerzo de corte y el correspondiente incremento en la velocidad de corte.

La ecuación teórica del flujo de dichos fluidos es :

$$F = f_0 + V_p S$$

Los valores de los parámetros que definen el modelo (V_p y f_0) se obtienen con el viscosímetro Fann 35-A al tomar dos lecturas de esfuerzo de corte a f_{1020} a una velocidad de corte $S_2 = 1020 \text{ s}^{-1}$ (equivalente a 600 rpm), y un esfuerzo de corte f_{510} a una velocidad de corte $S_1 = 510 \text{ s}^{-1}$ (equivalente a 300 rpm), El viscosímetro está calibrado para que el valor de V_p lo obtenga en centipoises y f_0 en libras por cada cien pies cuadrados ($\text{lb}/100 \text{ pie}^2$).

a).- Para determinar la viscosidad plástica (V_p) en centipoises, utilice la fórmula siguiente:

$$V_p = L_{600} - L_{300} \text{ o sea.}$$

$$V_p \text{ (cp)} = \text{Lectura a 600 rpm} - \text{Lectura a 300 rpm.}$$

b).- Para determinar el punto de cedencia (f_0) cuando se desea obtener su valor en unidades del sistema americano ($\text{lb}/100 \text{ pie}^2$) utilizamos la fórmula:

$$f_0 = L_{300} - V_p \text{ o sea.}$$

$$\text{Punto de cedencia} = \text{Lectura a 300 rpm} - \text{viscosidad plástica.}$$

En estas gráficas observamos que conforme transcurre el tiempo de reacción el comportamiento de este polímero es no newtoniano que sigue el modelo de un fluido plástico de Bingham.

Sin embargo existen otros modelos ligeramente más complicados que el modelo de Bingham, como es el modelo de Ley de Potencias modificado, que se aproximan más al verdadero comportamiento de un fluido polimérico.

• CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC):

Para llevar a cabo los análisis se utilizó un cromatógrafo de permeación en gel marca WATERS ASSOCIATES, INC. Modelo 6000 A Solvent Delivery System, con un detector de índice de refracción (Differential Refractometer Electronics Unit) con atenuación de 4X y un graficador OMNIGRAPHIC (Houston Instrument) Modelo 3000 Recorder.

Al cromatógrafo se le instalaron dos columnas en serie cada una de 30 centímetros de longitud, una de 10 μ 500 Å y la segunda de 5 μ Mixed PL gel.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

- Presión 0.5 PSI.
- Temperatura de las columnas 25°C.
- Cantidad de muestra de inyección 200 μ l.
- Flujo en la columna 1.0 ml/min.
- Disolvente Tetrahidrofurano (THF). (Grado cromatográfico).
- Se utilizaron estándares de Poliestireno en el intervalo de pesos moleculares de 63,000 a 517.

- **DISPERSION DE LUZ (LS):**

Entre los métodos físico-químicos de estudio de las soluciones macromoleculares, la difusión de la luz es uno de los más interesantes porque, además del peso molecular, proporciona algunos valores fisicoquímicos importantes sobre las configuraciones de las cadenas.

Para el estudio mediante esta técnica se utilizó un dispersor de luz dinámico, usando como fuente de iluminación un láser de Argón operado a una longitud de onda de 488 nm. (luz azul), un diámetro del haz en la celda de 100 micras, un sistema de detección rápida para el conteo de fotones consistente en un tubo foto-multiplicador FW-130, un sistema de amplificación y conformación de pulsos, y un correlador digital LANGLEY-FORD modelo 1039.

Las funciones de correlación de la luz dispersada fueron analizadas mediante la técnica de cumulantes, conservando solo las dos primeras cumulantes para tener información sobre el tamaño promedio de las moléculas de polímero y el ancho de la distribución en tamaño.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION.

En este capítulo se presentan los resultados de las diferentes espectroscopías que se practicaron en las seis muestras de polímeros obtenidos a partir de las diferentes separaciones moleculares, así como también la discusión de éstos.

• IV.1 SINTESIS DE LOS MATERIALES:

Las investigaciones que se han utilizado para este estudio, indican que por su comportamiento, las muestras analizadas se pueden separar en dos categorías. Uno de los criterios es el espaciamiento molecular (MS), en donde observamos que a medida que aumenta éste, los tiempos de gelificación se van haciendo más largos (Tabla No. 1). Al aumentar el espaciamiento molecular, disminuimos los equivalentes de SiO₂ (% en peso), ya que se está aumentando el etanol en la mezcla de reacción, manteniendo constante la cantidad de TEOS.

De acuerdo al espaciamiento molecular las muestras se separaron en dos grupos:

El primero que corresponde a los tiempos de gelificación cortos siendo el (MS) de 51, 58 y 67% con respecto a TEOS correspondiendo a las tres primeras muestras (muestras No. 1, 2 y 3) y los tres restantes donde los tiempos de gelificación son largos donde el (MS) se aumenta del 87 al 184% (muestras No. 4,5 y 6); sin embargo, la muestra No. 6 presenta un tiempo de gelificación grande que es de varios días; ésto indica un cambio en la constitución química. También notamos en la muestra No.4 con un (MS) de 1.87, un aumento importante en el tiempo de gelificación con respecto a las primeras tres muestras, también debido a un cambio en la morfología y por ende en la constitución final del polímero. Estos cambios están en estrecha concordancia con lo observado por Yoldas [49].

Con el objeto de hacer un estudio cinético de la reacción se escogió la muestra No.4 por su tiempo de gelificación; ya que al analizar la Tabla No. 1, se observó que el tiempo de gelificación es corto para las tres primeras muestras, lo que dificulta seguir un estudio cinético y las dos últimas son demasiado lentas para este mismo propósito, por lo que se prefirió utilizar la muestra No. 4, que permitió seguir este estudio con facilidad.

Con la muestra No. 4 se siguió su cinética por varios métodos:

- a. Utilizando un viscosímetro Brookfield.
- b. Utilizando un viscosímetro Fann-35A.
- c. Por resonancia magnética nuclear.

Por medio del viscosímetro Brookfield se observa que conforme transcurren los primeros 180 minutos, la viscosidad de la mezcla de reacción crece lentamente; pasando este punto, la viscosidad se incrementa más rápido hasta llegar a las 420 minutos con una viscosidad de 9200 cps y en ese momento se gelifica. Pero este tipo de viscosímetros nos da poca información, dado que está diseñado para fluidos con un comportamiento newtoniano, que no corresponde al comportamiento reológico de estos materiales (Tabla No. 10). Por esta razón se procedió a utilizar un viscosímetro Fann-35A.

Los resultados con el viscosímetro Fann-35A señalaron que en la primera zona comprendida hasta 180 minutos, el polímero muestra el comportamiento de un fluido newtoniano. Esto quiere decir que el esfuerzo de corte es directamente proporcional a la velocidad de corte. Pero a partir de 210 minutos observamos un cambio significativo, ya que su comportamiento es el de un fluido no-newtoniano. Esto significa que presenta un punto de cedencia que aumenta considerablemente, presentando el perfil de un fluido plástico. Notamos de estos experimentos que existe un período de inducción de aproximadamente 120 minutos, en los cuales la reacción adquiere su energía de activación.

Posteriormente la reacción se acelera hasta llegar a los 180 minutos donde se lleva a cabo más rápido incrementando su viscosidad hasta que transcurridos 420 minutos la reacción finaliza y el material adquiere una consistencia de gel.

Por otra parte se llevó a cabo el seguimiento de la reacción por R.M.N., el cual nos reporta datos sumamente interesantes ya que vemos un desplazamiento de la señal simple, a campo más bajo de la mezcla de reacción, que nos confirma la formación de cadenas poliméricas, lo cual ocurre precisamente a 180 minutos de empezar la reacción, en concordancia con los datos de viscosidad.

Continuando con el estudio de estos materiales se proponen las estructuras a partir del análisis elemental, Infrarrojo y los datos de RMN. Se concluye que los compuestos preparados a mayor separación molecular presentan un peso molecular menor; esto está de acuerdo con lo reportado por Yoldas [49], ya que nos indica que la concentración de TEOS determina

preponderantemente el tamaño molecular y por ende resulta un mayor grado de polimerización a concentraciones más altas.

Para nuestra investigación del peso molecular fue necesario fraccionar los polímeros en dos, separándose los oligómeros de los polímeros. Lo anterior dió resultados bastante interesantes, ya que con ello logramos no sólo identificar a las especies de peso molecular elevado, sino también conocer los materiales de peso molecular bajo (oligómeros) y determinar sus rasgos estructurales con mayor facilidad. Cada uno de ellos se analizaron por métodos distintos, como es la Cromatografía de Permeación en Gel y la Dispersión de Luz.

A continuación los resultados de cada una de las técnicas mencionadas, se discutirán más ampliamente.

IV.2 CARACTERISTICAS DE LA ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS:

• IV.2.1 ANALISIS ELEMENTAL.

El análisis elemental es una técnica ampliamente utilizada para determinar el peso porcentual de cada elemento en una muestra que constituye el compuesto. En nuestro caso tenemos que los elementos que constituyen los materiales son: Carbón, hidrógeno, oxígeno y silicio. En este análisis se determinaron el carbón e hidrógeno por medio del microanálisis elemental y el silicio por Absorción Atómica. Se calculó el contenido de oxígeno por la diferencia existente entre un 100% y la cuantía del porcentaje obtenido por comprobación de los otros elementos. Si analizamos los porcentajes de cada uno de ellos experimentalmente (que es el resultado que nos arroja del análisis elemental) y comparamos con el calculado a partir de las estructuras propuestas, observamos unos resultados congruentes dentro de la precisión de los métodos utilizados. (Figura No. 4.1)

En la Tabla No. 2 se resumen los resultados de este análisis y en ella notamos que conforme aumenta el contenido de silicio en la muestra, el peso molecular es menor, pero, en las muestras No. 5 y No. 6 donde los tiempos de gelificación son muy largos (Tabla No. 1), observamos unos valores comparativamente mayores de silicio, en estas muestras el peso de la unidad repetitiva es muy pequeño, en el orden de 762 y 909. Aquí se nota que el número de unidades repetidas (n) es igual a 121 para la muestra No. 5, mientras que n es igual a 28 para la muestra No. 6, siendo muy pequeño este valor.

Los datos reportados por este análisis están de acuerdo a la teoría de Yoldas [49], para la predicción de pesos moleculares. Esto nos indica que la complejidad de la policondensación es mayor al tener un espaciamento molecular más pequeño, lo que quiere decir que predominan los polímeros de mayor peso molecular, como ocurre en las primeras muestras.

• IV.2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Efecto de la separación molecular.

De la región del espectro electromagnético en la zona que corresponde al infrarrojo (IR), la parte comprendida entre $4000-2597\text{ cm}^{-1}$ es muy interesante debido a que nos da información sobre los grupos OH de ácido presente en las muestras y de los grupos alifáticos; otra región también de importancia es la comprendida entre 1735 a 1200 cm^{-1} porque en esta región se presentan las vibraciones de los grupos carbonilo, tanto del ácido como del éster que nos ayudarán a identificar las especies presentes en las muestras. Otro intervalo que nos da información para determinar las estructuras de las especies presentes, es el comprendido de 1000 a 770 cm^{-1} que nos proporciona las bandas características de las uniones del silicio con los diferentes sustituyentes.

Se determinaron los espectros de FT-IR de los productos finales y estos se muestran en la Figura No. 4.2.

En la Figura No. 4.2. (Muestra No.1) se observa el espectro del gel preparado con un espaciamento molecular de 1.51. Este presenta una banda localizada en 3436 cm^{-1} , debida a los grupos hidroxilo del ácido del tipo R-COOH, y a los grupos -OH del etanol que se encuentran ocluidos en los poros del SiO_2 remanente. Además la banda es seguida por dos señales a 2990 y 2949 cm^{-1} , ocasionada por la vibración de alargamiento de los grupos -CH₃; la banda que aparece en 2597 cm^{-1} se asigna a ácidos diméricos.

La gel que corresponde a la Muestra No. 2 obtenida con una separación molecular de 1.58, también presenta la banda de OH a 3436 cm^{-1} y se debe a las especies descritas en el caso anterior. Se observa una banda a 1725 cm^{-1} que es típica de vibración de alargamiento (stretching) del enlace C=O del grupo carbonilo del ión citrato y esta desplazado 28 cm^{-1} con respecto a la vibración de alargamiento del grupo carbonilo del ácido cítrico (1752 cm^{-1} ó 1696 cm^{-1}), lo que indica que existe una coordinación entre el silicio y el ión citrato.

El ión citrato se puede unir con átomos de silicio de dos maneras:
Formando una estructura lineal, o una cíclica.



Inmediatamente después se aprecia una señal a 1393 cm^{-1} correspondiente a la flexión de los OH del R-COOH; la banda a 1315 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de flexión simétrica del enlace C-H de los grupos etilo y etileno.

También aparecen para las Muestras No. 1 y No. 2 señales a 1196 cm^{-1} que confirman el grupo C-O del éster del tipo R-COOR'. En 1120 cm^{-1} se observa otra señal que es ocasionada por las vibraciones del enlace -Si-O-, además se presentan otras señales como la de 1069 cm^{-1} que corresponde a enlaces SiO-R y en 780 cm^{-1} un hombro del SiOC₂H₅, vemos también una señal en 1034 cm^{-1} que podría ser de grupos funcionales como es R-CH₂-OH y en 872 cm^{-1} de ácidos diméricos ya que esta señal no está presente en ácidos monoméricos.

La gel obtenida con un espaciamiento molecular de 1.67 (Muestra No. 3) (Figura No. 4.2), presenta las mismas señales que anteriormente mencionamos. Sin embargo, a separaciones moleculares mayores existe un cambio "crítico": el material muestra una morfología diferente, por ejemplo la gel obtenida con un espaciamiento molecular de 1.87 (Muestra No. 4) aunque presenta en el intervalo de 4000 a 1725 cm^{-1} las mismas señales que las otras muestras, en 1639 cm^{-1} aparece una señal adicional que corresponde a bandas patrón características de varios tipos de sustitución en el ácido cítrico. Hay que recordar que estamos haciendo reaccionar un ácido polifuncional. También notamos que para esta misma muestra en la región de 1388 cm^{-1} aparecen dos señales en lugar de una (1388 y 1373 cm^{-1}), correspondiente a la flexión de los OH del R-COOH; esto nos hace suponer una mayor concentración de grupos OH del ácido cítrico que no ha reaccionado.

Por lo que respecta a las Muestras No. 5 y No. 6 que tienen un espaciamiento molecular de 2.24 y 2.84 (Figura No. 4.2), notamos la misma tendencia ya que la especie No. 5 presenta las señales de 1388 y 1372 cm^{-1} , sin embargo, tenemos dos señales adicionales una en 878 y otra en 863 que son propias de las bandas características de los ácidos diméricos. Estas

mismas características las presenta la Muestra No. 6 con una separación de 2.84, aunque la señal se desplaza un poco a 878 y 855 cm^{-1} . Estos datos están de acuerdo a los estudios de Yoldas [49] y de C.P. Scherer and C.G. Pantano [48].

- **IV.2.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.**

Se analizaron dos muestras sin que se observara ninguna transición de temperatura de tipo exotérmico o endotérmico, excepto pequeñas variaciones en la pendiente asociadas a la pérdida de peso. (Figura No. 4.3).

- **IV.2.4 ANALISIS TERMICO GRAVIMETRICO.**

Cuando el proceso Sol-Gel es usado para la preparación de vidrios, la transición Gel ----> Xerogel implica la eliminación de disolvente, pero la transición Xerogel -----> vidrio no es tan simple, ya que se tienen que eliminar desde los residuos de disolvente hasta agua que resulta como producto de la policondensación de los -OH residuales debido al rearrreglo estructural. Además de lo anterior, ocurren otros procesos como son la eliminación de agua absorbida, la carbonización y la oxidación de residuos orgánicos y el rearrreglo de la red. Cada uno de estos procesos ocurre a diferentes temperaturas, como se discutirá más adelante.

Para este estudio se utilizaron las seis muestras de polímeros sintetizados.

Los resultados del análisis termogravimétrico se muestran en la Tabla No. 8 y los gráficos pérdida de peso contra la temperatura se dan en la Figura No. 4.4.

Los procesos de evaporación y desorción del disolvente en nuestro caso ocurren entre 30 y 45°C acompañado con una pérdida de peso y se atribuye a la evaporación del disolvente residual tetrahidofurano (THF).

Entre 45 y 247°C aparece un cambio drástico que va acompañado por una pérdida de peso del 27.89 al 37.46 % y es debido a la evaporación de subproductos absorbidos y a una posible descarboxilación, ya que los grupos más lábiles son los carboxilos, por eso es posible su rompimiento y pérdida de éstos.

El rompimiento de cadenas para formar cadenas más pequeñas ocurre entre 190 y 317°C. En esta región hay un rearrreglo en la red molecular, que la observamos por medio de la formación de un valle (en la derivada del % peso).

Posteriormente entre 264 y 400°C continúa presentándose el rompimiento en cadenas más pequeñas, muchas de las cuales son volátiles a esta temperatura. Estos residuos pueden ser unidades poliméricas del etilen glicol y ácido cítrico fragmentadas; también provienen de la policondensación incompleta del tetraetoxisilano y muestra un incremento en la intensidad conforme crece el espaciado molecular en el material.

Después aparece otra pendiente menos pronunciada entre 377 y 500°C la cual se presenta con pérdida de peso y se asigna a la carbonización de los residuos orgánicos. En este cambio la pérdida es muy pequeña, de apenas un 10% aproximadamente.

A la temperatura de 500°C tenemos el cambio de una atmósfera inerte (nitrógeno), por una atmósfera oxidativa (O_2).

En el intervalo de temperaturas de 500 a 750°C se presenta una pérdida de peso que se asigna a la oxidación de los productos de la carbonización y condensación del Xerogel para formar el vidrio.

Por último entre 700 y 950°C se observa una pendiente con una leve pérdida de peso. Esta pequeña pérdida de peso se debe a la reacción de combustión de los residuos grafitizados, quedando como residuo el SiO_2 .

Hay que aclarar que a la temperatura de 500°C en todos los casos se cambió a una atmósfera de oxígeno con el fin de quemar todo los residuos orgánicos, con lo cual se logró que solo quedara la parte inorgánica la cual al ser cuantificada nos dio unos resultados comparables a los reportados por absorción atómica en cuanto al contenido de silicio. Con esto se comprueba que la cantidad de silicio en las muestras analizadas por este método es congruente con el reportado por Absorción Atómica.

• IV.2.5 ANALISIS DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA (H^+).

Para indicar los patrones de acoplamiento se usaron los siguientes símbolos: s señal simple (singulete), d señal doble (doblete), t señal triple (tripleto), c señal cuádruple (cuadrupleto) y

m señal múltiple (múltiplete). Todos los desplazamientos están reportados en δ ppm (partes por millón) el estándar de referencia es sal de sodio del 2,2 dimetil 2 silopentano sulfonato cuya señal aparece en cero unidades δ .

Los resultados se muestran en la Tabla No. 6 y en la Figura No. 4.5 se observan los espectros de todas las Muestras.

Se observa una señal centrada en 1.21 ppm., correspondiente a un par de tripletes que pertenece a las señales de CH_3 - terminales de cadena y grupos del tipo $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-Si}$. Estos grupos aparecen a partir de la muestra No. 4, no apareciendo en las muestras No. 1, 2 y 3. Esto es congruente con las estructuras propuestas anteriormente, ya que las muestras 4, 5 y 6 presentan una unidad repetitiva de peso molecular más pequeño (Peso molecular de la unidad repetitiva de 2930 a 762 Daltons). Esto hace que se propongan grupos terminales de la forma $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$. También como mencionaremos más adelante es congruente con la caracterización por dispersión de luz.

En 2.90 y 2.98 ppm. se encuentran las señales correspondientes al sistema AB asignados a los metilenos adyacentes a grupos -COOH y $\text{-CH}_2\text{-OH}$, los cuales están ligeramente desplazados a campo más alto (2.90 y 3.08 ppm. para el ácido cítrico) por la presencia del grupo -COO-Si en las unidades repetitivas. Esta señal se encuentra en todas las muestras, indicando que existe este tipo de sustitución en todos los compuestos obtenidos.

En 3.65 ppm se observa una señal simple correspondiente a metilenos glicólicos que se encuentran en complejos poliméricos, esto está de acuerdo con lo que sugiere C.P. SCHERER and C.G. PANTANO [48]. Estas especies se formaron durante la preparación de la solución TEOS-GLICOL-ACIDO CITRICO. En esta señal también observamos un pequeño hombro que puede ser interpretado como trazas del disolvente (THF) utilizado para extracción de las muestras.

En 4.2 ppm aparece una señal cuádruple que pertenece a metilenos ($\text{-CH}_2\text{-}$) de terminales de grupo éster. Esta señal aunque aparece en todas las muestras de productos, se define mejor a partir de la muestra No. 4, estando totalmente definida en las muestras No. 5 y No. 6. Esto es congruente con la estructura propuesta para estas especies ya que se tiene una mayor cantidad de ésteres etílicos en los dos últimos especímenes. (Figura 4.5).

En 4.78 ppm. se encuentra una señal simple que pertenece a protones de HDO provenientes del ácido cítrico que al reaccionar con el etilen glicol produce agua.

Para complementar el estudio por RMN dado que los datos obtenidos son sumamente interesante, se decidió no solo quedarnos con la interpretación de los datos de las muestras ya aisladas sino hacer un seguimiento de la reacción. Se escogió para este fin a la muestra No. 4 dado que presenta las mejores características en cuanto a tiempo de reacción.

En esta secuencia se nota lo siguiente:

Las señales de 1.21, 2.90 y 2.98 ppm. permanecen iguales en el transcurso de la reacción.

La señal compuesta centrada en 3.60 ppm. de metilenos (-CH₂-) del etilen glicol, del alcohol y del tetraóxido de silicio, que en principio se mezclan se van simplificando al transcurrir la reacción, hasta llegar a formar una señal simple (singulete) en 3.65 ppm. Esto nos indica que existe reacción entre algunos grupos carboxilo del ácido para formar ésteres, bien sea con el -OH del etilen glicol o con los grupos etoxi del TEOS.

También se observa la aparición de una señal cuádruple centrada en 4.2 que corresponde a un metileno de éster etílico que proviene de la reacción de solvólisis. Esto es congruente con el hecho de que cuando se tiene mayor cantidad de disolvente este pico se define más claramente.

Otro cambio importante es el que sucede con los protones del ácido cítrico y el etilen glicol, los cuales en presencia de agua deuterada se desplaza a campos más altos. Es por ejemplo el caso del ácido cítrico en donde esta señal aparece en 5.02 ppm. En la mezcla de reacción se presenta en 6.08 ppm, pero al cambiar su ambiente químico, conforme procede la reacción, hay un desplazamiento de la señal hasta 4.78 ppm, que es donde aparece la señal del HDO en el producto final, como podemos observar en los espectros de las muestras secas. Esto es debido a la reacción de esterificación sobre algunos de los carboxilos del ácido cítrico con los grupos -OH del etilen glicol. Esto nos lleva a concluir que las estructuras propuestas anteriormente están en concordancia con la espectroscopía FT-IR, RMN y con el análisis elemental (Figura 4.6).

● IV.2.6 ANALISIS DE RESONANCIA MAGNETICA DE ^{29}Si .

Los resultados de resonancia magnética nuclear para el desplazamiento químico anisotrópico de ^{29}Si en las dos muestras estudiadas (muestras No. 4 y 6), se encuentran en la Tabla No. 7.

En la muestra No. 4 la reacción se lleva a cabo a una concentración de 4.03 % en peso de equivalentes de SiO_2 (espaciamiento molecular de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ de 1.87); en este caso el pico más alto ocurre en -107.29 ppm. En la muestra No. 6 que tiene una concentración de 1.37 % en peso de equivalentes de SiO_2 , (con un espaciamiento molecular de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ de 2.84), el pico más alto ocurre a -103.10 ppm. Estas señales siguen la misma tendencia descrita por Yoldas [49], el cual en su artículo nos dice que hay una mayor formación de enlaces -O-R a mayor concentración de equivalentes de SiO_2 (donde R es un radical que proviene de la unión del ácido cítrico y el etilen glicol), y por consiguiente un desplazamiento de estas señales a campos más altos.

En ambas muestras aparecen otras señales; en la muestra No. 4 están localizados en: -50.08, -98.1, -105.2, -112.1, -157.6 y -162.1; en la muestra No. 6 los picos se presentan localizados en: -85.17, -108.75, -112.95 y -120.46.

Se puede observar de estos datos que se sigue la tendencia de desplazamiento a campos más altos conforme aumenta el número promedio de puentes de oxígeno.

La tabla No. 7 da la relación entre los picos de ^{29}Si y el número de puentes de oxígeno en siloxanos. Notamos que solamente se está tomando como referencia el número de puentes de oxígeno. Lo anterior está de acuerdo con las estructuras esperadas para este tipo de compuestos, además es congruente con el análisis por infrarrojo (Gráfica No. 1) donde vemos que la muestra No. 4 tiene una mayor concentración de iones carboxilato; esto debido a una mayor incorporación de unidades del ácido cítrico al producto. Esta observación está en estrecha concordancia con Konrad, et. al. [43]; ellos encontraron que la hidrólisis está acompañada por una reacción de policondensación y que el grado de polimerización está determinado por la cantidad de agua.

Por otro lado Bechtold y Vest [37] nos hablan de la formación de polímeros, donde un grupo final no reactivo termina la cadena.

En conclusión se proponen diferentes modelos estructurales con diferentes grados de conectividad de la red. Sin embargo, debería esperarse que existiera un mecanismo para la policondensación y el crecimiento de las partículas, pero debido a la influencia de numerosos parámetros de reacción, este mecanismo no ha sido establecido hasta ahora (Figura No. 4.7).

• IV.2.7 ANALISIS DE ABSORCION ATOMICA .

El análisis de Absorción Atómica se hizo por tres métodos diferentes, los resultados obtenidos fueron muy similares, como puede observarse en la Tabla No. 3. Dichos análisis se efectuaron de la siguiente manera: el primero fue sometiendo la muestra a la mufla a 500 °C por una hora, el segundo método fue digiriendo la muestra en una bomba Parr con ácido fluorhídrico, en el tercer método también se utilizó una bomba Parr para digerir, sólo que en éste caso se utilizó una mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico. Todos estos métodos se llevaron a cabo con el fin de corroborar si la metodología aplicada a estas muestras poliméricas era correcta, ya que no se tenía información en cuanto a métodos aplicables a polímeros de silicio.

También se muestran los resultados del análisis del contenido de silicio (Si) obtenido a partir del método termo-gravimétrico en el que notamos que hay una similitud en cuanto a resultados reportados. Para corroborar estos datos se analizó el reactivo de donde partimos para la síntesis de estos polímeros que es el tetraetóxido de silicio (TEOS) el cual tiene un porcentaje de silicio del 13.4973 calculado a partir de su fórmula estructural y por medio del análisis de absorción atómica nos reporta un 13.4921 % de silicio en promedio (excelente concordancia), lo cual comprueba que los resultados reportados son correctos ya que están dentro del mismo orden de magnitud y la diferencia puede atribuirse a errores experimentales.

En la Tabla No.3 también se reportan el porcentaje de silicio a partir de las estructuras químicas propuestas a través de la técnica de análisis elemental.

Como observamos del análisis efectuado por el método termogavimétrico es correcto, sin embargo, la información que nos proporciona la técnica de absorción atómica es más exacta, ya que se cuenta con una longitud de onda específica (251.6 nm), estándares con una alta precisión y se aplica para la determinación de concentraciones no mayores de 400 ppm. de silicio; pero cuando no se cuenta con un equipo de absorción atómica, se puede considerar que la determinación por la técnica de TGA es aceptable.

• IV.2.8 ANALISIS DE VISCOSIMETRIA.

a).- Viscosidad intrínseca.

Para obtener la viscosidad intrínseca de las muestras se prepararon soluciones con concentraciones de 0.0862 a 0.1573 g/ml. Las viscosidades se obtuvieron en un viscosímetro de Ubbelohde en tetrahidrofurano (THF) a 25°C.

Las viscosidades de los seis polímeros se encuentran reportados en la Gráficas No. 4 al 9, y en la Tabla No. 9 se resumen todos los datos.

En la Tabla No. 9 se reportan los datos de la viscosidad reducida (η_{red}) que al graficarse contra la concentración, la ordenada al origen nos da la viscosidad intrínseca; como se nota dicha viscosidad va siendo mas pequeña conforme aumenta la separación molecular, esto está de acuerdo con lo encontrado por Yoldas [49]. Lo anteriormente expuesto implica tener polímeros de menor peso molecular, lo que está de acuerdo con la ecuación de Mark-Houwink, que nos dice que a menor viscosidad intrínseca menor es el peso molecular en series homólogas.

En la Gráfica No. 3 se presenta la relación entre el tiempo de gelificación y la viscosidad intrínseca, en ella observamos que el comportamiento de la muestra No. 1, que tiene un tiempo de gelificación de tres minutos, es muy diferente al comportamiento de las demás, ya que esta muestra presenta un cambio de pendiente muy notorio; sin embargo, en la muestras 3 a 6 hay una tendencia lineal con un cambio de pendiente más gradual, en esta misma gráfica se ajustaron los datos experimentales con un modelo de comportamiento logarítmico y se observa que no predice un cambio de comportamiento tan drástico.

En las Gráficas No. 4 al No. 9, se nota que los datos obtenidos experimentalmente de la viscosidad reducida contra la concentración están sobre la recta trazada, lo que implica tener un coeficiente de correlación (r) muy cercano a la unidad ($r = 0.998$).

b).- Viscosidad Brookfield.

Como anteriormente mencionamos sólo fue posible determinar la viscosidad Brookfield para la muestra No. 4. Esto fue debido a que su tiempo de reacción se realizaba en un período de 420 minutos (7:00 horas), lo que nos permitió medir con facilidad su viscosidad cada

30 minutos; dado que nuestro principal interés fue el ver si es posible llegar a correlacionar estos datos con las otras técnicas viscométricas, pero debido a lo complejo del sistema no se ha podido lograr, ya que como mencionamos este tipo de viscosímetros es apropiado para medir fluidos que siguen la ley de Newton, sin embargo estos sistemas no se comportan como fluidos Newtonianos.

Los resultados de estas mediciones están resumidos en la Tabla No. 10 y en la Gráfica No. 10; como vemos el comportamiento reológico del polímero (medido con el viscosímetro Brookfield modelo LVF), en el reograma que se obtuvo para esta muestra notamos que existe un período de inducción donde el polímero se comporta como un fluido newtoniano y a partir de los 180 minutos sufre un cambio en su conducta ya que su viscosidad tiende a incrementarse muy rápidamente hasta llegar a las siete horas de reacción donde el polímero gelifica.

Este comportamiento se observa por diferentes técnicas como son: en resonancia magnética nuclear protónica y por viscometría Fann-35A. Esta característica se justifica por la formación de complejos poliméricos. Estas especies poliméricas o resinas, se forman durante la reacción alcóxido glicol. Aunque el mecanismo por etapas no ha sido bien establecido, las reacciones más importantes consideramos que son:

- a. Formación de ésteres del ácido cítrico y el etilen glicol que reaccionan catalíticamente en presencia del alcóxido metálico.
- b. El etilen glicol reacciona con el tetraetóxido de silicio, para formar principalmente especies oligoméricas que posteriormente forman polímeros, [48] (estructuras químicas propuestas Figura No 4.1).

c).- Viscosidad Fann-35A.

Como anteriormente mencionamos la conducta de estos materiales al hacer un estudio reológico es un comportamiento de tipo no-newtoniano. Los fluidos no-newtonianos tienden a ser la regla más que la excepción en el mundo real, por lo que es necesario hacer una apreciación del efecto de la velocidad de corte (rpm) contra el esfuerzo cortante (cps).

En estos reogramas podemos observar que: al principio se forman estructuras complicadas e inestables (y pocas en número); esto hace que la viscosidad de la solución de soles sea

mayor que la del disolvente puro. Conforme transcurre el tiempo, los reactivos se van agotando y el sistema tiende al equilibrio dando lugar a partículas no tan grandes, más estables y con un número de ellas mucho más grande, que es lo que llamamos periodo de inducción. A los 180 minutos el número de ellas es tan grande que comienzan a acercarse unas a otras formando partículas (estables) más grandes (lo cual es indicativo por el incremento rápido de la viscosidad). Finalmente tanto el tamaño de las partículas como su concentración en número es tan grande que el sistema se gela haciendo que la viscosidad aumente drásticamente y esto lo podemos observar en las Gráficas No.11 y 12.

En estos reogramas podemos observar que conforme transcurre el tiempo estas curvas se asemejan a un modelo plástico de Bingham, (Capítulo II fig. 1.5), ya que como se puede notar existe un corrimiento de la ordenada al origen llamado "Punto de cedencia" o "Valor de cedencia".

Al principio para tiempos de reacción menores a 180 minutos, la solución de soles se comporta como un fluido newtoniano; para tiempos iguales a 180 minutos el sistema se vuelve más complejo debido a que la interacción entre partículas es cada vez más importante, y el fluido deja de ser newtoniano y su viscosidad depende de la rapidez de corte. Para tiempos mayores a 180 minutos; el fluido ya es muy complejo y no-newtoniano, y su viscosidad depende fuertemente de la velocidad de corte.

En la Gráfica No. 13 observamos el comportamiento de la viscosidad aparente, plástica y el punto de cedencia, conforme transcurre la reacción. En esta gráfica se puede apreciar que el punto de cedencia se mantiene sin cambio muy apreciable hasta los 180 minutos.

• IV.2.9 CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC).

Como mencionamos, generalmente la muestra que se analiza posee una estructura química diferente a los patrones de referencia, como es el caso de este trabajo donde se utilizó como patrones de calibración poliestireno en el intervalo de 63,000 a 517 de peso molecular. Sin embargo, los compuestos estudiados tienen una estructura química diferente al poliestireno.

En este caso fue necesario fraccionar las muestras en dos para la determinación del peso molecular. Esto es debido a que se sabía por la técnica de dispersión de luz que el radio de las partículas es muy grande, por consiguiente no era posible analizarlos por GPC. Dado que, no se sabía nada de los oligómeros (polímeros de bajo peso molecular) se pensó como un

estudio interesante analizarlos para poder elucidar sus posibles estructuras. Para llevar a cabo este análisis a la muestra original disuelta en tetrahidrofurano, se filtró a través de una membrana de 0.2 micras, separando los oligómeros de los polímeros.

A partir de los cromatogramas de los estándares se construyó la curva de calibración universal mediante la relación de $\text{Log } [\eta] M$ contra el tiempo de elución.

La relación de Mark-Houwink del poliestireno en tetrahidrofurano a 298 K es:

$$[\eta] = 1.60 \times 10^{-4} M^{0.706} \quad \text{donde: } K = 1.60 \times 10^{-4} \text{ y } \alpha = 0.706.$$

Con la curva de calibración y los espectros de cromatografía de permeación en gel de las muestras, se pueden determinar los pesos moleculares de los oligómeros, comparando los volúmenes de elución de las muestras con los volúmenes de elución de los estándares, dividiéndolos entre la viscosidad intrínseca de las muestras para obtener el peso molecular del pico.

Si se tiene la aproximación de la relación de Mark-Houwink con el peso molecular promedio, se procede de la misma manera para obtener el peso molecular promedio ponderal.

La curva de calibración universal se muestra en la Gráfica No. 17.

Los espectros de la distribución de pesos moleculares para los oligómeros se presentan en las Gráficas No. 20 a 25.

La Gráfica No.20 corresponde a la distribución de pesos moleculares del oligómero No. 1 que pertenece a la fracción separada de la muestra No. 1, y así sucesivamente hasta la Gráfica No. 25, que corresponde a la muestra No.6. Los resultados de los pesos moleculares obtenidos a partir de estos, están resumidos en la Tabla No. 12.

En ésta tabla notamos que los pesos moleculares de las muestras van decreciendo de la No.1 a la No.6, en el mismo orden que la concentración de TEOS. Esto es consistente con el incremento encontrado en la relación molecular a concentraciones más altas (espaciamientos moleculares menores).

En la Gráfica No. 18 se muestra la curva de M (Daltons) contra V_e (t_R) para este tipo de sistemas según se ajustaron a la ecuación obtenida en la calibración, y en la Gráfica No. 19 se presenta la curva de Mark-Houwinks, donde se obtienen los datos del valor de α y K.

Con base en las gráficas de GPC se calcularon los diferentes momentos del peso molecular para cada muestra como se indica en la Tabla No. 12. Debe señalarse que el índice de polidispersidad (I) es bajo, pero como se mencionó anteriormente, la muestra se fraccionó durante la filtración y solo se caracterizaron las fracciones pequeñas.

- **V.2.10 DISPERSION DE LUZ:**

Por medio de la técnica de dispersión de luz dinámica es posible obtener el radio hidrodinámico (R) de las moléculas de polímero disueltas o suspendidas en un fluido sobre el cual se hace incidir radiación electromagnética, a partir de su radio podemos calcular el peso molecular de estas moléculas. Sin embargo para determinar este último es necesario proponer un modelo para ajustar los datos experimentales.

En las Gráficas No. 14 , 15 y 16 , se presentan las determinaciones del dn/dc en los polímeros No.1, 5 y 6; por medio de las cuales se determinó la variación del índice de refracción de la solución en función de la concentración, datos que son necesarios para la ecuación de la determinación del peso molecular.

En la Gráfica No. 26 observamos el comportamiento del radio (nm) contra el peso molecular (Daltons), en ella notamos que el coeficiente de correlación del ajuste es igual a 0.99998, con lo podemos decir que el ajuste es excelente.

En la Tabla No. 13 se dan los datos de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, el radio R en (nm) calculado por esta técnica y el peso molecular (Daltons) y en ella podemos notar que conforme aumenta el radio de la partícula es mayor su peso molecular lo cual es congruente; en esta misma tabla se dan los valores de los logaritmos del radio y el peso molecular y en la Gráfica No. 27 se presentan los datos del logaritmo del radio contra el logaritmo del peso molecular, como se puede observar nos da una línea recta cuya ecuación es: $Y = 0.75742 + 2.3951X$ con un alto valor de la correlación del ajuste ($R = 0.9999$).

Las Gráficas No. 28 a 33, son una representación de los datos de la función de correlación temporal $g_1(t)$ que es lo que se obtiene directamente de la técnica de dispersión de luz dinámica.

En las Gráficas No. 34 a 39, se muestran las ecuaciones del $-\ln(g_1)$ contra el tiempo. Estas curvas se ajustaron haciendo uso de un modelo polinomial de segundo orden, el cual corresponde a una función de correlación del tipo:

$$g_1(t) = e^{-\Gamma t + \frac{1}{2}\mu_2 t^2}$$

Este es un ajuste en cumulantes en donde solo se ha considerado hasta el segundo cumulante. Los parámetros de ajuste Γ y μ_2 están relacionados con el tamaño hidrodinámico medio de la partícula y el ancho de la distribución en tamaño, mediante las expresiones:

$$\Gamma = q^2 D$$

en donde: $q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$ y $D = \frac{k T}{6 \pi \eta_0 R}$

siendo:

θ = el ángulo de dispersión.

n_0 = el índice de refracción del medio.

λ_0 = la longitud de onda de la luz incidente.

k = la constante de Boltzman.

T = la temperatura absoluta.

η_0 = la viscosidad del disolvente.

R = radio de Stokes.

Respecto al segundo cumulante tenemos que este cumulante está relacionado con la desviación estándar σ de la distribución en tamaño de las partículas a través de la relación:

$$\sigma = \frac{q^2 k T (\mu_2)^{1/2}}{6 \pi \eta_0 \Gamma^2}$$

CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo se presentan a continuación:

1. Se obtuvieron nuevos materiales poliméricos utilizando como precursor tetraetoxisilano (TEOS). Estos polímeros son precursores para obtener vidrios de baja expansión según la técnica Sol-Gel.
2. La calorimetría diferencial de barrido no indica cambio alguno, sea exotérmico o endotérmico, excepto pequeñas variaciones en la pendiente asociadas a la pérdida de peso.
3. Se estudió el efecto del espaciado molecular (MS) en la policondensación. Se encontró que conforme aumenta el (MS) las estructuras poliméricas tienden a ser más pequeñas. Por lo tanto, el espaciado molecular nos permite diseñar polímeros con el peso molecular deseado.
4. Fue posible proponer estructuras químicas con base en la información proporcionada por las técnicas de FTIR, RMN y análisis elemental.
5. La configuración que tienen los materiales poliméricos en solución de THF es de una esfera compacta de acuerdo a las técnicas de viscosimetría y de dispersión de luz dinámica.
6. Después del estudio con el viscosímetro FANN-35A se mostró que el fluido se comporta como un plástico de Bingham. Esta propiedad es encontrada en los polímeros, lo que favorece su posible uso en la recuperación terciaria del petróleo.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] K. Kamiya and S. Sakka, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 2937.
- [2] B.E. Yoldas, *J. Non.-Cryst. Solids* 38 (1980) 81.
- [3] C.J.R. Gonzalez-Oliver, P.F. James and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 129.
- [4] D.G. OstrizHko and G.A. Pavlova, *IZV. Akad. Nauk SSR, Neorg. Mat.* 6 (1970) 74.
- [5] H. Schroider, *Phys. Thin Films* 5 (1969) 87.
- [6] C.J. Brinker and M.S. Harrington, *Solar Energy Mater.* 5 (1982) 159.
- [7] B.E. Yoldas, *Appl. Optics* 21 (1982) 1960.
- [8] P.C. Schultz, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 214.
- [9] P.C. Schultz, and H.T. Smyth, in: *Amorphous Materials*, eds., Douglas and Ellis (Wiley, London, 1972) p. 453.
- [10] US Patent 2326059 (1943); ver tambien *Low Expansion Materials Bulletin* (Corning Glass Works, 1969).
- [11] B.E. Yoldas, *J. Non-cryst. Colloids* 63 (1984) 145.
- [12] B.E. Yoldas, *Mat. Res. Soc. Symp.* 24 (1984) 291.
- [13] L.C. Klein; *Ann. Rev. Mater. Sci.*; 15 (1985) 227.
- [14] J. Wenzel; *J. Non-Cryst. Solids.* 73 (1985) 693.
- [15] S. Sakka; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; 63 (1984) 1136.
- [16] J. Livage; *J. Solid State Chem.*; 64 (1986) 322.
- [17] D.C. Bradley; *Nature.* 182 (1958) 1211.
- [18] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur. *Metal Alkoxides.* Academic Press. N.Y. (1978).
- [19] H. Dislich; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; 10 (6) (1971) 363.
- [20] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage; *J. Non-Cryst. Solids*; 89 (1987) 206.
- [21] B.E. Yoldas; *J. Mat. Sci.*; 12 (1977) 1203.
- [22] H. Schmidt, H. Scholze and A. Kaiser; *J. Non-Cryst. Solids.* 63 (1984) 1.
- [23] D.P. Partlow and B.E. Yoldas; *J. Non-Cryst. Solids.* 46 (1984) 153.
- [24] G. Carturan, V. Gottardi and M. Graziani, *J. Non-Cryst. Solids.* 29 (1978) 41.
- [25] D.R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids.*; 100 (1988) 176.
- [26] H. Schmidt; *J. Non-Cryst. Solids.*; 100 (1988) 51.
- [27] S.P. Mukherjee; *J. Non-Cryst. Solids.*; 63 (1984) 31.
- [28] T. Ohzuku and T. Hirai; *Electrochimica Acta*; 27 (1982) 1263.
- [29] L. Livage; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; 73 (1986) 727.
- [30] J.D. Mackenzie; *J. Non-Cryst. Solids.*; 48 (1982) 1.
- [31] K. Kamiya, S. Sakka y Y. Tatemichi; *J. Mat. Sci.* 15 (1980) 1765.
- [32] R.K. Ller , *The chemistry of silica* (Wiley, New York, 1984).
- [33] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *J. Non-cryst. solids.* 70 (1985) 301.

- [34] R.M. Stolen and G.E. Walrafen, J. Chem. Phys. 64 (1976) 2623.
- [35] R. Aelions. A. Loebel and F. Eirich, J. Met. Chem. Soc. 72 (1950) 5705.
- [36] R. Schwarz and K.G. Knauff, z. Anorg. Allg. Chem. 275 (1954) 176.
- [37] M.F. Bechtold, R.D. Vest and L.P. Planbeck Jr. J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 4590.
- [38] I. Artaki, S. Sinha, A.D. Irwin and J. Jones, J. Non-Cryst. Solids. 72 (1985) 391.
- [39] M. Yamane, S. Inone and A. Yasumari, J. Non-cryst. Solids. 63 (1984) 13
- [40] B.E. Yoldas, J. Non-Cryst. Solids. 51 (1982) 105.
- [41] Ebelmen, Ann. 57 (1846) 319.
- [42] C. Friedel y A. Ladenburg, Ann 143 (1867) 118.
- [43] E. Konrad, D. Bachle y R. Singer, Ann 474 (1929) 276.
- [44] S. Sakka y K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 31.
- [45] H. Schmidt y A. Kaiser, Glastechn. Ber. 54 (1981) 338.
- [46] E.J.A. Pope y J.D. Mackenzie. J. Non-Cryst. Solids, 87 (1986) 185-198.
- [47] R.K. Iler "The Chemistry of Silica", John Wiley and Sons, Sons, E.U.A., (1979)
- [48] C.P. Scherer and C.G Pantano Journal of Non-Cryst. Solids 82 (1986) 246-255.
- [49] B.E. Yoldas; J. Non-Cryst. Solids. 82 (1986) 11-23.
- [50] Miguel Uribe Velasco y Pierre Y. Mehrenberger "Los Polímeros" Síntesis y caracterización, Editorial Limusa, S.A. de C.V. (1986).
- [51] Hobart H. Willard, Lynnel L. Merritt, Jr., John A. Dean. "Instrumental Methods of Analysis" D. Van Nostrand Publishing Company (1990).
- [52] J. Brandrup, E. H. Immergut. "Polymer Handbook" Interscience Publishers.

TABLAS

TABLA No. 1

RELACION ENTRE LOS TIEMPOS DE GELIFICACION
Y EL ESPACIAMIENTO MOLECULAR

NUMERO DE MUESTRA	EQUIVA- LENTES SiO2 % EN PESO	ESPACIA- MIENTO MOLECULAR MS	FORMULAR LA SOLUCION CON:						VOLUMEN TOTAL c.c.	TIEMPO DE GELIFI- CACION
			ETILEN- GLICOL MOLES	ACIDO CITRICO MOLES	Si(OC2H5)4 TEOS MOLES	C2H5OH MOLES				
---	28.83	1.00*	-	-	1	-	-	2	-	
1	6.38	1.51	4.63	2.3	1	-	-	6.9	3'	
2	5.84	1.58	4.63	2.3	1	1.91	-	7.9	10'	
3	5.17	1.67	4.63	2.3	1	4.77	-	9.4	20'	
4	4.03	1.87	4.63	2.3	1	11.94	-	13.15	7 hrs	
5	2.59	2.24	4.63	2.3	1	29.83	-	22.52	74 hrs	
6	1.37	2.84	4.63	2.3	1	74.6	-	45.96	15 días	

*Separación molecular de Si(OC2H5)4 en puro TEOS tomando como unidad (correspondiente ligeramente a 7 Å).
Todas las otras separaciones moleculares están expresadas en términos de ésta unidad.

TABLA No. 2

RESULTADOS DEL ANALISIS ELEMENTAL

NUM. DE MUESTRA	FORMULA MINIMA	ANALISIS CALCULADO %			ANALISIS EXPERIMENTAL %		
		Si	C	H	Si	C	H
1	C ₁₉₅ H ₂₃₃ O ₁₈₂ Si	0.51	42.44	4.22	0.51	42.40	4.23
2	C ₁₈₅ H ₂₂₅ O ₁₇₁ Si	0.54	42.62	4.32	0.54	42.55	4.32
3	C ₁₃₀ H ₁₅₉ O ₁₂₁ Si	0.76	42.35	4.32	0.76	42.20	4.30
4	C ₁₀₅ H ₁₃₁ O ₉₈ Si	0.94	42.18	4.38	0.94	42.00	4.40
5	C ₂₆ H ₃₈ O ₂₄ Si	3.68	40.94	4.98	3.71	40.94	4.98
6	C ₃₀ H ₄₁ O ₃₀ Si	3.08	39.60	4.51	3.12	39.70	4.55

TABLA No. 3

**CONTENIDO DE SILICIO EN LAS MUESTRAS DE
POLIMEROS UTILIZANDO DIFERENTES
TECNICAS DE ANALISIS.
(Los datos están en %)**

NUMERO DE MUESTRA	TECNICAS DE ANALISIS EMPLEADAS				
	ABSORCION ATOMICA			T G A	AE**
	1	2	3	4	5
A*	--	13.4870	13.4973	--	13.4973
1	0.61	0.5115	0.5089	0.5086	0.5100
2	0.64	0.5442	0.5310	0.5562	0.5400
3	0.75	0.7619	0.7633	0.7544	0.7626
4	0.99	0.9460	0.9292	0.9277	0.9378
5	3.81	3.7225	3.7062	3.8940	3.6943
6	3.10	3.1240	3.1088	3.2677	3.1164

* Muestras de tetraetóxido de silicio (TEOS)

** Calculado por análisis elemental.

TECNICAS

- 1.- Muestra secada con mufla a 500°C por 1 hr. y analizada por absorción atómica empleando el método de la bomba Parr con ácido fluorhídrico por 2 hrs. a 150°C.
- 2.- Analizada por absorción atómica empleando el método de la bomba Parr con ácido fluorhídrico.
- 3.- Analizada por absorción atómica empleando el método de la bomba Parr (Mezcla de ácido fluorhídrico y ácido nítrico).
- 4.- Determinado por el método de análisis térmico gravimétrico.
- 5.- Determinación a partir de las estructuras químicas propuestas a través de la técnica del análisis elemental

TABLA No. 4

ASIGNACION DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACION PARA LAS DIFERENTES MUESTRAS
SEÑALES DE I.R. EN EL INTERVALO DE 4000 - 1600
(LA ENERGIA VIENE DADA EN CM⁻¹)

NUMERO DE MUESTRA	- OH	CH ₃	CH ₃	-COOH DIMERO	CO ₂	RCOOR' ESTER	RCOOH ACIDO	RCOO-*
1	3436	2949	2990	2597	2361	1735	1724	
2	3436	2949	2990	2597	2361	1735	1725	
3	3428	2949	2990	2597	2361	1726	1724	
4	3436	2949	2990	2597	2361	1729	1725	1639
5	3435	2964	2886	2597	2361	1735	1725	1639
6	3436	2988	2878	2597	2361	1729	1725	1641

* Bandas patrón características para varios tipos de sustitución en ácidos (ácidos asociados).

TABLA No. 5

ASIGNACION DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACION PARA LAS DIFERENTES MUESTRAS
SEÑALES DE I.R. EN EL INTERVALO DE 1600 - 700
(LA ENERGIA VIENE DADA EN CM⁻¹)

NUMERO DE MUESTRA	R-COOH	RCH ₂ -OH	R-COOR'	SiO ⁻	SiO-R	R-OH	O-Si-O	-COOH DIMERO	-COOH*	SiOC ₂ H ₅ hombro
1	1393	1315	1196	1120	1069	1034	969	928	872	780
2	1393	1315	1196	1120	1069	1034	969	928	872	780
3	1393	1315	1196	1123	1069	1034	969	928	872	780
4	1388 1373	1310	1196	1120	1069	1034	969	928	872	780
5	1388 1372	1300	1192	1118	1074	1028	949	935	878 863	776
6	1388 1372	1300	1197	1120	1075	1027	949	935	878 855	776

*Señal ausente en ácidos monoméricos.

TABLA No. 6

ASIGNACION DE LAS SEÑALES DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR
 PROTONICA (H⁺) PARA LAS DIFERENTES MUESTRAS

NUMERO DE MUESTRA	DESPLAZAMIENTO EN ppm Y ASIGNACION					
	1.21 par de (t)	2.90 (s)	2.98 (s)	3.65 (s)	4.20 (c)	4.78 (s)
1	A H de -CH ₂ adyacentes a -COO(H) ó Si	B H de -CH ₂ adyacentes a OH y -COO(H) ó Si	H de -CH ₂ - metilenos pegados a dos oxigenos	H de -CH ₂ - de grupo terminal -COOCH ₂ -CH ₃	H de HDO	
2	A H de -CH ₂ adyacentes a -COO(H) ó Si	B H de -CH ₂ adyacentes a OH y -COO(H) ó Si	H de -CH ₂ - metilenos pegados a dos oxigenos	H de -CH ₂ - de grupo terminal -COOCH ₂ -CH ₃	H de HDO	
3	A H de -CH ₂ adyacentes a -COO(H) ó Si	B H de -CH ₂ adyacentes a OH y -COO(H) ó Si	H de -CH ₂ - metilenos pegados a dos oxigenos	H de -CH ₂ - de grupo terminal -COOCH ₂ -CH ₃	H de HDO	
4	A -CH ₃ terminales CH ₃ -CH ₂ O- CH ₃ -CH ₂ -O-Si	B H de -CH ₂ adyacentes a OH y -COO(H) ó Si	H de -CH ₂ - metilenos pegados a dos oxigenos	H de -CH ₂ - de grupo terminal -COOCH ₂ -CH ₃	H de HDO	
5	A -CH ₃ terminales CH ₃ -CH ₂ O- CH ₃ -CH ₂ -O-Si	B H de -CH ₂ adyacentes a OH y -COO(H) ó Si	H de -CH ₂ - metilenos pegados a dos oxigenos	H de -CH ₂ - de grupo terminal -COOCH ₂ -CH ₃	H de HDO	
6	A -CH ₃ terminales CH ₃ -CH ₂ O- CH ₃ -CH ₂ -O-Si	B H de -CH ₂ adyacentes a OH y -COO(H) ó Si	H de -CH ₂ - metilenos pegados a dos oxigenos	H de -CH ₂ - de grupo terminal -COOCH ₂ -CH ₃	H de HDO	

s= singulete d=doblete t=tripleto c=cuadrupleto m=multiplete

TABLA No. 7

ASIGNACION DE LAS SEÑALES DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE ^{29}Si
 PARA DOS DIFERENTES MUESTRAS (DESPLAZAMIENTO EN ppm, CAMPO ALTO)

Número de Muestra	Equivalentes de SiO_2 % en peso	Pico más alto RMN ^{29}Si	Otras señales (grupos probables)					
			(=Si-O)-R	R-(O-Si-O)- $\text{R}_3\text{R}'_3$	(Si-O)- R'_4 (R-R'-R-R')	(Si-O)- R'_4 (R-R'-R-R')	(Si-O)- R'_4 (R-R'-R-R')	
4	4.03	-107.29	-50.08	-98.1	-105.2	-112.1	-157.6	-162.1
6	1.37	-103.1	-85.17			-108.75	-112.95	-120.46
R=C ₆ H ₆ O ₆ R'=C ₂ H ₅ O								
Efecto de los enlaces hidroxido sobre la R.M.N. de ^{29}Si *								
Puentes de Oxígeno (B.O.)			Estructura			R.M.N. de ^{29}Si		
1. B.O. = 4 (=Si-O) ₄ Si			$\begin{array}{c} \text{-O} \\ \\ \text{-O-Si-O-} \\ \\ \text{-O} \end{array}$			-109.3 ppm		
2. B.O. = 3 (=Si-O) ₃ -Si(OH)			$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{-O-Si-O-} \\ \\ \text{-O} \end{array}$			-99.8 ppm		
3. B.O. = 2 (=Si-O) ₂ -Si(OH) ₂			$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{-O-Si-O-} \\ \\ \text{OH} \end{array}$			-90.6 ppm		

*Bulent E. Yoldas Journal of Non-Crystalline Solids 82 (1986) 11-23.

TABLA No. 8

RESULTADOS DEL ANALISIS
TERMOGRAVIMETRICO

NUMERO DE MUESTRA	INTERVALO DE TEMPERATURA °C	PERDIDA DE PESO %	PROCESO	EXPLICACION	OBSERVACIONES
1	30 - 45	0.91	E N	EVAPORACION DEL DISOLVENTE RESIDUAL T.H.F. Y SUBPRODUCTOS ABSORBIDOS POSIBLE DESCARBOXILACION	ESTE PROCESO OCURRE EN ESTE INTERVALO DE TEMPERATURA DEBIDO A QUE EL AGUA SE ENCUENTRA ABSORBIDA Y LOS GRUPOS MAS LABILES SON LOS CARBOXILICOS
2	30 - 45	0.57			
3	30 - 45	0.66			
4	30 - 45	0.66			
5	30 - 45	0.70			
6	30 - 45	0.70			
1	45 - 247	37.46	A T M O S F E R A	ROMPIMIENTO EN CADENAS MAS PEQUEÑAS, MUCHAS DE LAS CUALES SON VOLATILES A ESTA TEMPERATURA Y CARBONIZACION DE RESIDUOS ORGANICOS	ESTOS RESIDUOS PROVIENEN DE LA POLICONDENSACION INCOMPLETA DEL TETRAETOXISILANO.
2	45 - 233	31.19			
3	45 - 242	32.16			
4	45 - 221	27.89			
5	45 - 202	34.06			
6	45 - 190	33.19			
1	247 - 299	49.33	I N E R T E	CARBONIZACION DE RESIDUOS ORGANICOS	CAMBIO DE N ₂ POR O ₂ A 500°C
2	233 - 296	46.53			
3	242 - 298	48.08			
4	221 - 264	36.40			
5	202 - 317	68.07			
6	190 - 306	74.82			
1	299 - 378	82.78	(N ₂)	OXIDACION DE LOS PRODUCTOS DE LA CARBONIZACION Y CONDENSACION DEL XEROGEL PARA FORMAR EL VIDRIO	LA MINIMA PERDIDA DE PESO SE DEBE A LA REACCION DE COMBUSTION (C + O ₂ → CO ₂) DE LOS RESIDUOS GRAFITIZADOS, QUEDANDO COMO RESIDUO EL SiO ₂ .
2	296 - 377	79.19			
3	298 - 382	84.54			
4	264 - 377	82.00			
5	317 - 400	90.00			
6	306 - 400	89.40			
1	378 - 500	92.00	EN ATMOSFERA OXIDATIVA (O ₂)	OXIDACION DE LOS PRODUCTOS DE LA CARBONIZACION Y CONDENSACION DEL XEROGEL PARA FORMAR EL VIDRIO	LA MINIMA PERDIDA DE PESO SE DEBE A LA REACCION DE COMBUSTION (C + O ₂ → CO ₂) DE LOS RESIDUOS GRAFITIZADOS, QUEDANDO COMO RESIDUO EL SiO ₂ .
2	377 - 500	90.96			
3	382 - 500	92.00			
4	377 - 500	94.00			
5	400 - 500	90.20			
6	400 - 500	92.56			
1	500 - 800	98.90	EN ATMOSFERA OXIDATIVA (O ₂)	OXIDACION DE LOS PRODUCTOS DE LA CARBONIZACION Y CONDENSACION DEL XEROGEL PARA FORMAR EL VIDRIO	LA MINIMA PERDIDA DE PESO SE DEBE A LA REACCION DE COMBUSTION (C + O ₂ → CO ₂) DE LOS RESIDUOS GRAFITIZADOS, QUEDANDO COMO RESIDUO EL SiO ₂ .
2	500 - 950	98.84			
3	500 - 800	98.37			
4	500 - 900	98.00			
5	500 - 900	92.10			
6	500 - 800	93.35			

TABLA No. 9

LECTURAS DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA EN LAS MUESTRAS DE POLIMEROS

POLIMERO No. 1		POLIMERO No. 2		POLIMERO No. 3		POLIMERO No. 4		POLIMERO No. 5		POLIMERO No. 6	
CONCENTRACION (g/ml)	VISCOSIDAD REDUCIDA	CONCENTRACION (g/ml)	VISCOSIDAD REDUCIDA	CONCENTRACION (g/ml)	VISCOSIDAD REDUCIDA	CONCENTRACION (g/ml)	VISCOSIDAD REDUCIDA	CONCENTRACION (g/ml)	VISCOSIDAD REDUCIDA	CONCENTRACION (g/ml)	VISCOSIDAD REDUCIDA
0.1573	5.8647	0.1494	5.1380	0.1245	4.5005	0.1232	13.4600	0.1421	4.7140	0.0862	2.9700
0.0898	5.2629	0.1195	4.6860	0.0996	4.1570	0.0985	11.3570	0.1137	4.3130	0.0689	2.8940
0.0786	5.1447	0.0996	4.4330	0.0830	3.9730	0.0821	10.0600	0.0947	4.0540	0.0574	2.8460
0.0699	5.0907	0.0853	4.2190	0.0711	3.8320	0.0704	9.2080	0.0812	3.8700	0.0492	2.8280
0.0629	4.9849	0.0747	4.0190	0.0622	3.7540	0.0616	8.2807	0.0710	3.7320	0.0431	2.7900
0.0572	4.9860	0.0684	3.9550	0.0553	3.6630	0.0547	7.4680	0.0631	3.6280	0.0383	2.7791
		0.0597	3.8750	0.0498	3.6020	0.0492	7.1934	0.0568	3.5440	0.0344	2.7519
		0.0543	3.7740	0.0452	3.5440			0.0516	3.4730	0.0313	2.7404
Viscosidad intrinseca [η]	4.4494		3.0156		3.0145		2.9101		2.7648		2.6122
Coefficiente de correlación r	0.99842		0.9997		0.99870		0.9969		0.9997		0.99858

TABLA No. 10

COMPORTAMIENTO REOLOGICO DEL POLIMERO No. 4 MEDIDO
 CON UN VISCOSIMETRO BROOKFIELD MODELO LVF
 A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCION

TIEMPO DE REACCION (MINUTOS.)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420
REVOLUCIONES POR MINUTO (rpm)	60	60	60	60	60	60	30	30	6	6	6	6	6	6	6
NUMERO DE BARRA	1	1	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	3	3
LECTURA DEL DIAL	17.5	23	27.5	32	35	47	82	85	77	89	26	29	33	38	46
FACTOR	1	1	1	1	1	1	2	10	50	50	200	200	200	200	200
VISCOSIDAD (cp)	17.5	23	27.5	32	35	47	164	850	3850	4450	5200	5800	6600	7600	9200

TABLA No. 11

COMPORTAMIENTO REOLOGICO DEL POLIMERO No. 4 MEDIDO
 CON UN VISCOSIMETRO ROTACIONAL FANN-35A
 A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCION

TIEMPO DE REACCION (MINUTOS.)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420
LECTURA (L 600 rpm)	30	34	38	42	48	57	100	200	258	274	290	312	356	376	400
LECTURA (L 300 rpm)	15	17	20	22	25	30	57	125	167	180	194	214	247	260	280
LECTURA (L 200 rpm)	11	12	13	15	17	20	41	94	134	142	150	170	192	200	220
LECTURA (L 100 rpm)	6	7	7	8	9	11	23	59	87	92	100	113	129	135	155
LECTURA (L 6 rpm)	2	2	2	2	2	2	3	10	16	20	23	26	32	38	50
LECTURA (L 3 rpm)	1	1	1	1	1	1.5	2	7	13	16	18	20	25	29	32
GEL 10 seg/10 min (lb/100 ft2)	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1.5/2	2/2	7/10	13/17	16/19	18/21	20/22	25/27	29/32	32/39
Va (cp)	15	17	19	21	24	28.5	50	100	129	137	145	156	178	188	200
Vp (cp)	15	17	18	20	23	27	43	75	91	94	96	98	109	116	120
Pc (lb/100 ft2)	0	0	2	2	2	3	14	50	76	86	98	116	138	144	160

TABLA No. 12

CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC)

OLIGOMEROS

Muestra	Ve (min)	[η]	Peso molecular Promedio en Peso Mw *	Peso molecular Promedio en número Mn*	Peso molecular Promedio Mz*	Peso molecular Promedio viscosimetrico Mv*	Indice de Polidispersidad I*
1	16.33	4.4494	428	343	519	400	1.25
2	16.66	3.0156	358	259	581	322	1.38
3	17.00	3.0145	197	168	231	188	1.17
4	17.25	2.9101	165	129	286	151	1.28
5	17.50	2.7648	114	101	152	108	1.12
6	17.70	2.6122	82	75	90	79	1.09

* Calculados con las siguientes relaciones.

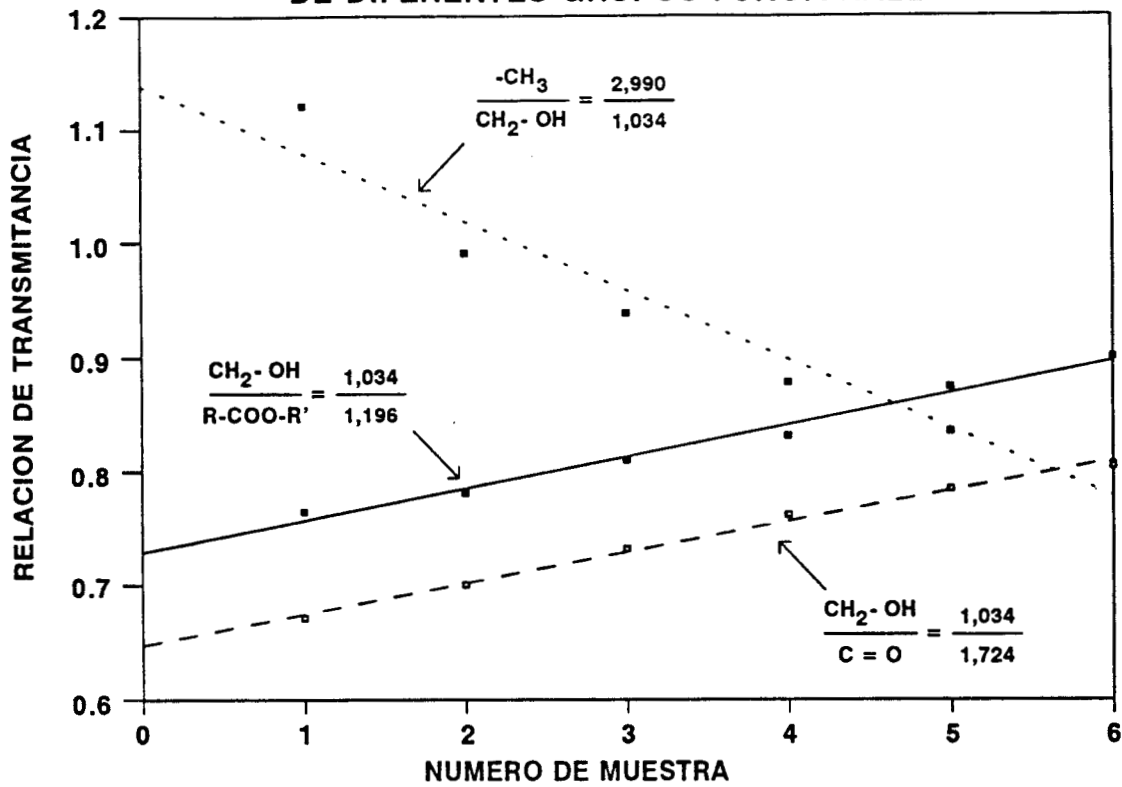
$$\bar{M}_w = \frac{\sum h_i M_i}{\sum h_i} \quad \bar{M}_n = \frac{\sum h_i}{\sum \frac{h_i}{M_i}} \quad \bar{M}_z = \frac{\sum h_i M_i^2}{\sum h_i M_i} \quad \bar{M}_v = \left| \frac{\sum h_i M_i^a}{\sum h_i} \right|^{\frac{1}{a}} \quad I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

TABLA No. 13
DISPERSION DE LUZ DINAMICA (DLD)
POLIMEROS

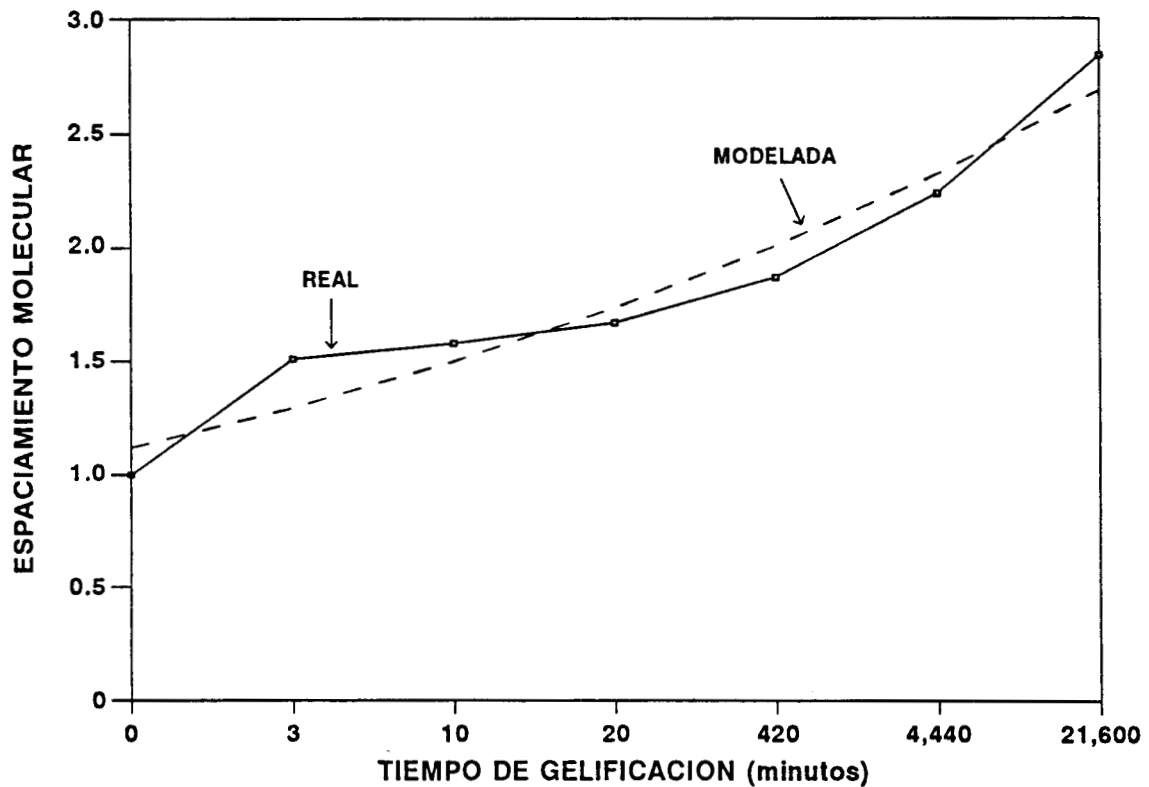
Muestra	Viscosidad Intrinseca [η]	Radio (nm) DLD	Logaritmo (Radio)	Peso Molecular (Daltons)	Logaritmo (M)
1	4.4494	146.40	2.165	610,330	5.785
2	3.0156	124.40	2.094	599,390	5.777
3	3.0145	119.94	2.079	547,300	5.738
4	2.9101	59.96	1.778	100,180	5.000
5	2.7648	56.90	1.775	92,501	4.966
6	2.6122	33.10	1.519	25,269	4.402

GRAFICAS

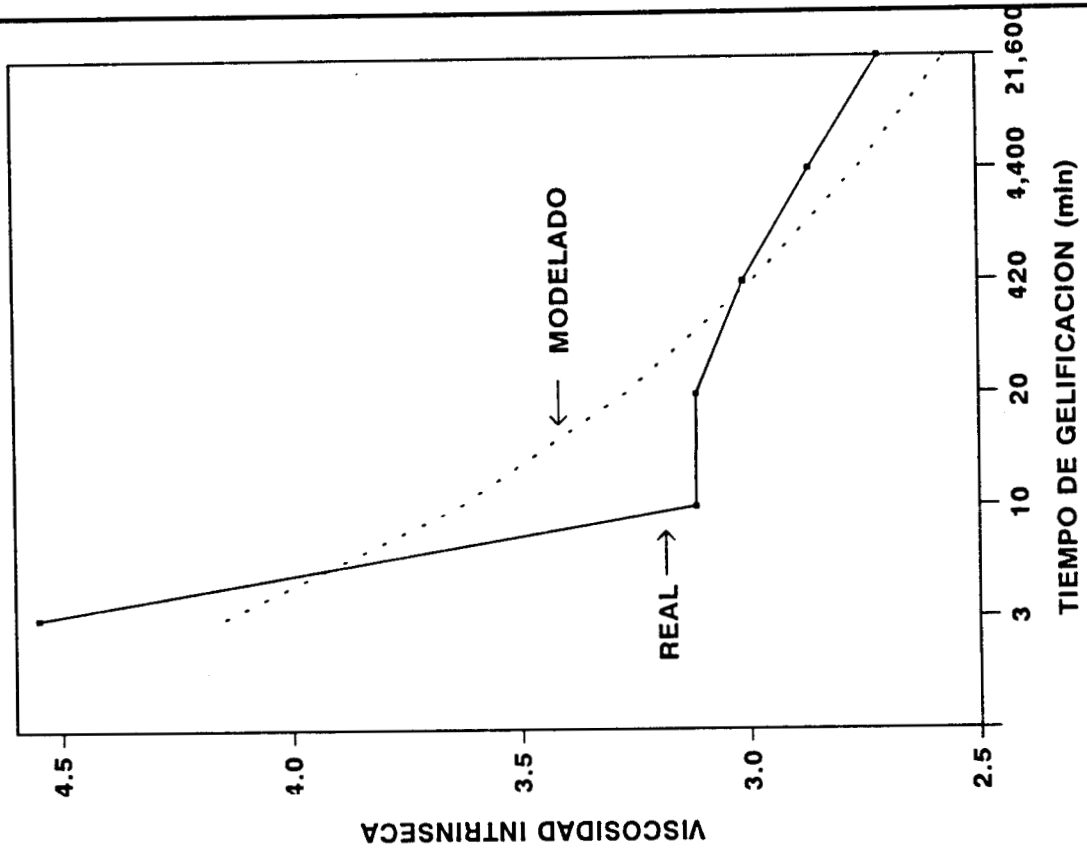
GRAFICA No. 1
RELACION DE TRANSMITANCIA EN INFRAROJO
DE DIFERENTES GRUPOS FUNCIONALES



GRAFICA No. 2
RELACION ENTRE TIEMPOS DE GELIFICACION Y
ESPACIAMIENTO MOLECULAR

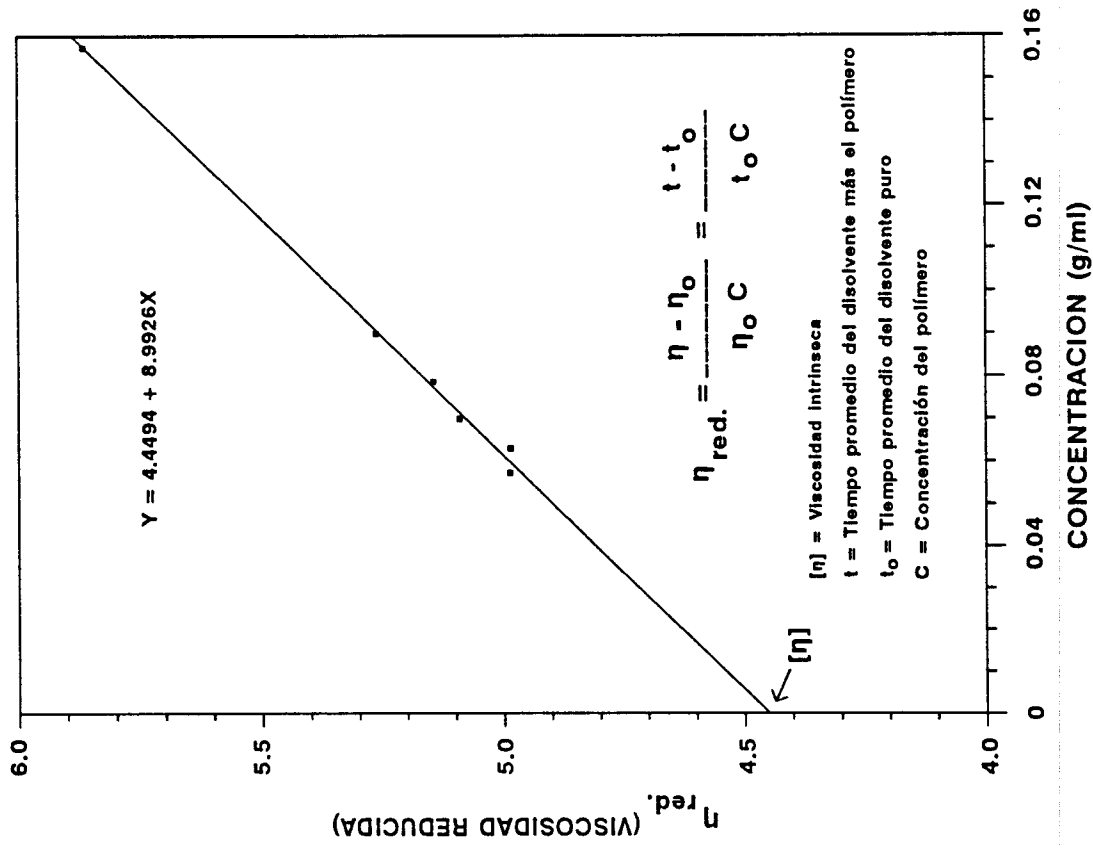


GRAFICA No. 3
RELACION ENTRE TIEMPOS DE GELIFICACION Y
VISCOSIDAD INTRINSECA



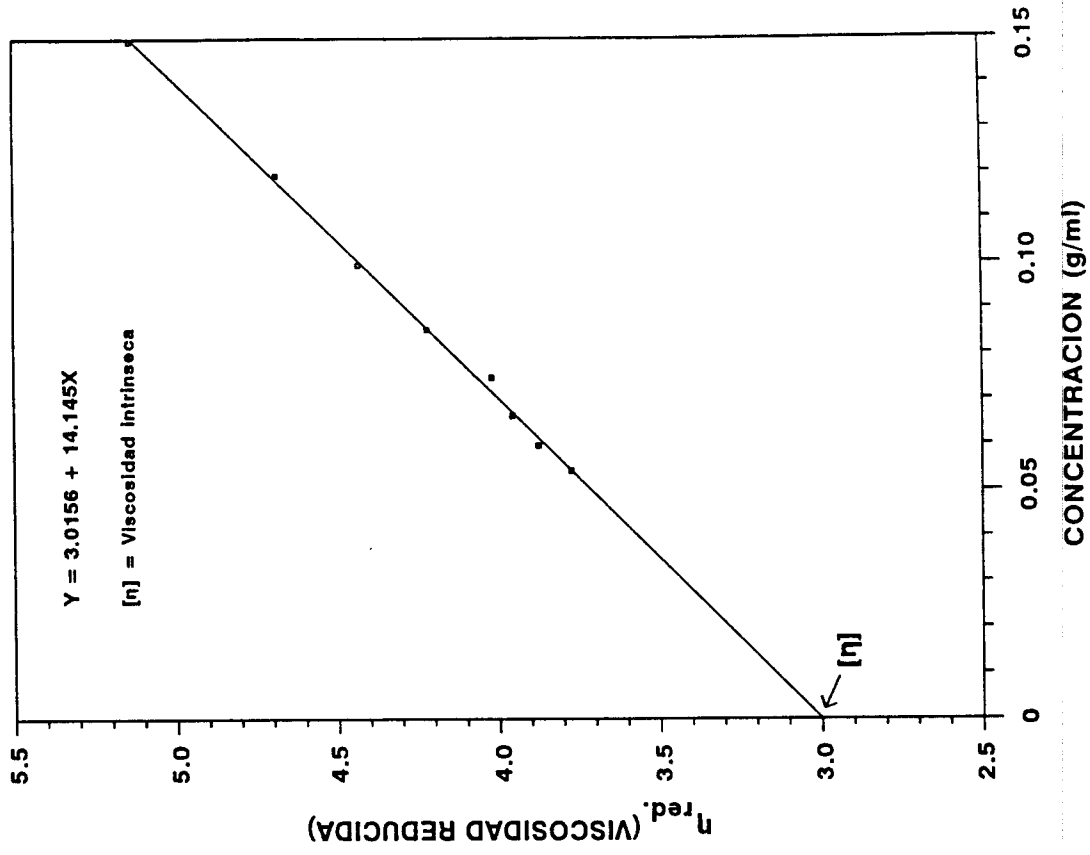
GRAFICA No. 4

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD
INTRINSECA EN EL POLIMERO No. 1



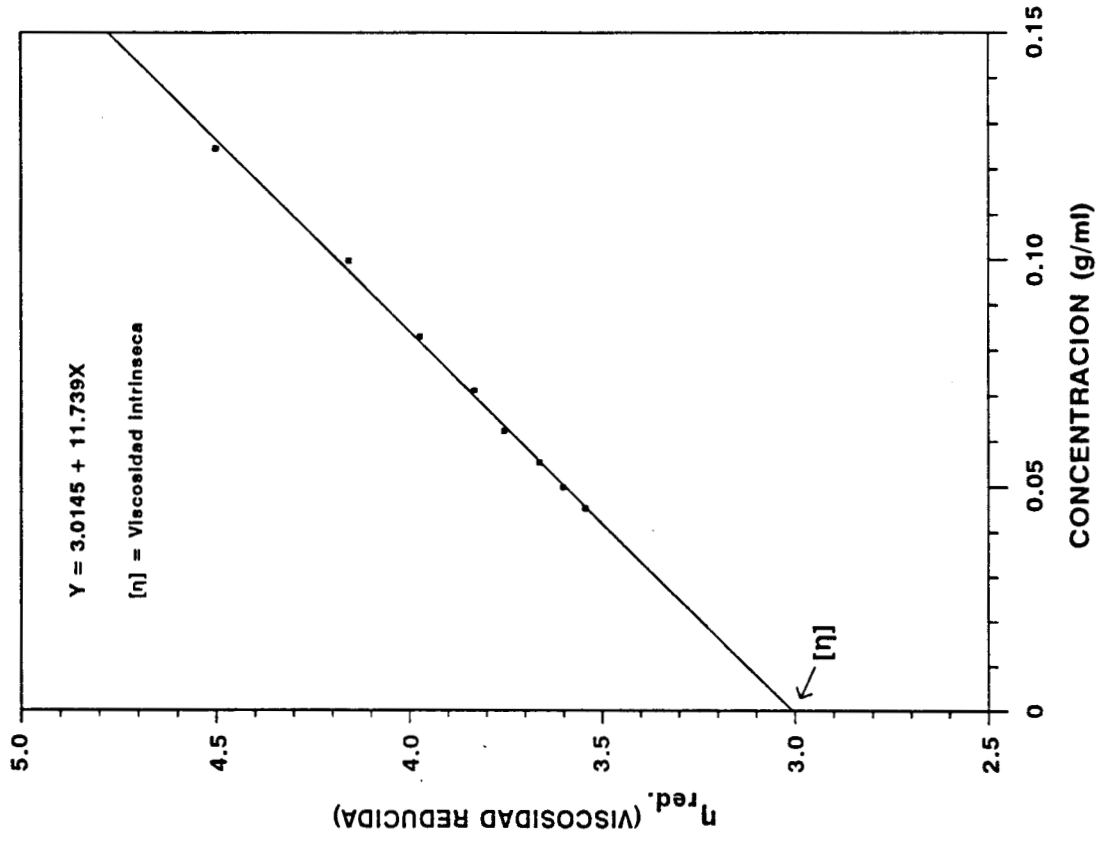
GRAFICA No. 5

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD
INTRINSECA EN EL POLIMERO No. 2



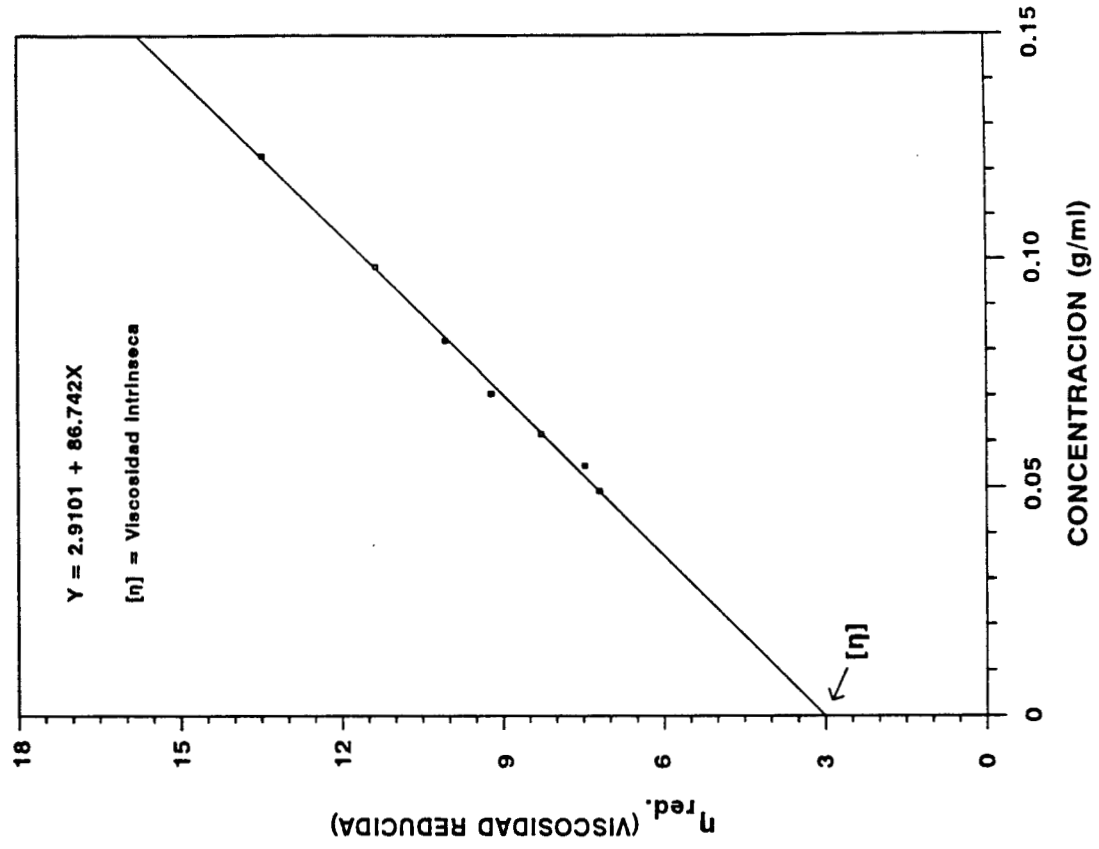
GRAFICA No. 6

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD
INTRINSECA EN EL POLIMERO No. 3



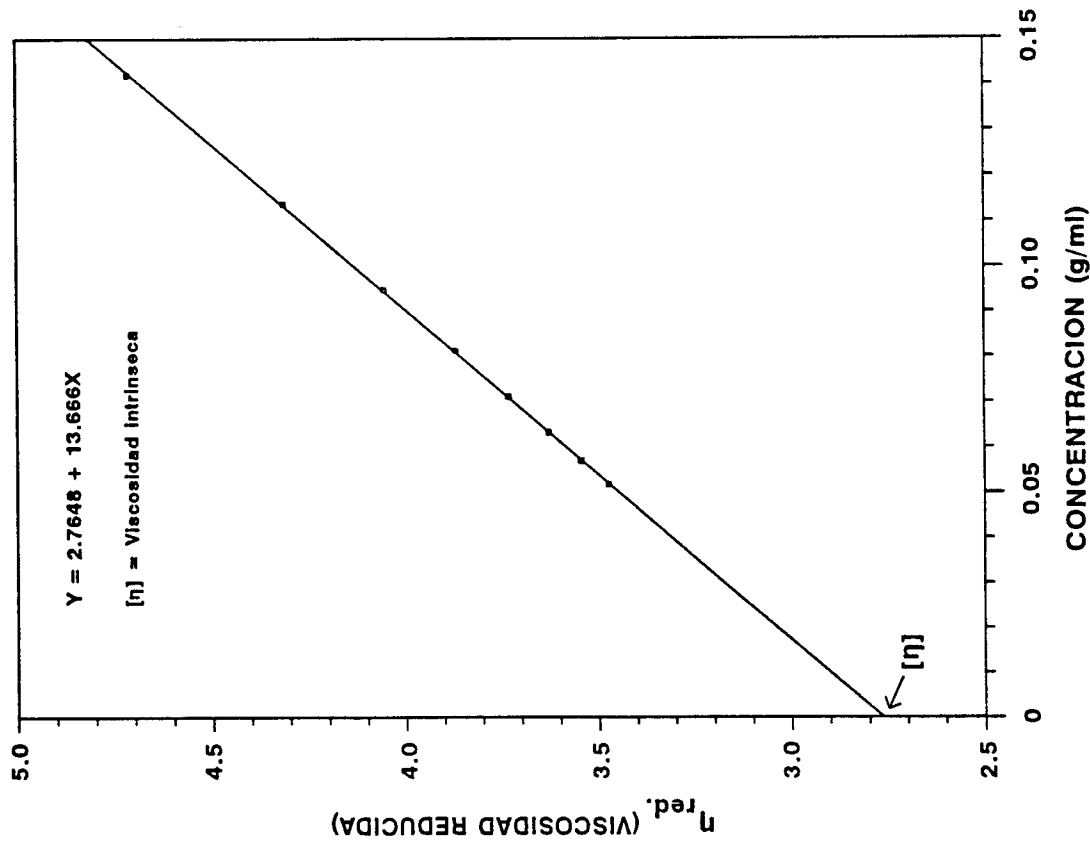
GRAFICA No. 7

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD
INTRINSECA EN EL POLIMERO No. 4



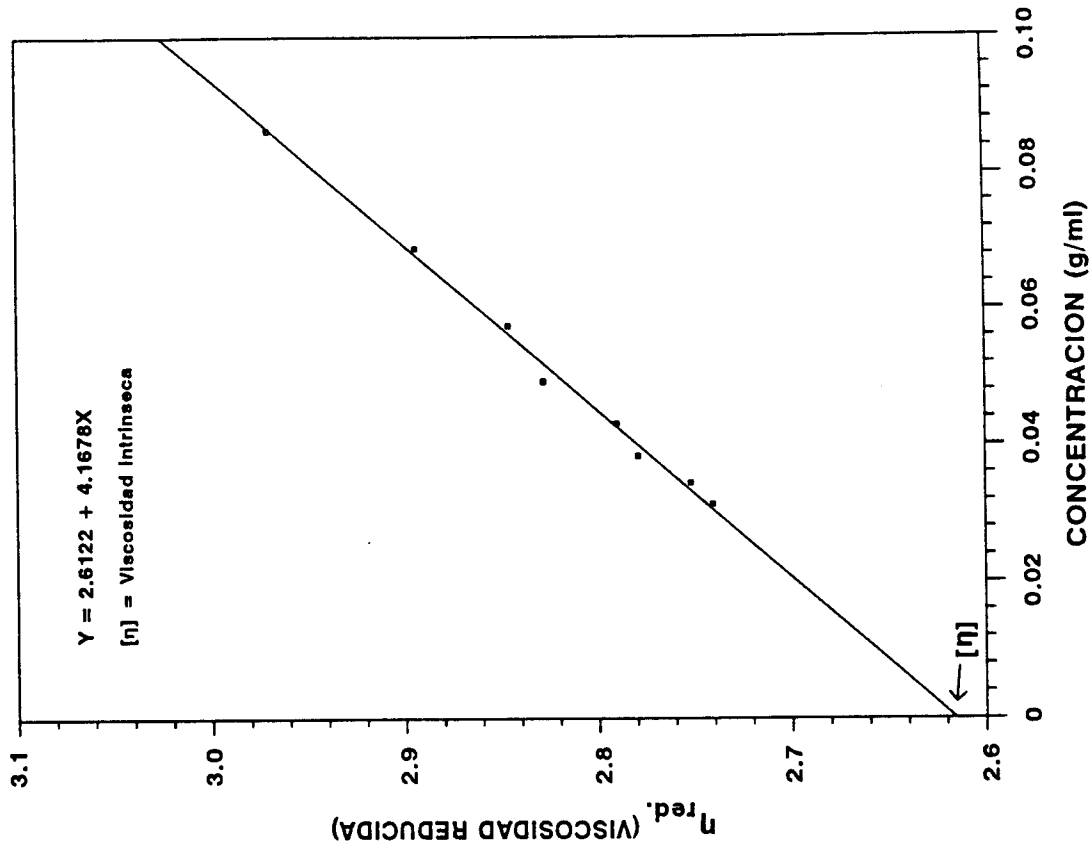
GRAFICA No. 8

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD
INTRINSECA EN EL POLIMERO No. 5



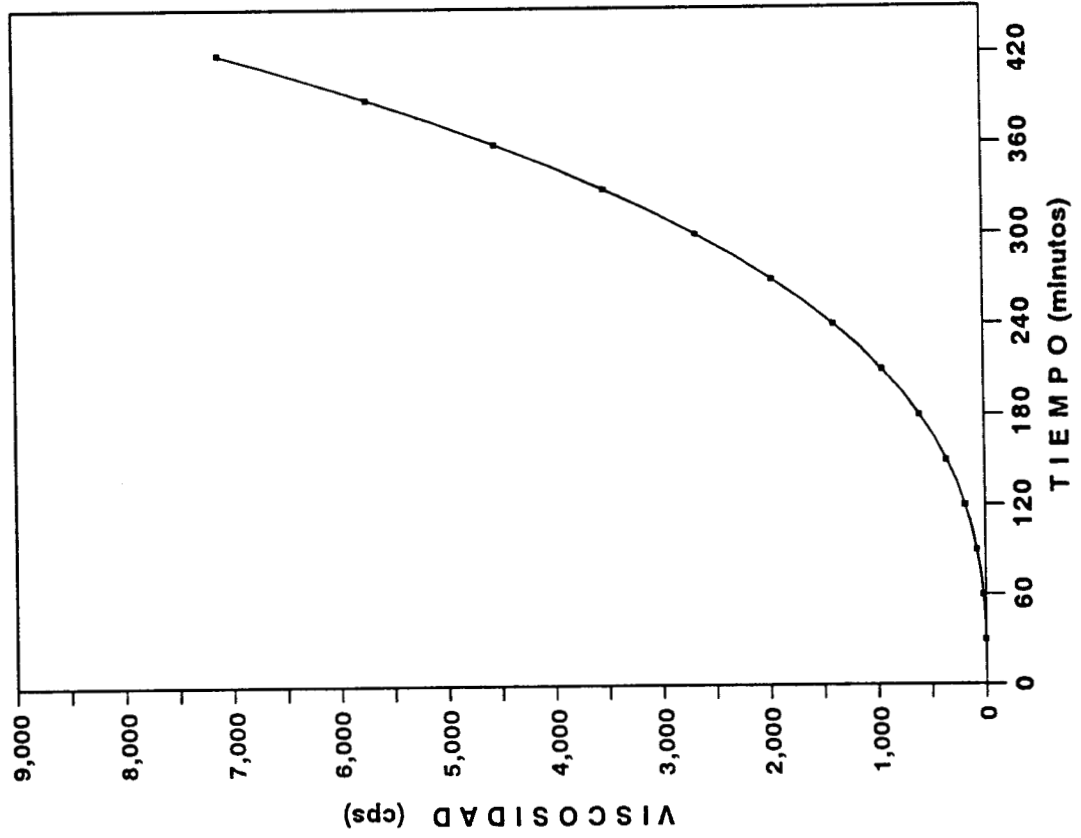
GRAFICA No. 9

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD
INTRINSECA EN EL POLIMERO No. 6



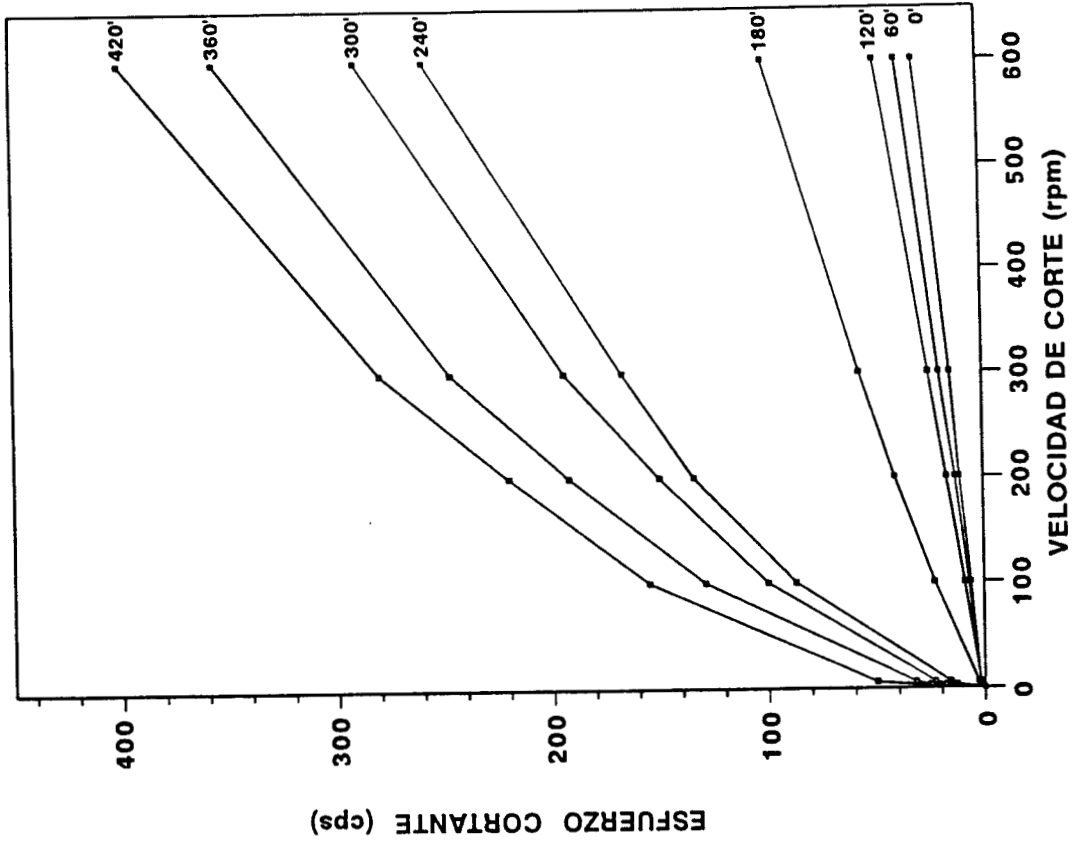
GRAFICA No. 10

COMPORTAMIENTO REOLOGICO DEL POLIMERO No. 4
MEDIDO CON UN VISCOSIMETRO BROOKFIELD
MODELO LVF

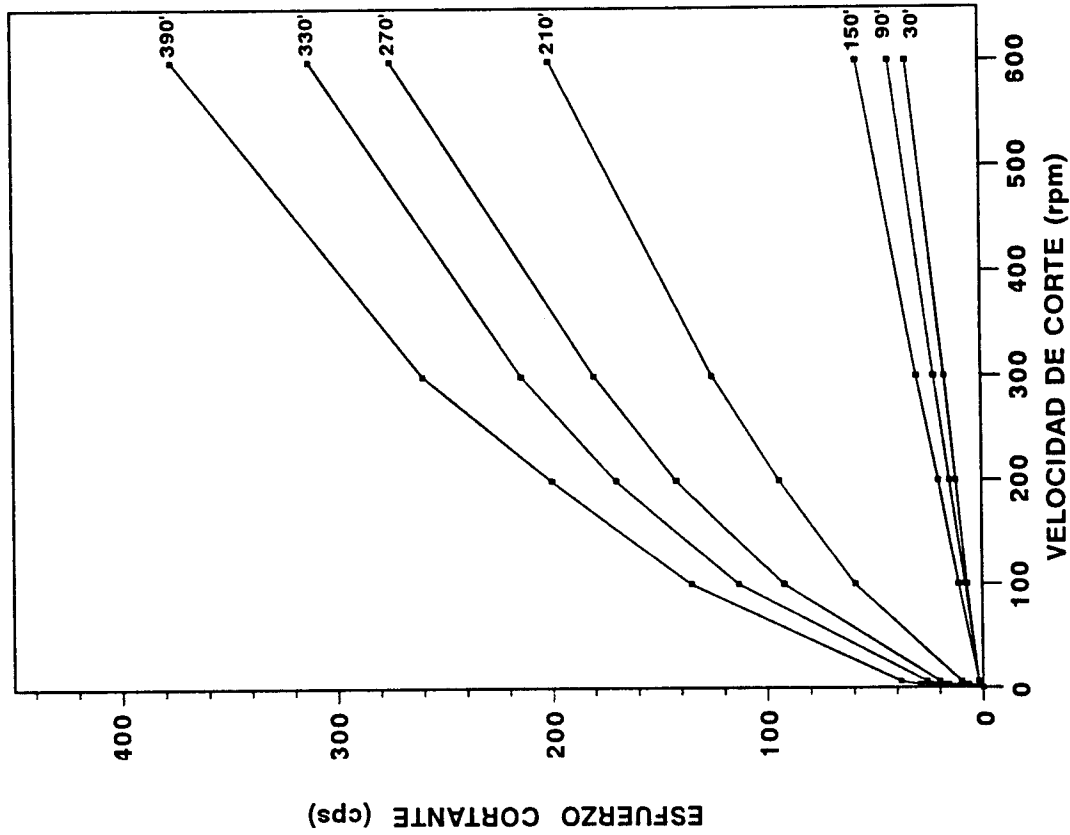


GRAFICA No. 11

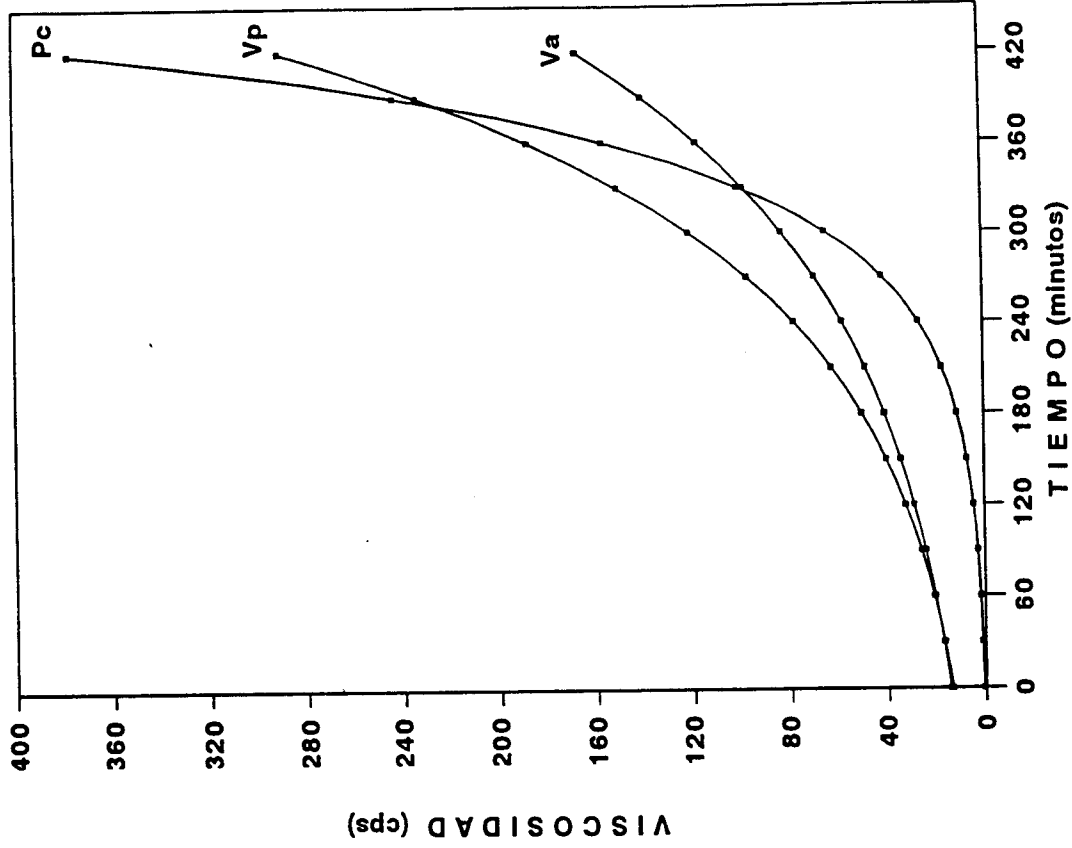
COMPORTAMIENTO REOLOGICO DEL POLIMERO No. 4
MEDIDO CON UN VISCOSIMETRO ROTACIONAL
FANN 35A



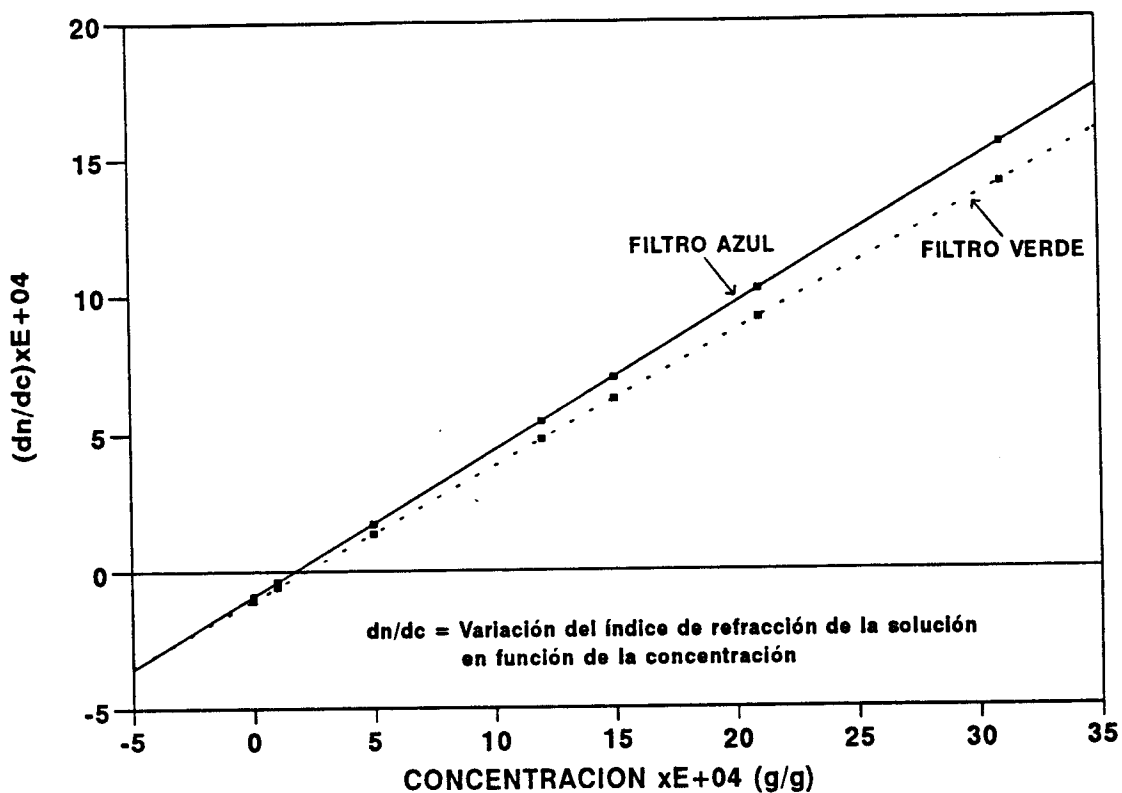
GRAFICA No. 12
COMPORTAMIENTO REOLOGICO DEL POLIMERO No. 4
MEDIDO CON UN VISCOSIMETRO ROTACIONAL
FANN 35A



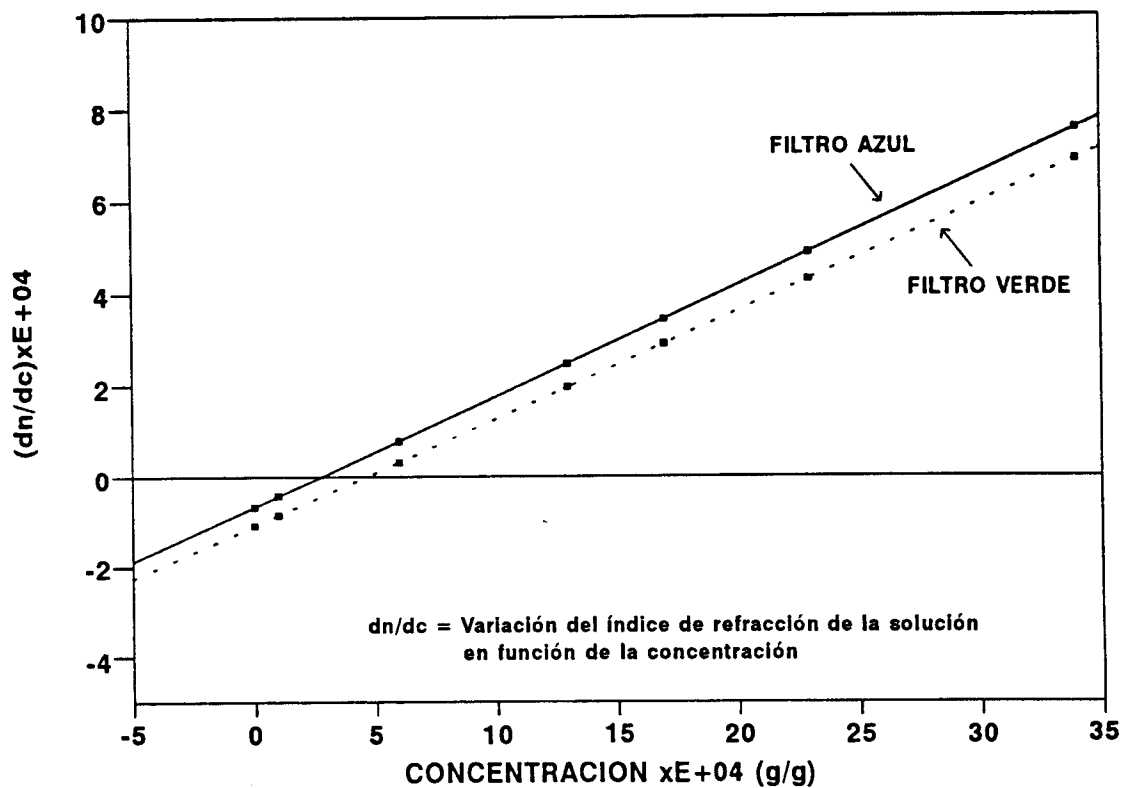
GRAFICA No. 13
COMPORTAMIENTO REOLOGICO DEL POLIMERO No. 4
MEDIDO CON UN VISCOSIMETRO FANN
MODELO 35A



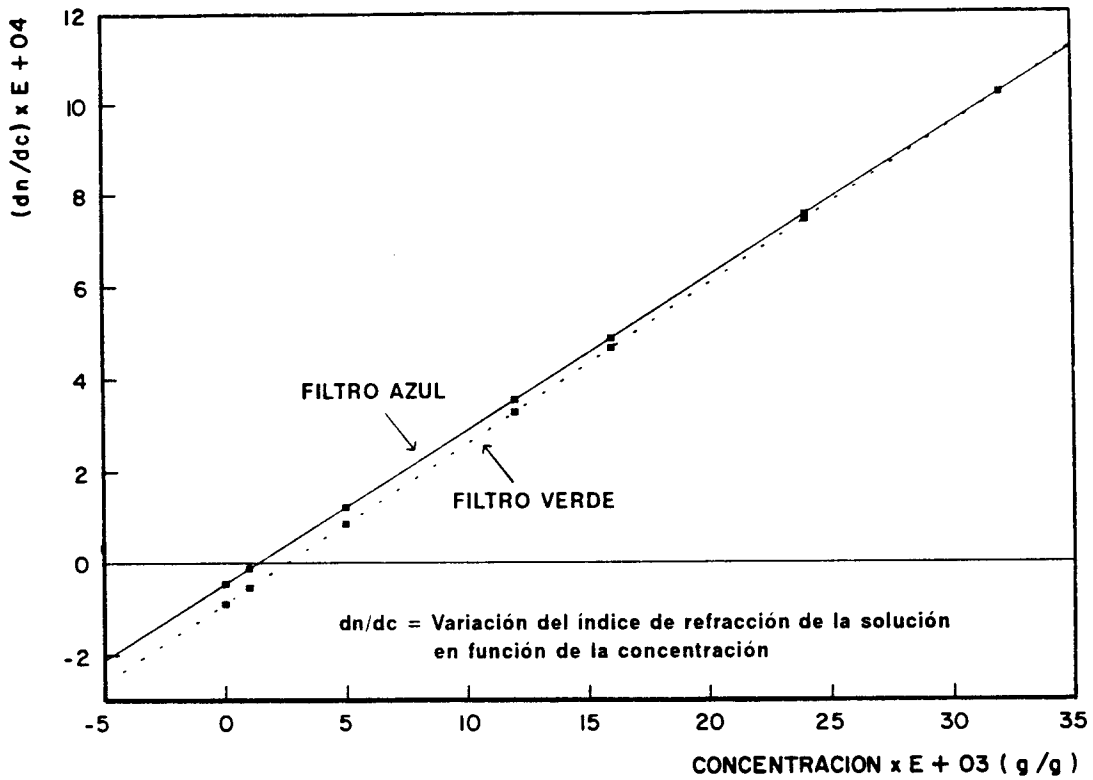
GRAFICA No. 14
 DETERMINACION DEL dn/dc EN EL POLIMERO No. 1



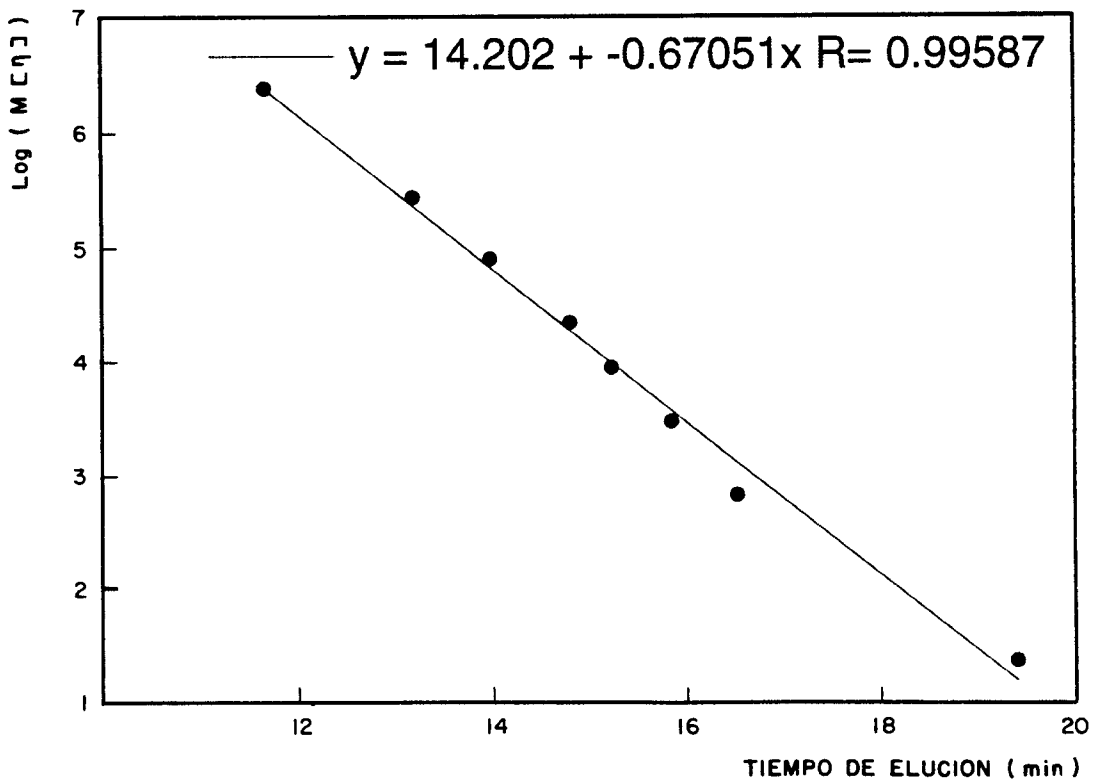
GRAFICA No. 15
 DETERMINACION DEL dn/dc EN EL POLIMERO No. 5

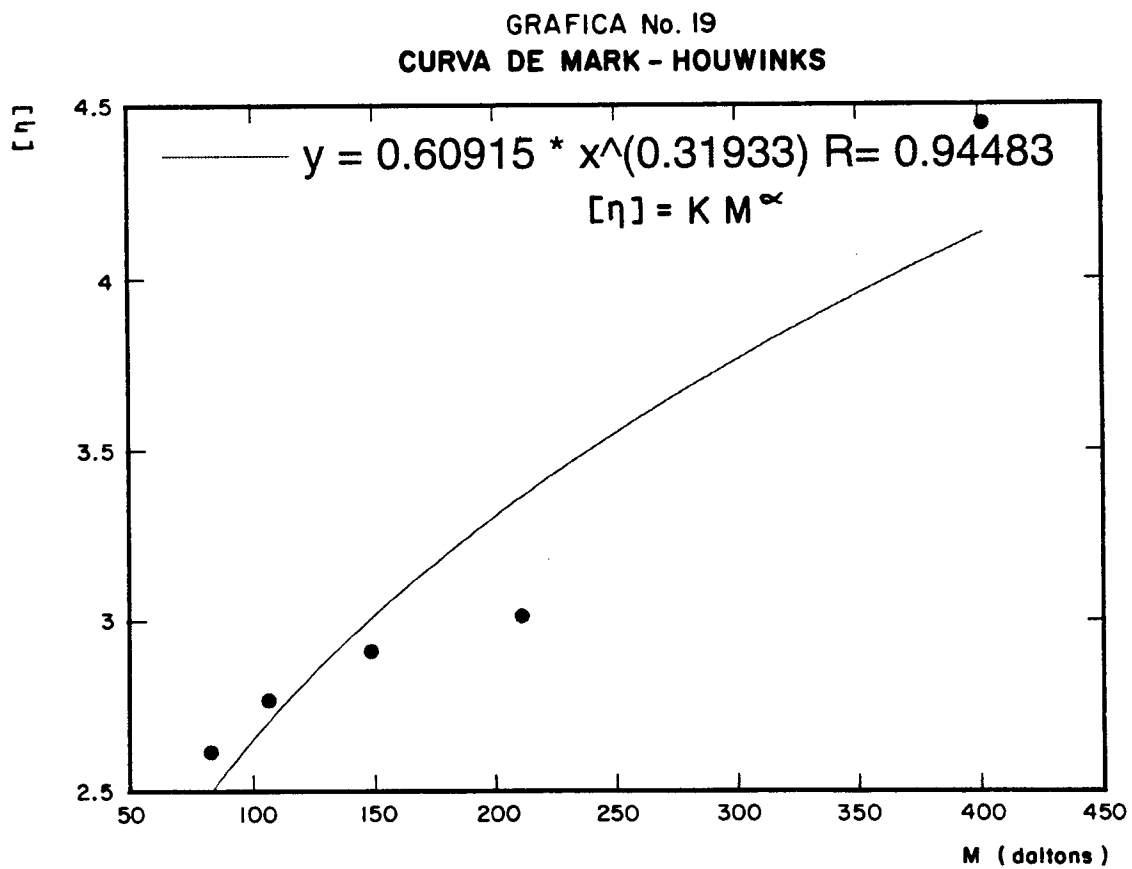
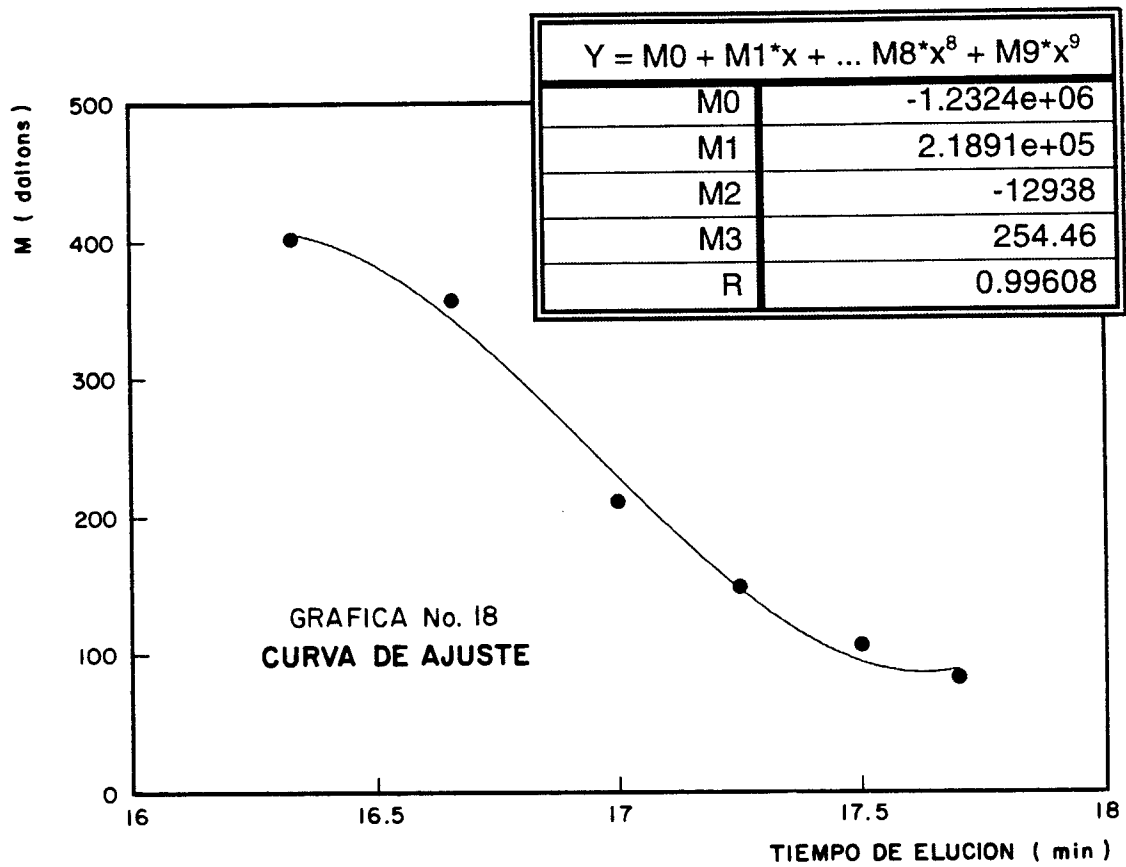


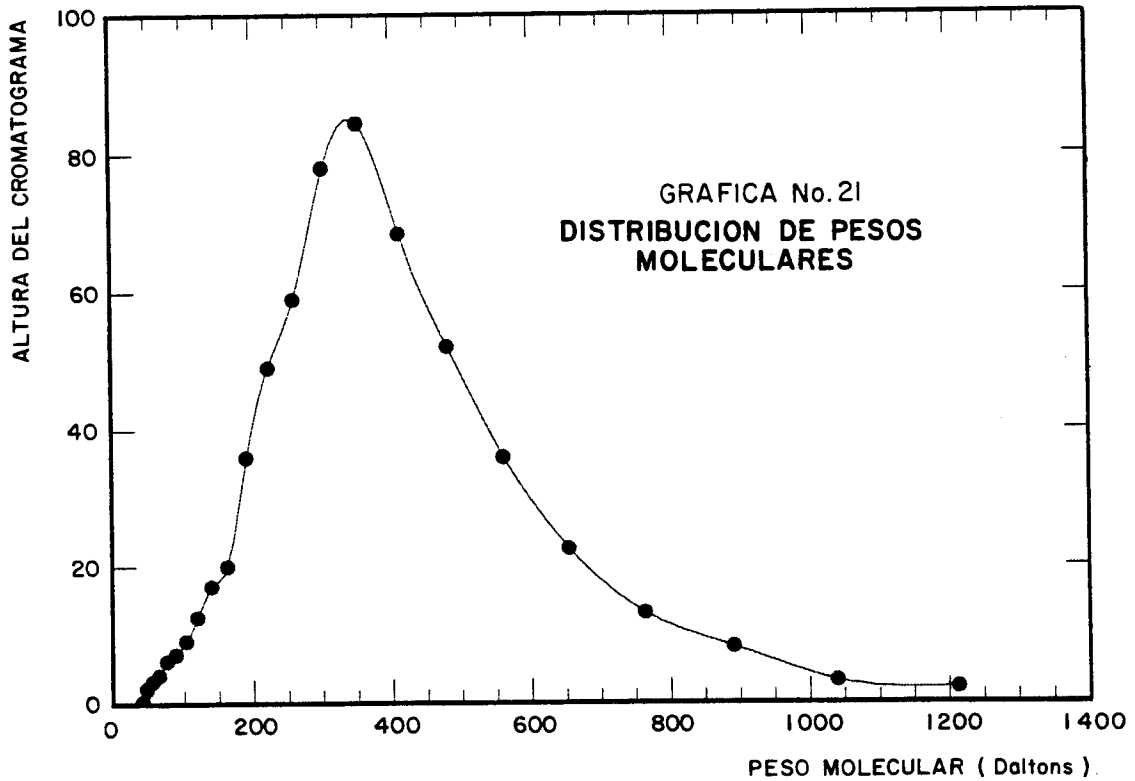
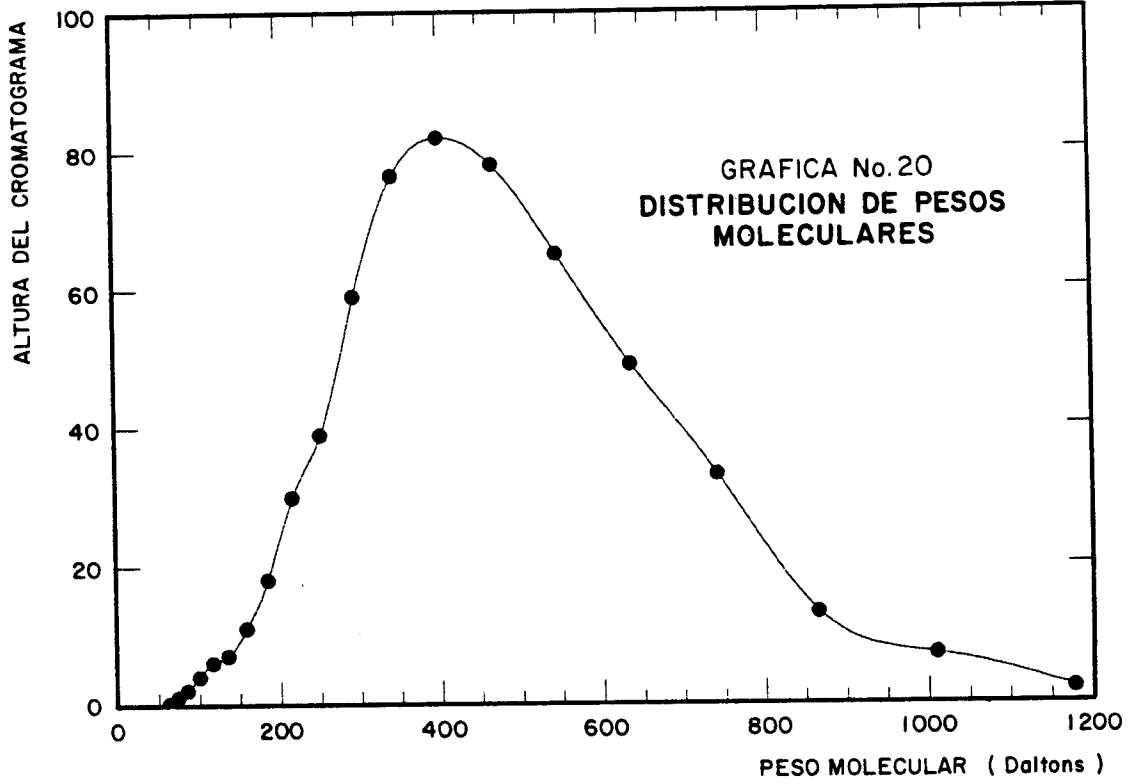
GRAFICA No. 16
 DETERMINACION DEL dn/dc EN EL POLIMERO No. 6



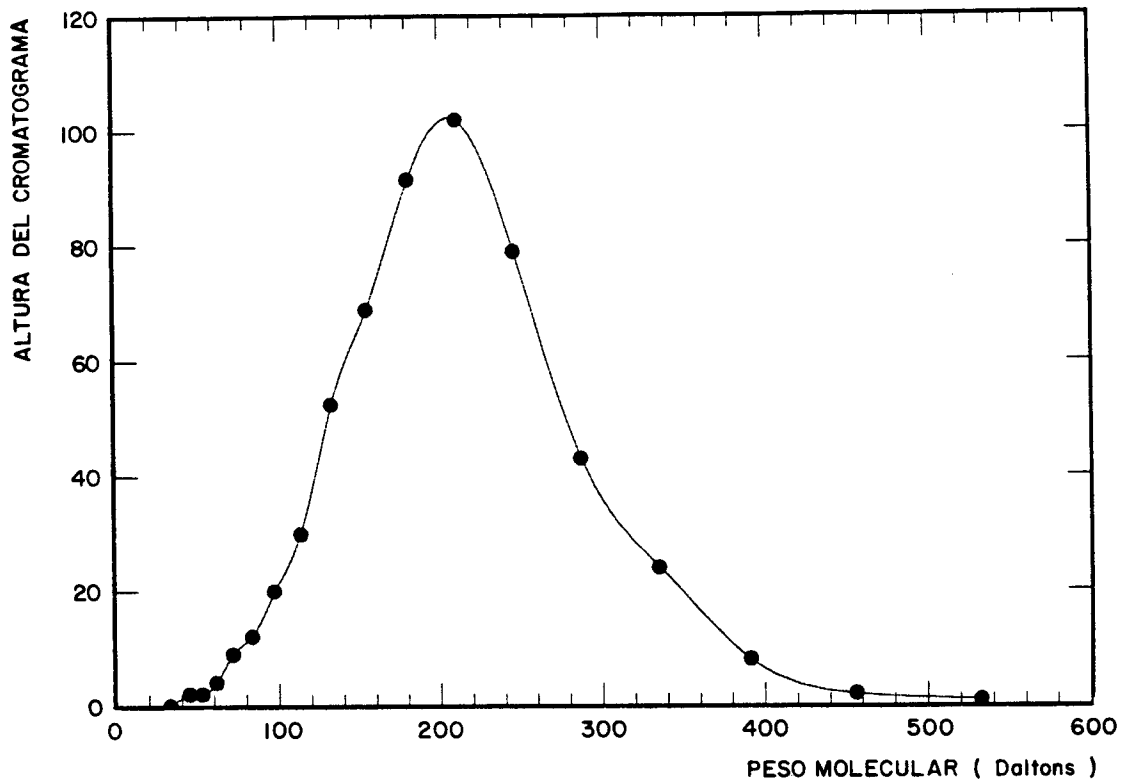
GRAFICA No. 17
 CURVA DE CALIBRACION UNIVERSAL



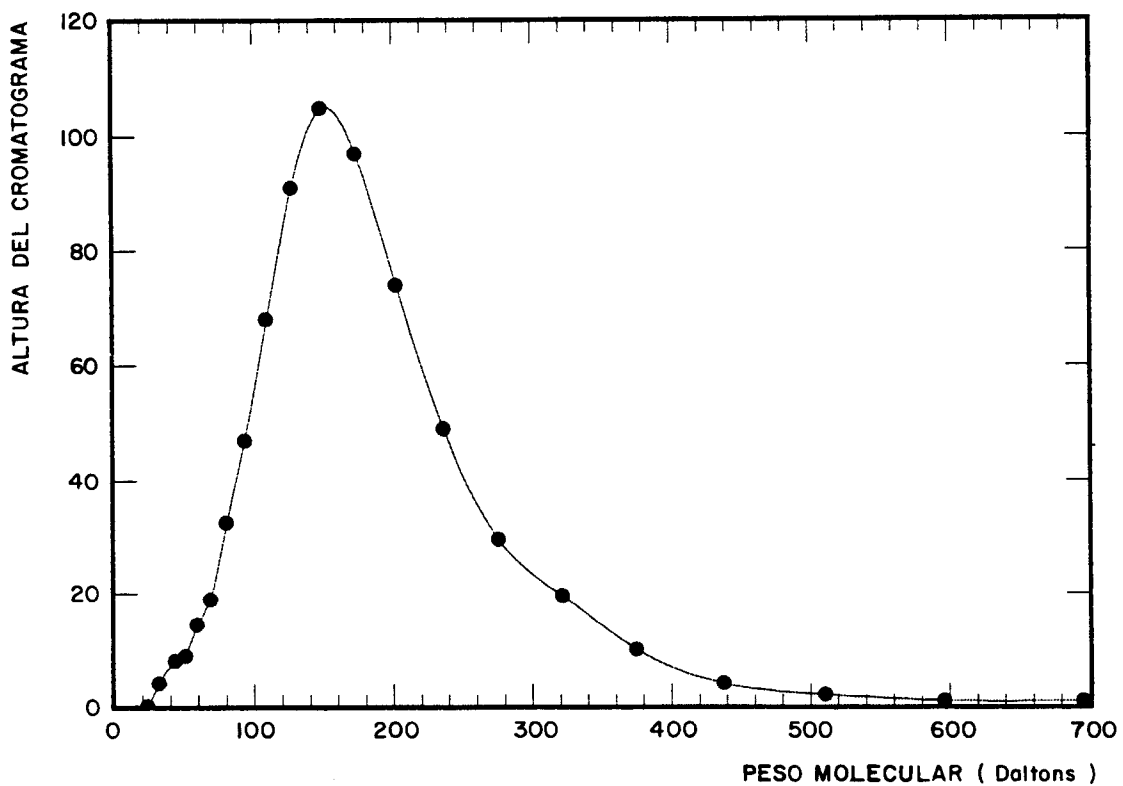




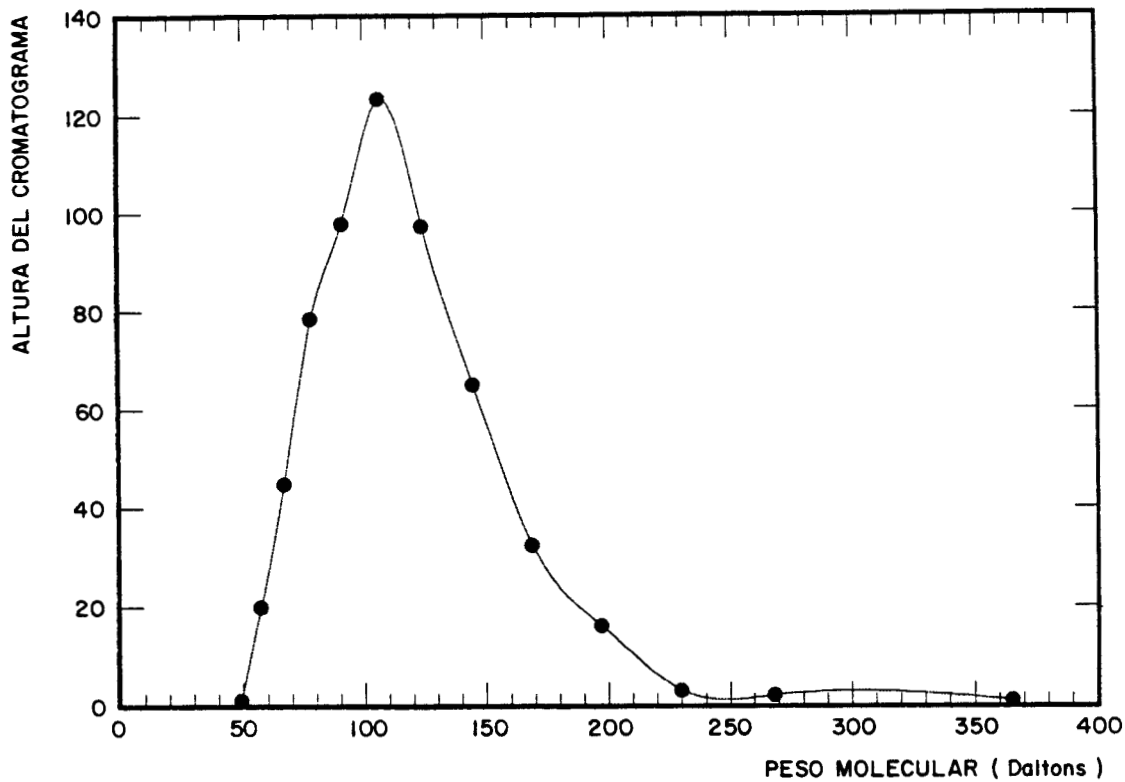
GRAFICA No. 22
DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES



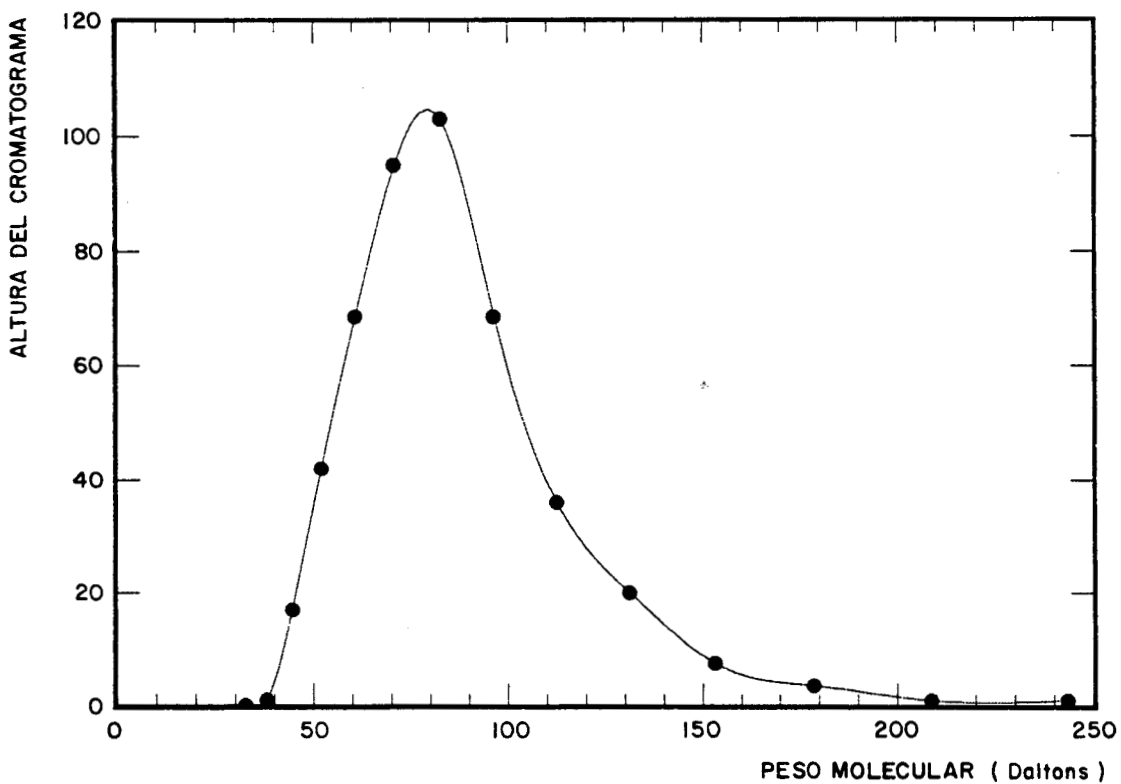
GRAFICA No. 23
DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES



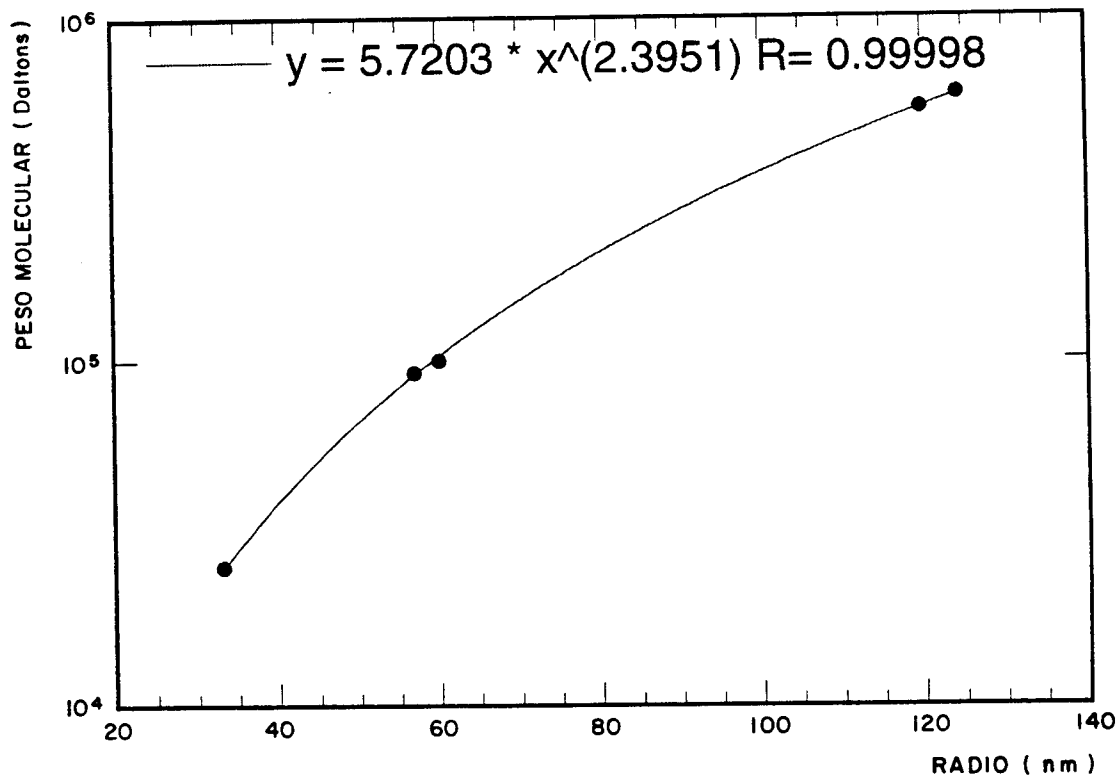
GRAFICA No. 24
DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES



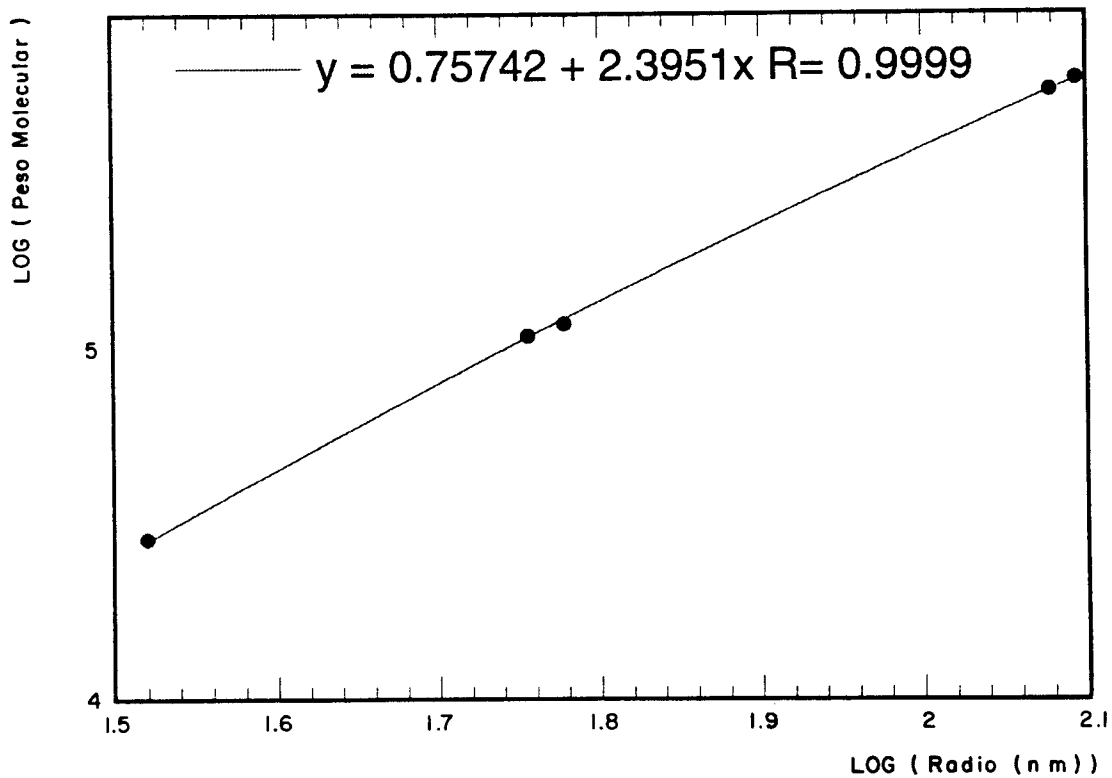
GRAFICA No. 25
DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES

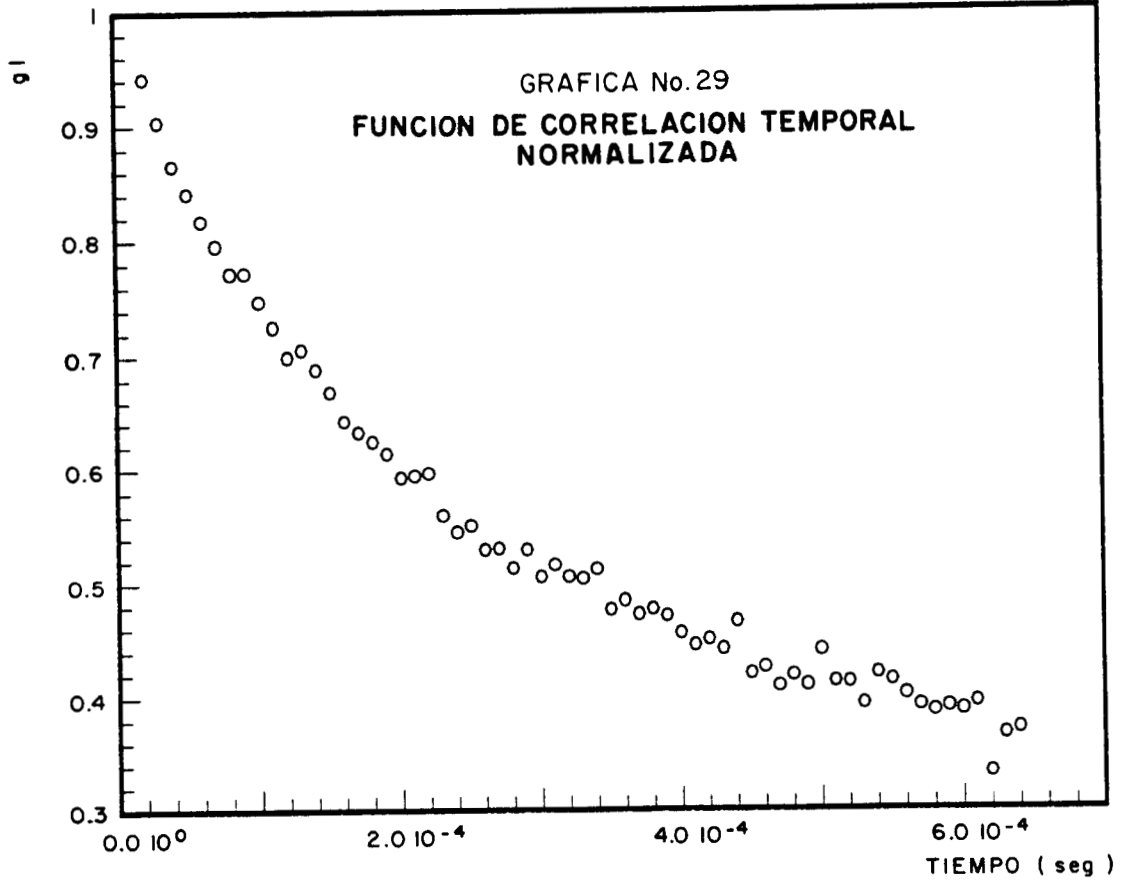
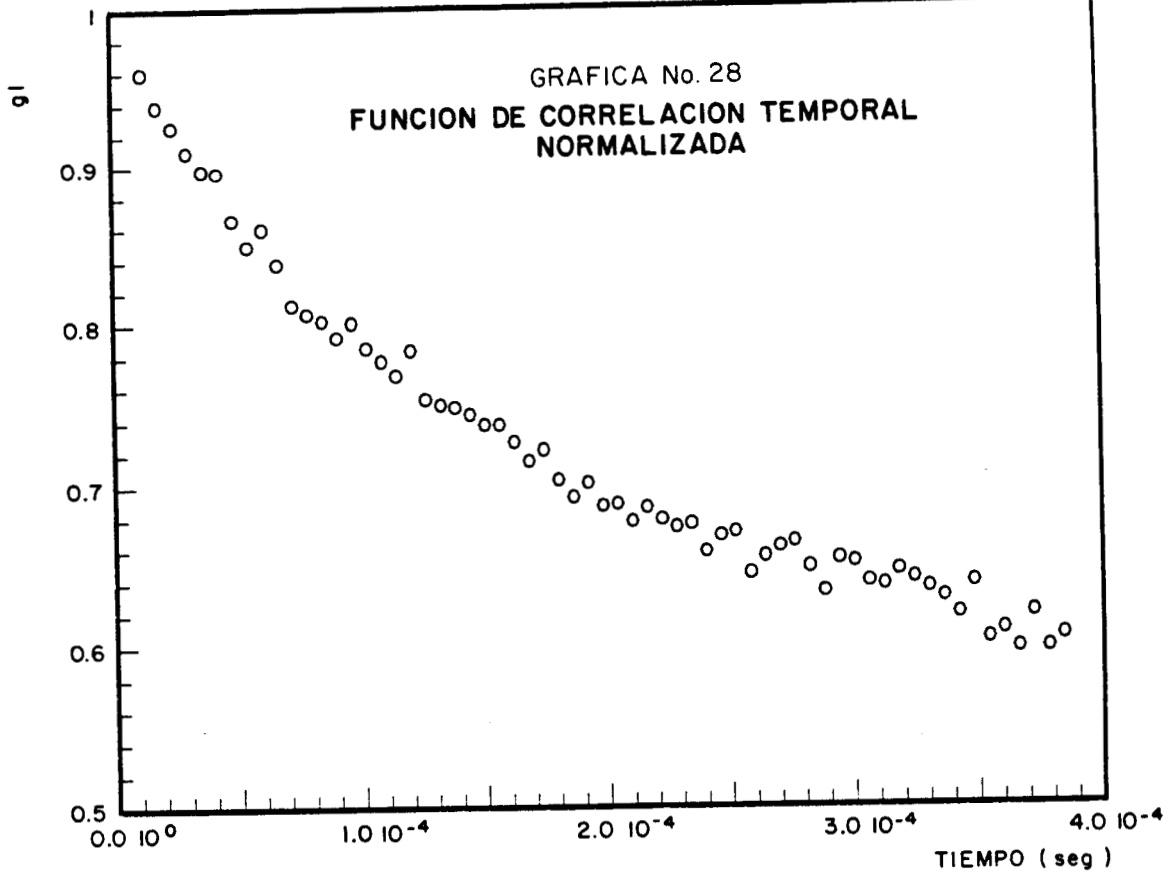


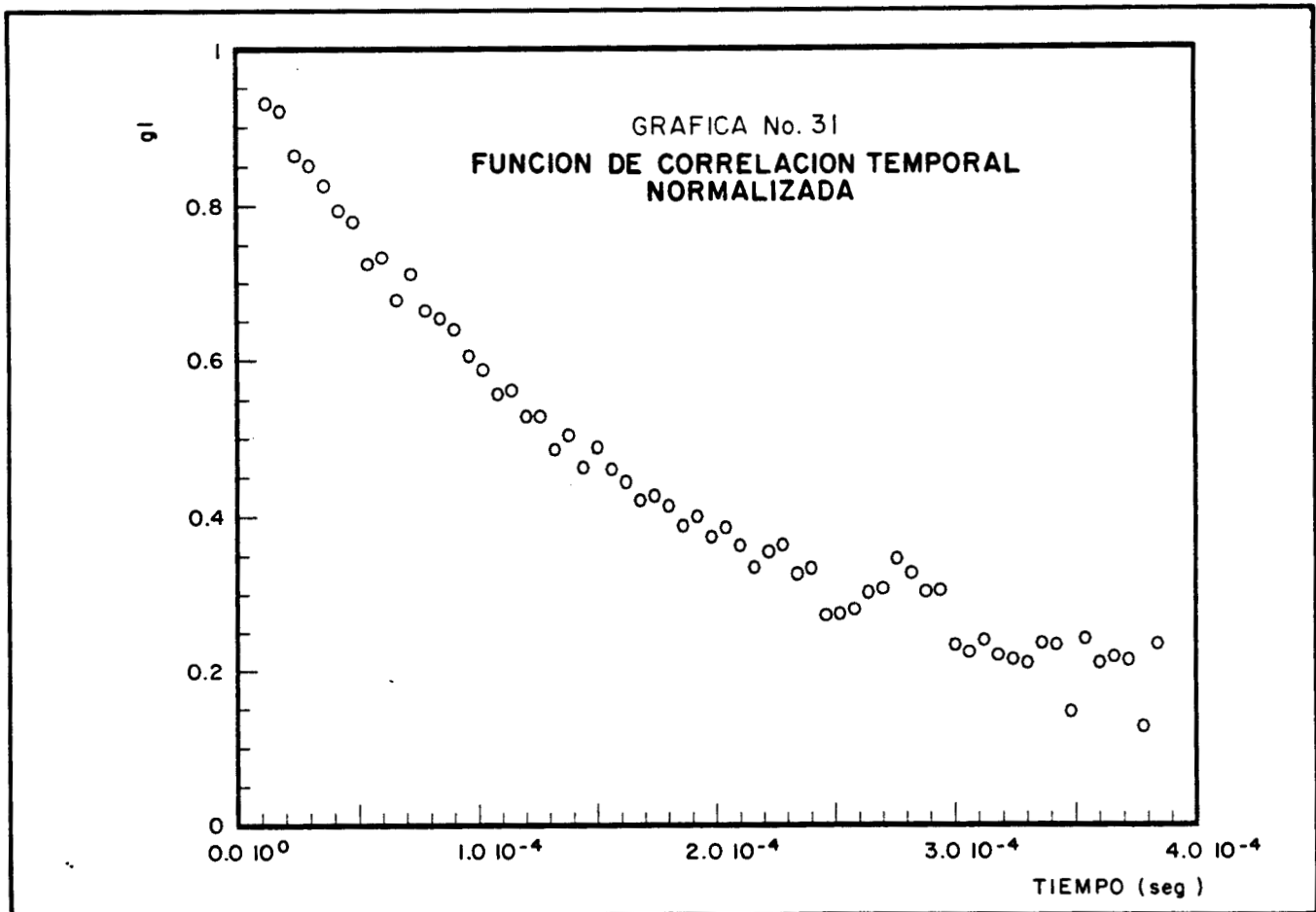
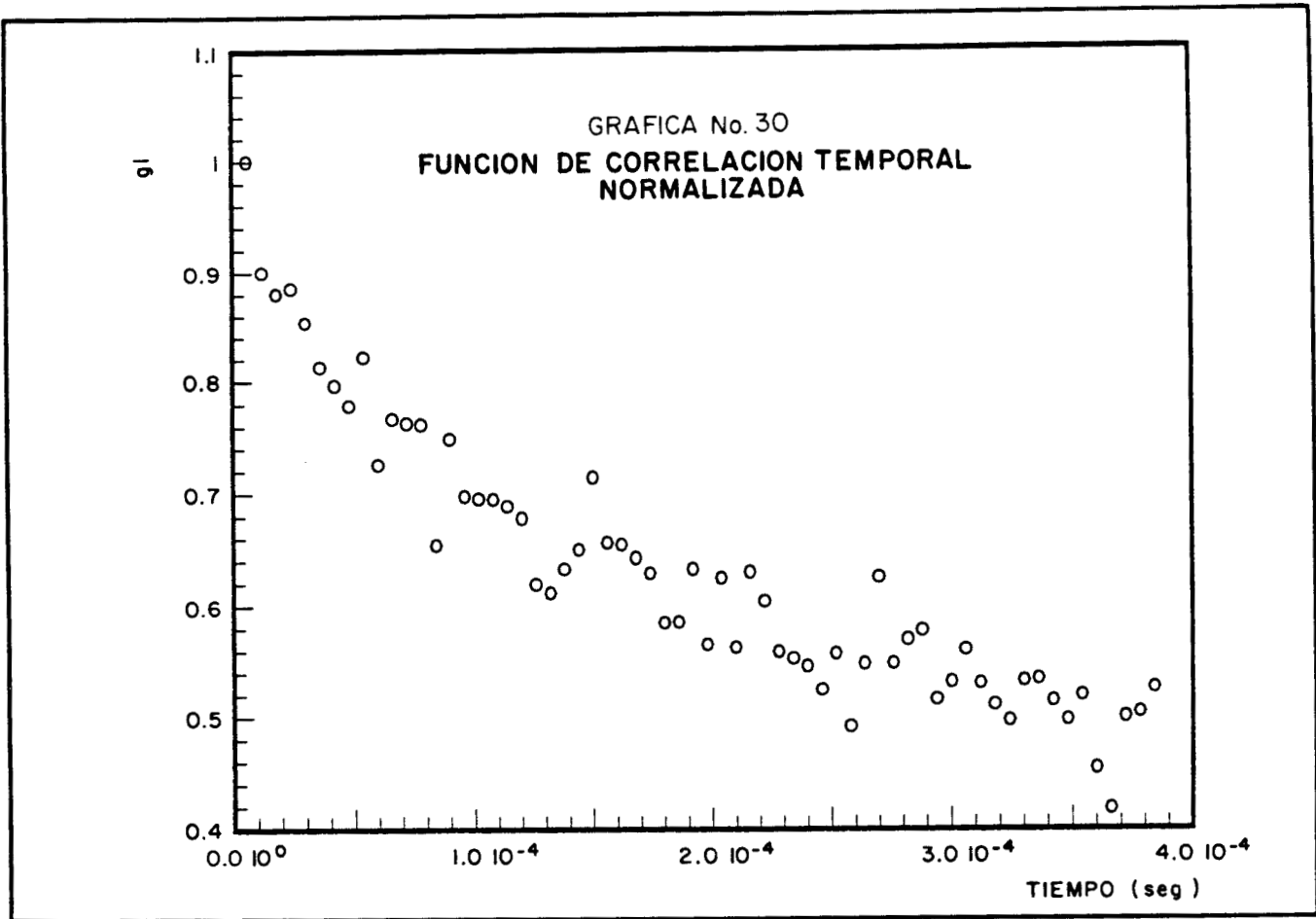
GRAFICA No. 26
CURVA DE MARK - HOUWINKS

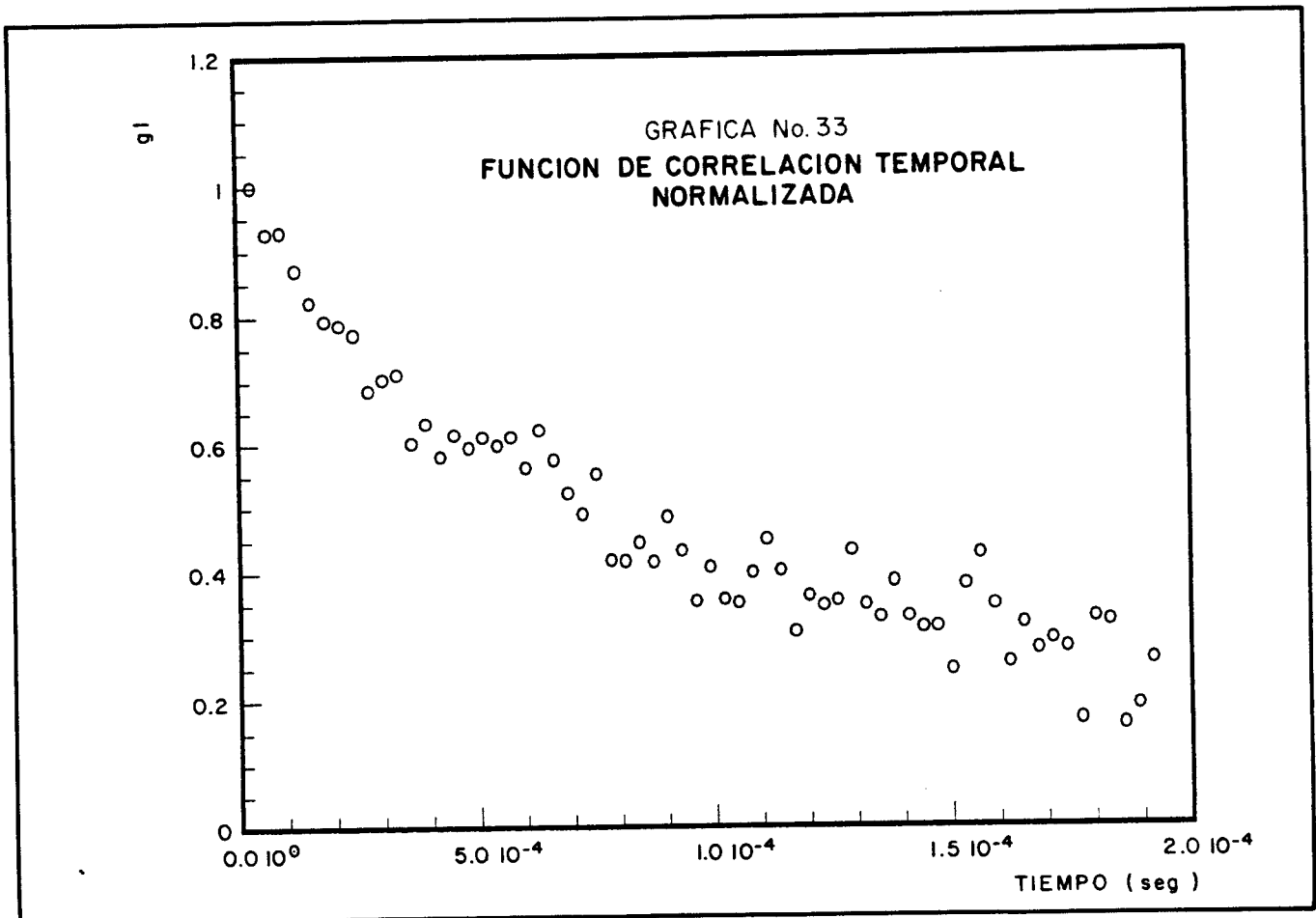
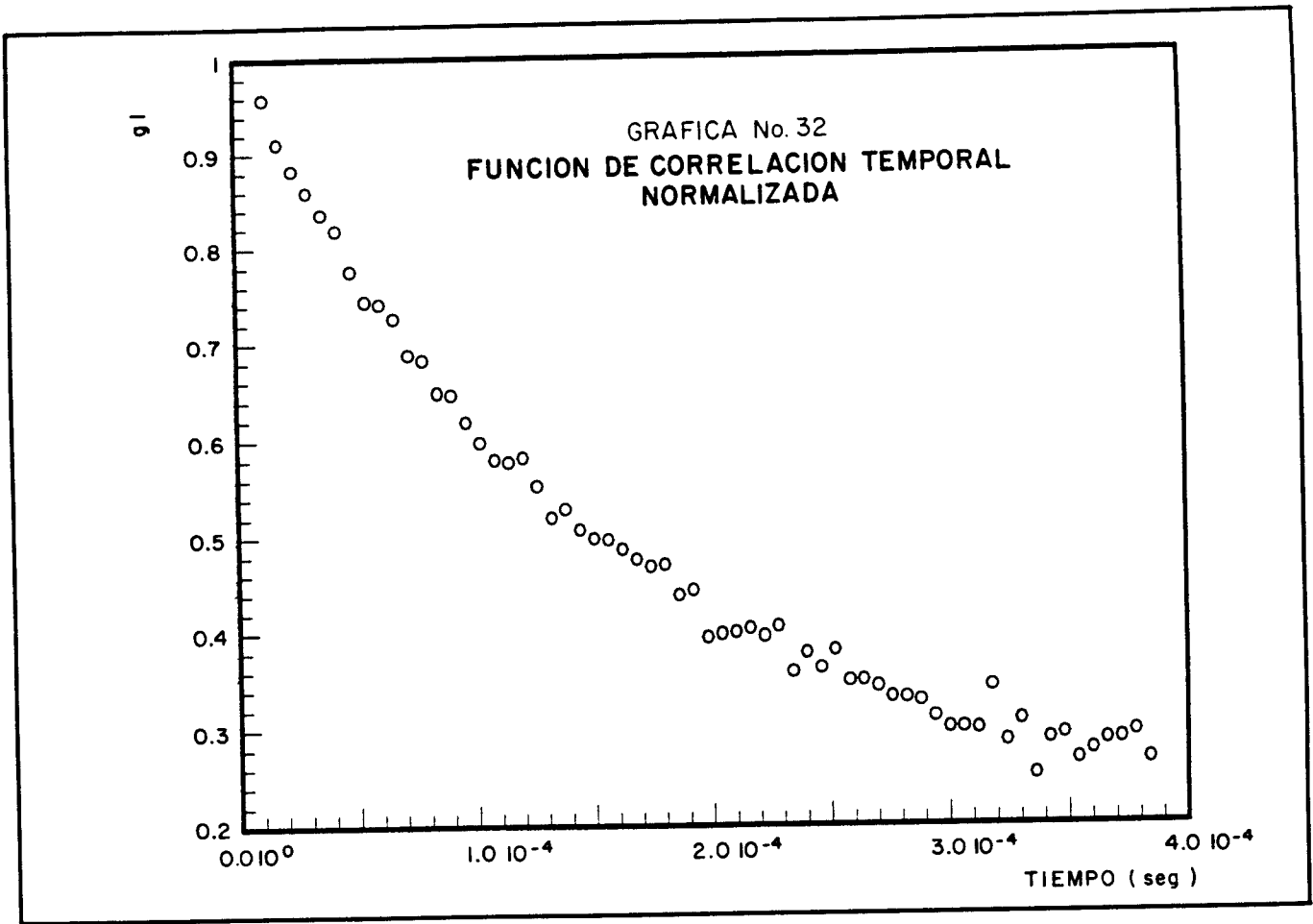


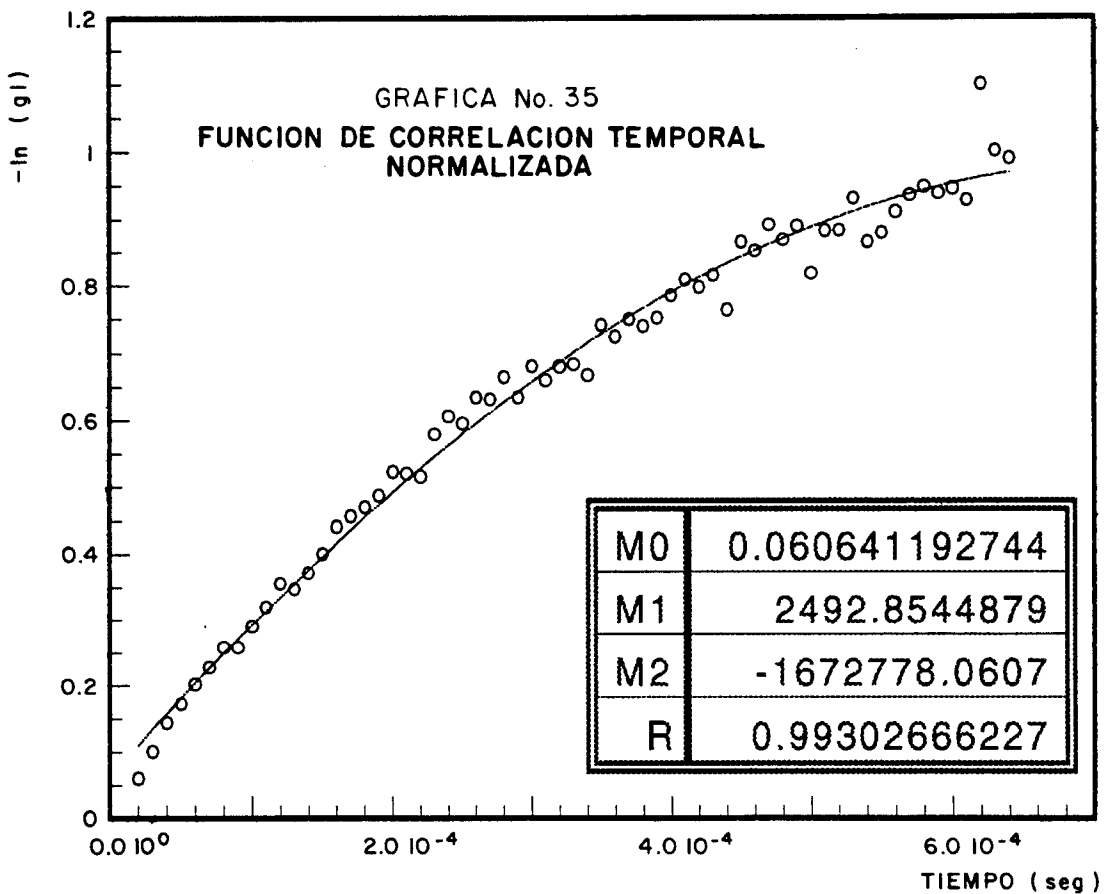
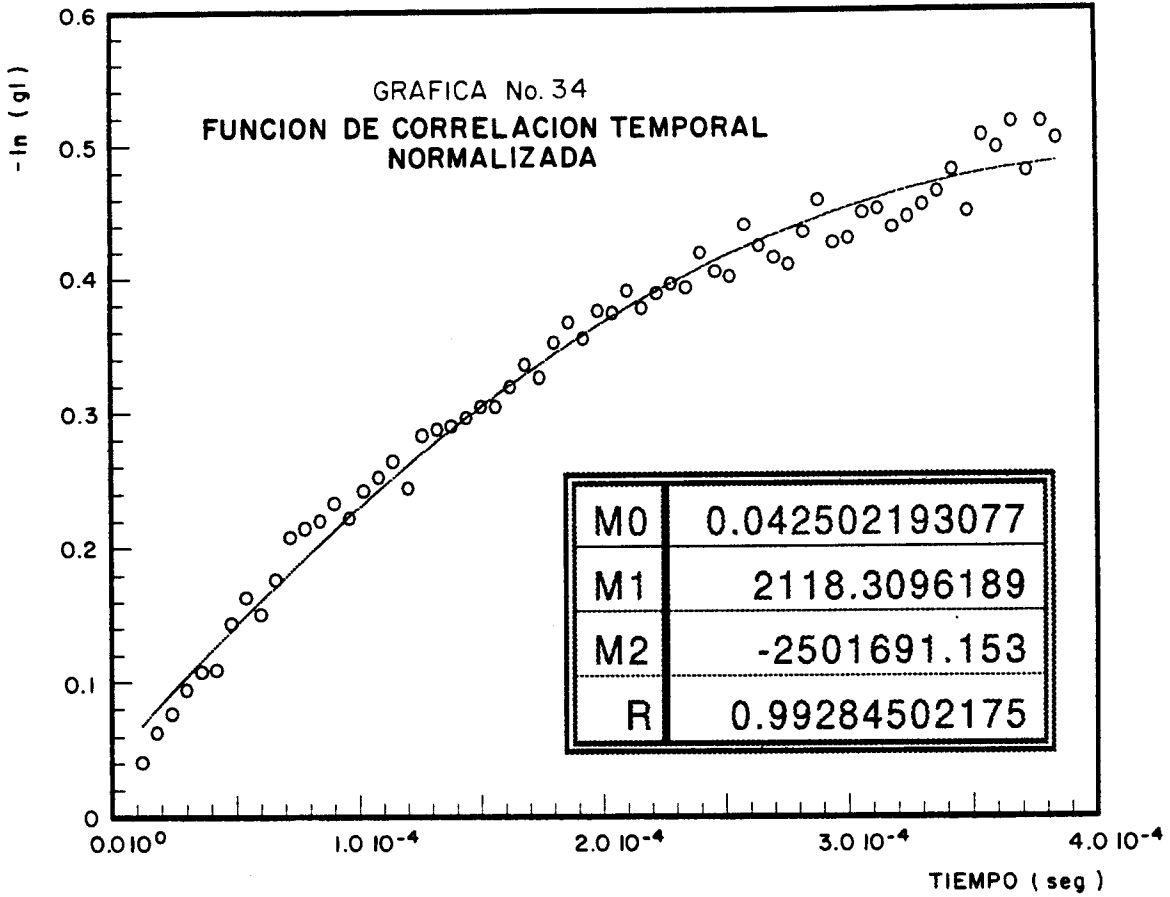
GRAFICA No. 27
CURVA DE MARK - HOUWINKS

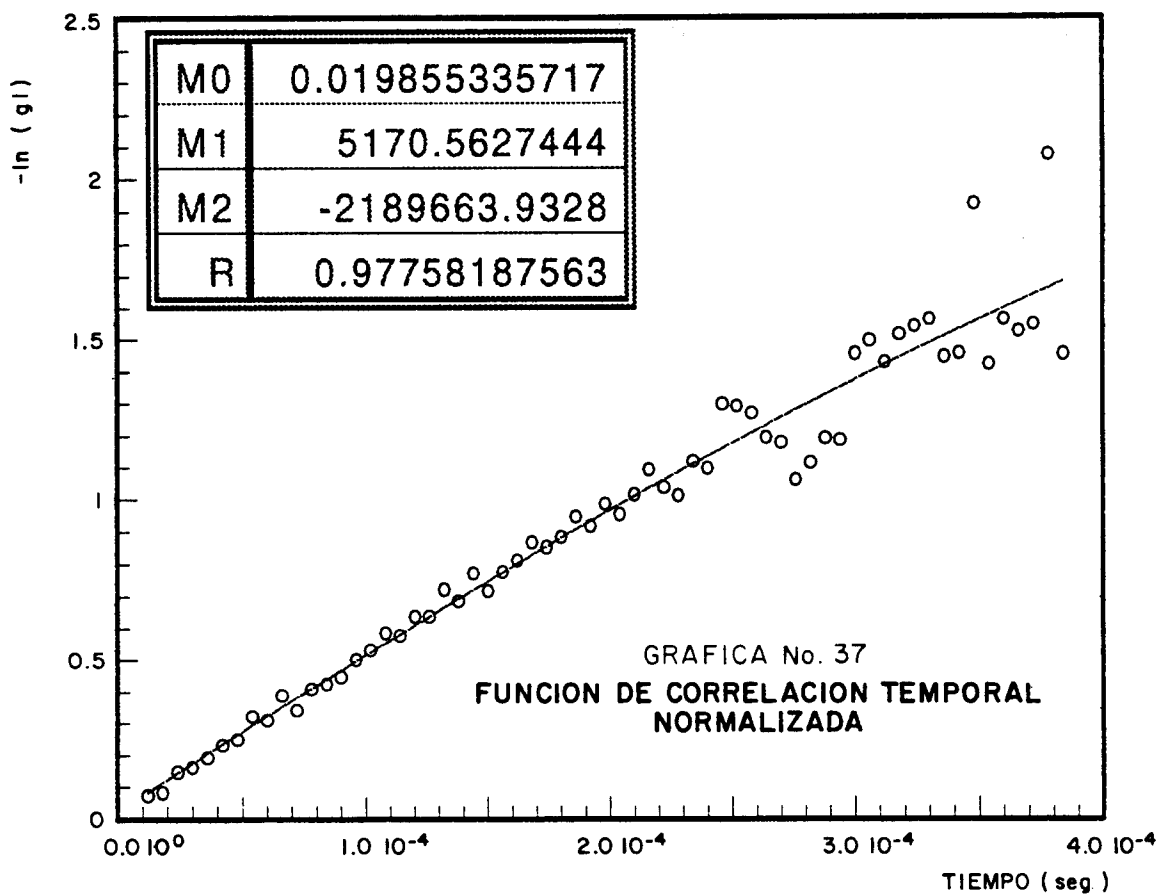
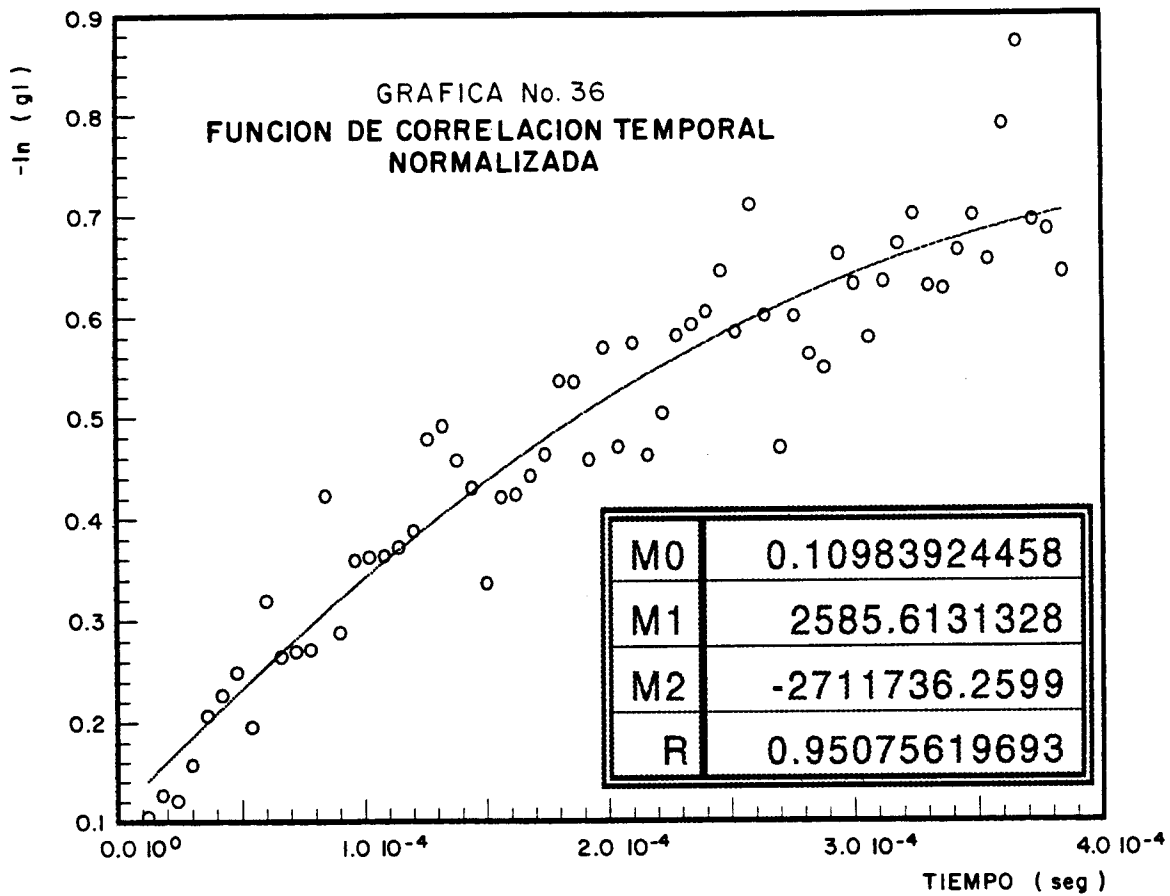


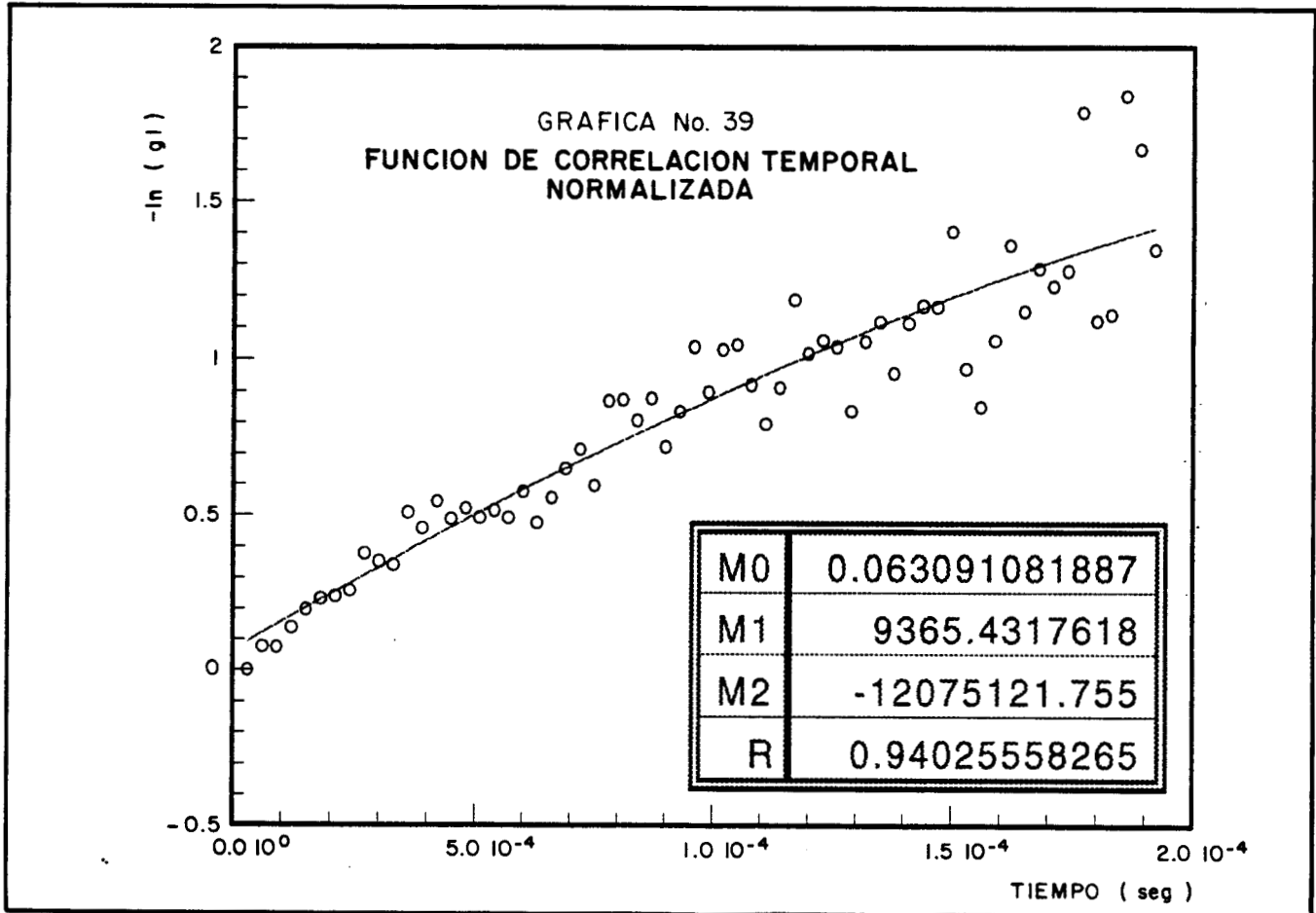
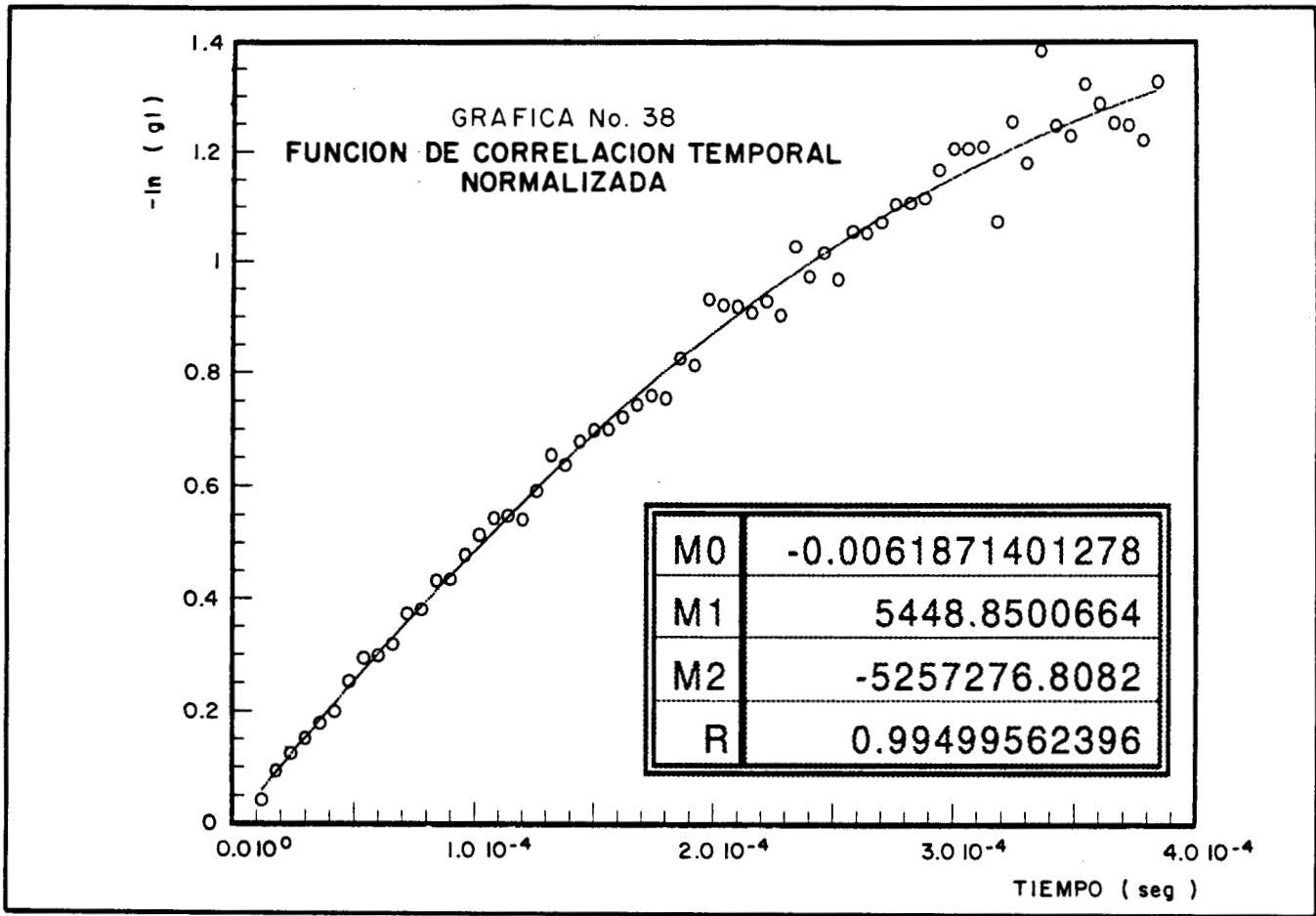












FIGURAS

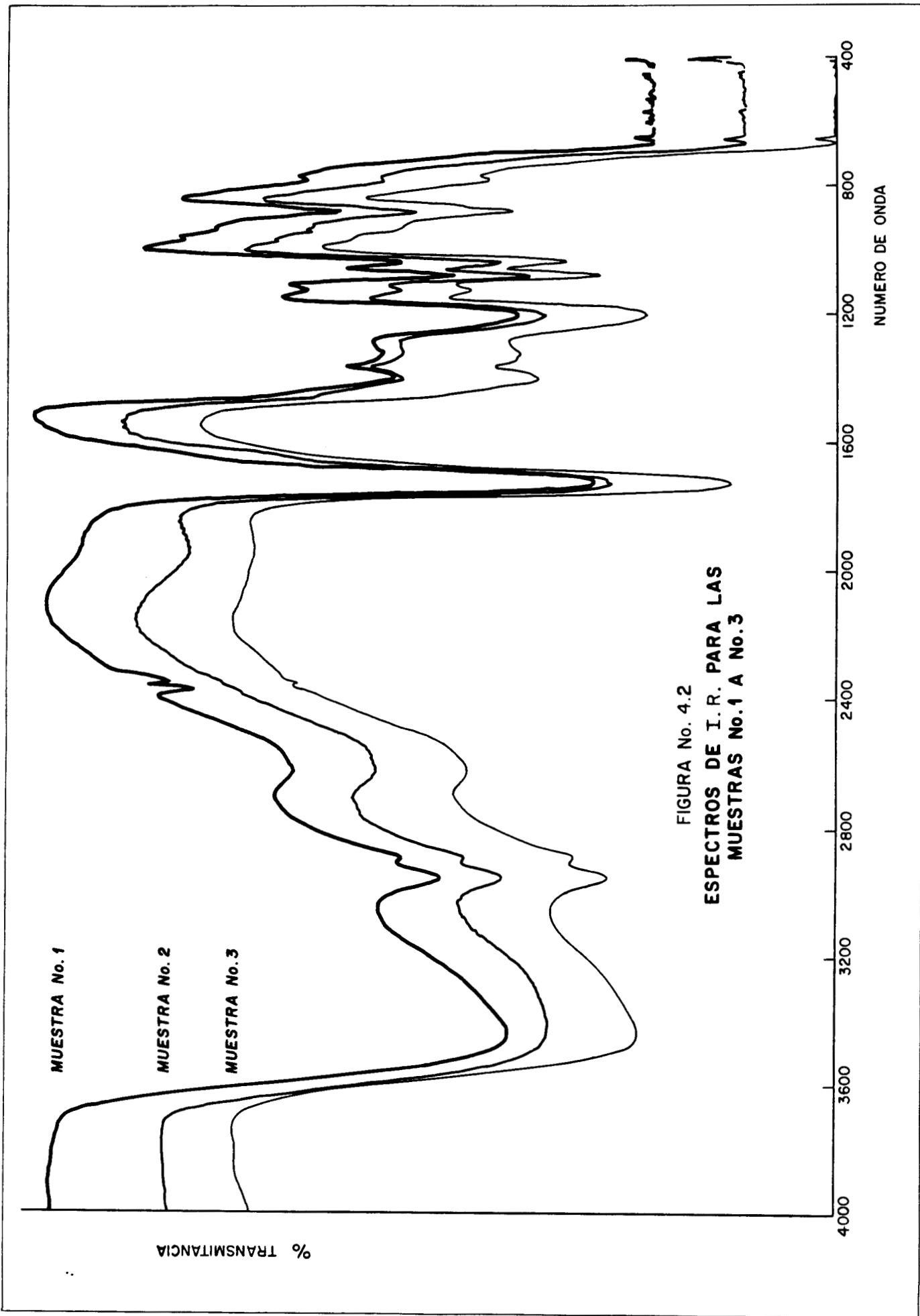


FIGURA No. 4.2
ESPECTROS DE I. R. PARA LAS
MUESTRAS No.1 A No.3

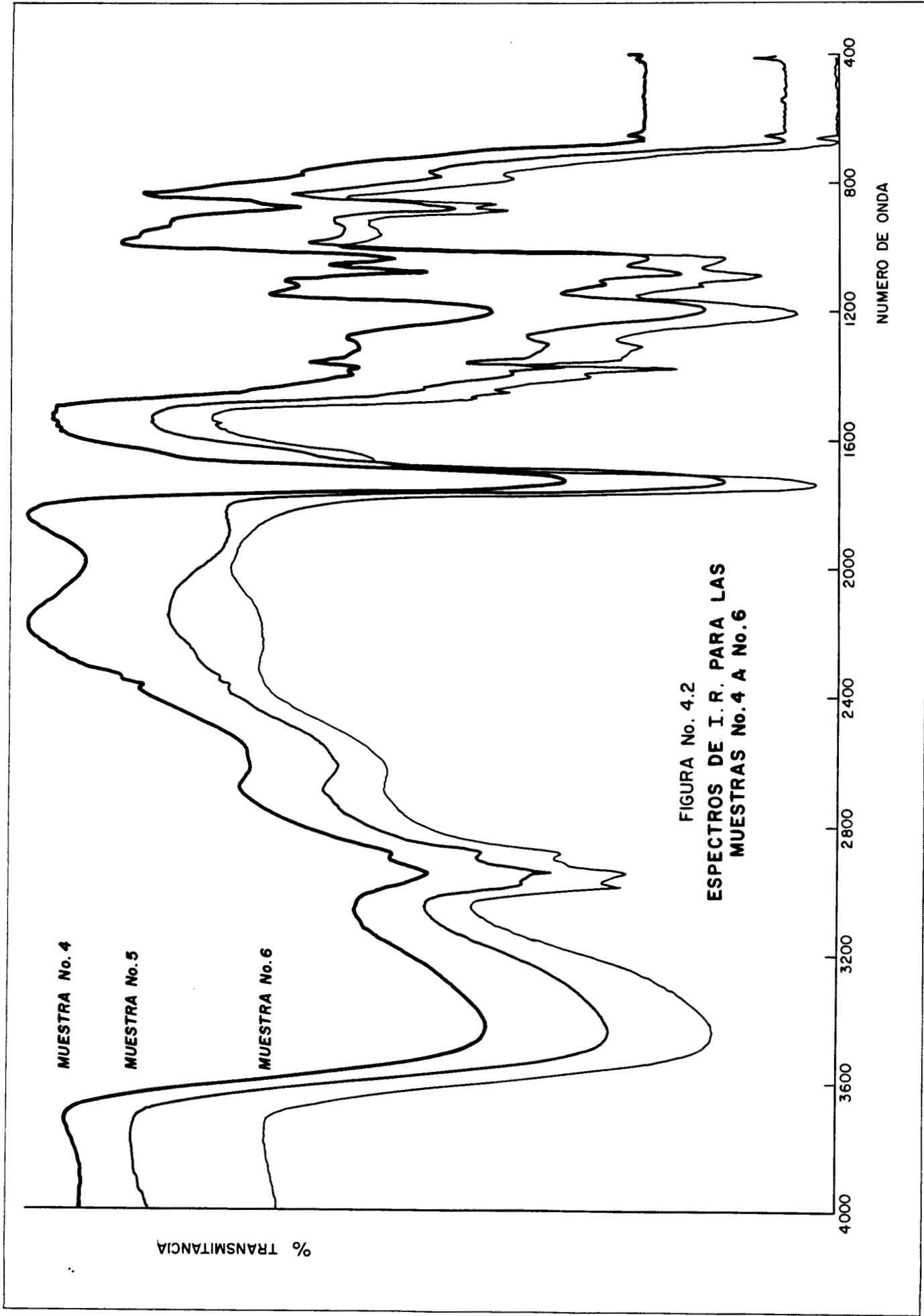
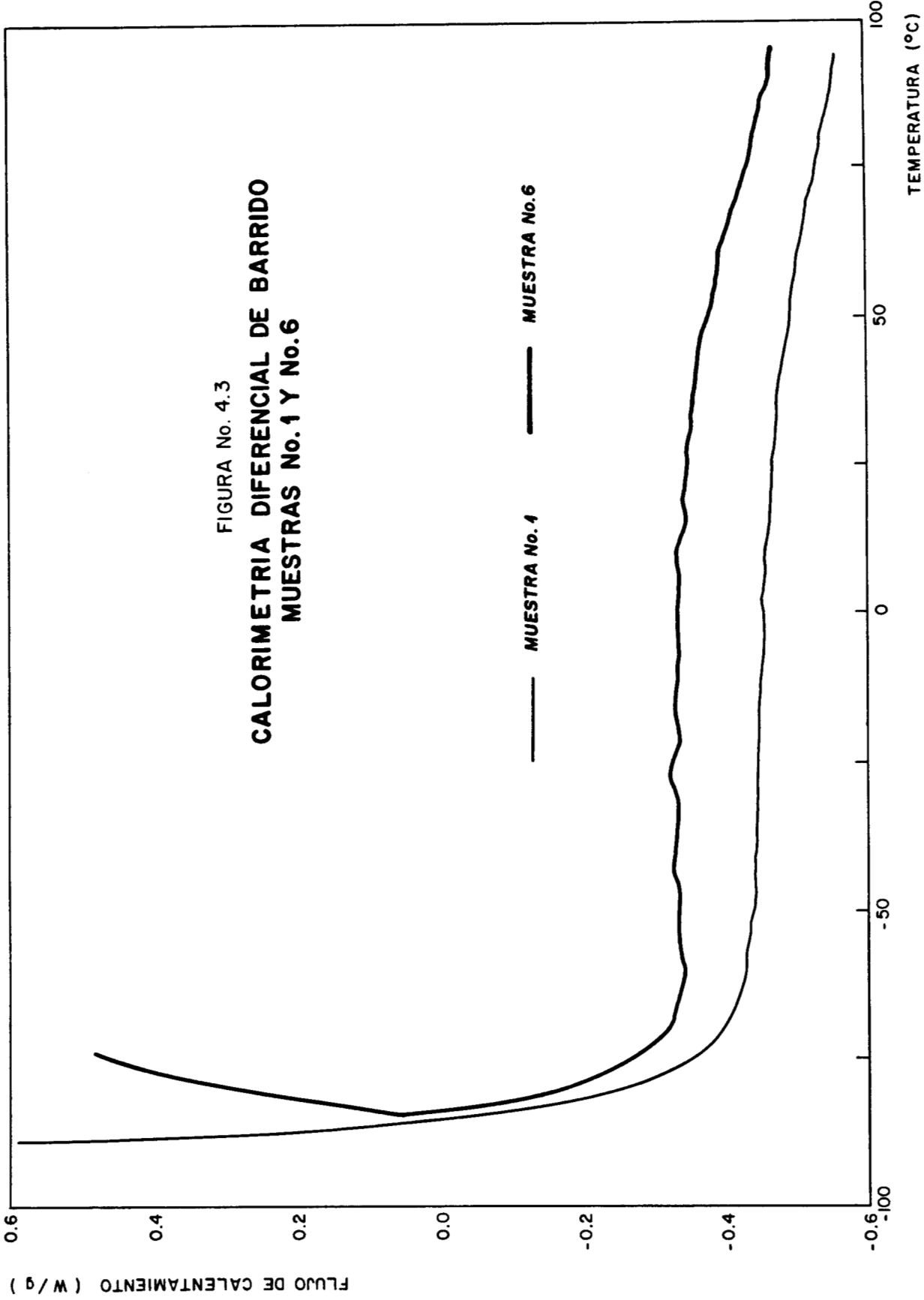


FIGURA No. 4.2
ESPECTROS DE I. R. PARA LAS
MUESTRAS No. 4 A No. 6

FIGURA No. 4.3
CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO
MUESTRAS No. 1 Y No. 6



DERIVADA DEL PESO (% / °C)

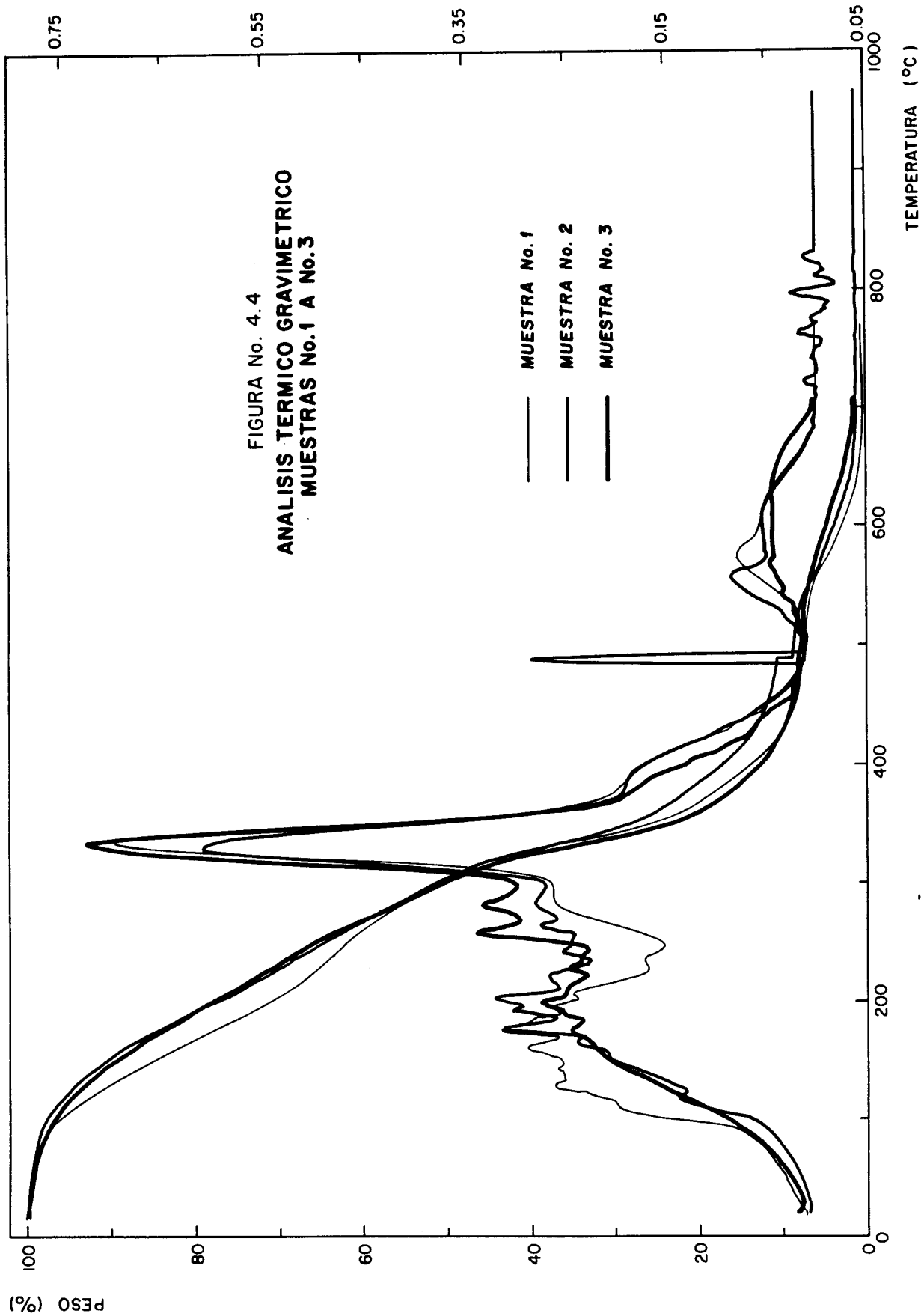


FIGURA No. 4. 4
ANALISIS TERMICO GRAVIMETRICO
MUESTRAS No.1 A No.3

MUESTRA No. 1
MUESTRA No. 2
MUESTRA No. 3

DERIVADA DEL PESO (% / °C)

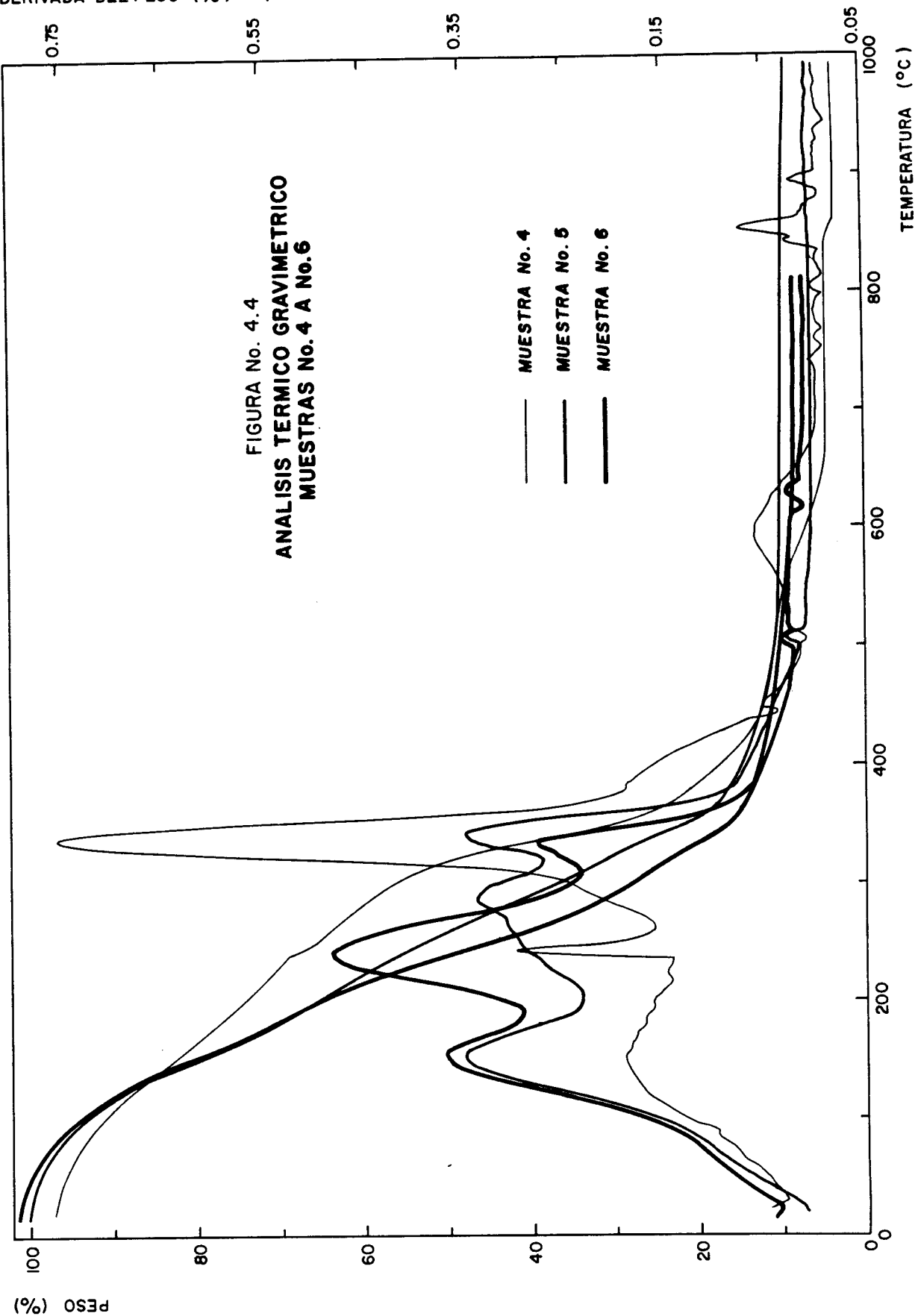


FIGURA No. 4.4
ANALISIS TERMICO GRAVIMETRICO
MUESTRAS No. 4 A No.6

— MUESTRA No. 4
— MUESTRA No. 5
— MUESTRA No. 6

FIGURA No. 4.5
ESPECTROS DE R.M.N. PARA LAS
MUESTRAS No.1 A No.3

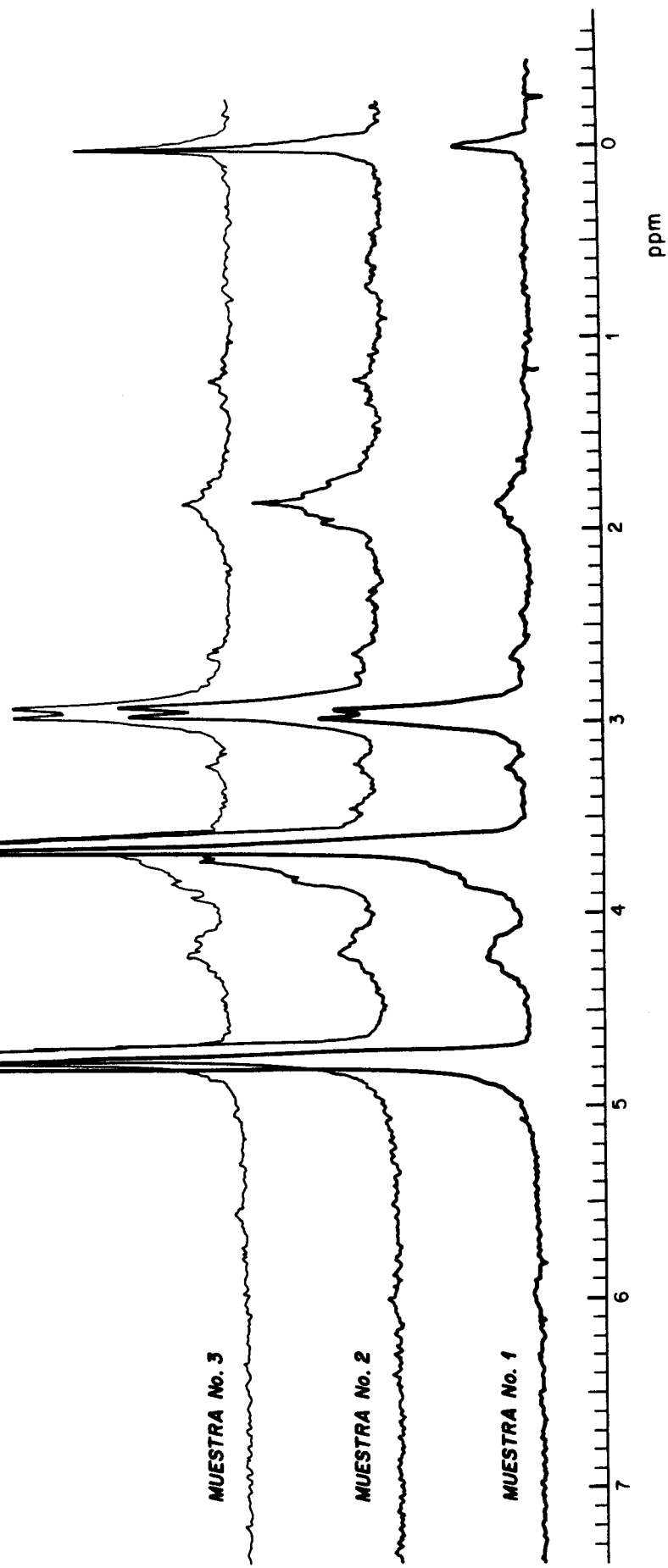


FIGURA No. 4.5
ESPECTROS DE R.M.N. PARA LAS
MUESTRAS No. 4 A No. 6

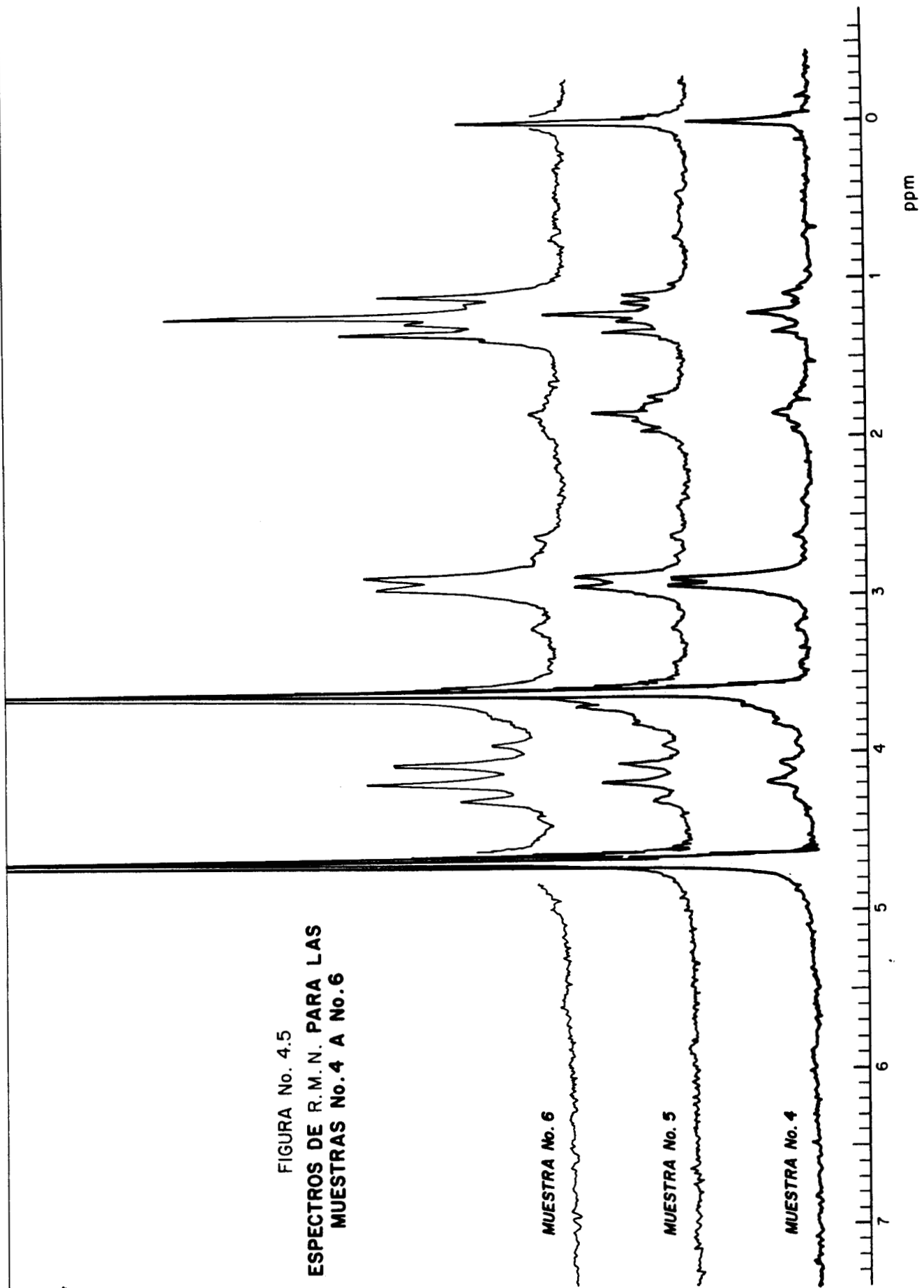


FIGURA No. 4.6
ESPECTROS DE R.M.N. PARA LA
MUESTRA No. 4

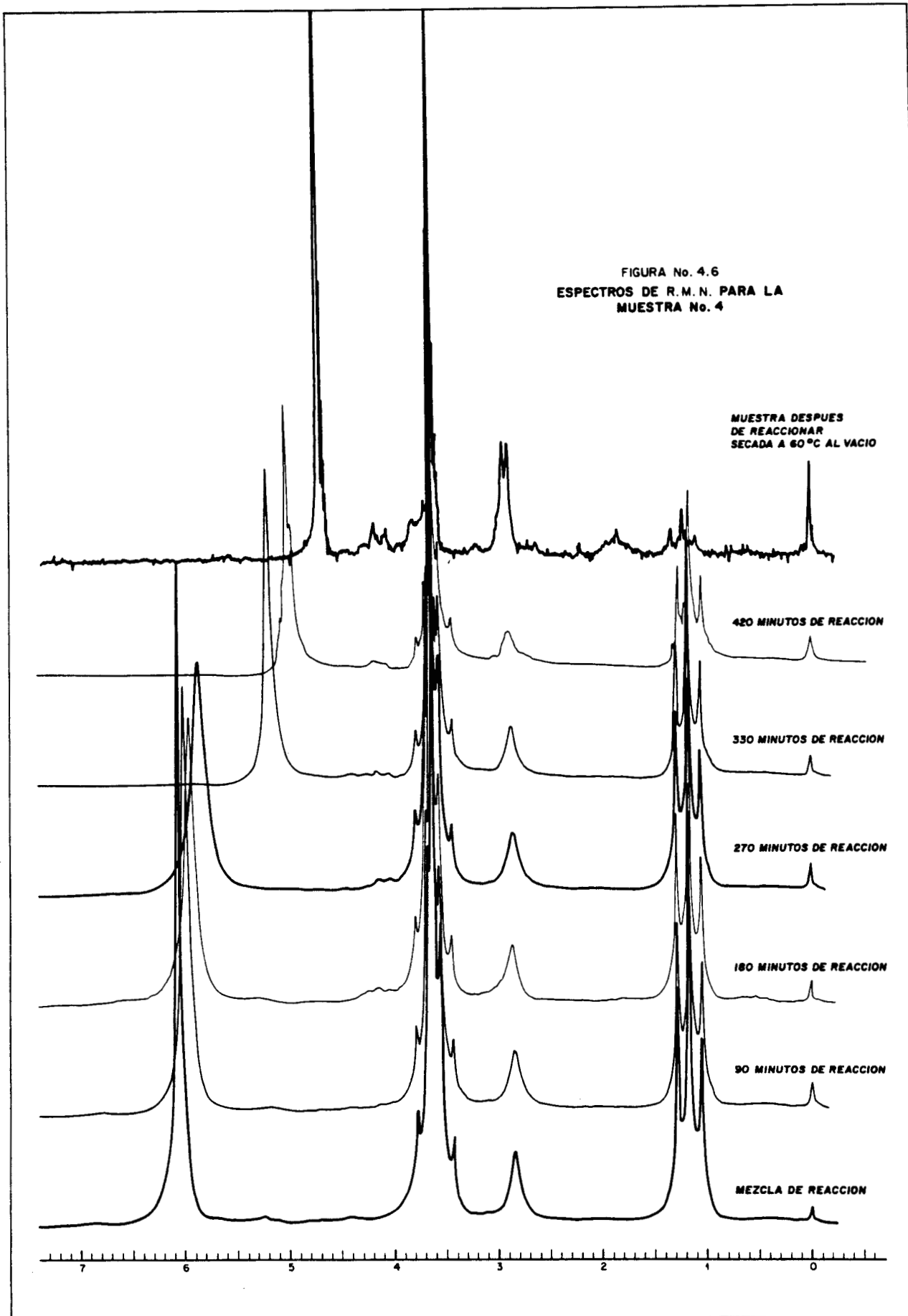


FIGURA No. 4.7
ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA 29Si
MUESTRAS No.4 Y No.6

