

**POLIESTERIFICACIÓN DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO ASISTIDA POR
MICROONDAS**



MARCO FIDEL MOSQUERA RAMÍREZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2019**

POLIESTERIFICACIÓN DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO ASISTIDA POR MICROONDAS

Trabajo de grado presentado como
Requisito parcial para optar al título de Magister en ciencias químicas

MARCO FIDEL MOSQUERA RAMÍREZ

Director:

JAIME MARTIIN FRANCO, Ph.D.

Grupo de Investigación Q.P.N.

Departamento de Química

Universidad del Cauca

Co-Director

GIOVANNI ROJAS JIMENEZ, Ph.D.

Grupo de Investigación Natura

Departamento de Química

Universidad ICESI

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN**

2019

Nota de Aceptación:

Director

Jaime Martin Franco Ph.D.

Co - Director

Giovanni Rojas Jiménez Ph.D.

Jurado

Jurado

Popayán, 31 de Julio del 2019

TABLA DE CONTENIDO

LISTADO DE TABLAS	7
LISTADO DE FIGURAS	8
LISTADO DE ACRÓNIMOS	10
RESUMEN	11
1. INTRODUCCIÓN	13
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	15
3. OBJETIVOS.....	17
3.1. OBJETIVO GENERAL	17
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
4. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	18
4.1. REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN	18
4.2. TIPOS DE MATERIALES POLIMÉRICOS	20
4.3. POLIMEROS BIODEGRADABLES	23
4.4. PROPIEDADES DE LOS MONÓMEROS.....	24
4.4.1. XILITOL	24
4.4.2. ÁCIDO SUCCÍNICO	27
4.5. POLIMERIZACIÓN DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO	29
4.6. DISEÑO EXPERIMENTAL	30
4.6.1. VISCOSIMETRÍA Y DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO.	31
4.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS	35
4.7.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).....	35
4.7.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	36
4.7.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	36
4.7.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	38
5. METODOLOGÍA	40
5.1. REACTIVOS, DISOLVENTES, EQUIPO Y MATERIALES.....	40
5.1.1. REACTIVOS.....	40
5.1.2. DISOLVENTES.	40
5.1.3. EQUIPOS Y MATERIALES	41

5.2. VARIABLES EVALUADAS EN EL PROCESO DE POLIESTERIFICACIÓN	42
5.2.1. SOLVENTE DE REACCIÓN	42
5.2.2. CATÁLISIS ACIDA.....	43
5.2.3. TEMPERATURA DE SÍNTESIS	43
5.2.4. TIEMPO DE SÍNTESIS	44
5.2.5. RELACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS DE LOS MONÓMEROS	44
5.2.6. POTENCIA DE SÍNTESIS	45
5.3. DISEÑO EXPERIMENTAL	45
5.3.1. DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD Y EL PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO PARA PXS SINTETIZADOS	49
5.4. SÍNTESIS DE POLÍMEROS DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO (PXS).....	50
5.4.1. SÍNTESIS DE POLI (XILITOL SUCCINATO) VÍA MICROONDAS.....	50
5.4.2. PURIFICACIÓN DE POLI (XILITOL SUCCINATO) OBTENIDO	50
5.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS PXS OBTENIDOS	51
5.5.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y SOLUBILIDAD DE LOS PXS´s.....	51
5.5.2. ESPECTROSCOPIA FT-IR.....	51
5.5.3. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	51
5.5.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	51
5.5.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	52
<u>6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</u>	<u>53</u>
6.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA POLICONDENSACIÓN DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO	53
6.2. PURIFICACIÓN DE POLÍMEROS DE ÁCIDO SUCCÍNICO Y XILITOL	57
6.3. PROPIEDADES FÍSICAS ANALIZADAS PARA LOS PXS´s.....	59
6.3.1. ANÁLISIS ORGANOLÉPTICO (ESTADO FÍSICO Y COLORACIÓN).....	59
6.3.2. PRUEBAS DE SOLUBILIDAD.....	60
6.4. DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD Y EL PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO DE LOS PXS´s SINTETIZADOS	61
6.5. DISEÑO EXPERIMENTAL	66
6.5.1. ANÁLISIS DE LA RESPUESTA OBTENIDA PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL.	66
6.5.2. ANÁLISIS DEL PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO M_v	71

6.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS PXS´s	73
6.6.1. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA IR-ATR.....	73
6.6.2. CARACTERIZACIÓN POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	77
6.6.3. CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	82
6.6.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PROTÓNICA (RMN H)	
84	
<u>7. CONCLUSIONES</u>	<u>86</u>
<u>8. BIBLIOGRAFÍA</u>	<u>88</u>
<u>9. ANEXO</u>	<u>95</u>

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Características generales de polímeros por adición y condensación.....	20
Tabla 2. Tipos de polímeros según su comportamiento térmico [12].....	22
Tabla 3. Condiciones experimentales para la evaluación de la catálisis acida en la síntesis de pXS.	43
Tabla 4. Diseño experimental 3^3 con dos bloques	45
Tabla 5. Diseño experimental 3^3 completo.....	47
Tabla 6. Apariencia pXS's sintetizados a diferentes temperaturas.....	55
Tabla 7. Apariencia pXS's sintetizados a diferentes tiempos.	56
Tabla 8. Solubilidad del poli (xilitol succinato) y los reactivos de partida.	57
Tabla 9. Datos de viscosidad experimentales para la muestra de pXS_1	61
Tabla 10. Propiedades físicas, viscosidad intrínseca y el M_v de los pXS's sintetizados	64
Tabla 11. Información de los factores en el diseño experimental	67
Tabla 12. Análisis de Varianza para la síntesis de pXS.....	67
Tabla 13. Pruebas de solubilidad pXS's con solvente a 60 °C.....	95

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. a) Esquema general polimerización por adición b) Síntesis del estireno	18
Figura 2. a) Polimerización por condensación b) Síntesis de Nylon.....	19
Figura 3. Tipos de polímero según estructura de la cadena polimérica a) lineal, b) ramificado, c) entrecruzado.....	21
Figura 4. Tipos de polímero según su tacticidad a) atáctico, b) sindiotáctico, c) isotáctico.	22
Figura 5. Estructura química del xilitol.....	24
Figura 6. Estructura química del ácido succínico.	27
Figura 7. Curva de distribución de los pesos moleculares promedio (M_w , M_n y M_v) de un polímero [63].	33
Figura 8. Viscosidad reducida versus concentración de pXS.....	34
Figura 9. Esquema de un termograma diferencial mostrando los tipos de cambios térmicos encontrados en materiales poliméricos [69].....	38
Figura 10. Representación gráfica del diseño experimental 3^3 con dos bloques..	46
Figura 11. Espectros IR para pXS antes y después del proceso de purificación..	59
Figura 12. Determinación de la viscosidad intrínseca para la muestra de pXS_1	62
Figura 13. Determinación gráfica de las constantes K y α para las soluciones acuosas del pXS	63
Figura 14. Diagrama de Pareto para los factores del diseño experimental empleado.	68
Figura 15. Grafica de efectos principales para las medias de la viscosidad intrínseca de los pXS's sintetizados.	69
Figura 16. Gráfica de interacción de las variables analizadas en el diseño experimental.....	70
Figura 17. M_v obtenidos para el diseño experimental en la síntesis de poli(xilitol succinato).....	72
Figura 18. Estructura química del pXS entrecruzado y ramificado.	74

Figura 19. Espectros de IR-ATR para muestras de pXS sintetizadas a diferentes temperaturas	75
Figura 20. Espectros IR-ATR para muestras de pXS sintetizadas a diferentes tiempos.....	75
Figura 21. Espectros IR-ATR para muestras de pXS sintetizadas a diferentes relaciones S/X	76
Figura 22. Espectros IR-ATR para muestras de pXS sintetizadas a diferentes potencias.....	76
Figura 23. Termograma por calorimetría de barrido diferencial para muestras de pXS	78
Figura 24. Variación de la T_g para las muestras de pXS sintetizadas	79
Figura 25. DSC para la variación de temperatura en la síntesis de pXS	80
Figura 26. DSC para la variación de relación S/X en la síntesis de pXS	80
Figura 27. DSC para la variación del tiempo en la síntesis de pXS.....	81
Figura 28. DSC para la variación de potencia en la síntesis de pXS.....	81
Figura 29. TGA y DTGA modelo para muestras de pXS en estado líquido.....	83
Figura 30. TGA y DTGA para muestras de pXS en estado sólido.....	83
Figura 31. Espectros de RMN H para pXS sintetizados a) línea azul, pXS_53; ...	85

LISTADO DE ACRÓNIMOS

%R	Porcentaje de rendimiento
[η]	Viscosidad intrínseca
C	Concentración
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
Exp.	Experimento
GPC	Cromatografía de permeación en gel
IR-ATR	Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada
M_n	Peso molecular en número
M_v	Peso molecular viscosimétrico
M_w	Peso molecular en masa
η_{sp}	Viscosidad específica
η_r	Viscosidad relativa
η_{red}	Viscosidad reducida
P	Potencia de radiación microondas
pXS	Poli(xilitol succinato)
RMN 1H	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear Protónica
S	Ácido Succínico
S/X	Relación de monómeros (ácido succínico/ xilitol)
T	Temperatura de síntesis
T	Tiempo de síntesis
T_c	Temperatura de cristalización
T_m	Temperatura de difusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
W	Watts
X	Xilitol

RESUMEN

Se llevó a cabo la reacción de policondensación asistida por microondas de xilitol y ácido succínico disminuyendo significativamente los tiempos de síntesis en comparación con la síntesis tradicional del mismo material, además se eliminan en la metodología la necesidad del uso de solventes y catalizadores, realizando una síntesis en una sola etapa "One pot".

La síntesis del poli(xilitol succinato) fue evaluada mediante el uso de un diseño experimental 3^3 en el que determinó la interacción de las variables implicadas en la síntesis (relación de monómeros, temperatura y tiempo de reacción) así como la potencia en función de la viscosidad del polímero sintetizado, los resultados muestran una tendencia lineal por parte de las variables de síntesis al aumento de la respuesta, siendo limitada por la degradación en la reacción de las cadenas oligoméricas de bajo peso molecular. Así mismo se observa que no hay influencia significativa de las mismas en la respuesta del diseño, sin embargo, si sobre el peso molecular viscosimétrico obtenido.

Los materiales fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (IR-ATR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia RMN H^1 así mismo todas las muestras fueron analizadas organolépticamente y su solubilidad en diferentes solventes. Las muestras son analizadas haciendo uso de viscosimetría capilar, un proceso sencillo, fácil y versátil para la determinación del peso molecular viscosimétrico disminuyendo con ello costos de análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC).

Los monómeros de partida empleados en esta investigación con derivados naturales de subprocesos agroindustriales o comúnmente obtenidos de fuentes naturales razón por la cual se enfoca la poliesterificación de los mismos en pos de generar polímeros con posible biodegradabilidad y más amigables con el medio

ambiente. Los productos obtenidos destacan por ser polímeros entrecruzados o ramificados los cuales en función del grado de entrecruzamiento establecido presentan propiedades físicas diferentes, líquidos aquellas muestras con menor entrecruzamiento y por el contrario sólidos rígidos las mayormente entrecruzadas. Los polímeros sintetizados en general son materiales amorfos y termoestables.

Palabras clave: Polimerización asistida por microondas, xilitol, ácido succínico, nuevas técnicas de síntesis, síntesis limpia.

1. INTRODUCCIÓN

Las metodologías clásicas para la formación de polímeros a partir de polialcoholes y ácidos dicarboxílicos se caracterizan por su larga duración y el consumo elevado de energía. Los protocolos generalmente involucran un primer paso de oligomerización que tarda varias horas y en el cual se hacen reaccionar los productos obtenidos posteriormente para formar polímeros de mayor peso molecular. La segunda etapa tarda mucho más tiempo que la primera, alcanzando en muchos casos varios días de duración. En general, ambas etapas toman mucho tiempo y tienen costo energético elevado, por el tiempo de calentamiento y la subsecuente refrigeración, en conjunto con fuerte impacto negativo sobre el medio ambiente, lo cual aleja estos procesos de los principios de la química verde y limita las aplicaciones industriales de la metodología.

La polimerización asistida por microondas es una alternativa de síntesis, reportada con sustratos similares, con tiempos de reacción cortos y buenos rendimientos. Recientemente esta técnica se muestra como una alternativa viable que optimiza principalmente el tiempo de la reacción y el consumo de energía, debido al calentamiento uniforme del medio de reacción.

Lo anterior motivó el estudio de la poliesterificación asistida por microondas, como alternativa de síntesis de poli (xilitol succinato). El diseño experimental se elaboró con este propósito, pretendiendo reducir el impacto ambiental e involucrando un modelo estadístico para evaluar las variables que afectan el proceso.

Se escogió la técnica viscosimétrica para la determinación de los pesos moleculares de los polímeros, porque frente a la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), ampliamente empleada para el mismo fin, emplea tiempos de análisis cortos y los costos de instrumentación son relativamente económicos.

Este estudio ofrece continuidad y complementariedad a investigaciones sobre poliesterificación de los mismos sustratos, realizadas en el marco de las líneas de investigación de los grupos de investigación Química de Productos Naturales de la Universidad del Cauca y Natura de la Universidad ICESI, mediante protocolos de síntesis convencional, desarrollados en el proyecto *Síntesis de polímeros a base de Xilitol y Ácido succínico*, en cuya ejecución se obtuvo polímeros de bajo peso molecular por policondensaciones químicas en atmósfera inerte [1].

El nuevo direccionamiento hacia la síntesis asistida por microondas se enfocó en la reducción de los tiempos de reacción y aumento del peso molecular del polímero, utilizando una vía amigable con el medio ambiente, mediante un proceso libre de solventes y catalizadores.

Los resultados de esta investigación confirman lo esperado, al lograr pesos moleculares muy elevados en tiempos significativamente cortos, mediante procesos directos sin la presencia de solventes y catalizadores.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las biopolimerizaciones son procesos químicos naturales llevados a cabo por los organismos vivos para la obtención de macromoléculas con funciones diversas, en su mayoría requeridas para la supervivencia. Estos procedimientos y las moléculas biosintetizadas han despertado el interés de la humanidad por su estudio desde tiempos remotos, logrando resultados que son aprovechados actualmente en numerosas actividades humanas. Los biopolímeros están presentes en la mayor parte de nuestro entorno y por ello numerosas investigaciones se han dirigido a estudiar la composición, obtención y modificación de estas sustancias con el propósito de generar nuevos materiales aprovechables, biodegradables y biocompatibles, a través de metodologías sintéticas verdes.

Los poliésteres han abierto posibilidades a nuevas tendencias en la generación de materiales biodegradables con potencial en la aplicación clínica y en la reducción de problemas de biocompatibilidad, motivando numerosos estudios sobre el impacto ambiental de los procesos de formación de estos polímeros y de su degradación [2–4].

En razón a lo anterior, los grupos de investigación involucrados con este trabajo han venido estudiando la poliesterificación de xilitol y ácido succínico mediante protocolos clásicos convencionales y enzimáticos, considerando que el precursor D-xilitol ha sido reportado en estudios de policondensaciones por Bruggeman y colaboradores [5–7] y el ácido succínico es de uso frecuente en la formación de polímeros y además, considerado por la FDA uno de los doce bloques monoméricos de gran utilidad para las construcciones biodegradables [8].

En los procedimientos clásicos de síntesis del poliéster de xilitol y ácido succínico se utilizan periodos largos de reacción y temperaturas que llegan hasta los 180 °C, con enorme consumo de energía y agua para calentar y facilitar el enfriamiento. Estos procesos se caracterizan por un fuerte impacto ambiental, observado en

investigaciones anteriores al desarrollarse por métodos clásicos, por lo que surgió la siguiente pregunta:

¿Cómo llevar a cabo la poliesterificación de xilitol y ácido succínico, con eficiencia, en tiempos cortos y con el menor consumo energético posible?

Para responderla, se reflexionó sobre la síntesis mediante activación por microondas registrada en la literatura científica con sustratos análogos como un proceso eficiente y amigable con el medio ambiente. Esta técnica sería una alternativa que podría solucionar los inconvenientes de la metodología clásica y para demostrarlo se proyectó el estudio de la poliesterificación de xilitol y el ácido succínico en una única etapa de policondensación directa con control estequiométrico, considerando anticipadamente que por ser un proceso rápido, sería ecológicamente amigable [9–11].

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Estandarizar una metodología versátil para la poliesterificación de xilitol y ácido succínico, empleando radiación de microondas.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

3.2.1. Determinar mediante un diseño experimental, la relación de las variables: a) Potencia de la fuente de microondas, b) Concentración de los sustratos y c) relación molar de los monómeros, en la optimización y estandarización del proceso de poliesterificación asistida por microondas.

3.2.2. Evaluar el desarrollo de la reacción de poliesterificación asistida por microondas, con aplicación de los valores óptimos de potencia, concentración y relación molar, encontrados.

3.2.3. Evaluar la reacción de poliesterificación en presencia de ácidos de Lewis como cloruro de estaño y/o ácidos de Bronsted como agua acidulada, siendo empleados estos ácidos como catalizadores de la reacción.

3.2.4. Evaluar la reacción de poliesterificación en dimetilsulfóxido (DMSO), limoneno y en ausencia de solvente.

3.2.5. Caracterizar los poliésteres obtenidos mediante técnicas espectroscópicas (IR y RMN de ^{13}C y ^1H) y calorimétricas. (DSC y TGA)

3.2.6. Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los polímeros obtenidos.

4. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

4.1. REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

La polimerización es un fenómeno químico orientado a producir macromoléculas partiendo de monómeros de igual o diferente peso molecular. Los procesos de polimerización han sido estudiados a profundidad en el último siglo. En la actualidad los protocolos permiten tener el control químico del proceso y orientarlo hacia la formación específica de los productos deseados.

Los métodos de polimerización se clasifican de acuerdo a la reacción central, en dos grandes grupos: *polimerización por adición* y *polimerización por condensación*. La polimerización en el primer grupo ocurre por la formación de enlaces sigma mediante adiciones consecutivas sobre insaturaciones de los monómeros. En este grupo las polimerizaciones ocurren con eficiencia atómica del 100 %; sin embargo, en las reacciones con participación de radicales la eficiencia es menor, por la dificultad de controlar la reactividad entre las especies químicas participantes. En este tipo de reacciones es común encontrar polímeros de un solo monómero denominados *homopolímeros*. Algunos ejemplos de estos polímeros formados por condensación son el poliestireno y el policloruro de vinilo (PVC), representados en la Figura 1.

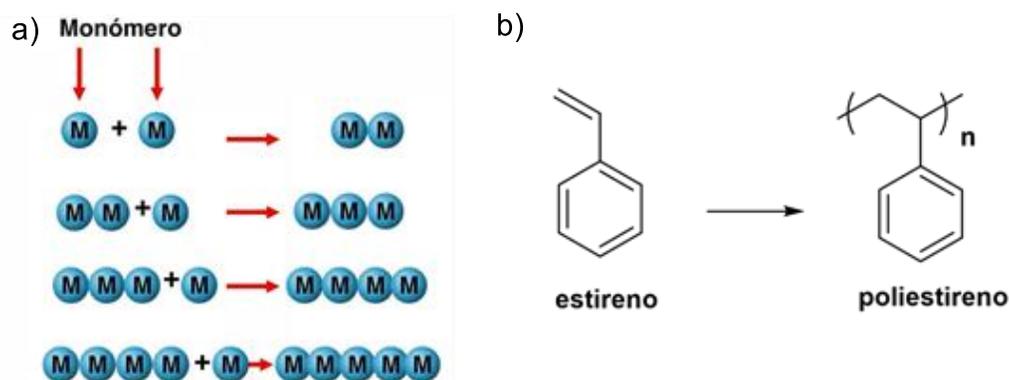


Figura 1. a) Esquema general polimerización por adición b) Síntesis del estireno

En el otro grupo se encuentran los polímeros generados mediante reacciones de condensación entre monómeros con doble funcionalidad química, reactivas entre sí. En esta clase se identifican los homopolímeros como el ácido poliláctico y copolímeros, en los cuales la porción de la cadena que se replica está formada por la condensación de dos o más monómeros como el Nylon®, formado por condensación de hexametildiamina y ácido adípico (figura 2b). Las poliamidas, poliésteres y/o resinas, son ejemplos de copolimerizaciones.

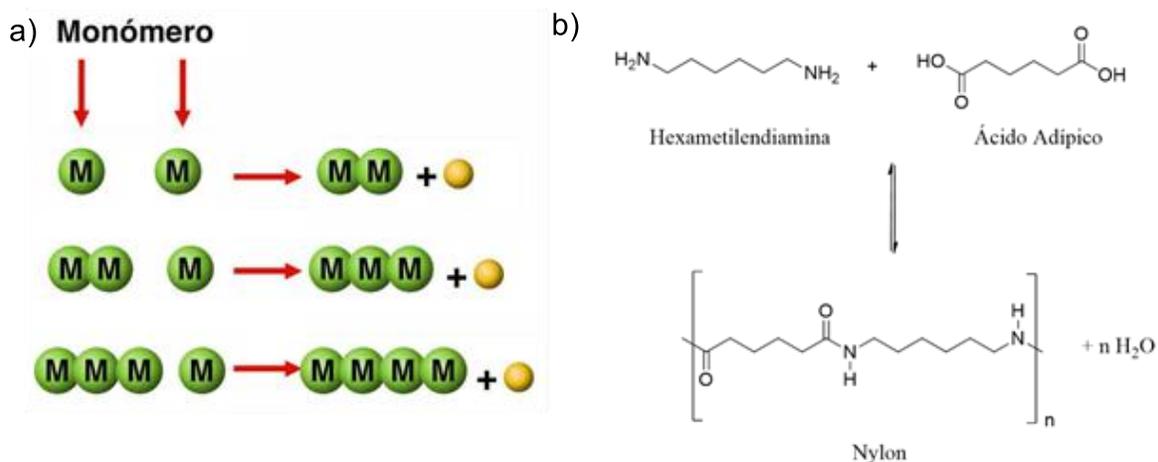


Figura 2. a) Polimerización por condensación b) Síntesis de Nylon

El tipo de polimerización permite establecer características generales, asociadas a la naturaleza misma de la reacción de síntesis (Tabla 1) [12]. Comúnmente las reacciones de polimerización por adición requieren iniciadores de cadena y finalizadores para controlar el peso molecular del polímero formado. En las polimerizaciones por condensación se elimina del medio el aducto formado para favorecer el desarrollo de la reacción, mediante presión reducida, sistemas complejos de reflujo y trampa de Dean Stark [13].

Tabla 1. Características generales de polímeros por adición y condensación.

Polímeros por adición	Polímeros por condensación
Reacción en cadena	Diferentes monómeros condensándose
Aumenta el peso molecular una unidad monomérica a la vez	Las moléculas pueden condensarse formando primero cadenas cortas de oligómeros las cuales posteriormente formaran el polímero
La concentración de monómero va disminuyendo en el tiempo a medida que la reacción avanza	Los monómeros desaparecen en etapas tempranas de la reacción
Polímeros de alto peso molecular	El grado de polimerización aumenta en función del avance de la reacción
Rendimientos de la reacción proporcionales al tiempo de reacción	Tiempos de reacción altos favorecen reacciones entre las cadenas poliméricas
Las únicas moléculas presentes son el monómero y el polímero	Diferentes tipos de moléculas presentes (dímeros, oligómeros) así como síntesis de aductos de la reacción
homopolímeros	Copolímeros y Homopolímeros

4.2. TIPOS DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Los polímeros se clasifican con base en las propiedades físicas y químicas de las estructuras poliméricas sintetizadas en: *polímeros lineales* sin ramificaciones, con cadenas cuya rotación las hace semirrígidas. (figura 3a), como es el caso del policloruro de vinilo (PVC) y el ácido poliláctico (PLA). También se identifican los *Polímeros ramificados*, cuya cadena principal posee ramificaciones formadas en el desarrollo de la polimerización por condensaciones covalentes de los monómeros, ejemplos: almidón y celulosa (figura 3b). Otra clase son los *Polímeros entrecruzados*, en los cuales dos o más cadenas del polímero se enlazan por puentes covalentes generando una estructura bi o tridimensional. (figura 3c).

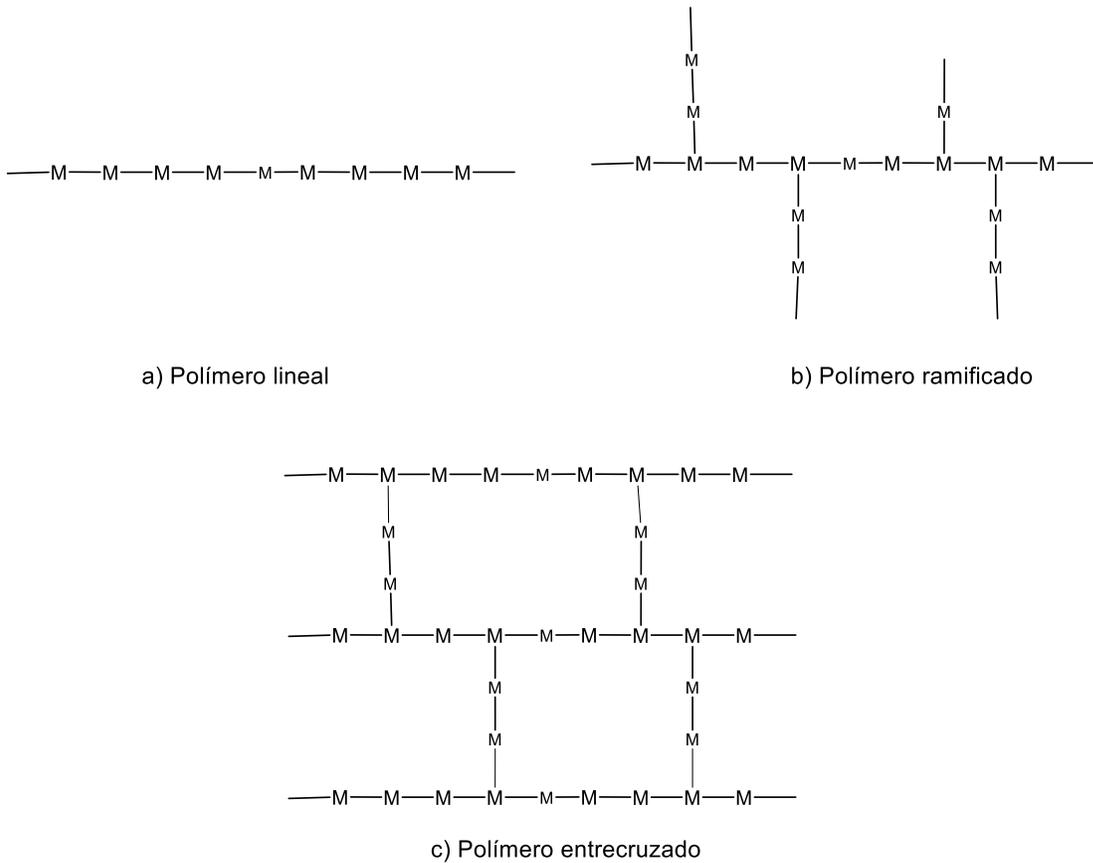
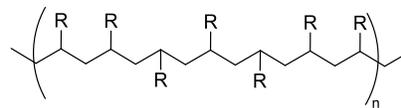
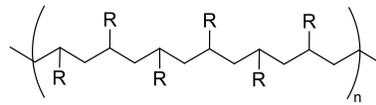


Figura 3. Tipos de polímero según estructura de la cadena polimérica a) lineal, b) ramificado, c) entrecruzado.

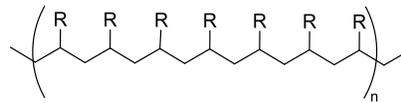
La tacticidad se refiere a la morfología de polímero, en concreto a la orientación o arreglo de los grupos característicos. Si la orientación es aleatoria el polímero es *atáctico* “sin orden” (figura 4a), si se alterna son *sindiotácticos* “orden alternante” (figura 4b) e *isotáctico* cuando se distribuyen en el “mismo orden” (figura 4c).



a) polímero atáctico



b) polímero sindiotáctico



c) polímero isotáctico

Figura 4. Tipos de polímero según su tacticidad a) atáctico, b) sindiotáctico, c) isotáctico.

Los polímeros tienen un comportamiento particular frente al calor, algunos se funden y cambian de estado. En virtud a esto se diferencian tres tipos de polímeros, los *elastómeros*, pueden ser deformados fácilmente a temperatura ambiente sin romper enlaces o modificar su estructura química; tienden a recuperar la forma inicial al cesar la fuerza deformadora. Los *termoestables* poseen cadenas poliméricas altamente entrecruzadas, por ello no funden al calentarse y se descomponen químicamente antes de cambiar su estado. Muchas resinas tienen estas características. Los polímeros *termoplásticos*, se tornan fluidos al calentarlos y se ponen rígidos al enfriarlos (tabla 2).

Tabla 2. Tipos de polímeros según su comportamiento térmico [12].

	Termoplásticos	Termoestables
Estructura	lineal o ramificada	altamente entrecruzada
Solubilidad	total o parcial en agua	insoluble en agua
Fusibilidad	funde	no funde

Los *polímeros naturales* como el almidón, el glucógeno, las fibras vegetales y la celulosa son producidos por organismos vivos en su metabolismo a nivel celular. Por su parte, los polímeros sintéticos han sido objeto de numerosos estudios; especialmente en el desarrollo de nuevos protocolos, logrando en la última centuria procesos de grandes resultados como el de la vulcanización del caucho patentado por Charles Goodyear en 1839 [14]. En 1909, Leo Baekeland desarrolló la Baquelita, un polímero termoestable, el primero completamente sintético, obtenido mediante condensación entre fenol y formaldehído [15]. Los progresos más significativos, que potencializaron la química de los polímeros se asocian a Seymour y colaboradores, cronológicamente hasta 1982. Muchos de los trabajos referenciados fueron galardonados con el premio nobel por el impacto que tuvieron en la humanidad y la ciencia de los materiales[13].

4.3. POLIMEROS BIODEGRADABLES

El creciente consumo de productos poliméricos ha impulsado la acumulación de enormes cantidades de plásticos, generando problemas severos de contaminación en la finalización del siglo XX e inicios del XXI [16,17]. Esta situación tan deplorable ha motivado un gran interés por enfrentar el problema, comenzando por comprender la degradación polimérica [18–20] y enfocar la atención en la síntesis de nuevos materiales poliméricos biodegradables [21,22]. En la búsqueda se han desarrollado policondensaciones para generar nuevos materiales, anticipando la reversibilidad química de los grupos funcionales característicos que favorecen la hidrofiliidad e incidencia de la hidrólisis sobre el material mismo. La presencia del grupo hidroxilo en la unidad monomérica, genera posibilidades sintéticas en esta unidad e incluso, en el polímero una vez formado.

Los estudios actuales se orientan a la fabricación de materiales poliméricos inocuos y biocompatibles. Una vez termina el ciclo de uso de estas macromoléculas pueden biodegradarse, lo mismo que los monómeros que lo formaron inicialmente. También es importante el costo de la síntesis, generalmente asociado en primera instancia

con el valor de los materiales de partida. Los metabolitos secundarios polimerizables generalmente son asequibles y cumplen las características de biodegradabilidad y bajo costo [23].

En las últimas décadas se han reportado numerosos estudios de polimerizaciones por condensación, en su mayoría encaminadas a la formación de polímeros biodegradables; en este punto, el departamento de energía estadounidense produjo en el 2008 una lista de doce monómeros de bajo impacto medioambiental y enorme potencialidad en la fabricación de polímeros biodegradables, incluyendo entre ellos al ácido succínico y el xilitol. Ambos son reportados en la literatura científica por la biodegradabilidad, bajo costo y versatilidad química en la formación de diversos polímeros con otros sustratos [8,24,25].

4.4. PROPIEDADES DE LOS MONÓMEROS

4.4.1. Xilitol

El 1,2,3,4,5-pentanopentol, comúnmente llamado xilitol es un polialcohol de cinco carbonos representado estructuralmente en la figura 5.

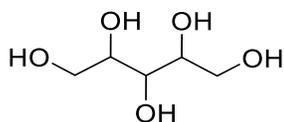
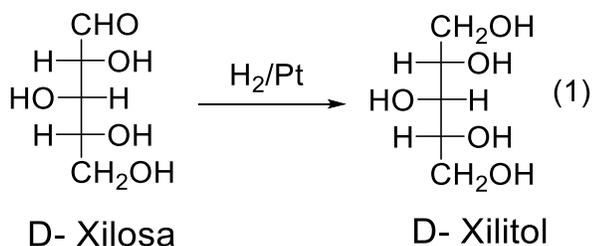


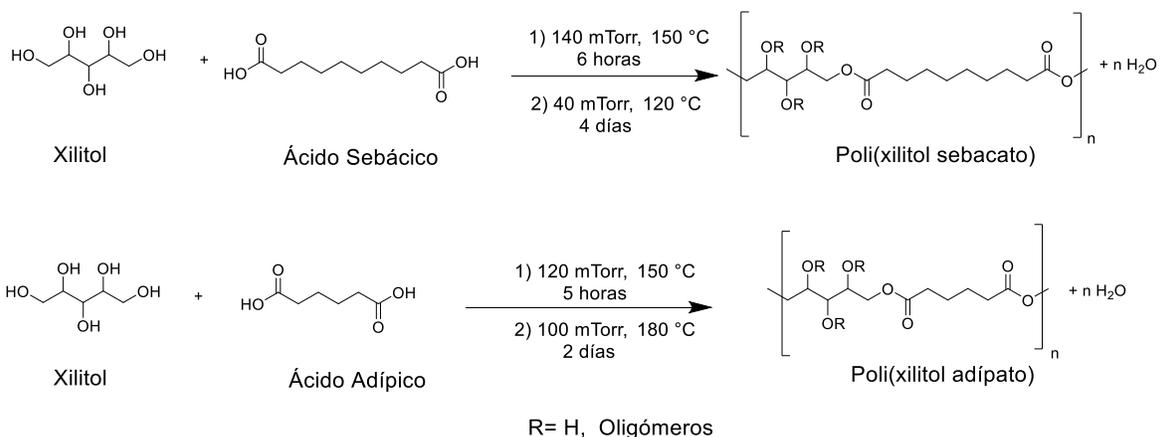
Figura 5. Estructura química del xilitol

El xilitol es producido principalmente por hidrogenación catalítica de la xilosa (Ecuación 1), obtenida del xilano un polisacárido muy abundante en la naturaleza, el segundo después de la celulosa. El xilano es un residuo agroindustrial del procesamiento de la caña de azúcar, presente en el bagazo, un material empleado como combustible en las calderas industriales. El xilitol le da valor agregado al bagazo de caña [26].



La principal aplicación del xilitol es como edulcorante en la industria alimentaria ya que su dulzor es 100 veces superior al de la sacarosa [27]. Es de lenta absorción, su asimilación es independiente de la insulina y por ello no incrementa los niveles de glucosa en la sangre, razón por la cual se recomienda para los diabéticos. Es también anticariogénico y por ello es usado junto con fluoruro de sodio para inhibir el crecimiento de la bacteria *mutans streptococci* responsable de la caries. En adición a lo anterior, tiene una entalpia de disolución endotérmica en agua, por lo cual es un edulcorante ideal para confitería y la industria alimentaria en general [28].

El xilitol es utilizado ampliamente en la síntesis de polímeros biodegradables y biocompatibles [29], en polimerizaciones con ácidos dicarboxílicos como el adípico y el sebácico (ecuación 2), que tardan hasta 4 días para formar polímeros de alto peso molecular [1,3,4,6,30–32]. En la literatura se reportan estudios de biodegradabilidad y biocompatibilidad de poliésteres de xilitol y ácido sebácico, que resaltan la capacidad de entrecruzamiento del xilitol, que confiere a los polímeros sintetizados propiedades de elastómeros [32].



La mayoría de los poliésteres reportados en los estudios mencionados son biodegradables y también biocompatibles, con aplicaciones biomédicas [33]; especialmente, los sintetizados a partir de precursores naturales derivados de carbohidratos [34,35]. El xilitol hace parte de este grupo, distinguiéndose como uno de los monómeros de gran proyección, en la formación de poliésteres con diferentes ácidos dicarboxílicos [4–7,11,31,32,36,37].

En cuanto a la técnica de microondas de gran importancia en el desarrollo de este trabajo, los estudios teóricos desarrollados por Loupy, A. [38–40] y Hoogenboom, R. [14,41–43], han demostrado la importancia de la técnica de microondas en el desarrollo de poliesterificaciones con monómeros biodegradables, como el xilitol y el ácido sebácico, en ausencia y presencia de catalizadores como el cloruro de estaño (II).

Las investigaciones con xilitol se han extendido a la L-arabinosa, un monómero análogo, generando biopolímeros potencialmente biocompatibles y biodegradables [44]; también se ha estudiado la degradación hidrolítica de las poliamidas obtenidas a partir de ácidos aldáricos con diaminoazúcares, ácidos aldáricos con diaminas y diaminoazúcares con ácidos dicarboxílicos. En estos reportes se afirma la obtención de materiales amorfos altamente higroscópicos e hidrosolubles a pH = 2 y T = 37°C, al igual que materiales cristalinos más resistentes a la degradación e hidrolizables a pH =2 y T =70 °C [45].

En estudios similares realizados con derivados de carbohidratos, Guerra y colaboradores reportaron la síntesis de una poliamida a partir de los monómeros hexametildiamina y el éster pentaclorofenil del ácido 2,3,4-tri-O-metil-L-arabinárico; al igual que un segundo monómero, sintetizado a partir de L-arabinosa una pentosa similar a la D-xilosa, consiguiendo una poliamida térmicamente estable y altamente cristalina [46].

4.4.2. Ácido Succínico

El ácido succínico (ácido 1,4-butanodioico) es un ácido dicarboxílico (Figura 6) extraído inicialmente del ámbar "*succinum*" del cual deriva su nombre.

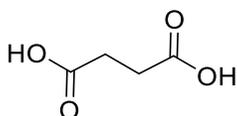
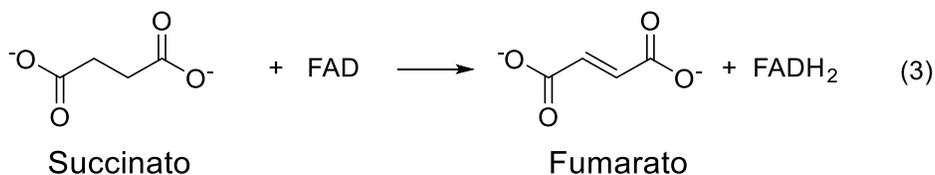


Figura 6. Estructura química del ácido succínico.

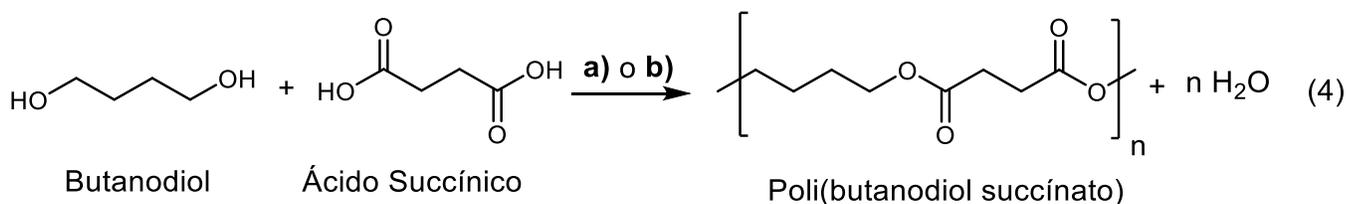
El ácido succínico es producido por los seres vivos en las mitocondrias como anión succinato durante el ciclo de los ácidos tricarboxílicos; también, interviene en el ciclo de Krebs al reducir moléculas de flavin adenin dinucleótido (FAD) y generar energía por fosforilación oxidativa (Ecuación 3) [47].



El ácido succínico se usa en la agricultura, la industria alimentaria y la farmacéutica principalmente; también se emplea como reactivo de partida en la obtención de otras sustancias de interés, También se usa como componente de detergentes, cosméticos y en la fabricación de polímeros biodegradables [48].

Velmathi y colab. reportaron buenos rendimientos en la síntesis de poli(butilen succinato), empleando 2 mol% de catalizador mediante activación por radiación de microondas, presión reducida, atmosfera de nitrógeno, T =200 °C, P = 200 W, y t =30 minutos [10]. En poliesterificaciones sin solvente se alcanzaron rendimientos de 99%, confirmando la premisa en reacciones activadas por microondas “*No hay mejor solvente que una reacción sin solvente*” [11].

Estos resultados fomentan el creciente estudio de las poliesterificaciones asistidas por microondas, en ausencia de solvente, señalando esta técnica como confiable y exitosa. En la Ecuación 4 se muestra la poliesterificación de ácido succínico con butanodiol, realizada de manera convencional y asistida por microondas. Velmathi y colaboradores destacan el uso de los catalizadores ácido paratoluensulfónico y cloruro de estaño (II) con el argumento de bajo costo, gran estabilidad y baja toxicidad (LD₅₀=700 mg/ Kg).

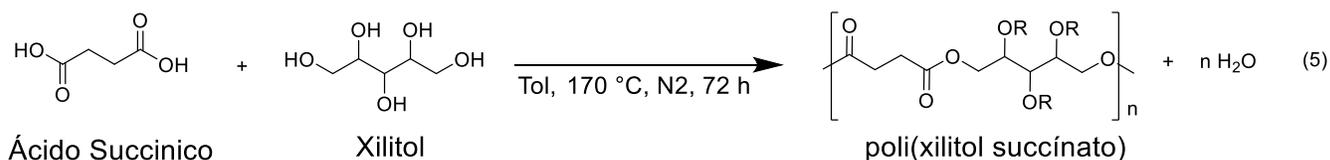


a) clásica: 300 mTorr, SnCl₂ 130 °C, 20 horas.

b) Microondas: 200 W. 200 °C, 10 min.

4.5. POLIMERIZACIÓN DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO

En la literatura solo hay el reporte de Liz-Andela y colaboradores de poliesterificación de xilitol y ácido succínico, empleando metodologías de síntesis clásicas [1]. En la totalidad de los reportes encontrados en la literatura se han utilizado por separado cada una de estas sustancias precursoras con otros monómeros [4,5,37,47,49,6–8,10,11,30–32]. El trabajo de Liz reporta la poliesterificación del xilitol con dicloruro de succinilo y también con ácido succínico, empleando tolueno como solvente (Ecuación 5) y tiempos de reacción en promedio de 72 h.



R= H, ramificaciones o entrecruzamiento de las cadenas

El tiempo tan prolongado motivó en los grupos de investigación mencionados la realización de este trabajo, formulado con activación por radiación de microondas y los mismos sustratos, anticipando por el calentamiento uniforme y eficiente del medio, la posibilidad de reducir el tiempo de reacción para aliviar el impacto ambiental [50].

En la mayoría de las metodologías de síntesis de poliésteres se utilizan dos etapas, en la primera se obtienen oligómeros de bajo peso molecular, con tiempos de reacción entre 4 h y 6 h. Estos productos se polimerizan de nuevo para obtener poliésteres de mayor peso molecular en un proceso que puede tardar varios días, lo cual constituye una limitante para el escalamiento. Esta investigación se planteó con un proceso de una sola etapa de síntesis, con el propósito de hacerlo económico, confiable y amigable con el medio ambiente; sobre la base de la

disminución de los tiempos de reacción como la principal ventaja de la síntesis asistida por microondas frente al calentamiento convencional [14,38–43,51–53].

4.6. DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental se fundamenta en determinar mediante un modelamiento estadístico los factores que influyen sobre una variable de interés y el grado de dominio que tienen sobre ella [54].

La metodología del diseño experimental se basa en la experimentación, ya que su principal fundamentación teórica consiste en la capacidad de distinguir si la respuesta de un determinado experimento se encuentra ligada a la modificación del factor, diferenciando estadísticamente las fuentes asociadas incluso con la transformación propia del sistema y el error experimental. Es decir, si un experimento se lleva a cabo varias veces, podría estar implicado un error aleatorio inevitable entre los resultados, si todas las variables se controlan es posible determinar estadísticamente si la variación del resultado está asociada con la modificación de uno de los factores.

El diseño experimental tiene como objetivo principal estudiar una sumatoria de factores o tratamiento, para determinar si tendrá como resultado una alteración de la variable de interés. Para ello se debe experimentar con y sin tratamiento; si la variabilidad experimental es grande, se debe detectar la influencia del uso del tratamiento cuando se generen variaciones grandes con relación al error implícito en la observación (error aleatorio) [55].

Los factores son las variables experimentales sobre las cuales se puede influir deliberadamente con posible afectación de una variable de respuesta seleccionada y única para todo el conjunto de experimentos. De forma análoga, los niveles en un diseño experimental son los valores que tomarán los factores en la experimentación, sobre los cuales se llevarán a cabo las determinaciones. Los valores de, estos

factores son considerados niveles [56]. La temperatura es una variable importante, con enorme influencia en el diseño. En el desarrollo experimental se proponen tres valores de temperatura con los cuales se evalúa el factor y cada valor será a su vez un nivel del factor.

El diseño experimental en asociación con las variables de poliesterificación permitirá analizar de forma empírica la influencia de los factores sobre la poliesterificación de xilitol y ácido succínico asistida por microondas, para determinar las variables experimentales que influyen en la generación de polímeros de alto peso molecular, optimizando de esta forma el proceso evaluado.

4.6.1. Viscosimetría y determinación del peso molecular viscosimétrico.

La viscosimetría es una técnica fundamental en la química macromolecular. El método viscosimétrico introducido por Staudinger en 1930 [57] es ampliamente empleado en la caracterización de polímeros y en la determinación de pesos moleculares viscosimétricos [58–60]. *Esta variable constituye la respuesta del diseño experimental planteado.* Se eligió esta técnica por el gran volumen de muestras obtenidas; teniendo en cuenta su versatilidad, confiabilidad, bajo costo y el tratamiento de las muestras, relativamente fácil [61].

La viscosimetría se fundamenta en el incremento de la viscosidad de una solución, es decir la medida de la resistencia que la sustancia presenta frente a deformaciones graduales producidas por tensiones cortantes o de tracción. La viscosidad se modifica en función de las variaciones del peso molecular, la estructura del polímero, las interacciones con el solvente y la temperatura del medio [62]. El método viscosimétrico se basa entonces en el fenómeno que causan las moléculas filiformes al incrementar la viscosidad del solvente que las contiene, siendo mayor el incremento cuanto mayor sea el peso molecular del polímero [61].

Las reacciones de polimerización producen cadenas poliméricas con distintos números de unidades monoméricas. La mayor parte de los polímeros sintetizados son mezclas de macromoléculas de distintos tamaños con pesos moleculares distintos asociados a cada tamaño molecular, por esta razón el peso de un polímero sintético se establece como el promedio de los pesos moleculares.

Según la técnica experimental empleada en la determinación del peso molecular promedio se definen varios valores, así: *peso molecular en número* (M_n), depende del número de moléculas presentes en la muestra polimérica. *Peso molecular en peso* (M_w), proporciona el peso relacionado con el tamaño de las moléculas poliméricas. La relación entre estos dos pesos moleculares (M_w/M_n) se conoce como polidispersibilidad (D).

El *peso molecular viscosimétrico* (M_v) describe el peso molecular promedio de los polímeros sintetizados en función de variación de la viscosidad del polímero. En general M_v es un valor intermedio entre M_n y M_w para los polímeros más poli dispersos. Para polímeros poco poli dispersos se tiene que M_v corresponde aproximadamente a M_w (Figura 7).

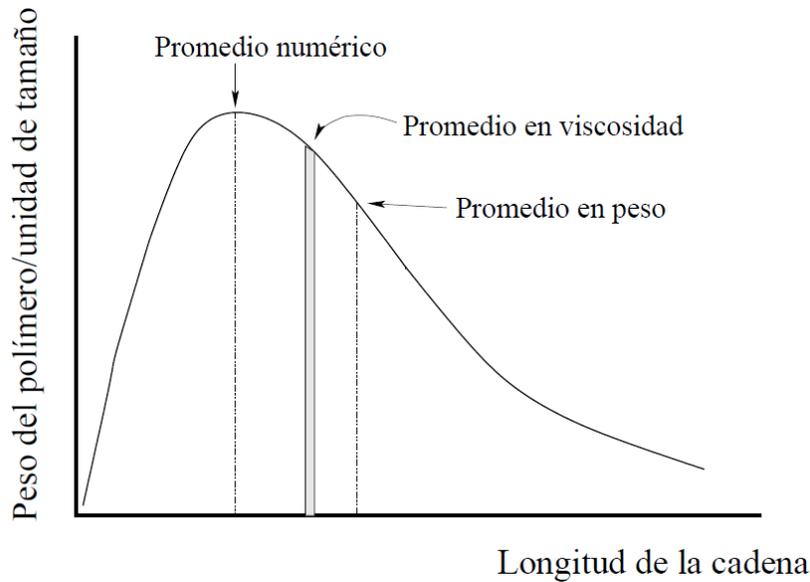


Figura 7. Curva de distribución de los pesos moleculares promedio (M_w , M_n y M_v) de un polímero [63].

La determinación del peso molecular viscosimétrico de una muestra se apoya en la determinación de la viscosidad relativa (n_r) de la sustancia frente al medio. Empleando los valores experimentales de la viscosidad de la solución (n_{sol}) y la del solvente puro (n_{ste}), se calcula la viscosidad relativa como la relación entre ellas (Ecuación 6).

$$\eta_r = \frac{\eta_{sol}}{\eta_{ste}} \quad (6)$$

Con base en la viscosidad relativa se procede a determinar la viscosidad intrínseca del polímero, la cual está relacionada con la concentración (C) del polímero y depende netamente del peso molecular del mismo. Para este fin se desarrolla el tratamiento matemático siguiente para obtener: la viscosidad específica (n_{esp}) (Ecuación 7) y la viscosidad reducida (n_{red}) (Ecuación 8).

$$\eta_{esp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta_{sol}}{\eta_{ste}} - 1 \quad (7)$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{c} = \frac{\eta_{\text{sol}} - 1}{c} \quad (8)$$

La viscosidad intrínseca ($[\eta]$) definida como el valor en el cual la concentración de polímero en la solución tiende a cero, se expresa matemáticamente como un límite matemático (Ecuación 9), siendo esta la ecuación de Hagen - Poiseuille.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{\text{sol}} - 1}{c} \right] \quad (9)$$

Es interpretada de forma práctica como el intercepto de la ecuación obtenida al representar la viscosidad reducida vs la concentración de sustancia (Figura 8) [64].

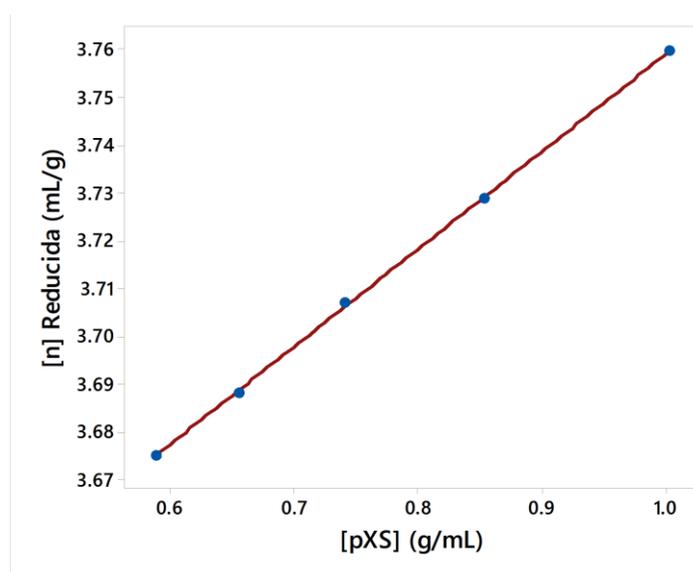


Figura 8. Viscosidad reducida versus concentración de pXS.

Teóricamente se relaciona la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de una sustancia con el peso molecular (M) de la misma empleando la ecuación de Mark – Houwink – Sakurada (Ecuación 10).

$$[\eta] = K M^\alpha \quad (10)$$

Siendo K y α constantes características del sistema polimérico y del solvente empleado en función de la temperatura. La constante α depende de las interacciones hidrodinámicas dentro del volumen (bulk) de la macromolécula, es decir de su permeabilidad hidrodinámica. La constante K toma valores decrecientes a medida que aumenta los del parámetro α y es proporcional a las dimensiones no perturbadas del polímero [65,66].

Para determinar las constantes se calcula el peso promedio en masa M_w del polímero a evaluar, y posteriormente se determina su viscosidad intrínseca $[\eta]$, las constantes se obtienen efectuando la representación gráfica de los logaritmos en base 10 de la $[\eta]$ y M_w , los cuales cumplen la función de una recta descrita por la ecuación 11 [67].

$$\log[\eta] = \alpha \log M_w + \log K \quad (11)$$

4.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

A continuación, se describen brevemente los métodos empleados en la caracterización de los polímeros de ácido succínico y xilitol obtenidos en esta investigación.

4.7.1. Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja es la técnica empleada para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula con características dipolares. Este fenómeno se logra gracias a la vibración de los enlaces covalentes al ser irradiados por una radiación infrarroja capaz de producir un movimiento el espacio de los núcleos atómicos, generando por ende estiramientos, tensiones, torsiones, balanceos y demás movimientos que realizará la molécula al ser sometida, estos movimientos son característicos por ende del entorno químico de cada átomo y por consiguiente son característicos de la molécula analizada. Cada movimiento se ve reflejado en un espectro donde cada banda o señal a cierto número de onda específico, representa una parte o movimiento de la molécula. En esta investigación

se analizaron las señales representativas de los polímeros a sintetizar, las cuales se especifican: vibraciones del grupo carbonilo (C=O) presente en el ácido succínico, el enlace O-H de los grupos hidroxilos presentes en el xilitol y cuya intensidad será inversamente proporcional con el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en el producto de síntesis, ambas bandas características de los monómeros que deben estar presentes en el poliéster final. La vibración C-O-C nos indica la formación de un éster en el medio de reacción y por ende es evidencia de la reacción de policondensación.

4.7.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica fundamentada en la absorción de energía de radiofrecuencia de un núcleo atómico magnéticamente activo, orientado en el interior de un campo magnético, que cambia la orientación bajo el efecto de la radiofrecuencia. La visibilidad de un átomo en esta técnica se asocia con el núcleo de número atómico impar o podría ser par cuando su masa atómica es impar.

Los espectros RMN son representaciones de la absorción de radiofrecuencia (expresada en ppm), donde las señales obtenidas representan por su posición, forma y tamaño información relevante sobre el entorno químico de la molécula siendo por esta razón clave en la elucidación estructural molecular. En nuestro caso, se empleará para elucidar la porción de monómero que conforma el polímero sintetizado y para tener una aproximación cualitativa del grado de entrecruzamiento.

4.7.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis térmicos en general permiten conocer como varia las propiedades de un material en función de la temperatura. La calorimetría diferencial de barrido, DSC por sus siglas en inglés, es una técnica basada en la medición del flujo de calor de la muestra a medida que la temperatura es aumentada linealmente.

En esta técnica la muestra a evaluar encapsulada y se somete a un calentamiento y/o enfriamiento programado a una velocidad de barrido específica, además se somete al mismo proceso a una referencia inerte (generalmente una cápsula vacía). En este proceso se suministran cantidades de energía adecuadas para que la muestra y la referencia se mantengan a la misma temperatura, siendo este el llamado “principio de balance nulo ” [68]. La variación de energía requerida para mantener las dos capsulas a la misma temperatura es la respuesta representada en el termograma en función de la temperatura [69].

En DSC los procesos térmicos en una muestra aparecen como desviaciones de la línea base del termograma, estableciéndose la convención que las reacciones endotérmicas se representan en la parte positiva del diagrama, al corresponder a una transferencia mayor de calor a la muestra que a la referencia, por el contrario, las reacciones exotérmicas se representaran por debajo de la línea base, al ser menor la transferencia de calor en la muestra. Es así como la técnica permite estudiar también los cambios de entalpia presentes en cambios de estado tales como punto de fusión, punto de ebullición, punto de cristalización y determinar las capacidades calóricas de los materiales. En polímeros es posible determinar temperaturas de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_m) [70].

Las transiciones de primer orden como los cambios de estado en general, son representados en el termograma como picos y el área de cada uno de los mismos indica la energía implicada en la transición. En polímeros la transición vítrea se manifiesta como un salto en la capacidad calórica en la que no existe cambio de entalpia ($\Delta H = 0$) estas transiciones por tanto son de segundo orden las cuales se

observan en el termograma como cambios abruptos en la pendiente o en la línea base [71]. Los picos representativos obtenidos comúnmente para sistemas poliméricos se muestran en la figura 9 siendo ilustrado para un ciclo de calentamiento de la muestra.

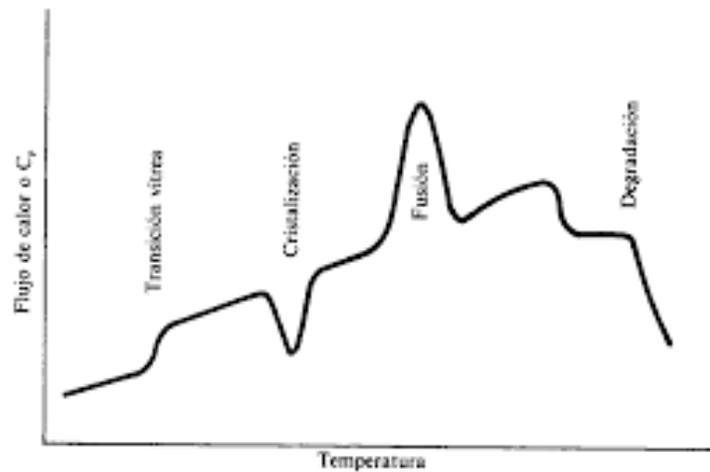


Figura 9. Esquema de un termograma diferencial mostrando los tipos de cambios térmicos encontrados en materiales poliméricos [69].

4.7.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis gravimétrico (TGA) permite analizar las pérdidas de masa de la muestra en función de la temperatura. Esta técnica permite evaluar procesos que conllevan a una variación en la masa de la muestra, tales como los procesos de absorción, desorción, sublimación, reducción, vaporización o descomposición térmica. Los procesos químicos como la cristalización y la transición vítrea al no implicar cambios de masa en la muestra no pueden ser evaluados por esta técnica.

El análisis en TGA se lleva a cabo en atmosfera controlada con variación de la temperatura a una velocidad preestablecida de calentamiento aplicado a la muestra que puede variarse o mantenerse constante a lo largo del análisis. [71].

Los productos gaseosos generados durante el ensayo termogravimétrico pueden ser analizados mediante acoples con espectrometría de masas (TG-MS) con el fin de conocer la naturaleza exacta de la muestra analizada. Los equipos empleados generalmente son llamados termobalanzas y se componen principalmente de una microbalanza encargada de determinar pequeñas variaciones de masa de la muestra y un horno, donde se controla la variación de la temperatura de la muestra y el cual normalmente también permite controlar la atmosfera de trabajo.

Mediante esta técnica termo analítica se estudia la estabilidad térmica de las sustancias a una atmosfera controlada, procesos de oxidación, cinética de degradación y degradación térmica de polímeros, cuando pierde elevados porcentajes de masa, asociado a su temperatura de descomposición [72].

5. METODOLOGÍA

5.1. REACTIVOS, DISOLVENTES, EQUIPO Y MATERIALES

Todos los reactivos y disolventes empleados en esta investigación son de grado analítico. Se utilizaron sin purificación previa.

5.1.1. Reactivos.

Ácido succínico ($\geq 99\%$) (Sigma-Aldrich)

Xilitol ($\geq 99\%$) (Sigma-Aldrich)

Ácido clorhídrico para análisis (37%) (Merck)

5.1.2. Disolventes.

Acetato de etilo grado HPLC ($\geq 99\%$) (Sigma-Aldrich)

Acetonitrilo grado HPLC ($\geq 99\%$) (Fisher Scientific)

Alcohol etílico absoluto P.A. (98%) (Merck)

Alcohol metílico Absoluto P.A. ($\geq 99\%$) (Fisher Scientific)

Agua tipo III

Cloroformo grado HPLC ($\geq 99\%$) (Merck)

Diclorometano grado HPLC ($\geq 99\%$) (Merck)

Dimetilsulfóxido ($\geq 99\%$) (Merck)

Éter etílico grado reactivo ACS (98%) (Merck)

Etilenglicol grado reactivo ACS (98%) (Merck)

Tetrahidrofurano ($\geq 99\%$) (Merck)

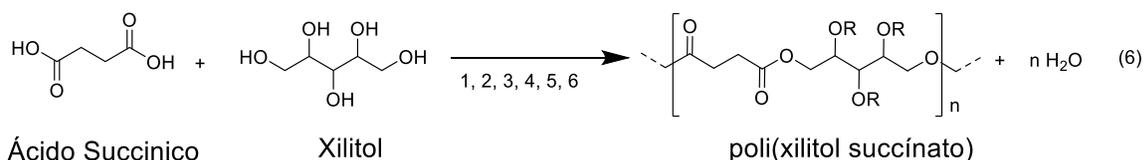
5.1.3. Equipos Y Materiales

- Balanza analítica, Precisa XT 220^a, (220 g / 0.0001 g) (Facultad de Ciencias Naturales, Laboratorio de Síntesis Orgánica, Universidad ICESI).
- Equipo para calorimetría de barrido diferencial, DSC-Q2000 V24.11 Build 124, TA Instruments (Laboratorio de Instrumentación Química, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad ICESI)
- Equipo para termogravimetría, TGA 2050 de TA Instruments (Departamento de Química, Universidad del Valle)
- Espectrofotómetro IR con transformada de Fourier Thermo electron Nicolet iS10 FT-IR con corrección ATR (Unidad de Análisis Industriales, Departamento de química, Universidad del Cauca)
- Espectrómetro de masas en modo de reflectron positivo, Ultraflex extreme MALDI-TOF-TOF, Bruker Daltonics (Laboratorio de Espectrometría de Masas, Universidad Industrial de Santander)
- Microviscosímetro, μ VISC-m RheoSense Inc. (Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Química, Universidad ICESI)
- Reactor microondas DiscoverSP 600635 en modo dinámico, equipado con viales de 10 mL (Facultad de Ciencias Naturales, Laboratorio de Síntesis Orgánica, Universidad ICESI)
- RMN Bruker de 400 MHz, modelo AVANCE II2 (Departamento de Química, Universidad del Valle)

5.2. VARIABLES EVALUADAS EN EL PROCESO DE POLIESTERIFICACIÓN

La presencia de solventes determina el uso de la variable concentración, también se pueden usar catalizadores. Otras muy relacionadas con el diseño experimental de este trabajo son temperatura, tiempo de reacción, relación de equivalentes de los monómeros, y potencia de la radiación de microondas utilizada en la poliesterificación.

En la ecuación 6 se muestran las variables de mayor uso en un planeamiento sintético. En la síntesis de poli (xilitol succinato) se estudiaron las interacciones de la temperatura, tiempo de reacción y relaciones estequiométricas de monómeros. Se usó un diseño experimental 3³ y la evaluación se realizó en tres niveles: mínimo, medio y máximo con asignación de dos valores a los bloques experimentales del diseño.



1. solvente, 2. catalizador, 3. temperatura, 4. tiempo, 5. relación AS/X, 6. potencia - Microondas

R= H, ramificaciones o entrecruzamiento de las cadenas

A continuación, se describen las variables propuestas inicialmente en el diseño experimental del proyecto, estudiadas en el desarrollo de este trabajo de grado:

5.2.1. Solvente de reacción

El limoneno y el dimetilsulfóxido se utilizaron como solventes sustitutos en consideración a la toxicidad del tolueno y por los resultados reportados en reacciones similares por metodología clásica y vía microondas.

Los ensayos previos se realizaron por triplicado en limoneno, dimetilsulfóxido y en ausencia de solvente, en tubos de 10 mL. Se utilizó 1 mmol de xilitol y 1 mmol de ácido succínico y 2 mL de solvente. Las mismas moles se usaron en ausencia de solvente. En todos los experimentos las mezclas se homogenizaron mediante agitación magnética durante un (1) minuto y luego se calentaron a 170 °C por 10 minutos con radiación microondas de 300 W.

5.2.2. Catálisis acida

El efecto de la adición de un ácido inorgánico y un ácido orgánico como catalizadores (10% mol) de la poliesterificación fue evaluado empleando el set de experimentos mostrados en la tabla 3. Cada vial se sometió a una radiación microondas de 300 W por 10 min a 170 °C previa agitación magnética por 1 minuto.

Tabla 3. Condiciones experimentales para la evaluación de la catálisis acida en la síntesis de pXS.

Catalizador	Experimento	Ácido succínico (mmol)	Xilitol (mmol)
Ác. clorhídrico 0.1 M	1	1.0	0.0
	2	0.0	1.0
	3	1.0	1.0
Ác. Acético 0.1 M	4	1.0	0.0
	5	0.0	1.0
	6	1.0	1.0

5.2.3. Temperatura de síntesis

Las temperaturas de síntesis se establecieron en ensayos previos con radiación de microondas de 300 W de potencia en modo dinámico. En tubos para microondas de 10 mL se pesó por separado 1 mmol de Xilitol (152.15 mg) y 1 mmol de ácido succínico (118.09 mg) y se calentaron para determinar el punto de fusión de cada

monómero. A continuación, se calentó la mezcla de 1 mmol de ambos monómeros a 130 °C (20 °C por encima de la temperatura de fusión del xilitol), bajo agitación magnética fuerte. Los experimentos se repitieron con calentamiento a temperaturas de 150 °C, 170 °C, 190 °C, 210 °C, 230 °C y 250 °C, durante 20 minutos. En todos los experimentos el vial de reacción se enfrió dentro del reactor con corriente de aire durante 2 min. Los polímeros obtenidos en cada uno de los experimentos realizados fueron sometidos a análisis organoléptico y sensorial para evaluar la degradación de los productos.

5.2.4. Tiempo de síntesis

Los tiempos de reacción fueron determinados mediante observación directa de los cambios ocurridos en los monómeros y los polímeros sintetizados al someter a calentamiento a una temperatura de 200 °C la mezcla de 1 mmol de cada monómero (152.15 mg de Xilitol y 118.09 mg de ácido succínico), bajo radiación de microondas de 300 W, durante 5 minutos. El proceso se repitió a 10, 15, 20 y 25 minutos. Al cabo de cada tiempo de calentamiento, la reacción se detuvo cuando cesó la radiación microondas y el vial se enfrió durante 2 minutos con corriente de aire dentro del reactor microondas. Los polímeros obtenidos en cada uno de los experimentos realizados fueron sometidos a análisis organoléptico para establecer la posible degradación de los productos.

5.2.5. Relaciones estequiométricas de los monómeros

Se utilizó 1.00 mmol de ácido succínico (AS) y se variaron las mmoles de xilitol (X), así:

Relación equimolar de ácido succínico: xilitol (1.0:1.0): $AS/X = 1.0$

Relación de ácido succínico: xilitol inferior a uno (1.0:1.1): $AS/X = 0.9$

Relación de ácido succínico: xilitol superior a uno (1.0:0.8): $AS/X = 1.25$

5.2.6. Potencia de síntesis

Los rangos de potencia de la radicación de microondas de 200 W y 300 W se establecieron en consideración a los resultados obtenidos en síntesis similares por Velmathi y colaboradores [10,11] y la potencia límite del reactor Discovery SP 600635.

5.3. DISEÑO EXPERIMENTAL

En la tabla 4 se muestran los parámetros del diseño experimental 3^3 con dos bloques y las variables del proceso en los niveles empleados.

Tabla 4. Diseño experimental 3^3 con dos bloques

Potencia de síntesis	200 W	300 W
Variable de análisis*	Niveles de la Variable	
Temperatura de síntesis (°C)	170, 200, 230	170, 200, 230
Tiempo de síntesis (min.)	10, 20, 30	10, 20, 30
Relación ácido succínico – xilitol	0.90, 1.00, 1.25	0.90, 1.00, 1.25

En la figura 10 se muestra la representación gráfica del modelo factorial empleado. El diseño experimental completo obtenido exhibe todas las combinaciones posibles de las variables de análisis separadas en dos bloques de síntesis para un total de 54 experimentos (tabla 5), siendo definida como la variable de respuesta la **viscosidad** de los polímeros sintetizados.

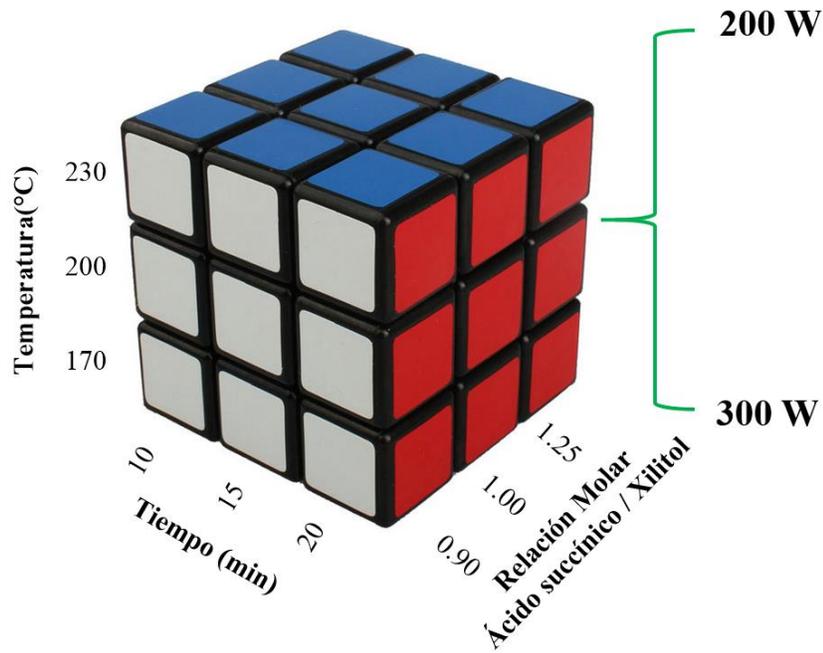


Figura 10. Representación gráfica del diseño experimental 3³ con dos bloques.

En consideración a la cantidad de análisis programados, se puede afirmar que el orden de los experimentos no es aleatorizado, razón por la cual el diseño sigue de forma general las pautas descritas teóricamente para el mismo.

Tabla 5. Diseño experimental 3³ completo

Exp.	Bloque (W)	AS/X*	T (°C)	t (min)
1	200	0.90	170	10
2	200	0.90	170	15
3	200	0.90	170	20
4	200	0.90	200	10
5	200	0.90	200	15
6	200	0.90	200	20
7	200	0.90	230	10
8	200	0.90	230	15
9	200	0.90	230	20
10	200	1.00	170	10
11	200	1.00	170	15
12	200	1.00	170	20
13	200	1.00	200	10
14	200	1.00	200	15
15	200	1.00	200	20
16	200	1.00	230	10
17	200	1.00	230	15
18	200	1.00	230	20
19	200	1.25	170	10
20	200	1.25	170	15
21	200	1.25	170	20
22	200	1.25	200	10
23	200	1.25	200	15
24	200	1.25	200	20
25	200	1.25	230	10
26	200	1.25	230	15
27	200	1.25	230	20
28	300	0.90	170	10

29	300	0.90	170	15
30	300	0.90	170	20
31	300	0.90	200	10
32	300	0.90	200	15
33	300	0.90	200	20
34	300	0.90	230	10
35	300	0.90	230	15
36	300	0.90	230	20
37	300	1.00	170	10
38	300	1.00	170	15
39	300	1.00	170	20
40	300	1.00	200	10
41	300	1.00	200	15
42	300	1.00	200	20
43	300	1.00	230	10
44	300	1.00	230	15
45	300	1.00	230	20
46	300	1.25	170	10
47	300	1.25	170	15
48	300	1.25	170	20
49	300	1.25	200	10
50	300	1.25	200	15
51	300	1.25	200	20
52	300	1.25	230	10
53	300	1.25	230	15
54	300	1.25	230	20

* AS (ácido succínico): X (xilitol)

5.3.1. Determinación de la viscosidad y el peso molecular viscosimétrico para pXS sintetizados

El número tan grande de experimentos planteados en este estudio, limitó la escogencia de la técnica para la determinación de los pesos moleculares de los polímeros sintetizados; especialmente, por el alto costo de las mediciones mediante técnicas convencionales. Se utilizó la viscosimetría dinámica, una técnica que se fundamenta en las propiedades coligativas de las disoluciones para establecer el peso molecular viscosimétrico de los polímeros sintetizados. El procedimiento realizado se muestra a continuación.

Se preparó con cada polímero 1.0 mL de solución acuosa de $C \cong 1.0 \text{ g/mL}$. De cada solución se introdujo 500 μL en el equipo y se determinó la primera viscosidad. Posteriormente, la solución restante de la primera medición se pesó y diluyó con adición de 1.0 mL de agua y se emplearon 500 μL para determinar nuevamente la viscosidad, obteniendo un segundo valor de viscosidad del pXS. El proceso de dilución y medición se repitió sucesivamente hasta obtener un total de cinco (5) valores de viscosidad de cada muestra polimérica.

En esta parte, se emplearon como patrones de calibración las soluciones acuosas de los monómeros puros, preparándolas con relaciones equimolares de ambos monómeros. Cada solución se analizó con la misma metodología que se usó para los polímeros, obteniendo la curva de calibración viscosimétrica fundamentada en la ecuación de Mark- Houwink-Sakurada, para las diferentes soluciones de poli(xilitol succinato).

Paralelamente, las muestras seleccionadas de pXS fueron sometidas al análisis por espectrometría de masas (MALDI-TOF-TOF) para determinar el peso molecular y los valores obtenidos se compararon con los pesos viscosimétricos obtenidos.

5.4. SÍNTESIS DE POLÍMEROS DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO (pXS)

5.4.1. Síntesis de poli (xilitol succinato) vía microondas.

Se pesaron los monómeros en viales de 10 mL, provistos de un agitador magnético, compatibles con el reactor de microondas. En todos los ensayos se selló el vial empleando los dispositivos especiales para el reactor, por medio de los cuales se controló la presión interna del medio de reacción. El reactor de microondas se programó en modo dinámico, de tal forma que una vez alcanzada la temperatura de síntesis se detenía la radiación de microondas y a continuación la temperatura se controlaba con pulsos intermitentes de radiación. Desde el inicio del calentamiento la mezcla de reacción se sometió a una agitación de 100 rpm y se mantuvo constante por el tiempo programado. Al cabo de este, se detuvo la radiación microondas y el vial de reacción fue enfriado empleando corriente de aire durante 2-3 minutos. Finalmente, el vial se retiró del reactor y se secó el agua remanente.

5.4.2. Purificación de poli (xilitol succinato) obtenido

La purificación de cada polímero sintetizado (pXS) se llevó a cabo adicionando aproximadamente 600 mg de muestra a 1 mL de agua. La mezcla se calentó en baño de aceite a 60 °C con agitación magnética constante hasta disolución completa. Los polímeros solubilizados fueron vertidos lentamente (gota a gota) sobre 100 mL de acetato de etilo, a 4 °C bajo agitación fuerte. Enseguida, se separó el exceso de acetato de etilo por decantación y el polímero precipitado se llevó a sequedad a 80 °C. Los sólidos obtenidos se disolvieron en 1 mL de agua y fueron transferidos cuantitativamente a un vial de 5 mL. Posteriormente, el vial se calentó a 80 °C y se llevó a sequedad con corriente de nitrógeno. Las trazas de solvente se separaron por liofilización a 10 mbar y 80 °C por 24 horas con línea Schlenk.

5.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS pXS OBTENIDOS

5.5.1. Caracterización física y solubilidad de los pXS's.

Los polímeros sintetizados fueron caracterizados organolépticamente de acuerdo con su color, estado físico y solubilidad. Para la solubilidad se emplearon 100 mg de pXS en 5 mL de solvente a temperatura ambiente y a 60 °C con agitación magnética constante.

5.5.2. Espectroscopia FT-IR

Los espectros IR se realizaron mediante la técnica de Reflexión Total Atenuada (ATR) entre 4000 y 400 cm^{-1} , colocando la muestra directamente sobre la punta de diamante ~10 mg de pXS.

5.5.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C fueron realizados en un equipo Bruker 400 MHz de la Universidad del Valle, en D_2O , después de calentar la mezcla y agitarla prolongadamente.

5.5.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En cada análisis se sometieron aproximadamente 5 mg de pXS a tres ciclos completos de calentamiento-enfriamiento desde -20 °C a 200 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se empleó la técnica de "pinhole" para evitar interferencias de agua o de solventes en los análisis.

5.5.5. Análisis termogravimétrico.

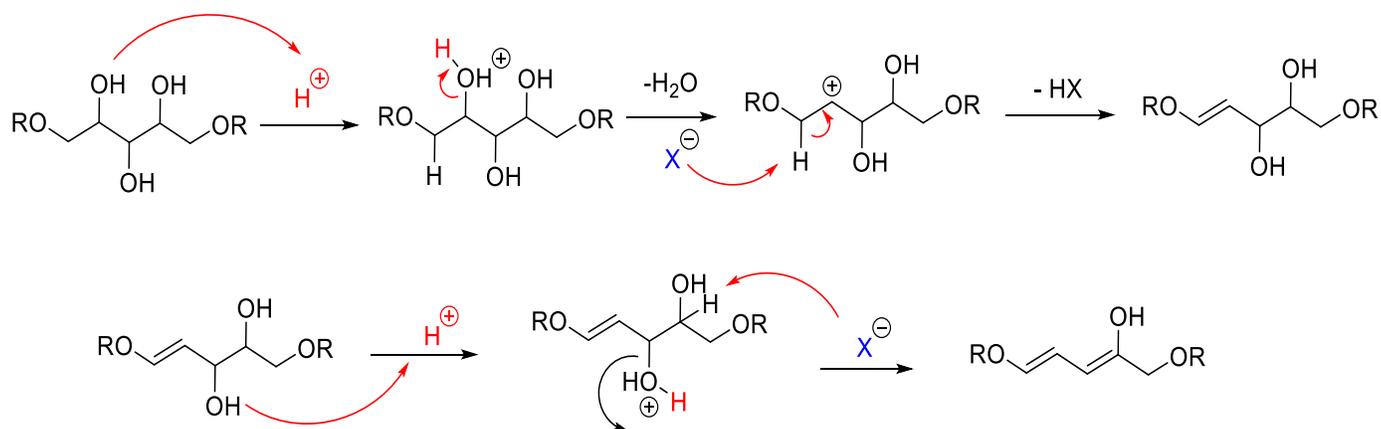
En cada análisis se sometieron masas de aproximadamente 5 mg de pXS a un rango de calentamiento entre 0 °C y 600 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en atmosfera de nitrógeno a 60 mL/min.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA POLICONDENSACIÓN DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO

La poliesterificación en limoneno y DMSO no se desarrolló bajo condiciones apropiadas, ya que el limoneno no solubilizó los monómeros. Adicionalmente, el limoneno es un solvente poco polarizable que desfavorece la transferencia de energía de microondas al medio de reacción y limita la estabilización de la temperatura programada para llevar a cabo la síntesis en los diferentes experimentos. El DMSO solubilizó los monómeros rápidamente y permitió el flujo de energía microondas en el medio de reacción, en un proceso altamente exotérmico, observándose a los tres (3) minutos de reacción el inicio del proceso de ebullición fuerte y un cambio en la coloración del medio a marrón oscuro, limitando el trabajo en tiempos de reacción mayores a 5 min., por la inestabilidad del sistema.

De manera análoga se hicieron pruebas de estabilidad de los monómeros en medio ácido, las cuales fueron satisfactorias para el ácido succínico, que no presentó reacciones adversas, durante el rango de tiempo y de temperatura estudiado. Por su parte, el xilitol en medio ácido se tornó altamente exotérmico degradándose rápidamente en presencia de cualquier ácido, tornándose de color marrón intenso y olor característico. El calentamiento fue más violento en presencia de ácidos fuertes como el ácido clorhídrico y levemente menor con el ácido acético. El cambio se explica por la deshidratación del xilitol en medio ácido, degradándose como se muestra en la ecuación 7, con la formación de un alcohol poliinsaturado responsable del color marrón del medio de reacción. Durante el proceso de policondensación se observó igual pardeamiento, posiblemente por la formación de subproductos polinsaturados, inducidos por la presencia del ácido succínico el cual puede donar protones a pesar de ser un ácido débil, por efecto de activación de la radiación microondas.



Se analizó por separado la estabilidad térmica del xilitol y el ácido succínico bajo el efecto de la radiación microondas, midiendo los puntos de fusión experimental a 100 °C y 185 °C respectivamente. Al realizar la poliesterificación el xilitol que actúa como solvente en la disolución del ácido succínico, se dio inicio a la policondensación. La reacción de poliesterificación sin solvente, procedió de forma controlada, sin limitaciones en el tiempo y la temperatura de síntesis.

Las variables a evaluar en el diseño experimental fueron determinadas llevando a cabo experimentos lineales en los que se evaluó una variable a diferentes valores, manteniendo las demás condiciones de síntesis constantes. La relación estequiométrica de la reacción y la potencia de síntesis se fijaron previamente. La relación estequiométrica ácido succínico – xilitol partió de un valor central equimolar (1:1), a partir del cual se estableció un valor por debajo, de 0.9 (1.0 : 1.1 ácido succínico: xilitol) y un valor por encima de 1.25 (1.0 : 0.8 ácido succínico: xilitol); con ello se buscaba evaluar cómo se comporta el polímero sintetizado en relación con el posible entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, siendo en todos los casos el ácido succínico el reactivo constante, variando al xilitol, por ser el monómero con mayor funcionalidad.

La potencia de la radiación microondas es uno de los factores que en teoría afecta el tiempo de reacción en los procesos de síntesis vía microondas, la potencia

emitida es requerida inicialmente para alcanzar la temperatura deseada del medio de reacción, por ende, afecta directamente el tiempo requerido para iniciar la reacción; posteriormente, es emitida en modo dinámico, mediante pulsos de radiación para mantener la temperatura sin una emisión constante de la potencia fijada. En consideración a esto y reportes de la literatura de Velmathi y colaboradores [10,11], se definieron los valores de potencia a partir de 200 Watts hasta el valor máximo de 300 Watts del reactor de microondas empleado Discovery SP 600635.

La temperatura de síntesis se estableció llevando a cabo el proceso de poliesterificación en volumen (bulk) a diferentes temperaturas, evaluando las propiedades organolépticas del polímero obtenido en cada caso. En primera instancia este parámetro fue el indicativo para definir la degradación del polímero, cuando la muestra adquiere una coloración negra. Basados en este criterio se evaluaron las temperaturas de síntesis, todos los experimentos fueron determinados usando una relación equimolar de los monómeros (1:1), un tiempo de síntesis de 20 minutos y una potencia de radiación de 300 W obteniendo los resultados presentados en la tabla 6.

Tabla 6. Apariencia pXS's sintetizados a diferentes temperaturas

Experimento	Temperatura (°C)	pXS
1	130	Líquido denso transparente
2	150	Líquido blanco denso
3	170	Líquido marrón denso
4	190	Sólido marrón maleable
5	210	Sólido marrón maleable
6	230	Sólido marrón rígido
7	250	Sólido negro rígido

Con base en los resultados mostrados en la tabla 6 se seleccionaron los niveles en donde el polímero destacó por un aumento en la densidad de la muestra, en sus

propiedades organolépticas y baja dispersión del producto de reacción en solventes, es decir, los valores de temperatura a los cuales la reacción de policondensación produjo principalmente polímeros de mediano a alto peso molecular. Experimentalmente se determinó que los polímeros formados por debajo de 170 °C se dispersan rápidamente en agua, lo cual indica que se trata de cadenas de bajo peso molecular; mientras que por encima de 230 °C los polímeros obtenidos son degradados térmicamente al presentar una coloración negra, indicando esto que durante el proceso de síntesis las moléculas de los monómeros o de insipientes oligómeros sufren degradación térmica y por ende limitan la policondensación. En análisis posteriores se determinó por calorimetría de barrido diferencial que los polímeros obtenidos son estables hasta 400 °C esta estabilidad la presenta el polímero purificado, mientras que, en el proceso de reacción, en etapas tempranas de la policondensación son fácilmente degradados a altas temperaturas. Definiendo así los tres niveles de la variable temperatura de síntesis en 170 °C, 200 °C (el valor medio entre el experimento 4 y 5) y 230 °C.

De manera análoga se evaluó el tiempo de síntesis siguiendo los mismos parámetros de selección que se usaron con la temperatura; para ello, se realizaron los experimentos mostrados en la tabla 7, en los cuales se llevó a cabo la policondensación a 200 °C con una potencia de 300 W y una relación equimolar de monómeros (1:1)

Tabla 7. Apariencia pXS's sintetizados a diferentes tiempos.

Experimento	Tiempo (min)	pXS
1	5	Líquido denso blanco
2	10	Líquido marrón viscoso
3	15	Líquido marrón denso
4	20	Sólido marrón rígido
5	25	Sólido negro rígido

Nuevamente se establecieron los valores de la variable tiempo de síntesis tomando en cuenta que los productos sintetizados por debajo de 10 minutos no se destacan como posibles polímeros de alto o mediano peso molecular, tanto por su apariencia como por sus propiedades físicas. De igual manera, los productos obtenidos por encima de 25 minutos de síntesis se determinaron como productos degradados.

6.2. PURIFICACIÓN DE POLÍMEROS DE ÁCIDO SUCCÍNICO Y XILITOL

La síntesis de poli (xilitol succinato) se desarrolló de acuerdo con el diseño experimental planteado, obteniendo productos de reacción en crudo de diversos pesos moleculares, debido a que en este tipo de policondensaciones no es posible controlar el proceso hacia la formación selectiva de un solo tipo de estructura polimérica. Con el fin de seleccionar los polímeros de mayor peso molecular en cada una de los ensayos se procedió a purificar los polímeros realizando un proceso de dispersión en solventes. Sobre la base de las pruebas de solubilidad preliminares (tabla 8) se estableció el acetato de etilo como el solvente más adecuado, en el cual los polímeros de alto peso molecular no solubilizan. Las muestras poliméricas se solubilizaron en 1.0 mL de agua desionizada a 60 °C.

Tabla 8. Solubilidad del poli (xilitol succinato) y los reactivos de partida.

Solvente	Producto reacción	Xilitol	Ácido Succínico
Éter Etilico	-	-	-
Cloroformo	-	-	-
Diclorometano	-	-	-
Acetato de Etilo	-	++	++
Metanol	-	-	+++
Etilenglicol	-	+	++
Agua	+	+++	-
DMSO	-	+++	++
Acetonitrilo	-	-	-
THF	+++	-	-

<+++> Altamente soluble, <+> Soluble, <+> Dispersable, <-> Insoluble

La mezcla obtenida posteriormente se vertió gota a gota sobre 100 mL de acetato de etilo a 4 °C, bajo agitación magnética fuerte. Se observó la dispersión de parte de la muestra por la turbiedad del medio, debida posiblemente a los oligómeros de bajo peso molecular, acompañada de la precipitación inmediata de una sustancia marrón sobre el agitador magnético. Esta sustancia se asumió como el polímero de interés en cada una de las muestras purificadas. Mediante esta metodología se separaron los polímeros de mayor peso de los oligómeros de mediano y/o bajo peso molecular.

Posteriormente los materiales sintetizados fueron llevados a sequedad para ser analizados mediante espectroscopia infrarroja y determinar así el proceso de purificación. Se observa una diferencia significativa entre el espectro de la muestra de polímero antes y después del proceso de purificación con acetato de etilo (figura 11) notándose principalmente que antes de la purificación todas las bandas por encima de 1600 cm^{-1} disminuyen notablemente su intensidad, comportamiento asociado con la presencia de agua en las cadenas poliméricas de la muestra sin purificar, afectando esta la intensidad de las bandas OH a 3000 cm^{-1} . El proceso de purificación elimina el agua de las cadenas poliméricas al ser esta al ser inmisible con el acetato de etilo, observando una disminución en la intensidad de la banda OH para la muestra purificada.

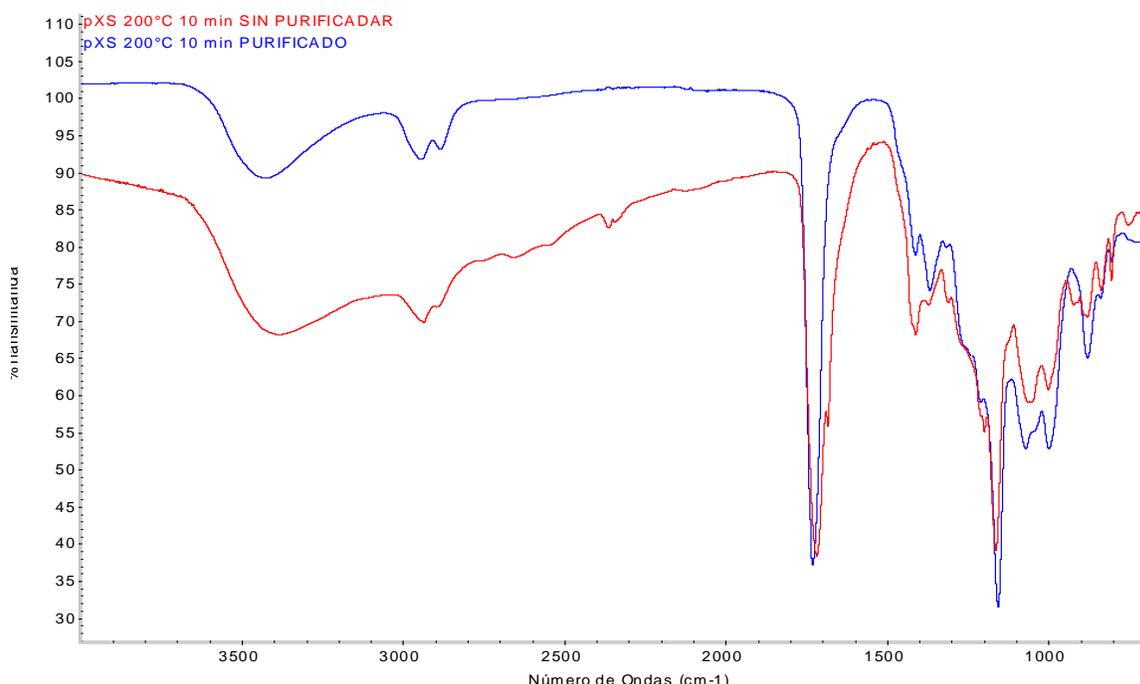


Figura 11. Espectros IR para pXS antes y después del proceso de purificación.

6.3. PROPIEDADES FÍSICAS ANALIZADAS PARA LOS pXS's

6.3.1. *Análisis organoléptico (Estado físico y coloración)*

En la tabla 9 se muestran las características generales obtenidas para los polímeros sintetizados y purificados. De manera general se observa una relación directa entre la temperatura, el tiempo de síntesis y la coloración de los polímeros. En este sentido, los polímeros sintetizados a bajas temperaturas y tiempos cortos presentan una coloración ámbar traslucida la cual progresivamente se intensifica en función del aumento del tiempo y la temperatura de síntesis. En los valores extremos de temperatura y tiempo se observa una tendencia general a obtener polímeros de coloraciones ámbar más oscuras llegando a adquirir coloraciones marrón cuando la síntesis es llevada a cabo a 230 °C, independientemente del tiempo de síntesis, haciéndose este comportamiento más marcado en el bloque que fue trabajado al máximo de la potencia (300 W); un comportamiento asociado principalmente con la intensidad de la radiación la cual incrementó rápidamente la temperatura del medio de reacción dando lugar a polímeros con mayor grado de entrecruzamiento.

De igual manera el estado físico de los polímeros obtenidos varió de manera significativa a lo largo de los experimentos desarrollados. A temperatura bajas y tiempos cortos, los polímeros obtenidos son líquidos densos que gradualmente con el aumento de la temperatura adquieren un carácter más viscoso aumentando así su resistencia a fluir, para adquirir posteriormente una mayor densidad y una fluidez casi nula, conllevando finalmente a la obtención de polímeros sólidos. Dadas las condiciones, generalmente a 230 °C los polímeros son viscosos y densos, destacándose los productos 27 y 53 por ser sólidos rígidos. Cuando se utilizó la relación AS:X = 1.25, se observó una tendencia a formar polímeros sólidos debido al aumento del entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, dado el exceso de ácido succínico el cual genera puentes entre las cadenas al reaccionar con los hidroxilos secundarios del xilitol.

6.3.2. Pruebas de solubilidad

Las pruebas de solubilidad mostraron que los polímeros sintetizados no son solubles en tiempos cortos menores que 1h en solventes orgánicos como tetrahidrofurano (THF), éter etílico, cloroformo, diclorometano, acetato de etilo, metanol, etanol, dimetilsulfoxido (DMSO) y acetonitrilo a temperatura ambiente, los datos completos de solubilidad se muestran en los anexos tabla 13.

Las pruebas de solubilidad con THF y agua fueron llevadas a cabo a 60 °C. El tiempo máximo de solubilización en THF fue de 8 h para las muestras 27 y 53 las cuales se destacan por su rigidez; estas mismas presentaron un tiempo de disolución en agua a 60 °C entre 31 h y 38 h respectivamente. Los resultados experimentales permiten establecer una relación inversa entre la solubilidad de los polímeros sintetizados en agua y el contenido de ácido succínico, así mismo al aumentar la temperatura y el tiempo de síntesis también disminuye la solubilidad de los polímeros en agua. Este comportamiento no se logró establecer para el THF ya que las muestras en general disuelven en un periodo de tiempo similar.

6.4. DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD Y EL PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO DE LOS pXS's SINTETIZADOS

La determinación del M_v implicó la medición de la viscosidad de soluciones madre de cada una de las muestras sintetizadas. Posteriormente se determinaron la viscosidad de diluciones del polímero hasta obtener como mínimo cuatro valores de viscosidad para diferentes concentraciones de pXS.

Los datos de viscosidades experimentales obtenidos para la muestra de pXS 1 (tabla 9) describen los cálculos realizados para cada una de las 54 muestras de pXS obtenidas, por lo cual se usarán como referencia para explicar los valores de viscosidad intrínseca $[\eta]$ reportados.

La viscosidad promedio (n_{pro}) es determinada como el promedio de los valores de viscosidad experimental n_1, n_2, n_3 . El valor de la viscosidad experimental del solvente (n_{ste}) corresponde al valor de n_{pro} obtenido para el experimento 1. Empleando la ecuación 8 se determina la viscosidad reducida (n_{red}) de las disoluciones.

Tabla 9. Datos de viscosidad experimentales para la muestra de pXS_1

Exp	[pXS] (g/mL)	Viscosidad experimental				%CV	n_{red} (mL/g)
		n_1	n_2	n_3	n_{pro}		
1	0.000	1.146	1.149	1.169	1.155	1.1	-
2	0.588	3.649	3.622	3.678	3.650	0.8	3.676
3	0.656	3.947	3.968	3.938	3.951	0.4	3.693
4	0.741	4.328	4.310	4.342	4.327	0.4	3.706
5	0.853	4.826	4.853	4.808	4.829	0.5	3.732
6	1.003	5.509	5.532	5.498	5.513	0.3	3.763

Graficando la n_{red} de cada una de las disoluciones acuosas de pXS en función de la [pXS] se obtiene la recta que describe el límite descrito por la ecuación 9 (figura 12). El intercepto de la ecuación lineal corresponde a la viscosidad intrínseca para la muestra evaluada pXS_1.

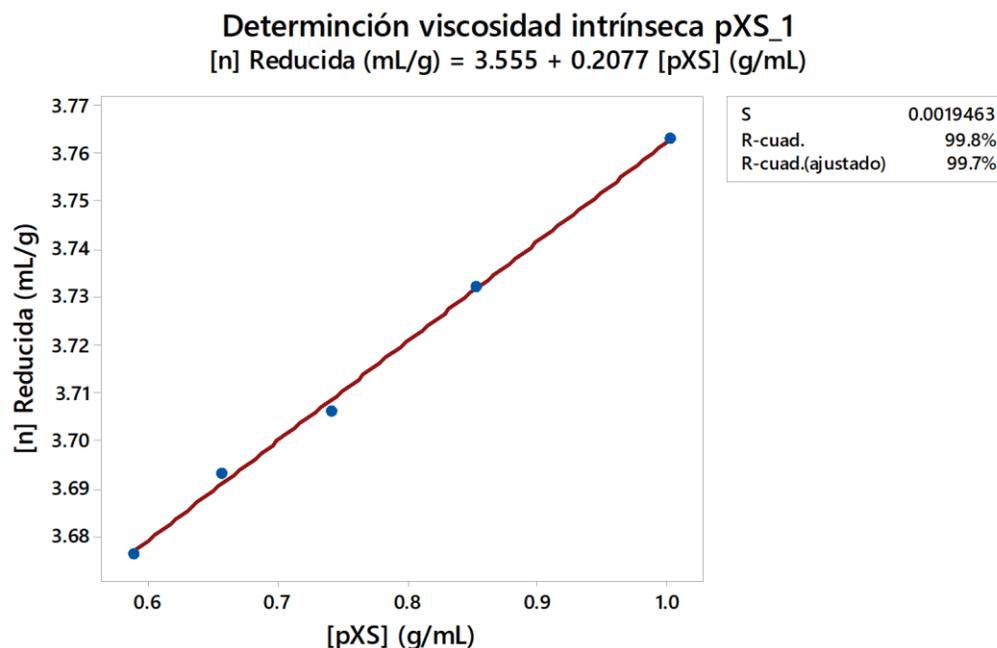


Figura 12. Determinación de la viscosidad intrínseca para la muestra de pXS_1

Los pesos viscosimétricos de las muestras de pXS son determinados empleando la ecuación de Mark – Houwink-Sakurada para lo cual se determinaron experimentalmente los valores de las constantes K y α para las disoluciones acuosas de pXS (Ecuación 10). La ecuación lineal que describe la curva obtenida al graficar los logaritmos en base 10 de la viscosidad intrínseca $[n]$ en función de los logaritmos en base 10 de M_w del polímero (Figura 13) equivale a la ecuación 11, por tanto, tendremos que el valor α es la pendiente de la recta (0.1245), mientras el valor de K es el antilogaritmo en base 10 del intercepto ($10^{\text{Intercepto}} = 10^{0.1296}$) valor equivalente a 1,3477.

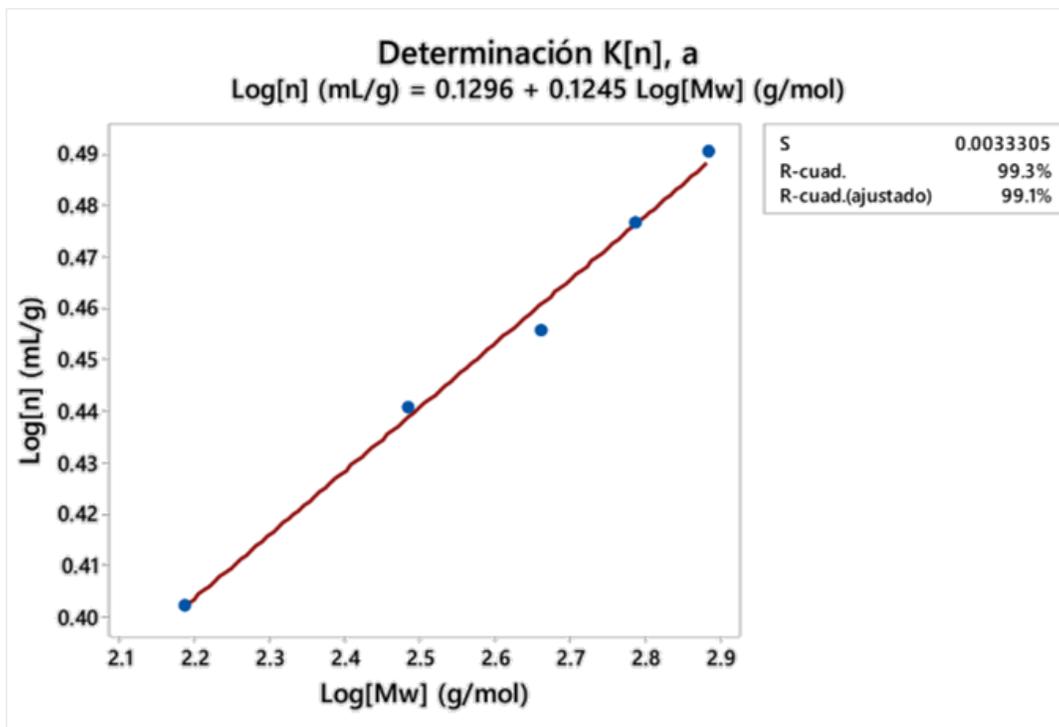


Figura 13. Determinación gráfica de las constantes K y α para las soluciones acuosas del pXS

Los datos de las propiedades físicas, la viscosidad intrínseca y el M_v de los pXS's sintetizados se resumen en la tabla 10.

Tabla 10. Propiedades físicas, viscosidad intrínseca y el M_v de los pXS's sintetizados

Exp	Color del Producto	Estado físico	[η] (mL/g)	M_v (g/mol)	% R	AS:X*	T (°C)	T (min)
1	Ámbar traslucido	Líquido viscoso	3.555	2416.40	66.80	0.90	170 °C	10 min
2	Ámbar claro	Líquido viscoso	5.139	46651.00	80.00	0.90	170 °C	15 min
3	Ámbar claro	Sólido viscoso	5.564	88343.00	84.30	0.90	170 °C	20 min
4	Ámbar traslucido	Líquido viscoso	4.864	30018.20	80.30	0.90	200 °C	10 min
5	Ámbar claro	Líquido denso	3.434	1829.20	64.50	0.90	200 °C	15 min
6	Ámbar	Líquido denso	5.442	73899.90	87.00	0.90	200 °C	20 min
7	Ámbar traslucido	Líquido viscoso	4.641	20561.20	71.50	0.90	230 °C	10 min
8	Marrón claro	Líquido denso	4.874	30515.00	86.30	0.90	230 °C	15 min
9	Marrón	Sólido viscoso	4.067	7125.90	71.10	0.90	230 °C	20 min
10	Ámbar traslucido	Sólido blando	7.264	751537.10	73.10	1.00	170 °C	10 min
11	Ámbar claro	Sólido viscoso	5.532	84278.50	68.20	1.00	170 °C	15 min
12	Ámbar claro	Sólido viscoso	5.009	38000.80	69.00	1.00	170 °C	20 min
13	Ámbar traslucido	Líquido viscoso	7.943	1541071.90	76.50	1.00	200 °C	10 min
14	Ámbar claro	Líquido denso	8.446	2524131.00	68.00	1.00	200 °C	15 min
15	Ámbar	Sólido viscoso	4.796	26805.20	74.50	1.00	200 °C	20 min
16	Ámbar	Líquido denso	4.448	14621.60	78.20	1.00	230 °C	10 min
17	Ámbar oscuro	Sólido viscoso	5.129	45929.20	75.40	1.00	230 °C	15 min
18	Marrón	Sólido denso	5.790	121598.10	81.10	1.00	230 °C	20 min
19	Ámbar claro	Líquido viscoso	2.462	126.40	81.20	1.25	170 °C	10 min
20	Ámbar	Líquido denso	6.978	544298.50	72.00	1.25	170 °C	15 min
21	Marrón	Sólido viscoso	3.734	3588.70	78.40	1.25	170 °C	20 min
22	Ámbar claro	Líquido denso	3.974	5919.70	82.20	1.25	200 °C	10 min
23	Ámbar	Sólido viscoso	3.105	815.50	84.10	1.25	200 °C	15 min
24	Ámbar oscuro	Sólido viscoso	5.309	60632.70	75.90	1.25	200 °C	20 min
25	Ámbar	Líquido denso	3.944	5563.10	72.60	1.25	230 °C	10 min
26	Ámbar oscuro	Sólido denso	3.854	4622.60	72.90	1.25	230 °C	15 min
27	Marrón	Sólido rígido	9.377	5845747.60	72.40	1.25	230 °C	20 min
28	Ámbar traslucido	Líquido viscoso	3.483	2049.60	72.60	0.90	170 °C	10 min
29	Ámbar claro	Líquido viscoso	4.572	18253.20	62.90	0.90	170 °C	15 min
30	Ámbar claro	Sólido viscoso	4.601	19196.90	63.00	0.90	170 °C	20 min
31	Ámbar traslucido	Líquido viscoso	5.284	58366.90	63.10	0.90	200 °C	10 min
32	Ámbar claro	Sólido viscoso	6.212	214021.30	63.00	0.90	200 °C	15 min

33	Ámbar	Sólido denso	4.269	10511.50	74.50	0.90	200 °C	20 min
34	Ámbar traslucido	Líquido denso	4.376	12828.30	72.10	0.90	230 °C	10 min
35	Marrón claro	Líquido denso	3.718	3463.40	71.10	0.90	230 °C	15 min
36	Marrón	Sólido denso	3.746	3684.90	74.40	0.90	230 °C	20 min
37	Ámbar traslucido	Líquido denso	4.126	8004.30	71.50	1.00	170 °C	10 min
38	Ámbar claro	Sólido blando	4.011	6372.30	67.30	1.00	170 °C	15 min
39	Ámbar claro	Sólido viscoso	4.867	30139.90	67.20	1.00	170 °C	20 min
40	Ámbar traslucido	Líquido denso	3.272	1241.00	84.00	1.00	200 °C	10 min
41	Ámbar claro	Sólido viscoso	7.289	772660.60	53.00	1.00	200 °C	15 min
42	Ámbar	Sólido denso	5.446	74320.30	86.30	1.00	200 °C	20 min
43	Ámbar	Sólido viscoso	4.608	19413.70	65.90	1.00	230 °C	10 min
44	Ámbar oscuro	Sólido viscoso	4.910	32373.80	59.50	1.00	230 °C	15 min
45	Marrón	Sólido denso	3.690	3262.60	82.70	1.00	230 °C	20 min
46	Ámbar claro	Líquido denso	5.094	43505.50	51.80	1.25	170 °C	10 min
47	Ámbar	Sólido blando	3.266	1225.00	76.00	1.25	170 °C	15 min
48	Marrón	Sólido viscoso	3.502	2141.20	67.90	1.25	170 °C	20 min
49	Ámbar claro	Sólido viscoso	4.528	16874.40		1.25	200 °C	10 min
50	Ámbar	Sólido denso	7.757	1274445.30	47.10	1.25	200 °C	15 min
51	Ámbar oscuro	Sólido denso	6.561	331884.20	45.00	1.25	200 °C	20 min
52	Ámbar oscuro	Sólido denso	4.191	9062.10	64.60	1.25	230 °C	10 min
53	Marrón	Sólido rígido	10.313	12549908.00	70.80	1.25	230 °C	15 min
54	Marrón oscuro	Sólido	8.994	4181580.80	60.70	1.25	230 °C	20 min

6.5. DISEÑO EXPERIMENTAL

6.5.1. Análisis de la respuesta obtenida para el diseño experimental.

El diseño experimental empleado permite principalmente evaluar el tipo de interacción que presentan las variables de la síntesis de pXS (relación S/X, temperatura y tiempo) en los valores respectivos (tabla 11). La variable principal del análisis factorial corresponde a la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de los pXS's sintetizados la cual se evaluó en el programa estadístico minitab obteniendo los resultados mostrados en la tabla 12. El valor p en el análisis ANOVA para el diseño experimental planteado muestra que la interacción de las variables no afecta significativamente la viscosidad intrínseca de los polímeros sintetizados ($p < 0.05$) este resultado se explica debido a que los valores empleados para la síntesis de pXS mostrados en la tabla 11 son valores en los cuales no hay una degradación significativa de las cadenas poliméricas y por ende no se presenta una variación significativa en la variable de respuesta.

Los valores p obtenidos además nos indican de forma predictiva cuales son las variables o la interacción de las mismas que afecta en mayor medida la respuesta del diseño, de esta forma se determina que la interacción entre la relación de monómeros (S/X) y la temperatura ($p = 0,119$) afecta en mayor escala la viscosidad intrínseca de los pXS sintetizados. Esto se confirma en el diagrama de Pareto (figura 14) para los efectos estandarizados de los factores, en la gráfica se establece como ninguna de las variables o sus interacciones supera el valor significancia para la prueba de Pareto 2.059, confirmando que no hay impacto significativo de las variables sobre la viscosidad intrínseca de las muestras de pXS sintetizadas. Se confirma también que la interacción entre las variables relación de S/X y la temperatura de síntesis afecta respuesta del modelo, seguida por las tres variables individuales las cuales afectan de forma lineal el modelo.

Tabla 11. Información de los factores en el diseño experimental

Factor	Niveles	Valores
RELACIÓN S/X	3	0,90; 1,00; 1,25
TEMPERATURA	3	170; 200; 230
TIEMPO	3	10; 15; 20

Tabla 12. Análisis de Varianza para la síntesis de pXS

Fuente	GL	SC Ajuste.	MC Ajuste.	Valor F	Valor p
Modelo	27	82,378	3,05104	1,15	0,364
Bloques	1	0,073	0,07318	0,03	0,870
Lineal	6	23,621	3,93683	1,48	0,224
RELACIÓN S/X	2	8,246	4,12318	1,55	0,231
TEMPERATURA	2	7,087	3,54368	1,33	0,281
TIEMPO	2	8,287	4,14363	1,56	0,230
Interacciones de 2 términos	12	37,532	3,12765	1,18	0,349
RELACIÓN S/X*TEMPERATURA	4	21,666	5,41658	2,04	0,119
RELACIÓN S/X*TIEMPO	4	11,700	2,92511	1,10	0,378
TEMPERATURA*TIEMPO	4	4,165	1,04127	0,39	0,813
Interacciones de 3 términos	8	21,152	2,64402	0,99	0,464
RELACIÓN S/X*TEMPERATURA*TIEMPO	8	21,152	2,64402	0,99	0,464
Error	26	69,168	2,66030		
Total	53	151,546			

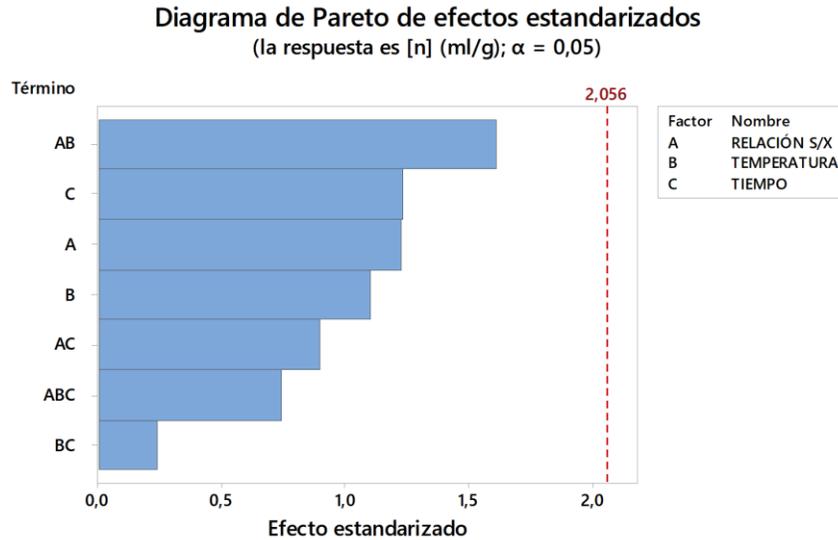


Figura 14. Diagrama de Pareto para los factores del diseño experimental empleado.

Se evalúan además los efectos principales para las medias de la viscosidad intrínseca (figura 15) en la cual observamos que hay para las tres variables una disminución en la media de la viscosidad, lo que indica que al aumentar el valor de la variable de síntesis se está posiblemente degradando parte de las cadenas poliméricas haciendo por ende que la viscosidad del sistema disminuya. Siendo el efecto más notorio en la temperatura y el tiempo de síntesis donde a mayor valor de la variable se observa un decaimiento mayor en la media de las viscosidades intrínsecas. Mientras que para la relación de monómeros se observa que la respuesta se estabiliza, esto se explica que al aumentar la relación de los monómeros se aumenta el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas haciendo con esto estable la variación de la viscosidad de los polímeros.

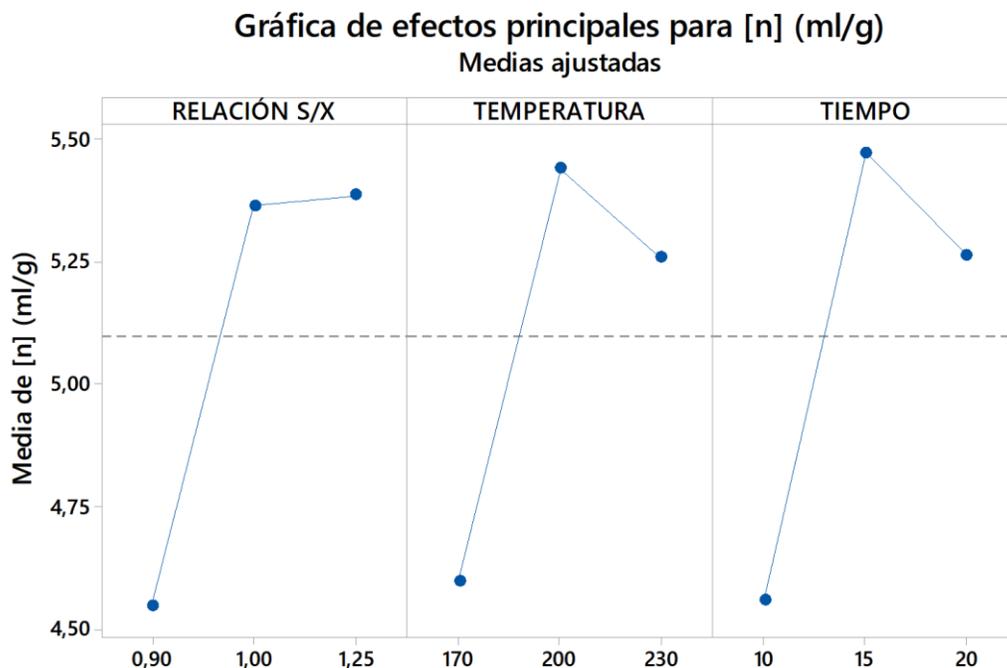


Figura 15. Gráfica de efectos principales para las medias de la viscosidad intrínseca de los pXS's sintetizados.

En las gráficas de interacción (figura 16) se observa la forma como las variables estudiadas interaccionan y su efecto sobre la media de la viscosidad intrínseca de los polímeros sintetizados. En cada uno de los recuadros mostrados en la figura 16 se analizan las interacciones de las variables ilustrando el comportamiento de la viscosidad intrínseca de los pXS.

En el primer recuadro se observa que para aumentar la viscosidad del polímero sintetizado se requiere emplear una relación S/X equivalente a 1,25 y un tiempo de síntesis de 20 minutos (línea verde discontinua). En el recuadro superior se muestra la interacción entre la relación S/X con la temperatura de síntesis, interacción que como se determinó en el ANOVA, presenta un mayor impacto sobre la [n], en la gráfica se muestra entonces que a valores de S/X de 1,25 y temperaturas de síntesis de 230 °C se maximiza la viscosidad de los pXS's sintetizados. Lo contrario ocurre con los valores de temperatura de 170 y 200 °C respectivamente, los cuales a mayor relación S/X disminuyen la [n] de los polímeros, ya que un aumento en la

temperatura de síntesis a 230 °C favorece el rápido entrecruzamiento de las cadenas poliméricas estabilizando los polímeros sintetizados y aumentando el número de partículas poliméricas presentes en la muestra purificada, mientras que a valores de temperatura más bajos el proceso de entrecruzamiento es llevado a cabo de forma más lenta razón por la cual entraría a verse afectada la cinética del proceso de polimerización al no alcanzar cadenas poliméricas altamente entrecruzadas disminuyendo con esto la $[n]$ de la muestra.

Finalmente en el recuadro inferior izquierdo se muestra el impacto de la interacción entre el tiempo y la temperatura de síntesis, se observa como la $[n]$ de los pXS's sintetizados presenta su valor máximo a un tiempo de síntesis de 15 minutos y empleando una temperatura de 200 °C lo cual se debe a la estabilidad térmica de las cadenas poliméricas formadas en el bulk de la reacción, es decir que al aumentar los tiempos de síntesis se están degradando térmicamente las cadenas de oligómeros presentes en la muestra disminuyendo con ello la cantidad en masa de pXS capaz de influir en la viscosidad de la muestra purificada.

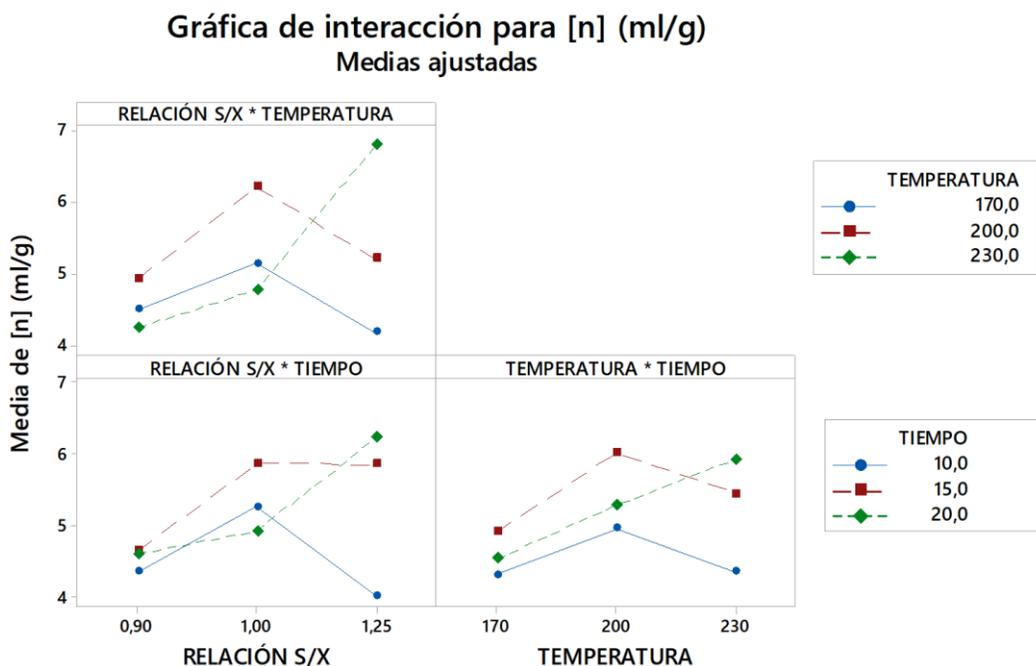


Figura 16. Gráfica de interacción de las variables analizadas en el diseño experimental.

6.5.2. Análisis del peso molecular viscosimétrico M_v

El M_v es una variable derivada del diseño experimental planteado, por lo cual no es posible emplearla como respuesta del modelo estadístico empleado, sin embargo, su análisis permite evaluar los pXS en función del peso molecular. Al analizar la dispersión gráfica del M_v para los pXS sintetizados (figura 17) se determina el experimento 53 como el experimento con el valor más alto de M_v obtenido ($12,5 \times 10^6$ g/mol), el pXS_53 sintetizado presenta una rigidez superior a los demás polímeros sintetizados obtenido bajo condiciones fuertes de síntesis, temperatura 230 °C, tiempo de 15 minutos y relación S/X de 1,25. Esta última condición orienta la síntesis a la formación de un polímero más entrecruzado lo cual explica la rigidez de la muestra, entrecruzamiento favorecido por la temperatura de síntesis. Sin embargo, el tiempo de síntesis no es el valor extremo debido posiblemente a la degradación térmica de las cadenas poliméricas formadas durante la policondensación y posterior pérdida de masa en los procesos de purificación posterior.

Se obtuvo el segundo valor más alto de M_v en el experimento 27, en esta síntesis los parámetros de la relación S/X y la temperatura son iguales que en el experimento 53, sintetizando probablemente un polímero con grado de entrecruzamiento similar; sin embargo, al analizar estos dos experimentos podemos analizar la influencia en la síntesis de la potencia de la síntesis, ya que a valores de potencia mayores el calentamiento inicial del bulk de la policondensación se lleva a cabo en menor tiempo favoreciendo un rápido entrecruzamientos de las cadenas poliméricas, siendo esta la razón por la cual a condiciones fuertes de síntesis (experimento 53) se obtiene el polímero con mayor M_v mientras que a una potencia de síntesis menor se observa que el polímero formado también presenta entrecruzamiento además de ser capaz de resistir térmicamente valores de 230 °C (experimento 27).

La diversidad de M_v implica que la síntesis de polímeros de pXS ofrece una amplia versatilidad en pos de la obtención de polímeros con diferentes propiedades físicas

y químicas, las cuales implicarían diversos posibles usos para los polímeros basados en xilitol y ácido succínico. Ampliando así el alcance de los objetivos planteados en este proyecto, debido a que en función de la aplicación del polímero se ofrece una versatilidad en las variables de síntesis. Siendo requerido en el proceso la ampliación de los estudios aplicativos de los pXS en búsqueda de establecer el mayor valor agregado para los mismo y así establecer la metodología sintética que optimice el mayor rendimiento, M_v o la propiedad requerida.

Gráfica de dispersión de Peso Viscosimetrico M (g/mol) vs. Experimento

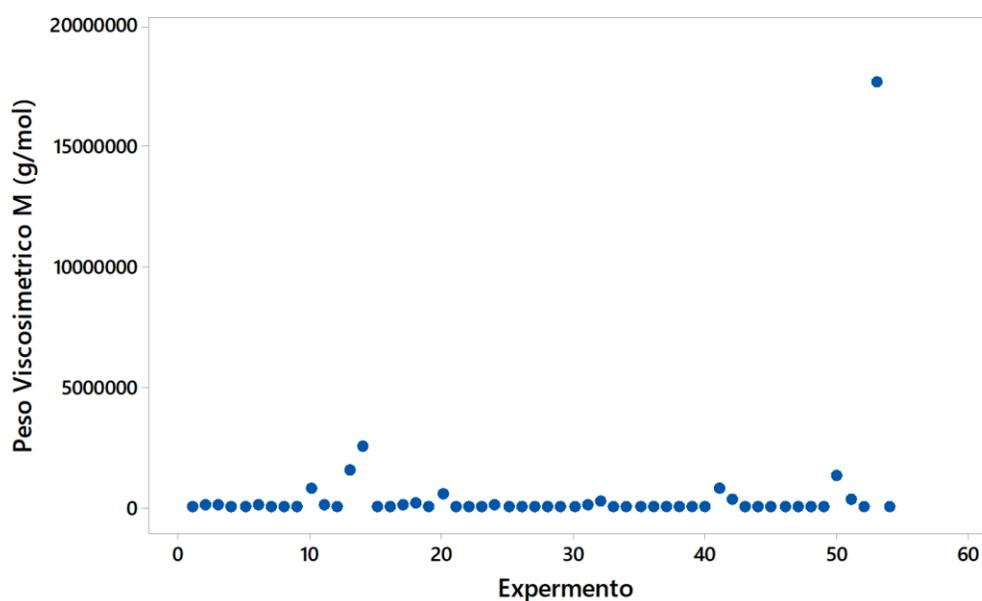


Figura 17. M_v obtenidos para el diseño experimental en la síntesis de poli(xilitol succinato).

Además de los pesos moleculares la síntesis de pXS vía microondas presenta porcentajes de rendimiento (%R) superiores en la gran mayoría de las síntesis al 70 %. Aun así, en el desarrollo de este proyecto se establece que no es relevante la obtención en masa, elevados rendimientos, del polímero, pero si lo es el tipo de estructuras poliméricas sintetizadas, así como los pesos moleculares alcanzados por estos.

6.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS pXS's

Dado el volumen de muestras sintetizadas se lleva a cabo el seguimiento de las características generales de los polímeros sintetizados. A continuación, se analizan las muestras representativas debido a que en muchos experimentos se observaron comportamientos espectroscópicos o térmicos similares.

6.6.1. Caracterización por espectroscopía IR-ATR

Los espectros IR mostrados agrupan el comportamiento general de los polímeros sintetizados siendo estudiados de manera lineal para cada una de las variables de síntesis, observando en ellos las siguientes bandas características para las funcionalidades químicas respectivas, $\bar{\nu} = 3380 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ tensión O-H del grupo hidroxilo, $\bar{\nu} = 2930 \text{ cm}^{-1}$ estiramiento de los enlaces C-H de los metilenos alifáticos, $\bar{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ estiramiento del grupo carbonilo (C=O), además de una señal a $\bar{\nu} = 1157 \text{ cm}^{-1}$ característica para la tensión del enlace C-O-C de un éster.

Se destaca en el análisis IR realizado las vibraciones relacionadas con el grupo hidroxilo, ya que su disminución indica un entrecruzamiento o ramificación de las cadenas poliméricas (Figura 18) describiéndose así de manera general como las variables de la policondensación afectan las características del polímero.

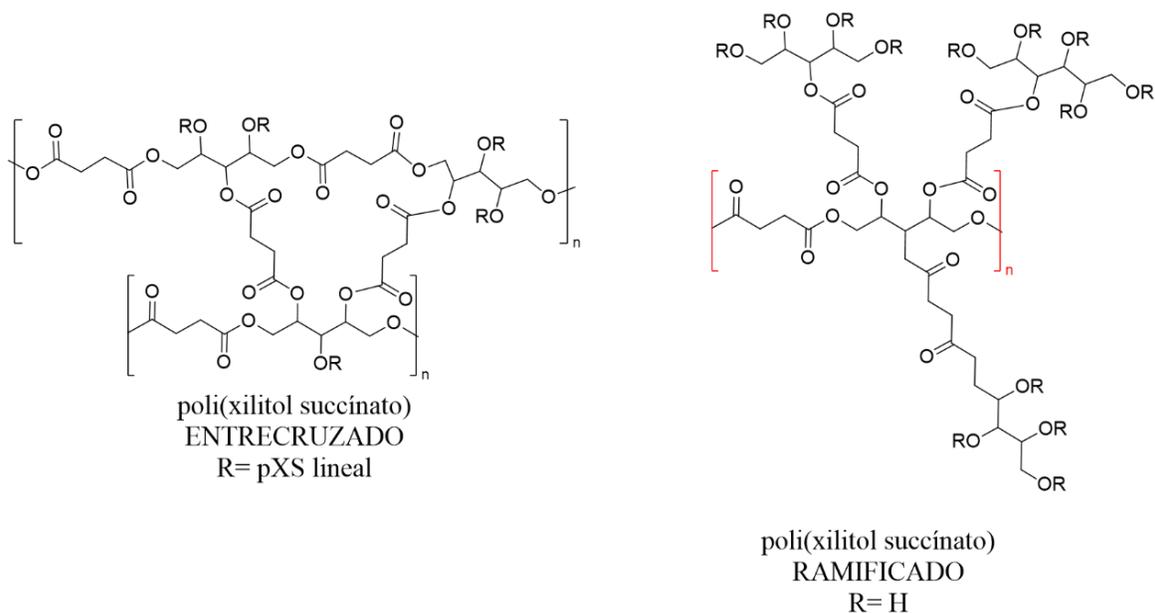


Figura 18. Estructura química del pXS entrecruzado y ramificado.

En la figura 19 se observa que el aumento de la temperatura de síntesis implica una disminución de la intensidad de la banda del grupo hidroxilo por ende un aumento en el entrecruzamiento, esto debido a que se verán favorecidos los procesos de condensación entre los grupos carboxílicos del ácido succínico y los grupos hidroxilos secundarios de xilitol. La figura 20 muestra una disminución de la intensidad de la banda O-H en aumento del tiempo de síntesis, confirmándose así que al aumentar el tiempo de contacto entre las cadenas poliméricas hay un aumento en el entrecruzamiento o ramificación de las cadenas lineales sintetizados. Finalmente se observa en la figura 21 que al disminuir la relación S/X, siendo la constante la cantidad molar de ácido succínico indica un aumento en la cantidad molar de xilitol, hay una disminución de la banda OH implicando así que al aumentar la cantidad de xilitol en el medio de reacción se favorece el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas formadas. Se demuestra además que la potencia de síntesis no afecta la estructura química de los polímeros sintetizados al no presentar variación significativa de los espectros IR obtenidos (Figura 22).

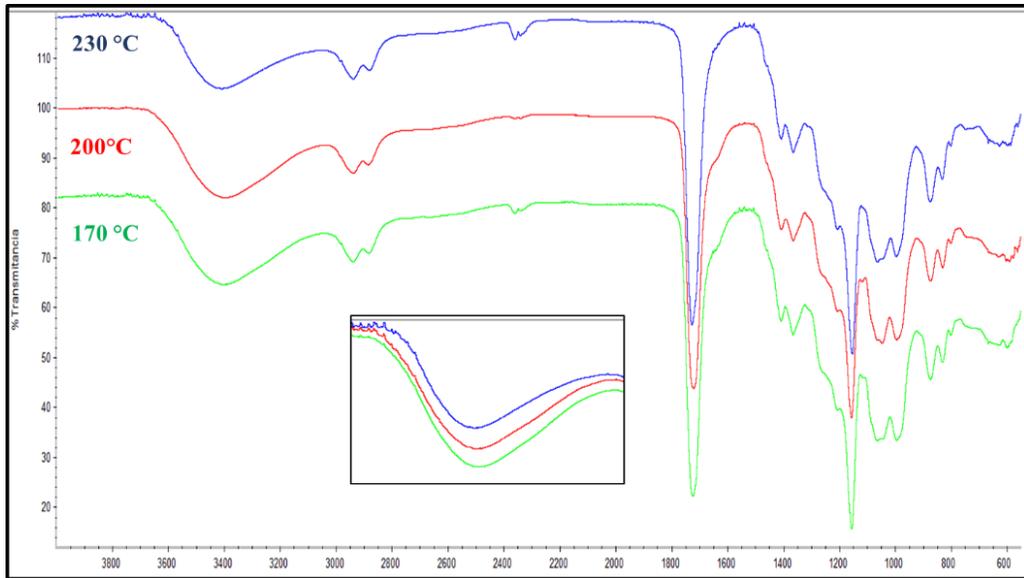


Figura 19. Espectros de IR-ATR para muestras de pXS sintetizadas a diferentes temperaturas

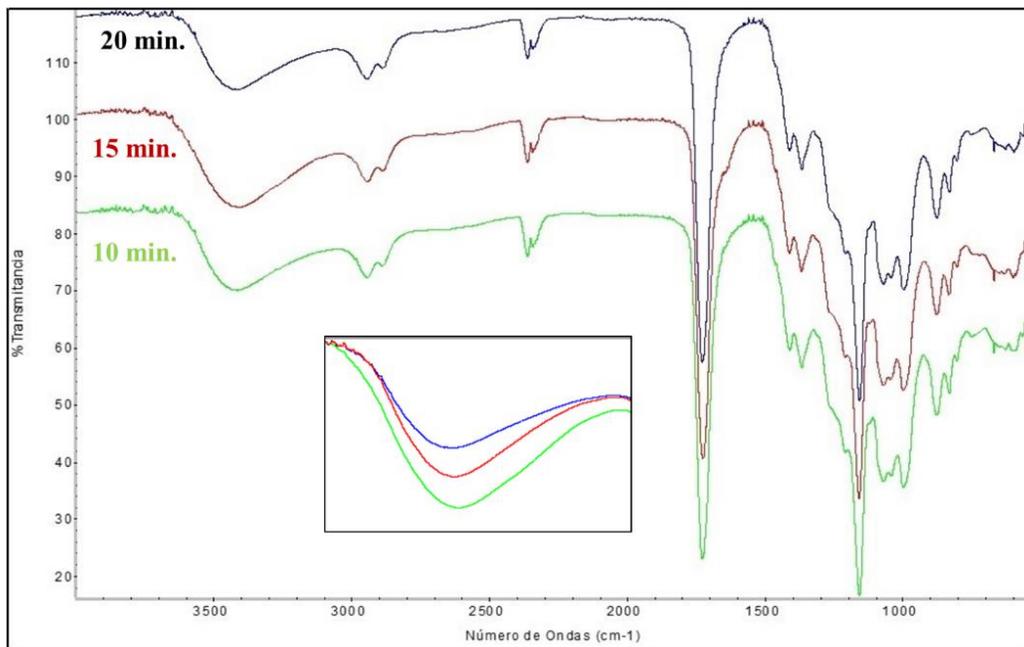


Figura 20. Espectros IR-ATR para muestras de pXS sintetizadas a diferentes tiempos

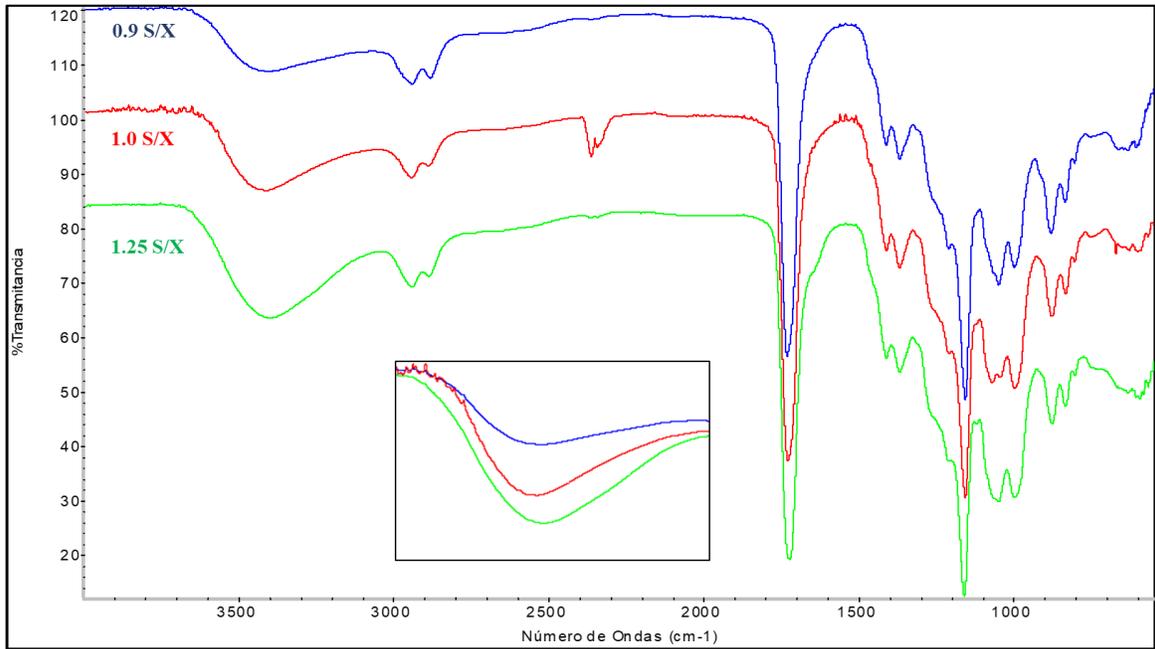


Figura 21. Espectros IR-ATR para muestras de pXS sintetizadas a diferentes relaciones S/X

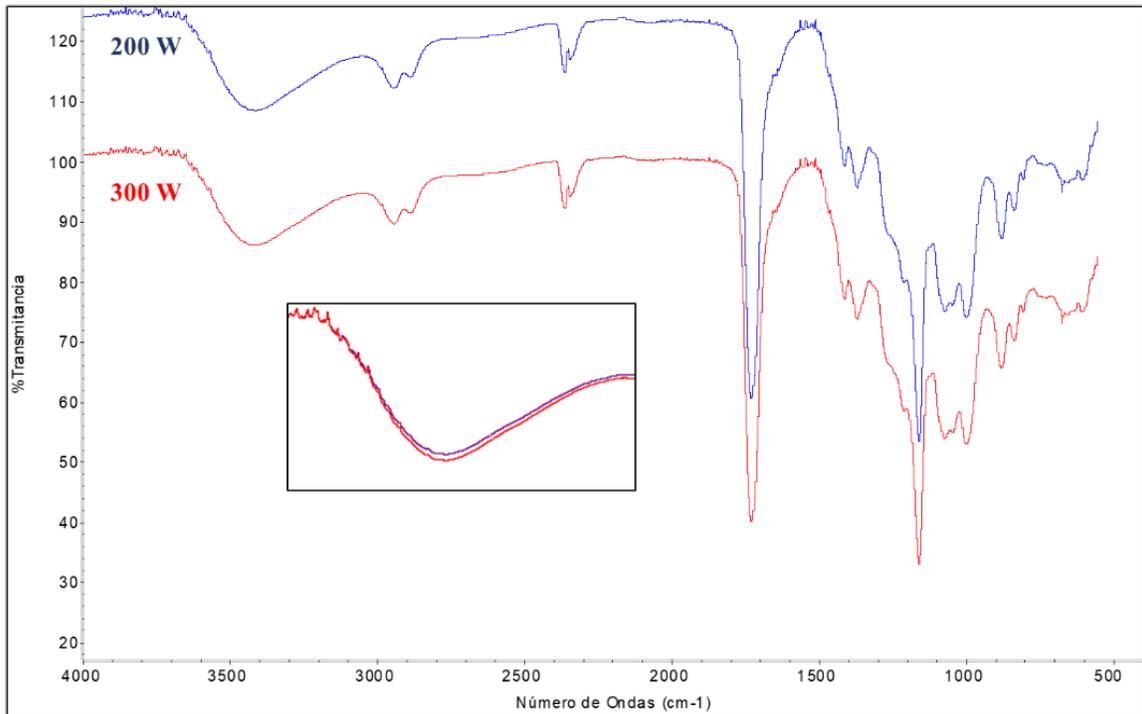


Figura 22. Espectros IR-ATR para muestras de pXS sintetizadas a diferentes potencias

El comportamiento espectroscópico IR de las muestras sintetizadas poseen espectros similares. La disminución de la banda OH en las muestras se relaciona con sus propiedades físicas, ya que las muestras que presentan una baja presencia de grupos OH en su IR son muestras con alta rigidez y poca solubilidad en solventes polares como el agua.

6.6.2. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

De manera homologa con lo observado para la caracterización infrarroja de los pXS se observa una similitud general en los termograma obtenidos para las muestras sintetizadas. La figura 23 muestra un termograma completo para el polímero sintetizado, observándose en el solamente una variación en la línea base, variación asociada con una transición de fase donde hay un reordenamiento de las cadenas poliméricas pasando de un estado rígido a un estado fluido, la temperatura a la cual ocurre este proceso es la temperatura de transición vítrea (T_g).

En el termograma no se observa la presencia de transiciones térmicas asociados a fusión o cristalización del polímero sintetizado, siendo esto asociado con la estructura del polímero, ya que al presentar solamente T_g se trata de un polímero amorfo.

El comportamiento térmico de las muestras varía en función de la T_g , en la figura 24 se ilustra como las muestras difieren en el valor de este parámetro. El cual sigue un comportamiento característico vinculado con la progresión lineal de las variables analizadas. En la figura 25 se observa el comportamiento de las T_g en relación con la temperatura de síntesis, el aumento de la T_g se relaciona con el aumento del entrecruzamiento en los polímeros sintetizados, debido a que al aumentar este parámetro se aumenta la cantidad de energía requerida para generar el proceso de transición en el cual las cadenas adquieren movilidad y cambian su estado vítreo.

Los termograma obtenidos al realizar la variación lineal del tiempo de síntesis y la relación S/X presentan un comportamiento diferente mostrados en las figuras 26 y

27, para el valor bajo de cada variable se observó que las T_g de los pXS sintetizados son bajos dado el grado bajo de policondensación alcanzado a estos valores, posteriormente se observa en los valores medios un aumento de la T_g explicado por la estabilización del entrecruzamiento del polímero, seguido de una disminución de la T_g indicando la posible disminución de la masa polimérica en la muestra ya que al estar más entrecruzadas las moléculas su grado de compactamiento haciendo requerida una menor cantidad energética para sus transiciones. Finalmente, el termograma que muestra el comportamiento térmico de los pXS en función de la potencia (figura 28) no muestra una variación significativa, confirmando lo descrito en los demás análisis espectroscópicos que no hay una diferencia significativa en el tipo de estructura polimérica sintetizada.

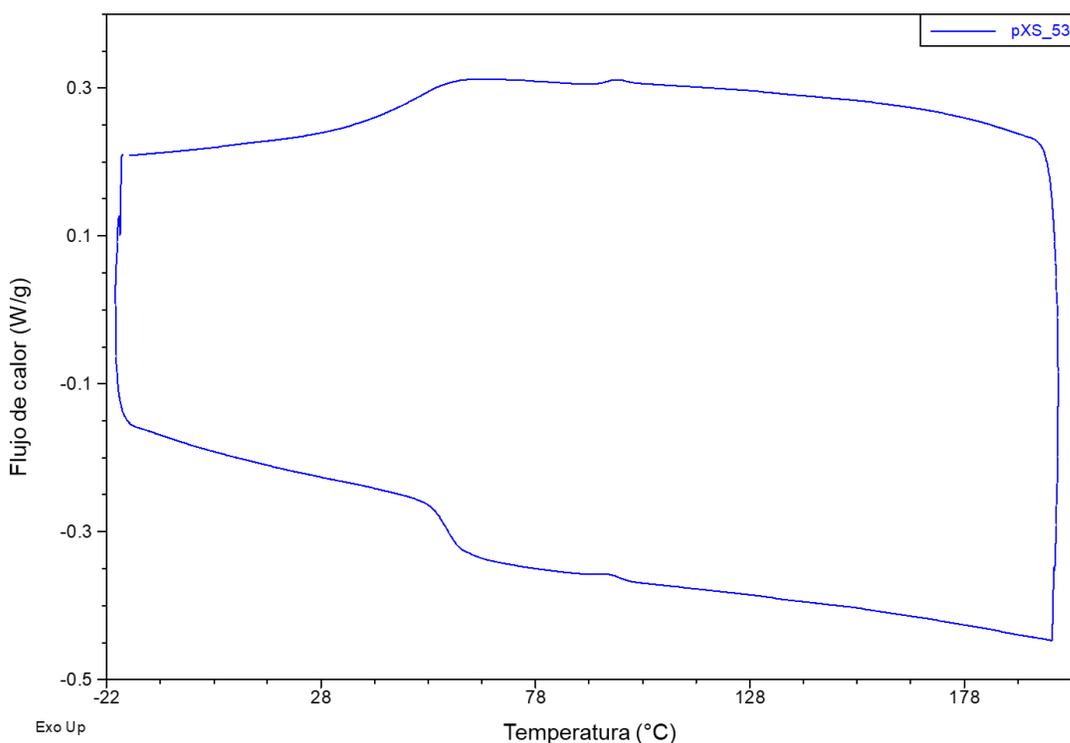


Figura 23. Termograma por calorimetría de barrido diferencial para muestras de pXS

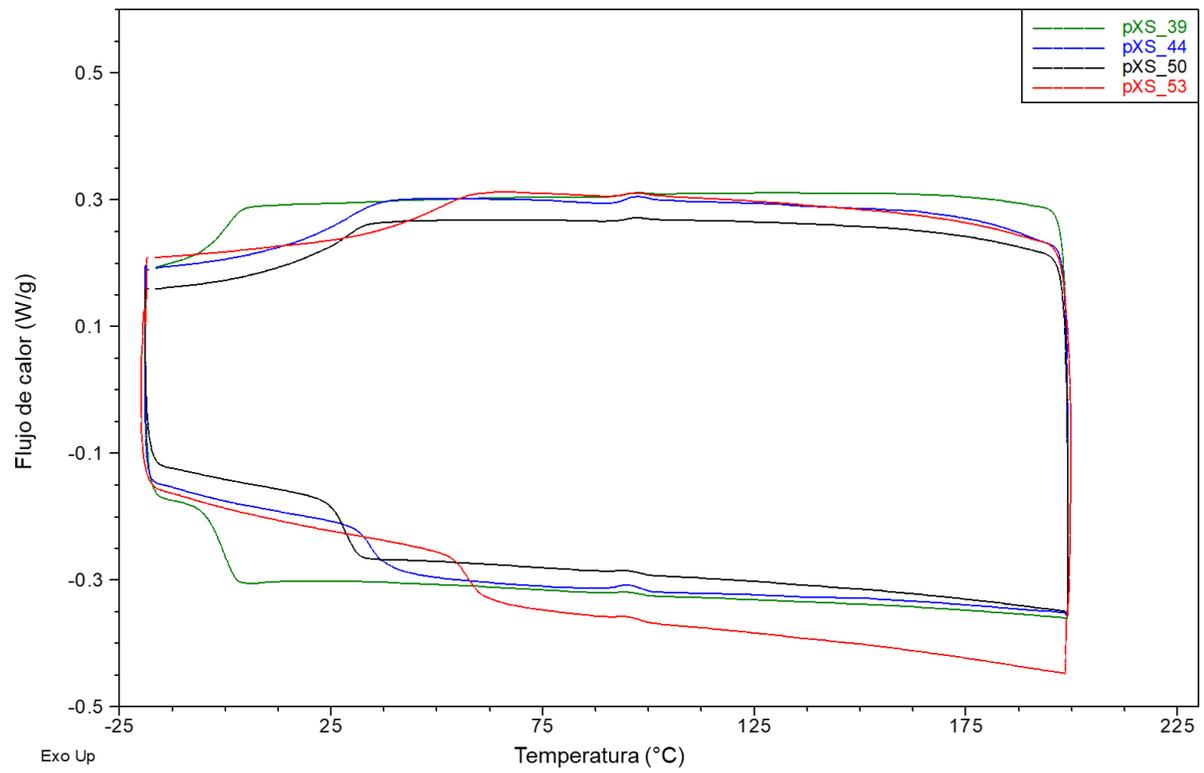


Figura 24. Variación de la T_g para las muestras de pXS sintetizadas

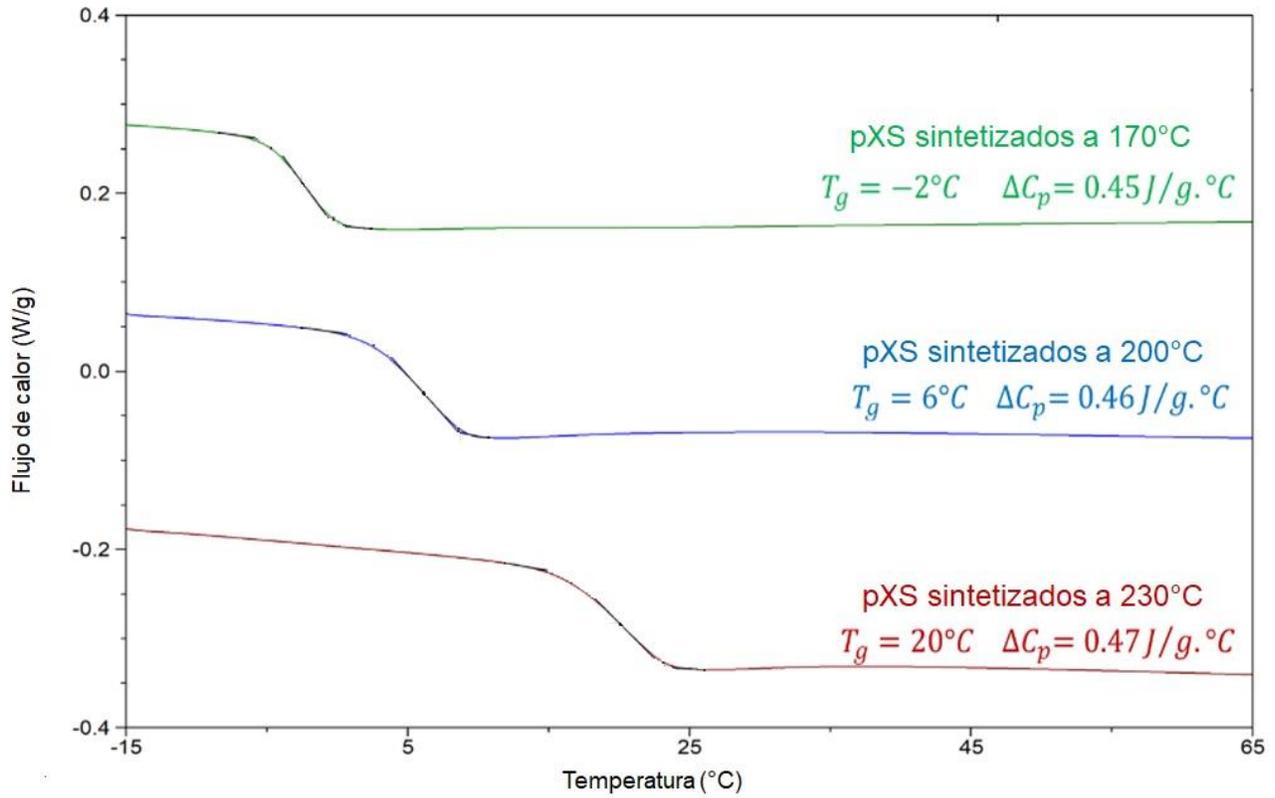


Figura 25. DSC para la variación de temperatura en la síntesis de pXS

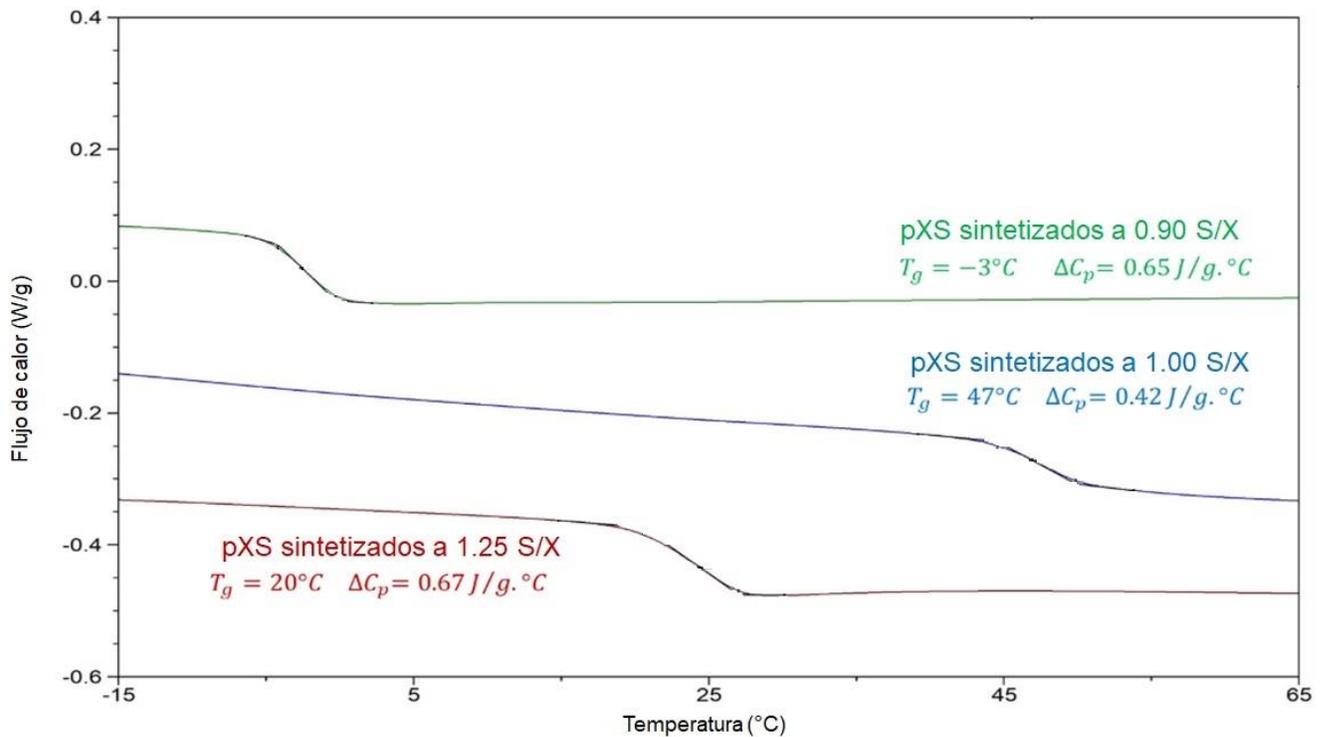


Figura 26. DSC para la variación de relación S/X en la síntesis de pXS

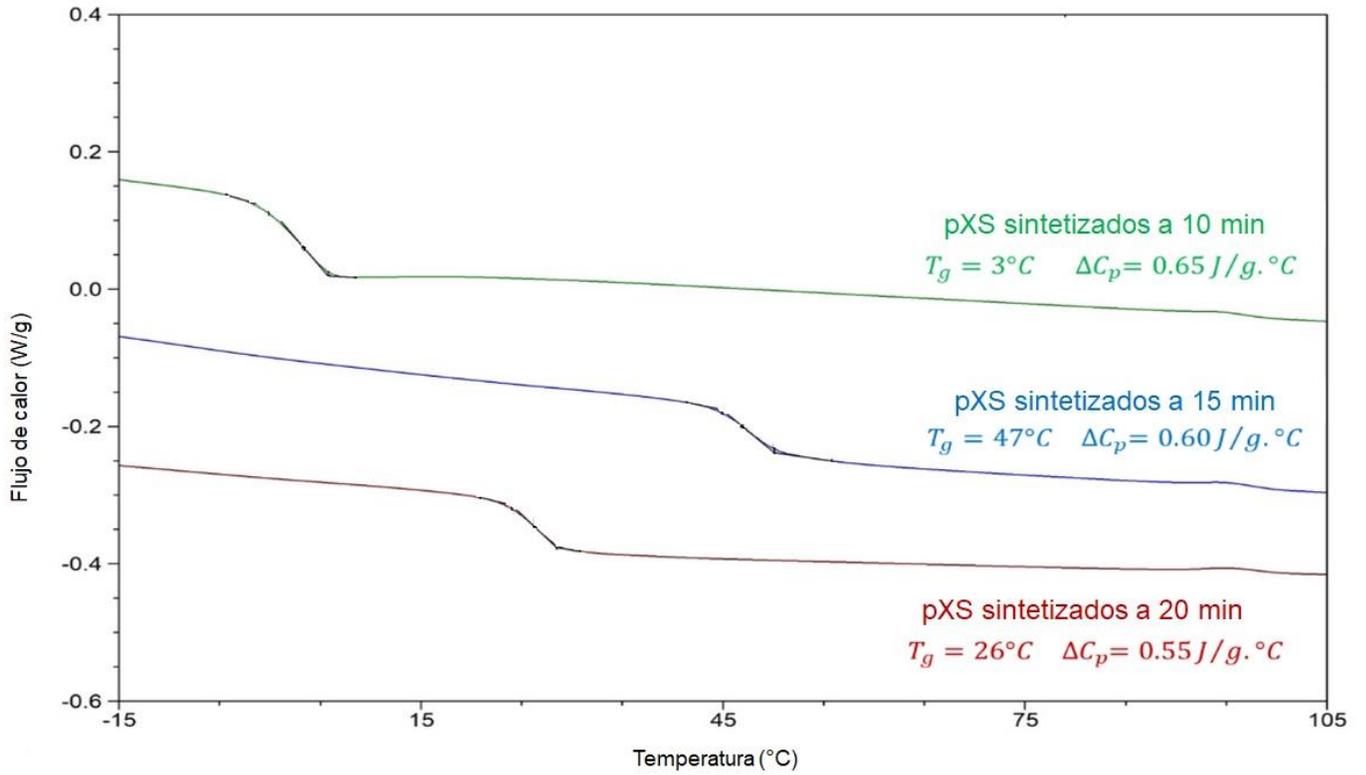


Figura 27. DSC para la variación del tiempo en la síntesis de pXS

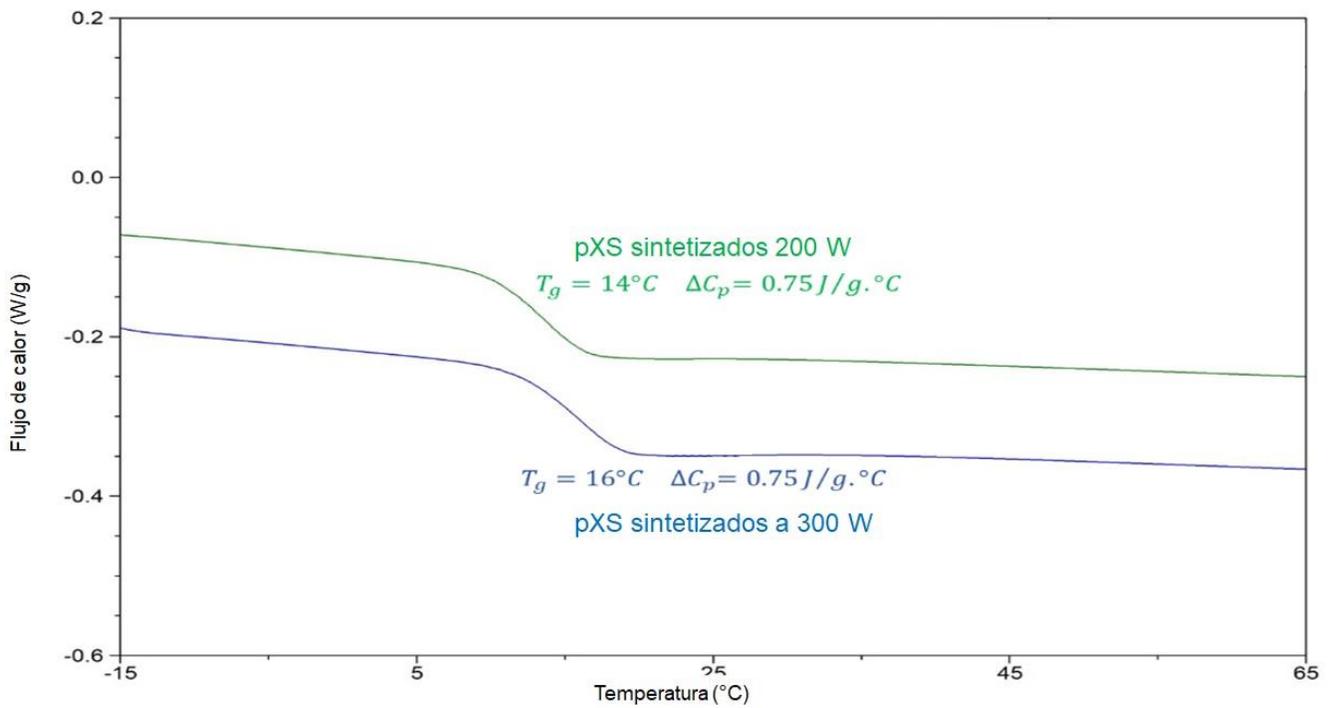


Figura 28. DSC para la variación de potencia en la síntesis de pXS

6.6.3. Caracterización por Análisis termogravimétrico (TGA)

Al observar los valores de los termograma de los pXS obtenidos entre 0 y 550 °C se obtienen los valores para la temperatura de descomposición del material, de manera análoga con los resultados en DSC los resultados son agrupados en dos grandes generalidades, los primeros engloban a los polímeros de aspecto físico líquido o viscoso los cuales presentan dos transiciones térmicas, las cuales se observan en el análisis termogravimétrico derivado (DTGA) (Figura 29). Este comportamiento se explica debido a que en estado líquido una porción de las cadenas poliméricas se encuentra con interacciones débiles entre ellas, muy seguramente siendo estas cadenas lineales o ramificadas libres en la muestras, y las responsables de la primera degradación térmica de la misma (T1 aproximadamente entre 270 y 280 °C), para finalmente presentar una degradación total a valores comprendidos entre 400 y 410 °C donde se descomponen las cadenas poliméricas de mayor rigidez (cadenas entrecruzadas).

En segundo lugar, se observa un comportamiento diferente para las muestras sólidas, las cuales presentan directamente una sola transición térmica asociada con la descomposición del material polimérico (Figura 30), en cuyo caso se demuestra que en la muestra las cadenas poliméricas se encuentran altamente entrecruzadas adquiriendo directamente una temperatura de descomposición al presentarse homogeneidad en el tipo de estructuras poliméricas. Se establece que para muestras sólidas de pXS la temperatura de descomposición del material polimérico se encuentra en un rango entre 400 y 410 °C.

Según los resultados de los análisis térmicos obtenidos al presentar ausencia de temperaturas de fusión y basados en las temperaturas de descomposición es posible decir que los materiales sintetizados son polímeros termoestables.

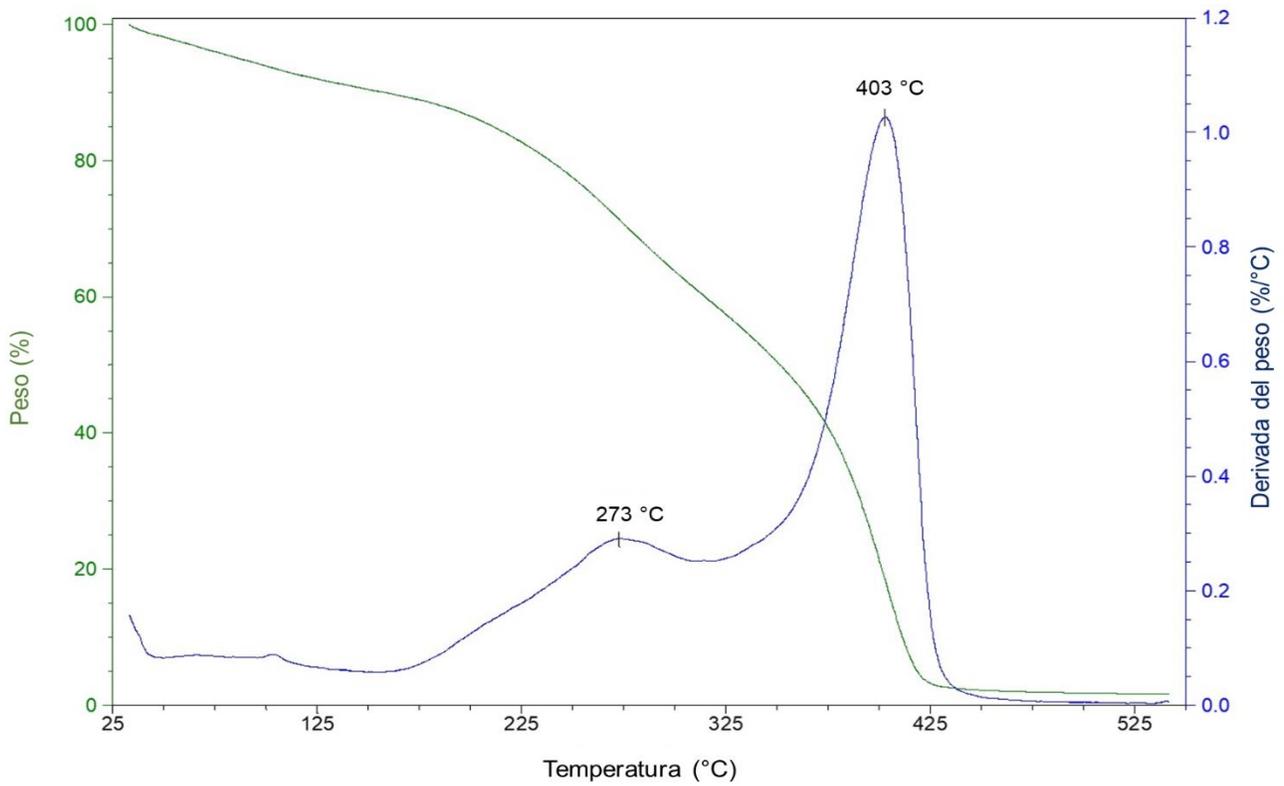


Figura 29. TGA y DTGA modelo para muestras de pXS en estado líquido.

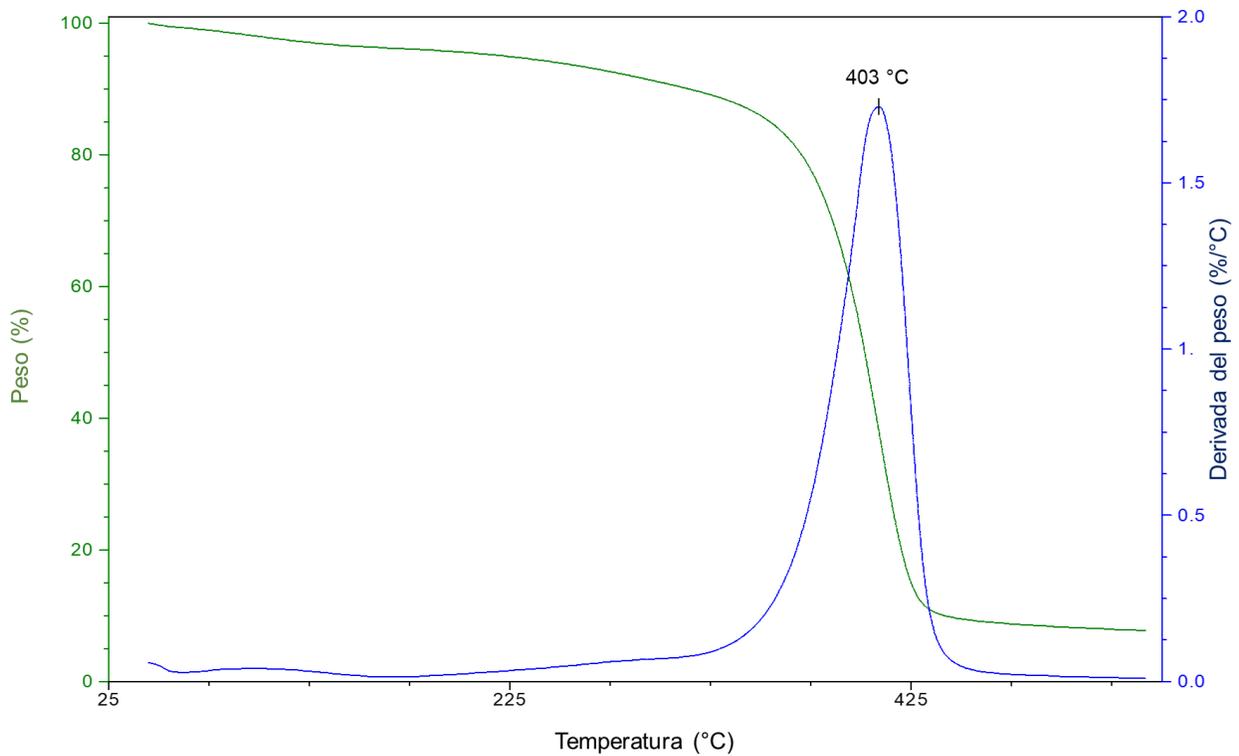


Figura 30. TGA y DTGA para muestras de pXS en estado sólido.

6.6.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN H)

Por medio de este análisis se determinó el entrecruzamiento de las muestras, al hacer seguimiento de los protones del alcohol secundario de la molécula de xilitol, los cuales a mayor grado de entrecruzamiento menor señal se observa en los espectros de los materiales sintetizados.

En los espectros obtenidos se observan dos zonas representativas de señales, la primera región comprendida entre 2,5 – 2,8 ppm donde aparecen las señales correspondientes a los protones metilénicos (-CH₂-CH₂-) del ácido succínico. La segunda región se encuentra comprendida entre 3,5 – 4,5 para las señales correspondientes a los hidrógenos del Xilitol. Siendo estas las señales que disminuyen en función del aumento del entrecruzamiento en las cadenas.

En la figura 31 se observa lo anteriormente descrito, presentándose un decrecimiento en las señales correspondientes con los protones de los grupos OH secundarios para tres muestras de pXS (línea azul para muestra entrecruzada, línea verde para muestra con entrecruzamiento moderado y la línea roja muestra el espectro de una molécula con bajo entrecruzamiento). Indicando con ello reacciones de condensación en estas posiciones y por ende entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en los polímeros sintetizados.

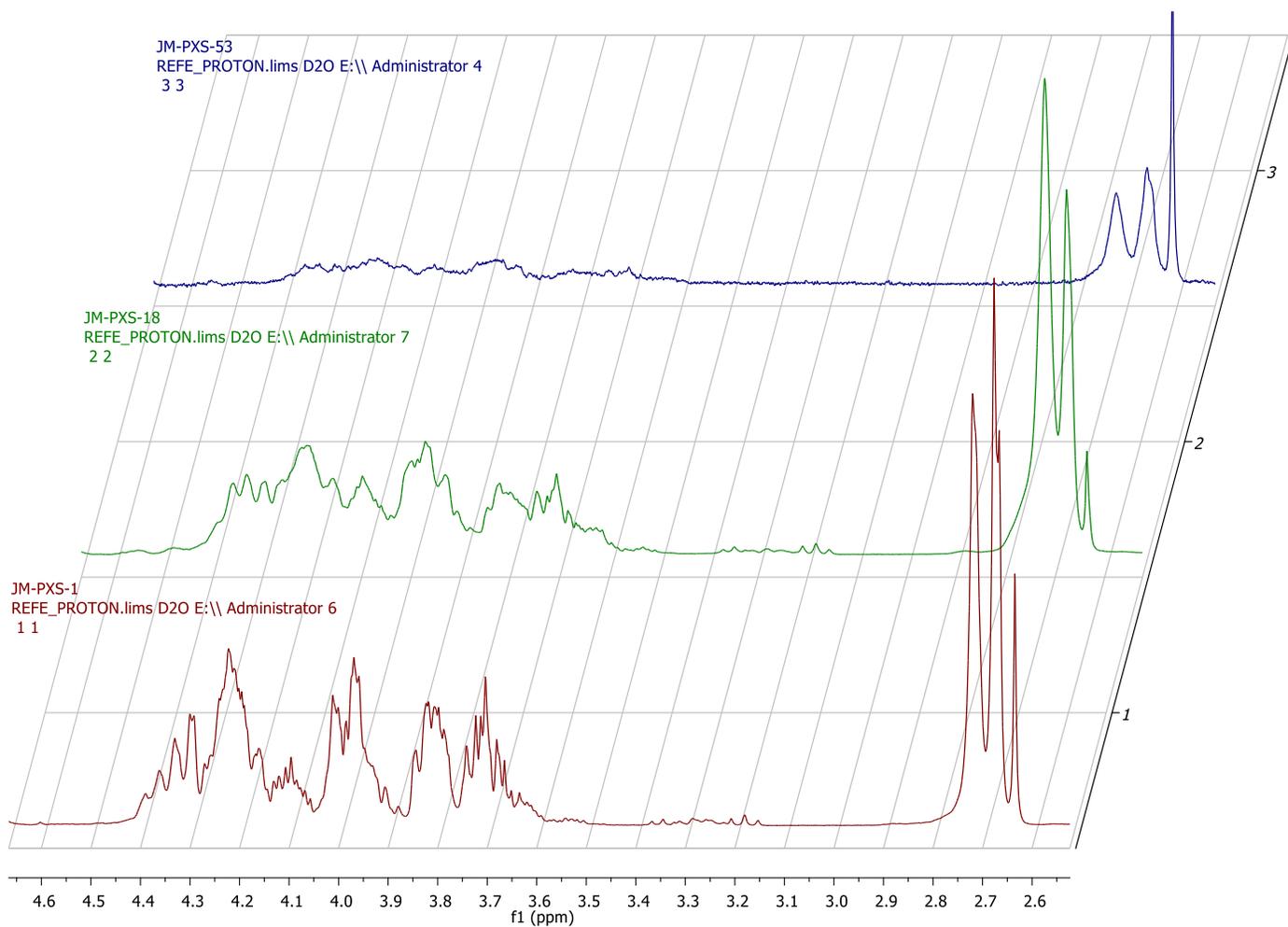


Figura 31. Espectros de RMN H para pXS sintetizados a) línea azul, pXS_53; b) línea verde, pXS_18; c) línea roja, pXS_1

7. CONCLUSIONES

La metodología de síntesis de polímeros de ácido succínico y xilitol asistida por radiación microondas demostró ser una técnica que favorece los procesos de policondensación del ácido succínico y el xilitol, disminuyendo los tiempos de reacción y obteniendo polímeros con propiedades físicas y químicas variantes en función de las condiciones experimentales establecidas. Las condiciones de síntesis vía microondas conllevan a establecer rutas de síntesis amigables debido principalmente a la disminución de los tiempos de reacción, evitando uso catálisis acida en los procesos de poliesterificación, así como siendo procesos libres de solventes. Destacando además por sus buenos porcentajes de reacción.

Haciendo uso del diseño experimental 3^3 se logra definir estadísticamente que la interacción entre las variables de síntesis relación de los monómeros S/X, temperatura y tiempo de síntesis no afectan significativamente la viscosidad de las muestras poliméricas sintetizadas. Por lo cual la variación lineal de las mismas, así como el análisis de diferentes valores de las variables aporta información sobre el comportamiento y la naturaleza química de los materiales obtenidos. De esta forma se determina que el aumento de la temperatura, el tiempo de síntesis y una disminución de la relación S/X favorece la formación de polímeros entrecruzados con propiedades físicas diferentes a las obtenidas para polímeros sintetizados en condiciones diferentes.

Se logró sintetizar polímeros con elevada rigidez y peso molecular viscosimétrico de hasta 12×10^6 Dalton. Siendo el valor máximo obtenido a 15 minutos, $200\text{ }^\circ\text{C}$ y una relación de X/S de 1,25.

La variación en las propiedades estructurales de los pXS sintetizados implica un nuevo requerimiento en la investigación, la determinación de la aplicabilidad del polímero a diferentes campos de la investigación o la industria, ya que en pos de

este resultado se podría estandarizar metodologías de síntesis que maximicen la síntesis del polímero de interés.

La determinación de la viscosimetría y con ello la determinación del peso viscosimétrico se establece como una metodología práctica y versátil para la caracterización de las muestras de pXS sintetizadas.

Se caracterizó de manera eficiente las muestras de pXS sintetizadas, confirmando la relación existente entre el entrecruzamiento polimérico y las propiedades físicas de las muestras (estado físico y solubilidad). También determinando que los materiales sintetizados son polímeros termoestables amorfos al presentar temperaturas de degradación aproximadas de 410 °C, ausencia de temperaturas de fusión o cristalización presentando únicamente temperaturas de transición vítrea.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] N.I. Liz-Andela, R. Benitez, J. Martin-Franco, G. Rojas, Tunable polyesterification of xylitol: from linear to crosslinked structures, *Polym. Int.* 66 (2017) 532–539. doi:10.1002/pi.5301.
- [2] D.G. Barrett, M.N. Yousaf, Design and applications of biodegradable polyester tissue scaffolds based on endogenous monomers found in human metabolism, *Molecules.* 14 (2009) 4022–4050. doi:10.3390/molecules14104022.
- [3] J.P. Bruggeman, C.J. Bettinger, R. Langer, Biodegradable xylitol-based elastomers: In vivo behavior and biocompatibility, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 95A (2010) 92–104. doi:10.1002/jbm.a.32733.
- [4] W. Dong, T. Li, S. Xiang, P. Ma, M. Chen, Influence of glutamic acid on the properties of poly(xylitol glutamate sebacate) bioelastomer, *Polymers (Basel).* 5 (2013) 1339–1351. doi:10.3390/polym5041339.
- [5] J.P. Bruggeman, C.J. Bettinger, R. Langer, Biodegradable xylitol- based elastomers: In vivo behavior and biocompatibility, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 95 (2010) 92–104.
- [6] J.P. Bruggeman, C.J. Bettinger, C.L.E. Nijst, D.S. Kohane, R. Langer, Biodegradable Xylitol- Based Polymers, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1922–1927.
- [7] J.P. Bruggeman, B.-J. de Bruin, C.J. Bettinger, R. Langer, Biodegradable poly(polyol sebacate) polymers, *Biomaterials.* 29 (2008) 4726–4735. doi:https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.08.037.
- [8] M. Agach, S. Delbaere, S. Marinkovic, B. Estrine, V. Nardello-Rataj, Characterization, stability and ecotoxic properties of readily biodegradable branched oligoesters based on bio-sourced succinic acid and glycerol, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1956–1963. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.026.
- [9] M. Komorowska, G.D. Stefanidis, T. Van Gerven, A.I. Stankiewicz, Influence of microwave irradiation on a polyesterification reaction, *Chem. Eng. J.* 155

- (2009) 859–866. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.036>.
- [10] S. Velmathi, R. Nagahata, J. Sugiyama, K. Takeuchi, A Rapid Eco-Friendly Synthesis of Poly(butylene succinate) by a Direct Polyesterification under Microwave Irradiation, *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 1163–1167. doi:10.1002/marc.200500176.
- [11] S. Velmathi, R. Nagahata, K. Takeuchi, Extremely Rapid Synthesis of Aliphatic Polyesters by Direct Polycondensation of 1:1 Mixtures of Dicarboxylic Acids and Diols Using Microwaves, *Polym. J.* 39 (2007) 841–844. doi:10.1295/polymj.pj2006248.
- [12] R.G. Griskey, Polymer Processes: Extrusion, in: *Polym. Process Eng.*, Springer, 1995: pp. 278–310.
- [13] C.E. Carraher Jr, Seymour/Carraher's polymer chemistry, CRC Press, 2007.
- [14] R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Microwave-assisted polymer synthesis: Recent developments in a rapidly expanding field of research, *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007) 368–386. doi:10.1002/marc.200600749.
- [15] L.H. Baekeland, The Synthesis, Constitution, and Uses of Bakelite, *Ind. Eng. Chem.* 1 (1909) 149–161.
- [16] W. Amass, A. Amass, B. Tighe, A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies, *Polym. Int.* 47 (1998) 89–144. doi:10.1002/(SICI)1097-0126(1998100)47:2<89::AID-PI86>3.0.CO;2-F.
- [17] B. Laycock, M. Nikolić, J.M. Colwell, E. Gauthier, P. Halley, S. Bottle, G. George, Lifetime prediction of biodegradable polymers, *Prog. Polym. Sci.* 71 (2017) 144–189.
- [18] A. Göpferich, Mechanisms of polymer degradation and erosion, *Biomaterials.* 17 (1996) 103–114.
- [19] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.-E. Nava-Saucedo, Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques—A review, *Chemosphere.* 73 (2008) 429–442.
- [20] M. San Andrés, R. Chércoles, J.M. De la Roja, M. Gómez, Factores

responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados, Proc. XI Jorn. Conserv. Arte Contemp. (GEIIC), Madrid. (2010) 331–338.

- [21] A.K. Mohanty, M. and Misra, G. Hinrichsen, Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview, *Macromol. Mater. Eng.* 276 (2000) 1–24.
- [22] M.M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S.K. Bhatia, A.K. Mohanty, Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1653–1689.
- [23] Z. You, H. Cao, J. Gao, P.H. Shin, B.W. Day, Y. Wang, A functionalizable polyester with free hydroxyl groups and tunable physiochemical and biological properties, *Biomaterials.* 31 (2010) 3129–3138. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.023>.
- [24] T. Werpy, G. Petersen, Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, *Top Value Added Chem. from Biomass.* (2004) 76. doi:10.2172/15008859.
- [25] T. Werpy, G. Petersen, Top value added chemicals from biomass: volume I--results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2004.
- [26] L.C. Balbino, L.A.M. Cordeiro, V. Porfírio-da-Silva, A. de Moraes, G.B. Martínez, R.C. Alvarenga, A.N. Kichel, R.S. Fontaneli, H.P. dos Santos, J.C. Franchini, Evolução tecnológica e arranjos produtivos de sistemas de integração lavoura-pecuária-floresta no Brasil, *Pesqui. Agropecuária Bras.* 46 (2011) 0.
- [27] R.S. Igoe, *Dictionary of food ingredients*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [28] M. Arunakul, B. Thaweboon, S. Thaweboon, Y. Asvanund, K. Charoenchaikorn, Efficacy of xylitol and fluoride mouthrinses on salivary mutans streptococci, *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 1 (2011) 488–490.
- [29] Q. Dasgupta, K. Chatterjee, G. Madras, Combinatorial approach to develop tailored biodegradable poly(xylitol dicarboxylate) polyesters,

- Biomacromolecules. 15 (2014) 4302–4313. doi:10.1021/bm5013025.
- [30] K. Deepa, V. Jaisankar, Synthesis and Characterisation of certain Biodegradable Xylitol based Polyesters, *Asian J. Res. Chem.* 9 (2016) 679–682.
- [31] P. Ma, T. Li, W. Wu, D. Shi, F. Duan, H. Bai, W. Dong, M. Chen, Novel poly(xylitol sebacate)/hydroxyapatite bio-nanocomposites via one-step synthesis, *Polym. Degrad. Stab.* 110 (2014) 50–55. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.014.
- [32] Y. Li, W. Huang, W.D. Cook, Q. Chen, A comparative study on poly (xylitol sebacate) and poly (glycerol sebacate): mechanical properties, biodegradation and cytocompatibility, *Biomed. Mater.* 8 (2013) 350–360.
- [33] H. Tian, Z. Tang, X. Zhuang, X. Chen, X. Jing, Biodegradable synthetic polymers: preparation, functionalization and biomedical application, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 237–280.
- [34] U. Edlund, A.-C.C. Albertsson, Polyesters based on diacid monomers, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 55 (2003) 585–609. doi:10.1016/S0169-409X(03)00036-X.
- [35] M. Okada, Chemical syntheses of biodegradable polymers, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 87–133.
- [36] S.M. Park, B.I. Sang, D.W. Park, D.H. Park, Electrochemical reduction of xylose to xylitol by whole cells or crude enzyme of *Candida peltata*, *J. Microbiol.* 43 (2005) 444–451.
- [37] C. Zhu, Z. Zhang, Q. Liu, Z. Wang, J. Jin, Synthesis and Biodegradation of Aliphatic Polyesters from Dicarboxylic Acids and Diols, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 982–990. doi:10.1002/app.12722.
- [38] A. Loupy, *Microwaves in organic synthesis*, Wiley-VCh, 2006.
- [39] A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Texier-Boullet, P. Jacquault, D. Mathe, New solvent-free organic synthesis using focused microwaves, *Synthesis (Stuttg)*. 1998 (1998) 1213–1234.
- [40] L. Perreux, A. Loupy, A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations, *Tetrahedron.* 57 (2001) 9199–9223.

- [41] K. Knop, R. Hoogenboom, D. Fischer, U.S. Schubert, Poly (ethylene glycol) in drug delivery: pros and cons as well as potential alternatives, *Angew. Chemie Int. Ed.* 49 (2010) 6288–6308.
- [42] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Microwave-assisted polymer synthesis: state-of-the-art and future perspectives, *Macromol. Rapid Commun.* 25 (2004) 1739–1764.
- [43] R. Hoogenboom, U.S. Schubert, *Microwave-assisted Polymer Synthesis*, Springer, 2016. doi:10.1007/978-3-319-42241-1.
- [44] M. de Gracia Garcia-Martín, R.R. Pérez, E.B. Hernández, J.A. Galbis, Synthesis of L-arabinitol and xylitol monomers for the preparation of polyamides. Preparation of an L-arabinitol-based polyamide, *Carbohydr. Res.* 333 (2001) 95–103.
- [45] M.G. García-Martín, E.B. Hernández, R.R. Pérez, J.A. Galbis, Hydrolytic degradation of carbohydrate-based polyamides of the AABB type derived from l-arabinose and d-xylose, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1370–1375.
- [46] S. Muñoz-Guerra, C.E. Fernández, E. Benito, R. Marín, M.G. García-Martín, M. Bermúdez, J.A. Galbis, Crystalline structure and crystallization of stereoisomeric polyamides derived from arabinaric acid, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 2048–2057.
- [47] B.A.J. Noordover, V.G. van Staalduinen, R. Duchateau, C.E. Koning, R.A.T.M. van Benthem, M. Mak, A. Heise, A.E. Frissen, J. van Haveren, Co-and terpolyesters based on isosorbide and succinic acid for coating applications: synthesis and characterization, *Biomacromolecules*. 7 (2006) 3406–3416.
- [48] R.K. Saxena, S. Saran, J. Isar, R. Kaushik, Production and Applications of Succinic Acid, *Curr. Dev. Biotechnol. Bioeng. Prod. Isol. Purif. Ind. Prod.* (2016) 601–630. doi:10.1016/B978-0-444-63662-1.00027-0.
- [49] M. Gigli, M. Fabbri, N. Lotti, R. Gamberini, B. Rimini, A. Munari, Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review in memory of our beloved colleague and friend Dr. Lara Finelli., *Eur. Polym. J.* 75 (2016) 431–460. doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.01.016.
- [50] C. Mangeon, E. Renard, F. Thevenieau, V. Langlois, Networks based on

- biodegradable polyesters: An overview of the chemical ways of crosslinking, *Mater. Sci. Eng. C.* 80 (2017) 760–770. doi:10.1016/j.msec.2017.07.020.
- [51] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, Microwave assisted organic synthesis—a review, *Tetrahedron.* 57 (2001) 9225–9283.
- [52] J. Tierney, P. Lidström, *Microwave assisted organic synthesis*, John Wiley & Sons, 2009.
- [53] R. Hoogenboom, U.S. Schubert, F. Wiesbrock, *Microwave-assisted polymer synthesis*, Springer, 2016.
- [54] R.O. Kuehl, *Diseño de experimentos: principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones*, Thomson Learning, 2001.
- [55] H.G. Pulido, R. De la Vara Salazar, P.G. González, C.T. Martínez, M. del C.T. Pérez, *Análisis y diseño de experimentos*, McGraw-Hill New York, NY, USA:, 2012.
- [56] H. Gutiérrez Pulido, V. Salazar, *Análisis y diseño de experimentos*, (2004).
- [57] H. Staudinger, Viscosity investigations for the examination of the constitution of natural products of high molecular weight and of rubber and cellulose, *Trans. Faraday Soc.* 29 (1933) 18–32.
- [58] A.R. Kemp, H. Peters, Viscosity–Molecular Weight of Rubber, *Ind. Eng. Chem.* 33 (1941) 1263–1269.
- [59] E.O. Kraemer, F.J. Van Natta, Viscosity and molecular weights of polymeric materials, *J. Phys. Chem.* 36 (1932) 3175–3186.
- [60] P.J. Flory, P.B. Stickney, Viscosities of Polyester Solutions and the Staudinger Equation, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 3032–3038. doi:10.1021/ja01868a041.
- [61] R.N. Tharanathan, Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future, *Trends Food Sci. Technol.* 14 (2003) 71–78. doi:10.1016/S0924-2244(02)00280-7.
- [62] W.-M.K. Clasen, *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes*, 2005.
- [63] A. Santamaría, *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes*, 2005. doi:10.1002/macp.200500485.
- [64] W.-M. Kulicke, C. Clasen, *Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes*,

Springer Science & Business Media, 2004.

- [65] J.F. Brandts, High Precision Capillary Viscometry, 323 (1961).
- [66] J.E. McKie, J.F.B.T.-M. in E. Brandts, [12] High precision capillary viscometry, in: Enzym. Struct. Part C, Academic Press, 1972: pp. 257–288. doi:[https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(72\)26014-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(72)26014-1).
- [67] I. de Busturia Berrade, Estudio de la influencia de los cationes Pb⁺ y CS⁺ en la conformación de la polivinilpirrolidona, Universidad Complutense de Madrid, 1993.
- [68] J. Rincón, Caracterización térmica y eléctrica de películas de polipirrol-copolímero de estireno-butadieno, 2011. <http://bibliotecadigital.univalle.edu.co/handle/10893/4146> (accessed June 28, 2019).
- [69] M.I. Lasanta Carrasco, Estudio de Adiciones de Bismuto en Aleaciones Zinc-Aluminio, (2013) 369.
- [70] Humboldt University of Berlin, Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry, Adv. Lab DSC Investig. Polym. (2009) 1–17.
- [71] A. Hammer, N. Nicolas Fedelich, S. Giani, D.E. Hempel, N. Jing, D.M. Nijman, D.R. Riesen, D.J. Schawe, D.M. Schubnell, Thermal Analysis of Polymers Selected Applications, Mettler Toledo. (2008) 1–40.
- [72] E. Rodríguez, E. Villegas, Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico, Métodos y Mater. 2 (1969) 25–32. doi:[10.15517/mym.v2i1.13470](https://doi.org/10.15517/mym.v2i1.13470).

16	2 h	15 h	-	-	-	-	-	-	-	-
17	3 h	18 h	-	-	-	-	-	-	-	-
18	3 h	20 h	-	-	-	-	-	-	-	-
19	1 h	10 h	-	-	-	-	-	-	-	-
20	1 h	14 h	-	-	-	-	-	-	-	-
21	1 h	17 h	-	-	-	-	-	-	-	-
22	4 h	20 h	-	-	-	-	-	-	-	-
23	5 h	21 h	-	-	-	-	-	-	-	-
24	7 h	22 h	-	-	-	-	-	-	-	-
25	7 h	21 h	-	-	-	-	-	-	-	-
26	7 h	25 h	-	-	-	-	-	-	-	-
27	8 h	31 h	-	-	-	-	-	-	-	-
28	1 h	7 h	-	-	-	-	-	-	-	-
29	1 h	7 h	-	-	-	-	-	-	-	-
30	2 h	9 h	-	-	-	-	-	-	-	-
31	1 h	8 h	-	-	-	-	-	-	-	-
32	2 h	9 h	-	-	-	-	-	-	-	-
33	2 h	9 h	-	-	-	-	-	-	-	-
34	2 h	10 h	-	-	-	-	-	-	-	-
35	3 h	11 h	-	-	-	-	-	-	-	-

36	3 h	12 h	-	-	-	-	-	-	-	-
37	4 h	15 h	-	-	-	-	-	-	-	-
38	5 h	19 h	-	-	-	-	-	-	-	-
39	5 h	20 h	-	-	-	-	-	-	-	-
40	5 h	18 h	-	-	-	-	-	-	-	-
41	5 h	20 h	-	-	-	-	-	-	-	-
42	6 h	26 h	-	-	-	-	-	-	-	-
43	6 h	25 h	-	-	-	-	-	-	-	-
44	7 h	29 h	-	-	-	-	-	-	-	-
45	7 h	30 h	-	-	-	-	-	-	-	-
46	4 h	16 h	-	-	-	-	-	-	-	-
47	4 h	15 h	-	-	-	-	-	-	-	-
48	5 h	20 h	-	-	-	-	-	-	-	-
49	5 h	20 h	-	-	-	-	-	-	-	-
50	5 h	22 h	-	-	-	-	-	-	-	-
51	6 h	25 h	-	-	-	-	-	-	-	-
52	7 h	30 h	-	-	-	-	-	-	-	-
53	8 h	38 h	-	-	-	-	-	-	-	-
54	8 h	36 h	-	-	-	-	-	-	-	-

