

LA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL APLICADA A LA INVESTIGACION Y DESARROLLO DE MATERIALES PLASTICOS. Parte I.

50440

Por: Juan Manuel Escandón
Mcs. Química de polímeros

INTRODUCCION

La espectroscopía vibracional

En las moléculas poliméricas hay un número enorme de vibraciones y algunas de las cuales pueden ser estudiadas por espectroscopía infrarroja (IR) y otras apartir de la espectroscopía Raman.

Dicho estudio vibracional no es exclusivo de ninguna de las dos (2) técnicas espectroscópicas, hay que utilizar ambos para una óptima identificación molecular.

De ambas técnicas espectroscópicas, la IR es la de mayor utilización en el campo analítico y en el estudio de los polímeros.

El fundamento de la espectroscopía IR se basa en el hecho de que en una molécula los átomos constituyentes experimentan en forma constante oscilaciones o vibraciones, denominadas vibraciones moleculares, alrededor de su posición de equilibrio, cuya

frecuencia es del mismo orden que el correspondiente a la radiación infrarroja.

De esta forma, al iluminar la muestra con radiación IR se produce una interacción entre ésta y las propias vibraciones moleculares, las cuales absorben por resonancia parte de la radiación incidente, de forma que al registrarse la radiación transmitida en función de la frecuencia se obtiene el correspondiente espectro IR.

La existencia de alguna absorción es indicativo de que existe una vibración en el material, y puesto que hay variaciones en la forma de absorción entre molécula y molécula, puede utilizarse el método como modo sencillo de identificación, hasta el punto de que puede hablarse de la «huella digital». A partir de desviaciones en la «huella digital» pueden identificarse variaciones o modificaciones en el proceso de polimerización, la existencia de determinados grupos terminales, diluyentes y aditivos.

Muy importante es que la intensidad de absorción esté relacionada con la cantidad del material absorbente por la conocida relación de Beer-Lambert, que permite el análisis cuantitativo. Una de las aplicaciones más importantes en la industria productora de polímeros.

Además con la adecuada interpretación de algunas bandas de los espectros se puede obtener información sobre el orden mole-

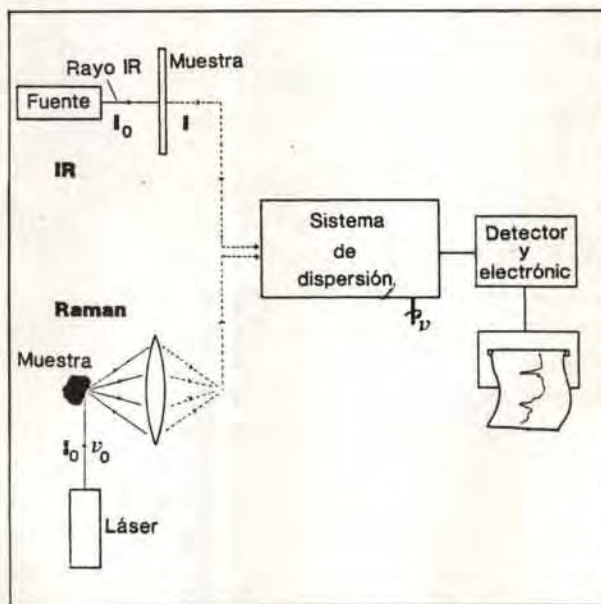


Figura 1. Esquema de las técnicas espectroscópicas de IR y Raman.

cular, incluyendo la variación del nivel de cristalinidad en polímeros semicristalinos.

Todas estas medidas se pueden hacer en disolución, en películas de pequeño tamaño, unos pocos milímetros cuadrados y un espesor entre 20 y 200 μm , y mediante la dispersión en algún compuesto inorgánico como KBr.

Sin embargo, la espectroscopía IR como cualquier técnica, tiene sus propias limitaciones, por ejemplo en el análisis de la composición química de polímeros la espectroscopía IR puede competir con la resonancia magnética nuclear RMN. Así por ejemplo, en el análisis de ramificaciones en el LDPE, la tacticidad en el PP o distribuciones de secuencias en copolímeros.

Vibraciones de moléculas poliatómicas

Para interpretar los datos procedentes de la espectroscopía vibracional, es necesario conocer las formas de las vibraciones y una compensación exacta de que tipo de propiedades de las vibraciones pueden medirse con la espectroscopía vibracional.

De forma arbitraria, las vibraciones de cualquier sistema de moléculas en estado sólido pueden clasificarse en tres grupos:

1. Movimientos acústicos y movimientos relacionados de baja energía en el sólido.
2. Modos reticulares.
3. Modos internos.

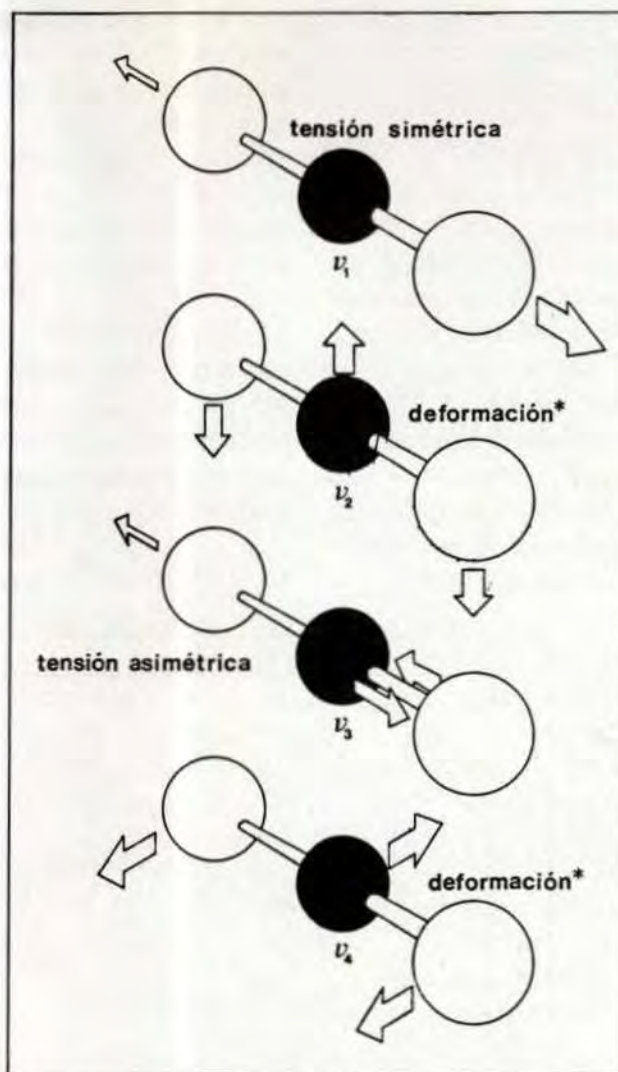
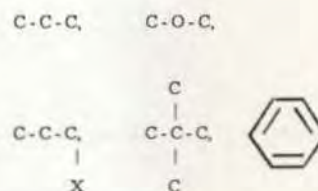


Figura 2. Modos normales de vibración de una molécula de dióxido de carbono (*significa que los modos son degenerados)

ANÁLISIS MEDIANTE EL USO DE FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS

Las frecuencias esqueléticas de un polímero, normalmente se encuentran en el intervalo entre 1.400 y 700 cm^{-1} , y están asociados tanto a estructuras de cadena lineal como a la posible ramificación de la molécula, por lo tanto, en grupos como los considerados:



Se producen varios modos de vibración clasificados como esqueléticos y por ello aparecen varias bandas en los espectros correspondientes. Normalmente es difícil asignar de forma directa bandas particulares a los diferentes

modos vibracionales específicos, pero el diagrama espectral es típico de la estructura molecular que reanaliza.

Cuando se cambia un sustituyente en la cadena o en el anillo normalmente se produce un cambio notable en la forma de las bandas espectrales, por este motivo, estas bandas son designadas bandas de «huella digital» puesto que podemos apartir de ellas reconocer una determinada estructura molecular por su presencia en una región determinada del espectro.

metálicos a una cadena de metilenos, así el espectro 3A corresponde a un polietileno de baja densidad (LDPE) donde la presencia de una banda de baja intensidad, a 1379 cm^{-1} evidencia la presencia de grupos metilo terminales a lo largo de la cadena.

En el espectro 3B la misma banda muestra una deformación simétrica del grupo metilo. En esta ocasión muy fuerte demostrando inequívocamente que la muestra analizada es polipropileno PP.

En el espectro 3C, la presencia de

conectados a un átomo de carbono común, revela que la muestra es poli(isobutileno).

En el caso de los grupos químicos, sus frecuencias características (grup frecuencias) son normalmente independientes de la estructura de la molécula, encontrándose las bandas en regiones por encima y por debajo de las correspondientes a los modos esqueléticos.

En la tabla 1 se muestran grupos típicos que se pueden encontrar en polímeros. Se puede observar que las vibraciones de átomos con peso pequeño localizados en grupos, como por ejemplo - CH₃, - OH, - C = N, > C = O, tienen frecuencias altas, mientras que las vibraciones de átomos con pesos altos como por ejemplo: - C - Cl, C - Br, tienen frecuencias bajas por lo cual sus espectros son muy característicos del grupo presente en la estructura.

Bajo el espectro de las vibraciones de grupo, también puede contemplarse el conjunto de movimientos debidos a características individuales de una molécula y que tienen frecuencias relativamente próximas a las de las vibraciones de esqueleto.

Por ello, los enlaces múltiples aislados, como por ejemplo, los dobles y triples enlaces carbono - carbono tienen frecuencias muy características. Sin embargo, cuando en una molécula coexisten dos grupos parecidos, que aisladamente tienen frecuencias comparables, se produce un acoplamiento que puede desplazar considerablemente las frecuencias

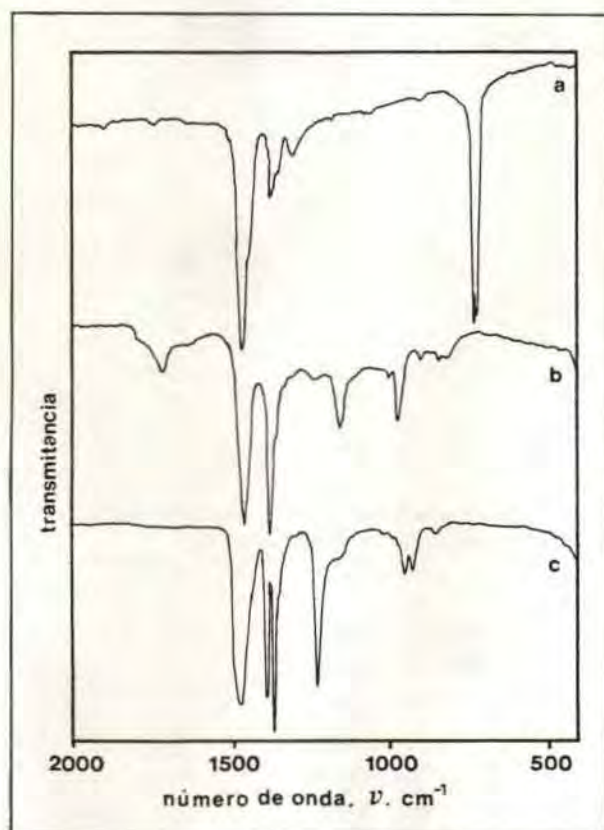


Figura 3. Espectros IR de (a) polietileno de baja densidad, LDPE, (b) poli(propileno) atático, y (c) poli(isobutileno).

En la figura 3 puede observarse el efecto que produce sobre un espectro IR, la adición de grupos

dos bandas típicas de diagnosis espectral a 1362 y 1388 cm^{-1} asignados a dos grupos metilos

FRECUENCIAS CARACTERISTICAS DE VIBRACIONES DE TENSION EN ALGUNOS GRUPOS MOLECULARES			
Grupo	Frecuencia (cm ⁻¹)	Grupo	Frecuencia (cm ⁻¹)
—OH	~3.600	>C=O	1.750-1.600
—NH ₂	~3.400	>C=C<	~1.650
≡CH	~3.300	>C=N—	~1.600
C—H (aromát.)	~3.060	C=C (aromát.)	1.610-1.580 ~1.500 ~1.450
=CH ₂	~3.030	≥C—C— ≥C—N< ≥C—O—	1.200-1.000
—CH ₃	~2.970 (asim.) ~2.870 (sim.)	>C=S	~1.100
—CH ₂ —	~2.930 (asim.) ~2.860 (sim.)	≥C—F	~1.050
—C≡N	~2.250	≥C—Cl	~725
—C≡C—	~2.220	≥C—Br	~650

Tabla 1.
Frecuencias características de vibraciones de tensión en algunos grupos moleculares

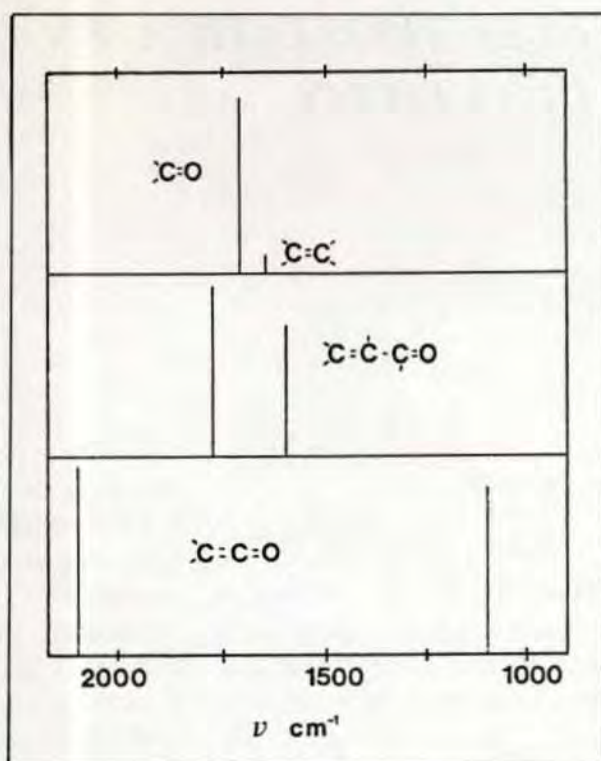


Figura 4. Ejemplo de acoplamiento vibracional en la espectroscopía IR

de dichos grupos.

Por ejemplo, la tensión del grupo carbonilo aislado en una cetona tiene una frecuencia a 1715 cm⁻¹, y el doble enlace carbono-carbono presenta una vibración de tensión a 1.650 cm⁻¹.

Por el contrario en la estructura >C=C-C=O, las frecuencias están desplazadas a 1675 y 1600 cm⁻¹ respectivamente y la intensidad de la banda C=C aumenta hasta un valor comparable a la intensidad del grupo carbonilo aislado. Este fenómeno se denomina acoplamiento vibracional.

Los desplazamientos en las frecuencias de grupos pueden ocurrir también debido a otros fenómenos como por ejemplo, el estado, temperatura o concentración del material, efectos electrónicos debidos a sustituyentes en la molécula y como consecuencia de interacciones entre moléculas distintas. Por ejemplo, la frecuencia de extensión O-H es muy independiente de la concentración de enlaces de hidrógeno, lo que provoca una extensión o contracción del enlace O-H, modificando por ello su frecuencia.

En conclusión puede afirmarse que los desplazamientos en las

posiciones de las frecuencias de los grupos producidos por efectos de resonancia u otros efectos pueden ser muy característicos y valiosos en la interpretación y diagnosis espectral. Pero también hay que tener en cuenta que los acoplamientos, combinaciones y sobretonos vibracionales pueden hacer especialmente difícil la interpretación espectral.