

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

12
29°

FACULTAD DE CIENCIAS

pc

ESTUDIO DE LA VISCOSIDAD A BAJA
RAZON DE CORTE SOBRE SOLUCIONES
DE POLIMEROS CON CONFORMACION
RIGIDA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)
PRESENTA EL FIS. ANGEL ROMO URIBE.

1990



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

CAPITULO I. INTRODUCCION.	1
CAPITULO II. REVISION DE LA LITERATURA.	4
A. Homopolimerización de los Isocianatos.	4
1. Síntesis de los isocianatos.	
2. Limitaciones para la Formación de Polímero.	
3. Mecanismo de la Polimerización.	
B. Caracterización del Poli-n-Butil isocianato.	7
1. Estructura Química.	
2. Evidencia Experimental de la Rigidez de la Cadena.	
3. Origen de la Rigidez de la Cadena.	
4. Viscosidad Intrínseca.	
5. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).	
6. Viscosidad a Razón de Corte Cero.	
Bibliografía.	15
CAPITULO III. HOMOPOLIMERIZACION DEL BUTIL ISOCIANATO.	17
A. Polimerización.	17
1. Reactivos.	
2. Equipo de Alto Vacío.	
3. Degasamiento y Destilación a Alto Vacío.	
4. Procedimiento.	
B. Caracterización.	20
1. Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear.	
2. Viscosidad Intrínseca.	
3. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).	
C. Resultados.	21
D. Conclusiones.	26
Bibliografía.	26

**CAPITULO IV. VISCOSIMETRO DE CILINDROS
CONCENTRICOS _____ 38**

A. Introducción. _____ 38

B. Diseño. _____ 39

C. Resultados. _____ 41

1.- Ecuaciones.

2.- Curvas de Calibración.

D. Conclusiones. _____ 44

Bibliografía. _____ 44

CAPITULO V. VISCOSIDAD A RAZON DE CORTE CERO. _____ 50

A. Introducción. _____ 50

B. Experimentación. _____ 51

1. Preparación de PBIC.

2. Viscometría.

C. Resultados. _____ 52

D. Discusión. _____ 55

Bibliografía. _____ 57

APENDICE. PROGRAMA DE COMPUTADORA. _____ 63

CAPITULO I

INTRODUCCION.

Los polímeros que muestran estructuras del tipo cristalino ordenado tridimensional se les ha otorgado un considerable interés en los últimos años por las siguientes razones:

(i) Estos polímeros se pueden considerar como ejemplo de sistemas amorfos isotrópicos, en donde se ha propuesto que existen las regiones semiordenadas, y para sistemas amorfos procesados por extrusión en donde se induce un alto grado de orientación debido al proceso.

(ii) Los polímeros que forman fundidos o soluciones parcialmente ordenados se pueden procesar de tal forma que se pueden obtener fibras con un alto grado de orientación y extensión de las cadenas.

(iii) Finalmente, si la polimerización se efectúa en fases líquidas semiordenadas del monómero, o en soluciones semiordenadas, es posible estudiar el proceso de polimerización en sistemas ordenados. Esto conducirá a un conocimiento más profundo en los mecanismos de reacción. También, por este procedimiento, se pueden obtener polímeros macroscópicamente ordenados si la fase monomérica está macroscópicamente ordenada debido a un campo externo o a fuerzas exhibidas por superficies específicas. En este caso, son de esperarse propiedades ópticas interesantes en sistemas poliméricos.

Debido a estas razones, en los últimos años se han efectuado diferentes estudios en polímeros con fundidos o en soluciones potencialmente ordenables.

Desde el siglo XIX se sabe de la existencia de fases ordenadas en sistemas de bajo peso molecular; Lehmann (1890) reportó que el oleato de amonio y el p-oxifenetol exhibieron estados turbios entre los estados cristalino e isotrópico. Estudios posteriores indicaron que estos sistemas opacos eran estados termodinámicamente estables. Para designar estos sistemas Lehmann introdujo el nombre "Flüssige Kristalle" (cristal líquido). Posteriormente Friedel (1922) propuso que sería más razonable designar a

estas fases como mesofases o fases mesomórficas. Estas mesofases pueden provenir como un resultado de cambios en la temperatura, por lo cual se utiliza el término mesofases termotrópicas. Sin embargo, estas mesofases también pueden provenir de cambios en la concentración de las soluciones: aumentando la concentración se puede obtener una transición de una solución isotrópica a una solución anisotrópica ordenada; para estos sistemas se utiliza el término "cristales líquidos liotrópicos". Algunos ejemplos de cristales líquidos liotrópicos son los poliisocianatos como el poli-n butil isocianato (PBIC), los derivados de los glutamatos como el poli(γ -metil-L-glutamato) (PMLG), el poli(γ -etil-L-glutamato) (PELG), los derivados de la celulosa, el DNA, los polipéptidos sintéticos, las poliamidas aromáticas como la poli(p-benzamida) (PBA) y el poli(p-fenileno-tereftalamida) (PPTA) comercializado por Dupont bajo el nombre de Kevlar, etc.

En este trabajo se muestra en el capítulo II una revisión bibliográfica del método de obtención de los poliisocianatos, de la caracterización fisicoquímica de los mismos y de la evidencia que muestra que se trata de una macromolécula con conformación rígida, esto es, potencialmente ordenable. En el capítulo III se describe el método de síntesis utilizado para obtener el poli-n butil isocianato (PBIC), la caracterización de la cinética y la caracterización fisicoquímica del polímero obtenido; los resultados obtenidos concuerdan con la literatura existente. Debido a la anisotropía de esta macromolécula y a que recientemente se ha encontrado, en el DNA por ejemplo, que estos sistemas se degradan bajo la acción de esfuerzos de corte de los producidos por viscosímetros capilares, por ejemplo, fué necesario construir un viscosímetro de cilindros concéntricos del tipo Zimm-Crothers y el cual produce esfuerzos de corte hasta mil veces menores a los producidos por un viscosímetro capilar típico; en el capítulo IV se describe el diseño, construcción y caracterización de este instrumento. En el capítulo V se muestran los resultados obtenidos en los estudios de viscosidad a bajo razón de corte de soluciones diluidas de PBIC-CCl₄; en este caso se estudia la dependencia de la viscosidad reducida (η_{sp}/c) como una función del peso molecular, de la concentración de la solución y de la temperatura, los resultados muestran un cambio en la conformación de la cadena con la temperatura, este cambio de conformación es identificado a partir de una discontinuidad en la curva de (η_{sp}/c) como función de la temperatura; también se observó que este cambio de

conformación es dependiente de la concentración de la solución ya que cuando esta tiende a la concentración de traslape c^* ya no es posible observar este efecto. Al final de los capítulos III, IV y V se discuten los resultados obtenidos y se proporciona la bibliografía consultada, se escogió esta modalidad por considerarse más práctica. Finalmente, en el capítulo VI se discuten las conclusiones generales y las proyecciones de trabajo futuro derivadas a partir de estas.

CAPITULO II

REVISION DE LITERATURA.

A. HOMOPOLIMERIZACION DE LOS ISOCIANATOS.

1. Sintesis de los Isocianatos.

La homopolimerización de los poli-isocianatos (R-NCO) por via aniónica fue reportada en 1959 por V. Shashoua⁽¹⁾ quien demostró la efectividad de varios iniciadores aniónicos, incluyendo el cianuro de sodio (NaCN). Las polimerizaciones se llevaron a cabo entre -40°C y -100 °C debido a que a la temperatura del medio ambiente se obtiene únicamente la formación de dímeros y trímeros. Los medios de polimerización utilizados fueron la dimetilformamida (DMF) y la dimetilacetamida (DMA) y las polimerizaciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno; todos los monómeros se destilaron antes de que se intentaran las reacciones de polimerización y los solventes se secaron y purificaron antes de utilizarse, sin bien posteriormente se encontró que con una simple destilación al vacío de la DMF, en donde se removía el 10 % de la cantidad cargada inicialmente, era suficiente para los estudios de polimerización.

Se ha encontrado⁽³⁾ que los iniciadores por radical libre y los catiónicos no funcionan para generar polímeros de alto peso molecular, además, que las tri-alkil-fosfinas y tri-alkil-aminas, las cuales promueven la formación de dímeros y trímeros a temperatura ambiente, no inician la formación de polímeros de alto peso molecular a bajas temperaturas.

Se ha investigado⁽⁴⁾ además sobre la reversibilidad de la polimerización mediante dos pruebas: (a) se observó si el polímero formado al interrumpirse la reacción era capaz de continuar creciendo, esto se hizo de la siguiente forma, primero se eleva la temperatura del reactor a la del ambiente e inmediatamente después esta se baja hasta la temperatura de polimerización (-55 °C); (b) si podría ocasionarse la depolimerización por elevación de la temperatura, esto es, si una vez que se formó el polímero este es capaz de descomponerse en monómero por elevación de la temperatura. Los resultados obtenidos sugieren que el polímero, o parte de

él, es capaz de depolimerizar pero, la fracción no polimerizada no es capaz de agregarse a las cadenas, esto es, esta fracción no corresponde a monómeros sino que está compuesta por trímeros cíclicos.

A partir del estudio de los efectos de la cantidad de iniciador y de monómero se pudo determinar⁽²⁾ que existe un intervalo de concentración óptimo de ambos para obtener una conversión y un peso molecular máximos. A una alta concentración de catalizador aparece una disminución en la conversión y en el peso molecular debido, posiblemente, a la activación de un gran número de cadenas, conduciendo esto a la formación de trímeros cíclicos y, presumiblemente, a productos solubles en metano⁽²⁾.

2. Limitaciones para la Formación de Polímero.

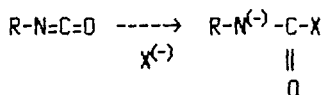
Shashoua encontró que algunos monómeros no polimerizan bajo las condiciones experimentales anteriormente mencionadas indicando que existen ciertas limitaciones en la formación de polímero las cuales pueden estar asociadas con factores puramente experimentales o estéricos que afectan el modo de reacción. La principal limitación experimental sobre un isocianato potencialmente polimerizable está dada por la necesidad de solubilidad (usualmente mayor del 1%) en el medio de reacción a baja temperatura (menor de -20°C).

En las series alifáticas parece ser que los factores estéricos de un isocianato dado están asociados con el átomo α -carbon. Si el grupo isocianato se unió a un átomo de carbono alifático primario, entonces la polimerización se efectúa fácilmente; por el contrario, el enlace con un átomo de carbono secundario, aún cuando esté contenido en un anillo, inhibe la polimerización; un ejemplo de esto son el ciclohexil isocianato y el isopropil isocianato.

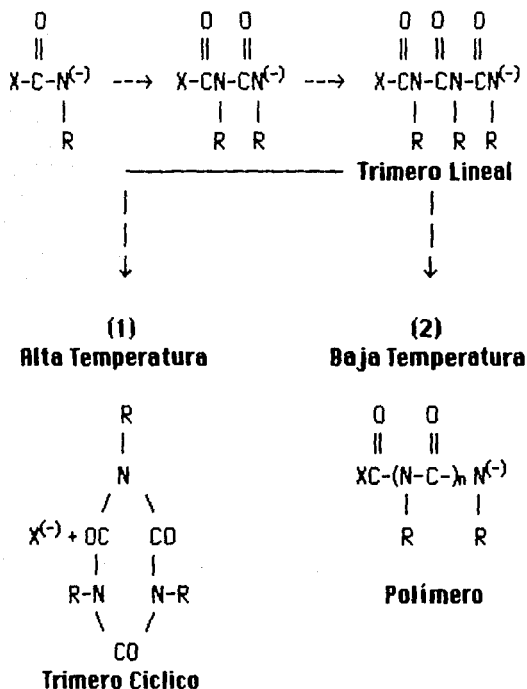
3. Mecanismo de Polimerización.

La polimerización de los isocianatos se concibe como un nuevo ejemplo^(1,2) de sistemas polimerizables aniónicamente con el requerimiento de catalizadores básicos y bajas temperaturas. De esta forma, el

mecanismo de iniciación se puede considerar como el ataque de un anión en el grupo isocianato, como se muestra en la siguiente ecuación



Se cree que el paso de propagación se continúa por el anión nitrógeno hasta el estado de trímero lineal, entonces, aparecen dos opciones posibles para la reacción: (1) ciclización con la liberación de un anión de iniciación para dar un trímero, o (2) reacción con más monómeros para dar un polímero.



El paso de terminación ocurre, muy probablemente, durante el aislamiento del polímero y/o por reacción con inhibidores (agua, ácidos, etc.) presentes en el medio de reacción.

B. Caracterización del Poli-n-Butil isocianato.

1. Estructura Química.

El poli-n-butyl isocianato es un polímero que exhibe un comportamiento rígido tipo varilla. Su estructura es muy similar a la de los polipéptidos excepto por la ausencia de un enlace de hidrógeno. Es el enlace de hidrógeno el que contribuye a la estructura α -helicoidal de los polipéptidos así como a su rigidez.

2. Evidencia Experimental de la Rigidez de la Cadena.

Shashoua evidenció primero la rigidez de la cadena a partir de viscosidades enormemente altas provenientes de polímeros con un peso molecular relativamente bajo. Desde entonces varios autores han observado esta rigidez a partir de estudios de las propiedades en solución del PBIC. Schneider y Furuzaki⁽⁵⁾ encontraron exponentes de viscosidad-peso molecular y sedimentación-peso molecular de 1.8 y 0.16, respectivamente, lo cual indica que el polímero tiene un comportamiento diferente al de una cadena flexible gaussiana.

Yu, Bur y Fetters⁽⁶⁾ y Bur y Roberts⁽⁷⁾ utilizaron relajamiento dieléctrico para estudiar la extensión de la cadena de PBIC. A partir de su trabajo dedujeron que a bajo peso molecular el PBIC era rígido y helicoidal, mientras que por arriba de aproximadamente 80,000 gr/mol aparecía cierta flexibilidad en la cadena. Bur y Fetters⁽⁸⁾ mostraron que fracciones monodispersas de PBIC de bajo peso molecular cumplían la dependencia teórica para viscosidad-peso molecular de 1.8, como se espera para varillas rígidas a partir de la ecuación de Kirkwood-Auer⁽⁹⁾

$$[\eta] = \frac{2 N_A \pi L^2 L_0}{45 M_0 \ln(L/L_0)} \quad (1)$$

donde L es la longitud de la varilla, N_A es el número de Avogadro, M_0 es el peso molecular monomérico y L_0 es la longitud intermonomérica. Previamente Bur y Roberts⁽⁷⁾ habían mostrado, de sus medidas de

relajamiento dieléctrico, que a bajos pesos moleculares el PBIC seguía una dependencia de 2.7 para $\log \tau - \log M$, como se esperaba a partir de la siguiente relación teórica para varillas rígidas,

$$\tau = \frac{\pi N_A L^3}{6KT [\ln(L/L_0) - \gamma]} \quad (2)$$

en donde τ es el tiempo de relajamiento dieléctrico.

Por otro lado, se ha mostrado^(5,10) a partir de medidas del radio de giro como función del peso molecular que PBIC de alto peso molecular no es del tipo varilla rígida sino que se comporta como una cadena semi-rígida.

Se ha encontrado que un incremento en la acidez del solvente disminuye drásticamente la viscosidad intrínseca del PBIC⁽¹¹⁾. En el polipéptido poli-g-benzil-L-glutamato, PBLG, se encontró⁽¹²⁾ asociación intermolecular en algunos solventes a partir de la observación de que no únicamente la viscosidad intrínseca se incrementó por un factor de 3 o más sino que también la constante de Huggins k' se incrementó 10 veces o más. Para disolver PBLG en algunos solventes se tuvo que calentar hasta 50 °C, pero después de enfriar a temperatura ambiente se encontró una ligera separación de fase y se formó una gel. Este comportamiento también se observó en el PBIC⁽¹³⁾.

Además de la fácil degradación térmica del PBIC, también la presencia de ácidos (por ejemplo, ácido clorhídrico, HCl, en cloroformo, CH₂Cl) en los solventes⁽¹¹⁾ ocasiona fácilmente su degradación. Esto también se cumple para el PBLG.

En estudios en estado sólido, Shmueli y colaboradores⁽¹⁴⁾ encontraron a partir de la difracción de rayos X que el PBIC existe en conformación helicoidal rígida.

3. Origen de la Rigidez de la Cadena.

El origen de la rigidez de la cadena no es completamente claro hasta la actualidad, Schneider y Furuzaki⁽⁵⁾ consideraron inicialmente la similaridad de la estructura del grupo polipéptido y propusieron la posibilidad de un doble enlace parcial el cual impondría coplanaridad a lo largo de la cadena principal. Posteriormente Troxell y Scheraga⁽¹⁵⁾ concluyeron, a partir de

estudios de dicroísmo de soluciones de PBIC sometidas a campos eléctricos externos, que el carácter de doble enlace de la cadena principal sería demasiado débil para explicar la rigidez de la cadena. Las barreras estéricas son también un fuerte argumento para explicar la rigidez de la cadena, este argumento está basado en parte en la similaridad en la estructura entre PBIC y el polipéptido poli-L-prolina. Este polipéptido existe predominantemente en una conformación trans-helicoidal aún cuando se encuentra ausente el enlace de hidrógeno. Se ha sugerido que la flexibilidad de la cadena es debida a sitios de hélice inversa a lo largo de la cadena; Schneider y Furuzaki (5) sugirieron bases químicas para esta suposición a través de una posible segunda unidad repetida la cual involucraría un enlace de éter flexible. Trabajos recientes^(16,17) en esta dirección proporcionan resultados consistentes con la suposición que la flexibilidad de la cadena es debida a inversiones de la hélice además de flexibilidad torsional en la cadena principal y flexibilidad angular en los enlaces. Sin embargo, Cook⁽¹⁸⁾ demostró que para explicar la pérdida de rigidez de la cadena no se necesita recurrir a la suposición de que la hélice se invierte ya que los resultados obtenidos de medidas experimentales de longitud de persistencia, radio de giro y momento dipolar, son completamente consistentes con la suposición de que existen pequeños grados de flexibilidad físicamente razonables en los ángulos de enlace de la cadena así como flexibilidad torsional en la misma.

4.- Viscosidad Intrínseca.

La utilidad de la viscosidad de soluciones como una medida del peso molecular de cadenas poliméricas ha sido reconocida desde el trabajo fundamental de Staudinger⁽¹⁹⁾. La viscosidad de soluciones poliméricas está relacionada al tamaño o extensión de las macromoléculas en el espacio y empíricamente al peso molecular de polímeros lineales; la simplicidad de esta técnica así como la correlación viscosidad-peso molecular hacen de ésta una herramienta invaluable para la caracterización de macromoléculas.

Las medidas de viscosidad usualmente se hacen comparando el tiempo de flujo t requerido para que un volumen específico de solución polimérica fluya a través de un tubo capilar, con el correspondiente tiempo de flujo del solvente t_0 . A partir de t y t_0 y la concentración de la solución se derivan

varias cantidades cuyas ecuaciones y nombres se muestran en la Tabla I. Se incluyen dos clases de nomenclatura para estas cantidades, una⁽²⁰⁾ ha tenido amplia aplicación y la otra (International Union 1952)⁽²¹⁾ fué propuesta para mayor claridad y precisión.

Nombre Común	Nombre Recomendado	Símbolo y Ecuación
Viscosidad Relativa	Razón de viscosidad	$\eta_r = \eta/\eta_0 \approx t/t_0$
Viscosidad Específica	----	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \approx (t - t_0)/t_0$
Viscosidad Reducida	Número de viscosidad	$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$
Viscosidad Inherente	Número de viscosidad logarítmica	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / c$
Viscosidad Intrínseca	Número de viscosidad Límite	$[\eta] = (\eta_{sp} / c)_{c=0}$ $= \{(\ln \eta_r)/c\}_{c=0}$

Tabla I. Nomenclatura de Viscosidad de Soluciones.

La viscosidad intrínseca es independiente de la concentración en virtud de la extrapolación a $c=0$, pero es una función del solvente utilizado. La viscosidad de soluciones diluidas se efectúa usualmente en un viscosímetro del tipo Ostwald-Fenske o Ubbelohde⁽²²⁾. Este último tiene la ventaja de que la medida es independiente de la cantidad de solución en el viscosímetro; las medidas a bajas concentraciones se pueden efectuar por diluciones sucesivas.

Para obtener la máxima precisión se deben observar las siguientes precauciones: las medidas deben efectuarse a temperatura constante dentro de un intervalo de ± 0.02 °C. Debe tenerse un tiempo de flujo largo (de preferencia más de 100 segundos) para minimizar la necesidad de aplicar correcciones a los datos obtenidos. Para mayor precisión en la extrapolación $c = 0$, la concentración de la solución debe restringirse a un intervalo que proporcione viscosidades relativas entre 1.1 y 1.5.

a. Tratamiento de Datos.

Los datos de viscosidad como función de la concentración se extrapolan a dilución infinita por medio de la ecuación de Huggins⁽²³⁾

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

en donde k' es una constante para algunos polímeros de diferente peso molecular para un solvente particular. La definición alternativa de la viscosidad intrínseca conduce a la ecuación de Kraemer⁽²⁴⁾

$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] + k'' [\eta]^2 c \quad (4)$$

donde $k' - k'' = 1/2$. A viscosidades intrínsecas mayores de 2, y aún más bajas en algunos casos, puede haber una dependencia apreciable de la viscosidad sobre la razón de corte en el viscosímetro. Esta dependencia no se elimina por la extrapolación a dilución infinita; se requieren medidas como función de la razón de corte y después extrapolar a razón de corte cero, por lo tanto es necesario un equipo especial⁽²⁵⁾ y extremo cuidado.

b. Correlación Empírica entre $[\eta]$ y el Peso Molecular.

La predicción de Staudinger en 1930 de que la viscosidad reducida de un polímero es proporcional a su peso molecular ha sufrido una ligera modificación: la viscosidad intrínseca ha sustituido a la viscosidad reducida y se ha reconocido que la proporcionalidad es a una potencia del peso molecular M . Esta relación se expresa en la ecuación

$$[\eta] = K M^a \quad (5)$$

en donde K y a son constantes que se determinan de una gráfica log-log de viscosidad intrínseca contra peso molecular. Para polímeros flexibles tenemos que el exponente a varía desde 0.5 en un solvente teta a aproximadamente 3/5 en un buen solvente. Ambos factores K y a son función del tipo de solvente y polímero.

Bur y Fetters⁽⁸⁾ y Ambler et.al.⁽¹⁰⁾ encontraron que para el caso de poliisocianatos no se podían establecer coeficientes de Mark-Houwink K y a debido a que la rigidez de la cadena es una función del peso molecular.

5.- Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

a. Introducción.

La cromatografía de permeación en gel también llamada cromatografía de exclusión por tamaño, es un método de separación de polímeros el cual ha cobrado importancia y es ampliamente utilizado como método para obtener las distribuciones de peso molecular⁽²⁶⁾. La separación se lleva a cabo en una columna empaquetada con partículas de un "gel" poroso rígido; el poliestireno altamente reticulado así como el vidrio poroso son materiales preferidos como rellenos de columnas. Los poros en estos geles son de tamaño similar a las dimensiones de las moléculas poliméricas que se quieren separar.

El procedimiento de separación es como sigue: se introduce una muestra de solución polimérica diluida en un solvente que está fluyendo a través de la columna. Cuando las moléculas poliméricas disueltas fluyen por las partículas porosas ellas se difunden en la estructura interna del gel hasta donde lo permite su tamaño y la distribución de tamaño de poro del gel. Las moléculas más grandes pueden entrar únicamente a una pequeña fracción de la porción interna de la gel o son completamente excluidas. Por lo tanto, entre más grandes son las moléculas, permanecen menos tiempo dentro de la gel y más rápido fluyen a través de la columna. Entonces, las diferentes especies moleculares son eluidas de la columna de acuerdo a su tamaño hidrodinámico⁽²⁷⁾ y, por lo tanto, de acuerdo a su peso molecular.

b. Obtención de los Pesos Moleculares.

En 1967 se demostró⁽²⁸⁾ que podía obtenerse una curva de calibración "universal" para polímeros de diferente conformación a partir de relacionar el volumen de elución a $M \cdot [\eta]$, en donde M es el peso molecular y $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca. En 1906 A. Einstein demostró⁽²⁹⁾ que el producto $M \cdot [\eta]$ era linealmente proporcional al volumen hidrodinámico de una partícula sumergida en un fluido

$$M \cdot [\eta] = 10 \pi N_A R h^3 / 3 \quad (6)$$

en donde R_h es el radio hidrodinámico del polímero. El GPC debe separar las macromoléculas sobre las bases del volumen hidrodinámico,

$$V_h = 4\pi R_h^3 / 3 \quad (7)$$

Existe escaso trabajo en GPC para el caso de macromoléculas asimétricas, por ejemplo, varillas rígidas. Dawkins⁽³⁰⁾ y colaboradores encontraron que $M[\eta]$ funcionaba como un parámetro de calibración universal, relativo a poliestireno, para muestras de poli- γ -bencil-L-glutamato (PBLG). Ambler y colaboradores⁽¹⁰⁾ encontraron que para el caso de poli-n-butil isocianato, $M[\eta]$ no es un parámetro del mecanismo de separación. En general, no existe aceptación de la universalidad de $M[\eta]$ para cadenas rígidas, por lo tanto, el mecanismo de separación para este tipo de macromoléculas es incierto hasta la fecha.

Existen varias teorías de los mecanismos de separación de GPC, Casassa⁽³¹⁾ y Casassa y Tagami⁽³²⁾ han desarrollado un modelo de exclusión estérica, basado en razonamientos termodinámicos y de equilibrio, para macromoléculas flexibles, mientras que Giddings⁽³³⁾ y Casassa⁽³⁴⁾ desarrollaron modelos de separación para macromoléculas rígidas. Sus modelos se basan en el supuesto de que el solvente es la fase móvil mientras que las partículas que componen el empaquetamiento de la columna son la fase estacionaria. You⁽³⁵⁾ y colaboradores presentaron datos experimentales que concuerdan con la teoría general de Casassa de GPC.

Guttmann y DiMarzio⁽³⁶⁾ presentaron una teoría de GPC de separación por flujo, en donde su modelo se basa en el supuesto de que no solo existe flujo alrededor del empaquetamiento de la columna sino que también existe flujo a través de este empaquetamiento. La difusión está permitida, pero ellos afirman que con altas tasas de flujo y bajos coeficientes de difusión, el flujo a través de las partículas será el criterio relevante en la separación.

Las teorías de Casassa y Giddings de la separación por GPC para cadenas rígidas se basa en la suposición límite de que todas las conformaciones accesibles son energéticamente iguales. Esto es, si el espacio dentro del poro de la partícula de gel es suficientemente grande, la macromolécula rígida girará completamente alrededor de su centro de masa, determinando un volumen proyectado igual al de una esfera de diámetro igual

al de la longitud de la varilla. Este caso límite podría llevarse a cabo únicamente en el caso de razones de corte cero, puesto que es bien sabido que los materiales compuestos de varillas rígidas son fácilmente orientables bajo razones de corte finitas. Pero, puesto que el GPC es un proceso con altas razones de corte, es poco probable que esta hipótesis se cumpla.

6. Viscosidad a Razón de Corte Cero.

Debido a la simplicidad de las medidas, la viscosidad específica, como una función de la temperatura, el pH, la composición, etc., se han utilizado^(37,38,39) en estudios de cambios conformacionales de partículas con estructura rígida. Ejemplos de macromoléculas con esta conformación son los polipéptidos, las proteínas, los glutamatos, los derivados de la celulosa, los poli-isocianatos, las poliamidas aromáticas, etc.. En algunos casos^(37,38) los datos viscométricos únicamente proporcionarán evidencia complementaria a los resultados obtenidos por otras técnicas mientras que, en otros casos⁽³⁹⁾, proporcionarán información básica.

Las cantidades viscométricas más frecuentemente utilizadas en estudios de este tipo son: la viscosidad específica de una muestra medida a una sola concentración y la viscosidad intrínseca de la muestra.

Una cambio de conformación es indicado por un cambio más o menos abrupto de alguna de esas cantidades viscosimétricas, sin embargo, en algunos casos no se observa ningún cambio abrupto y debe efectuarse un análisis cuidadoso de los resultados.

Los resultados obtenidos de viscosidades específicas no están libres de ambigüedad debido a que esta cantidad refleja, en general, cambios tanto en conformación (fenómenos intramoleculares) como interacciones intermoleculares (asociación, agregación) las cuales a su vez pueden, pero no necesariamente, ser influenciadas por cambios intramoleculares. De esta forma vemos que ambos efectos están, en cierta medida, involucrados; de acuerdo a la concentración utilizada veremos que predominará el uno o el otro. Por lo tanto, a menos que la concentración de la solución sea muy baja, será difícil obtener más que una indicación cualitativa de un cambio.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Shashoua V. **J. Am. Chem Soc** **81**, 3156 (1959).
- 2.- Shashoua V., Sweeny & Tietz R., **J. Am. Chem. Soc.** **82**, 866 (1960).
- 3.- Bur A.J. & Fetters L.J., **Chem. Rev.** **76**, 727 (1976).
- 4.- Eromosele I. C. & Pepper D. C., **J. Polym. Sc. A: Polym. Chem.** **25**, 3499 (1987).
- 5.- Schneider N.S. & Furuzaki S. & Lenz R.W., **J. Polym. Sci. A** **3**, 933 (1965).
- 6.- Yu H., Bur A.J. & Fetters L.J., **J. Chem. Phys.** **44**, 2568 (1966).
- 7.- Bur A.J. & Roberts D.E., **J. Chem. Phys.** **51**, 406 (1969).
- 8.- Bur A.J. & Fetters L.J., **Macromolecules** **6**, 874 (1973).
- 9.- Kirkwood J.G. & Auer P.L., **J. Chem. Phys.** **19**, 281 (1951).
- 10.- Ambler M. R., McIntyre D. & Fetters L. J., **Macromolecules** **11**, 300 (1978).
- 11.- Kuwata M., Murakami H., Norisuye T. & Fujita H., **Macromolecules** **17**, 2731 (1984).
- 12.- Miller W.G.; Chakrabarti S. & Seibel K.M., **Symposium on Microdomains in Polymer Solutions** (Polymer Science and Technology, V. 30), Plenum Press, New York (1985); Murthy A.K. & Muthukumar M, **Macromolecules** **20**, 564 (1987).
- 13.- Olayo, R.G. & Miller, W. **J. Polym. Sci. Phys. ed.**, en prensa.
- 14.- Shmueli U., Traub W. & Rosenheck K., **J. Polym. Sci.** **A7** , 515 (1969).
- 15.- Troxell T. C. & Scheraga H. A., **Macromolecules** **4** , 528 (1971).
- 16.- Green, Mark M.; Gross R. A.; Crosby III, Ch. and Schilling F.C., **Macromolecules** **20**, 992 (1987).
- 17.- Green, Mark M.; Gross, R.A.; Cook, R. and Schilling F.C., **Macromolecules** **20**, 2636 (1987).
- 18.- Cook, Robert, **Macromolecules** **20** , 1961 (1987).
- 19.- Staudinger H. & Heuer W., **Ber. Dtsch. Chem. Ges. B** **63**, 222 (1930).
- 20.- Cragg L. H., **J. Colloid Sci.** **1** , 261 (1946).
- 21.- International Union of Pure and Applied Chemistry, **J. Polym. Sci.** **8** 255 (1952).
- 22.- H. van Dene, en D. McIntyre, ed., **Characterization of Macromolecular Structure**, Nat. Acad. Sci., Washington D.C. 1968, Capitulo 5.
- 23.- Huggins M. L., **J. Am. Chem. Soc.** **64**, 2716 (1942).

- 24.- Kraemer E.O., **Ind. Eng. Chem.** **30**, 1200 (1938).
- 25.- Zimm B. & Crothers D.M., **Proc. Nat. Acad. Sci. USA** **48**, 905 (1962).
- 26.- Moore J.C., **J. Polym. Sci. A 2**, 835 (1964).
- 27.- Benoit H., Grubisic Z., Rempp P., Decker D. & Zilliox J.G., **J. Chem. Phys.** **63**, 1507 (1966).
- 28.- Grubisic Z., Rempp P. & Benoit H., **Polymer Letters** **5**, 753 (1967).
- 29.- Ver por ejemplo, L.D. Landau & Lifshitz, **Mechanics of Fluids**, 1967.
- 30.- Dawkins J.V. & Hemming M., **Polymer** **16**, 554 (1975).
- 31.- Casassa E.F., **J. Polym. Sci. B 5**, 773 (1967).
- 32.- Casassa E.F. & Tagami Y., **Macromolecules** **2**, 14 (1969).
- 33.- Giddings J. C., Kucera E., Rusell C. P. & Myers M. N., **J. Phys. Chem.** **72**, 4397 (1968).
- 34.- Casassa E.F., **J. Phys. Chem.** **75**, 3929 (1971).
- 35.- You W.W., Malone C.P. & Fleming S.W., **J. Polym. Sci.-B 6**, 803 (1968).
- 36.- Di Marzio E.A. & Guttman C.M., **J. Polym. Sci. B 7**, 267 (1969); Di Marzio E. A. & Guttman C. M., **Macromolecules** **3**, 131 (1970); Guttman C. M. & Di Marzio E. A., **Macromolecules** **3**, 681 (1970).
- 37.- Applequist J. & Doty P., en **Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins**, M.A. Stahmann ed., University Wisconsin Press, Madison 1962, pag. 161.
- 38.- Barskaya T.V. & Ptitsyn O.B., **Biopolymers** **10**, 218 (1971).
- 39.- Teramoto A.; Nakagawa K. & Fujita H., **J. Chem. Phys.** **46**, 4197 (1967).

CAPITULO III

HOMOPOLIMERIZACION DEL BUTIL ISOCIANATO.

A. POLIMERIZACION.

1- Reactivos.

El monómero utilizado es un butil isocianato (C_4H_7-CNO), cuyo peso molecular es 99.17 gr/mol, fabricado por EASTMAN-KODAK. El medio de polimerización utilizado fué la dimetil formamida DMF (C_2H_7NO), que tiene un peso molecular de 73.10 gr/mol y una densidad de 0.95 Kg/lit, grado reactivo, marca MERCK. El iniciador utilizado fué el cianuro de sodio NaCN.

2.- Equipo de Alto Vacío.

La técnica de alto vacío en las polimerizaciones aniónicas ha sido ampliamente desarrollada⁽¹⁾ para la obtención de muestras altamente monodispersas, esto es debido a que un equipo de alto vacío (Figura 1), permite el cumplimiento de las condiciones rigurosamente necesarias para prevenir la terminación de una reacción por la presencia de contaminantes, por lo tanto, todas las purificaciones de monómeros y solventes y las polimerizaciones se llevan a cabo en la línea de vacío directamente o en recipientes sellados que han sido evacuados previamente.

Las Figuras 1 y 2 muestran el equipo de alto vacío utilizado. Este se compone de una bomba mecánica de aceite que funciona acoplada a una bomba difusora de aceite, ambas son marca Edwards, modelos EDM8 y BRV25, respectivamente.

Este equipo se complementa con trampas de vidrio Pyrex templadas a 500 °C que contendrán nitrógeno líquido y las cuales se usan para condensar gases volátiles. Las trampas de nitrógeno también previenen el paso de gases tóxicos del reactor de polimerización al exterior.

Las trampas se unen a la difusora por un sistema de tuerca y contra y entre las cuales se coloca un o-ring de vitón con grasa de silicón de tal forma que cuando la tuerca se aprieta el o-ring se hincha y sella esta unión. El mismo principio se aplica para el caso del medidor de vacío Piranni.

Antes de ensamblar las trampas estas se lavaron con mezcla crómica (ácido sulfúrico-dicromato de potasio), agua destilada y acetona y se secaron a temperatura ambiente. Una vez que las trampas se han montado se evacúan y se prueba con un Tesla que no existan fugas en las uniones y en las llaves, si este es el caso entonces se aplica temperatura al vidrio (por medio de cintas de calentamiento, por ejemplo) y se aplica vacío por aproximadamente 24 horas hasta que el medidor de presión marque alrededor de 10^{-6} mm Hg. El propósito de este procedimiento es remover los gases absorbidos y la película de agua que se encuentra presente en la superficie del vidrio. Las uniones y llaves utilizadas fueron marca Young y son especiales para sistemas de alto vacío. En este equipo se pudieron obtener presiones en el intervalo de 10^{-5} a 10^{-7} mm de Hg.

3.- Degasamiento y Destilación a Alto Vacío.

Es sumamente importante eliminar el oxígeno tanto del reactor como de todos los líquidos antes de realizar cualquier otra operación, tal como la destilación, ya que la presencia de este inhibiría la reacción de polimerización. La remoción de aire se efectúa como sigue: el frasco que contendrá al líquido por degasar se le agrega tamiz molecular de 4 mm previamente activado (la activación se lleva a cabo eliminando la humedad que pudiera tener sometiéndolo a temperatura y vacío durante 24 horas), se agrega el líquido por degasar y entonces el frasco se conecta a la línea de vacío y se enfría hasta el congelamiento del líquido. Un baño de enfriamiento apropiado para estos casos puede ser nitrógeno líquido o una mezcla de alcohol-hielo seco, dependiendo del punto de fusión del líquido por degasar. Cuando la sustancia se ha congelado el frasco es evacuado abriendo la llave entre éste y la línea de vacío hasta que el medidor de presión indique 10^{-7} mm Hg, entonces el frasco es aislado de la línea principal de vacío y el líquido congelado se lleva a temperatura cercana a ambiente (utilizando un baño de alcohol enfriado, por ejemplo, esto

acelerará el proceso de descongelamiento sin que exista peligro de que el frasco se rompa por un choque térmico), de esta forma el gas atrapado en el tamiz es liberado, entonces se vuelve a congelar la muestra y se aplica de nuevo vacío para eliminar este exceso de atmósfera. Este ciclo de congelamiento-aplicación de vacío-descongelamiento se repite hasta que no aparezcan burbujas de aire una vez que el líquido se ha descongelado; entonces, se tiene que el líquido ha sido degasado.

4.- Procedimiento de la Polimerización.

Todas las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en el reactor que se muestra esquemáticamente en las Figuras 3 y 4 y el procedimiento fué el siguiente: el frasco A es el que contiene al monómero, el frasco B contiene a la DMF y ambos se encuentran a diferentes niveles para facilitar la destilación de estos líquidos al reactor C. Todas las piezas se fabricaron en vidrio Pyrex y se templaron a 500 °C, las llaves son para alto vacío con cuerpo de teflón. Obsérvese que el reactor C actúa como sello del sistema, por lo tanto, al montarse este "árbol" de polimerización ya se debió agregar el iniciador (previamente molido) al reactor pues el sistema no volverá a abrirse a atmósfera sino hasta el final de la reacción. Esta restricción puede eliminarse colocando una llave entre los frascos y el reactor pero esto ocasiona que la línea de acceso principal se alargue y aumente el riesgo de que se rompa. La razón por la cual el iniciador se agrega molido al reactor es por que este no se disuelve en la DMF sino que queda suspendido.

El procedimiento de polimerización es similar al descrito por Shashoua et al^(2,3) y es como sigue:

- se aplica vacío al reactor, que ya contiene al iniciador, hasta que el medidor de presión marque aproximadamente 10^{-6} torr, entonces se cierra la llave de acceso a la línea principal de vacío;

- se destila la DMF al reactor utilizando una cinta de calentamiento con un variac y poniendo un baño frío en el reactor, mediante este proceso de destilación se garantiza la pureza del medio de polimerización;

- se agita la suspensión NaCN-DMF con un agitador magnético de teflón para garantizar que el NaCN esté distribuido uniformemente en el medio de polimerización, la suspensión se enfría a aproximadamente $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- una vez que se ha alcanzado esta temperatura se destila el monómero al reactor, manteniendo la agitación para homogeneizar la mezcla, y la reacción se efectúa instantáneamente;

- al terminarse la reacción se abre la llave de la línea de vacío para eliminar posibles residuos volátiles de la reacción (estos residuos se atrapan en las trampas de nitrógeno líquido), el reactor se remueve del "árbol" y se agrega metanol (CH_3OH) al producto para terminar la reacción, se deja al reactor en reposo por 24 horas para permitir que el polímero se sedimente y poder evacuar el metanol y residuos volátiles de este. Entonces el polímero se extrae del reactor, se lava varias veces con metanol y se seca por evaporación a vacío o por liofilización.

B. CARACTERIZACION.

La primera parte de la caracterización del polímero fué su identificación, para esto se utilizaron las técnicas de infrarrojo con transformada de Fourier rápida (FFTIR) y la de resonancia magnética nuclear (NMR). Una vez que se realizó esta identificación se determinaron los pesos moleculares de cada muestra por medio de su viscosidad intrínseca y además se hizo cromatografía de permeación en gel (GPC). Finalmente se hicieron pruebas de solubilidad.

Las mediciones de FFTIR se realizaron en películas delgadas obtenidas por medio de soluciones de PBIC en CCl_4 secadas a temperatura ambiente, partiendo de concentraciones de 0.5 % en peso; estas determinaciones se hicieron en un equipo Nicolet 330. Los espectros de NMR se obtuvieron a partir de soluciones al 1 % en peso en CCl_4DCl_3 , preparadas en tubos de 5 mm de diámetro y se corrieron en un espectrómetro Nicolet 330. Las viscosidades intrínsecas se determinaron en un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde construido en el laboratorio; el diámetro del capilar fué de 0.6 mm y su longitud de 30 cm. Se prepararon soluciones en CCl_4 y las medidas se efectuaron a $30.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un control de temperatura marca Haake controlando a $\pm 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para la extrapolación a cero se utilizaron las

ecuaciones de Kramer y Figgins, se desarrolló un paquete computacional⁽⁴⁾ para el análisis de datos y se determinaron los pesos moleculares a partir de los datos de Ambler et al⁽⁵⁾. La cromatografía de permeación en gel se efectuó en un cromatografo marca Waters con detector de índice de refracción y columna E-Linear de u-bondagel que cubre el intervalo de 2,000 a 2,000,000 gr/mol, se utilizó CCl₄ como solvente.

RESULTADOS.

1.- Síntesis.

Se efectuaron varias polimerizaciones para estudiar el efecto de la cantidad de iniciador sobre la conversión y el peso molecular, los resultados se muestran en las Tablas Ia y Ib y en la Figura 5.

Muestra PBIC	Cantidad de Monómero (gr)	Cantidad de Iniciador (gr)	Cantidad de DMF (gr)	Temperatura de Reacción (°C)
0	32 ± 2	0.015 ± .001	113 ± 5	-50
1	35.2 ± 1	0.00646 ± .00002	90.6 ± 0.3	-45
2	2.5 ± 1	0.00920 ± .00002	28.3 ± 0.3	-50
3	3.3 ± 1	0.00640 ± .00002	33 ± 3	-50
4	-	0.02080 ± .00002	-	-55
5	-	0.02786 ± .00002	-	-60
6	2.5 ± 1	0.01745 ± .00002	28 ± 2	-55
7	4.3 ± 1	0.02684 ± .00002	75 ± 5	-50
8	-	0.01662 ± .00002	-	-55

Tabla Ia. Datos de la polimerización del poli-n-butil isocianato por el método de polimerización aniónica. La reacción se efectuó en dimetil formamida y se utilizó cianuro como iniciador.

Muestra PBIC	Cantidad de Polímero (gr)	Concentración de Iniciador (NaCN) $\times 10^5$ (gr/dl)	Conversión (%)
0	16.750 \pm .005	1.3 \pm 0.1	52
1	25.495 \pm .005	0.7 \pm 0.1	72
2	2.167 \pm .001	3.1 \pm 0.1	85
3	2.496 \pm .001	-	-
4	4.265 \pm .001	-	-
6	-	6.0 \pm 0.1	78
7	3.747 \pm .001	3.6 \pm 0.1	68
8	7.681 \pm .001	-	-

Tabla Ib. Datos de la polimerización del poli-n-butil isocianato por el método de polimerización aniónica. La reacción se efectuó en dimetil formamida y se utilizó cianuro de sodio como iniciador.

De la Figura 5 vemos que la conversión aumenta gradualmente con la cantidad de iniciador alcanzando un máximo a aproximadamente 25 mg/dl de NaCN. Este comportamiento está en concordancia con los resultados reportados por Shashoua⁽³⁾.

2.- FTIR y NMR.

La Figura 6 muestra el espectro infrarrojo el cual tiene todas las características de los reportados en la literatura⁽⁶⁾ destacándose el pico asociado al grupo carbonilo en los 700 nm, esta prueba resulta muy sencilla y nos confirma la obtención del polímero. Para el caso de NMR la Figura 7 muestra el espectro del polímero marcado con su asignación de picos, es importante notar que la marca no puede ser distinguida en el espectro debido a que su peso molecular es de 140,000 gr/mol y sólo hay 1 marca por cada 3 moléculas por lo que la razón entre los protones en la marca y los del polímero es muy baja, por lo tanto, la marca no se puede resolver en el espectro. El espectro para el PBIC-0 es similar y sólo muestra un pico un poco más ancho en 5 ppm.

3.- Solubilidad

El polímero mostró buena solubilidad en tetracloruro de carbono CCl_4 y en cloroformo $CHCl_3$ a temperatura ambiente, también presentó solubilidad en benceno a $40\text{ }^\circ\text{C}$, pero con posibilidades de estar en estado metaestable a temperatura ambiente⁽¹⁰⁾. No se disolvió en tetrahidrofurano THF, tolueno, dicloroetano ni tetraclorometano aún para temperaturas superiores a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y en el caso de tolueno se tiene un bajo porcentaje de solubilidad a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

4.- Viscosidad Intrínseca.

Las figuras 8 y 9 muestran las curvas obtenidas para las relaciones de Kramer y Huggins para el PBIC-6 y el PBIC-7 en CCl_4 a $30\text{ }^\circ\text{C}$, estas gráficas muestran buena concordancia con esas relaciones ya que se obtuvieron errores experimentales del orden del 2 % en los valores de $[\eta]$, los resultados se muestran en la Tabla II.

Por otro lado vemos de la Figura 10 el comportamiento de la viscosidad intrínseca con la concentración del iniciador, obsérvese que al aumentar la concentración de NaCN disminuye drásticamente la viscosidad intrínseca y por lo tanto, el peso molecular del polímero. Estos resultados muestran que si se desean productos de alto peso molecular se obtendrá una conversión menor al 50 % y si se desea aumentar la conversión se obtendrán productos de un peso molecular menor a 100,000 gr/mol.

5.- Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

En este caso fué difícil obtener datos ya que las soluciones PBIC- CCl_4 tienen una razón del índice de refracción con la concentración (dn/dc) de ... el cual es muy bajo (las soluciones de PS- CCl_4 tienen un (dn/dc) de ... $\times 10^{-4}$), por lo tanto, los resultados obtenidos en polidispersidad y pesos moleculares deben tomarse con reserva. Primeramente se obtuvo la curva de calibración corriendo muestras patrón de poliestireno (PS) marca Waters. La Tabla III muestra los resultados obtenidos.

MUESTRA PBIC (ml/gr)	VISCOSIDAD INTRINSECA (gr/mol)	PESO MOLECULAR
0	2000	300 000
A-1	624	150 000
1	834	180 000
2	237	80 000
3	656	150 000
4	548	150 000
6	191	70 000
7	312	96 000
8	554	145 000

Tabla II. Viscosidades intrínsecas de muestras de poli-n butil isocianato determinadas en tetracloruro de carbono a $(30.0 \pm 0.05) ^\circ\text{C}$.

Tiempo de Elución (minutos)	Peso Molecular (gr/mol)
3.80	650,000
4.10	200,000
4.25	110,000
5.10	17,500
5.85	8,500

Tabla III. Datos obtenidos para muestras patrón de poliéstireno en CCl_4 a $22 ^\circ\text{C}$.

Para obtener la curva de calibración de PBIC partimos de la curva de calibración universal obtenida del PS ($M \cdot [\eta]$ vs Volumen de elución) y esta

la construimos a partir de los coeficientes de Mark-Howink para el PS en cloroformo a 25 °C. De la relación $[\eta] = KM^a$ tenemos que⁽⁷⁾ $K = 11.2 \times 10$ ml/gr y $a = 0.73$ en el intervalo de pesos moleculares de 70,000 a 1,500,000. Siguiendo a Ambler et.al.⁽⁵⁾ supondremos que estos coeficientes son válidos para el caso de CCl₄.

A partir de la curva universal obtenida y de los coeficientes de Mark-Howink obtenidos por Bur y Fetters⁽⁸⁾ en CCl₄ a (22.0 ± 0.5) °C, Figura 11, determinamos la curva de calibración para PBIC, Figura 12, y los resultados se muestran en la Tabla IV. Finalmente, la Tabla V muestra los resultados obtenidos para algunas muestras de PBIC.

Tiempo de Elución (minutos)	Peso Molecular (gr/mol)
3.80	396,000
4.10	154,000
4.25	96,000
5.10	32,700
5.85	22,800

Tabla IV. Datos obtenidos para muestras patrón de poli-n-butil isocianato en tetracloruro de carbono a 22 °C.

Muestra PBIC	M_n gr/mol	M_w gr/mol	Polidispersidad M_w/M_n
0	242,000	440,000	1.8
A-1	115,000	335,000	2.9
1	140,000	404,500	2.9
2	167,500	910,000	5.4
3	61,500	126,000	2.0

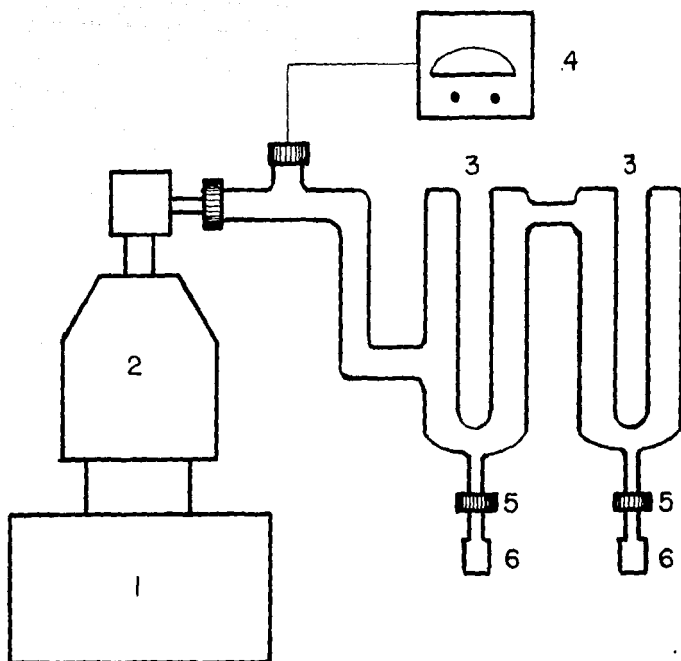
Tabla V. Pesos moleculares de muestras de PBIC en tetracloruro de carbono a 22 °C.

D. CONCLUSIONES.

De los resultados de la síntesis encontramos buena concordancia con los resultados de Shashoua, Figura 5. En la caracterización es necesario mejorar la parte de GPC, para esto se necesitan muestras de PBIC monodispersas y caracterizar sus pesos moleculares por un método absoluto como lo es el de dispersión de luz. La caracterización por GPC fué particularmente difícil debido al bajo valor de la razón del índice de refracción con la concentración de las soluciones PBIC-CCl₄. Debido a la excelente solubilidad del PBIC en solventes clorados nos vimos obligados a cambiar el solvente de la columna, la cual se trabaja comunmente en tolueno, y a efectuar los experimentos muy rápido ya que se sabe⁽⁹⁾ que este tipo de solventes se descomponen en ácido clorhídrico (HCl) por la acción de la radiación ultravioleta y este ataca tanto a la columna de separación como a la tubería del equipo.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Fetters L.J., **J. Res. Nat. Bureau Stand. - A. Physics and Chemistry** **70A** (1966).
- 2.- Shashoua V. **J. Am. Chem Soc** **81**, 3156 (1959).
- 3.- Shashoua V., Sweeny & Tietz R., **J. Am. Chem. Soc.** **82**, 866 (1960).
- 4.- Olayo G. R. y Romo U. A., Informe Interno, "Paquete Computacional para el Cálculo de Viscosidades Intrínsecas de Soluciones Poliméricas, Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Iztapalapa, México D.F.
- 5.- Ambler M., Mc Intyre D. & Fetters L.J., **Macromolecules** **11**, 300 (1978).
- 6.- Bur A.J. & Fetters L.J., **Chem. Rev.** **76**, 727 (1976).
- 7.- **Handbook of Polymers**, CRC Cleveland, 3^a ed.
- 8.- Bur A.J. & Fetters L.J., **Macromolecules** **6**, 874 (1973).
- 9.- Kuwata M., Murakami H., Norisuye T. & Fujita H., **Macromolecules** **17**, (1984).
- 10.- Olayo, Roberto G. and Miller, Wilmer G., **J. Polym. Sci.**, en prensa.
- 11.- Hernández, Guadalupe, **Tesis de Maestría**, UAM-Iztapalapa, México D.F.



- 1 Bomba Mecanica
- 2 Difusora
- 3 Trampas de Nitrogeno Liquido
- 4 Medidor de Vacio
- 5 Llaves de Alto Vacio
- 6 Uniones

EQUIPO DE ALTO VACIO DEL LAB. DE POLIMEROS

Figura 1. La figura muestra el diagrama del equipo de alto vacio utilizado y la descripción de sus componentes.

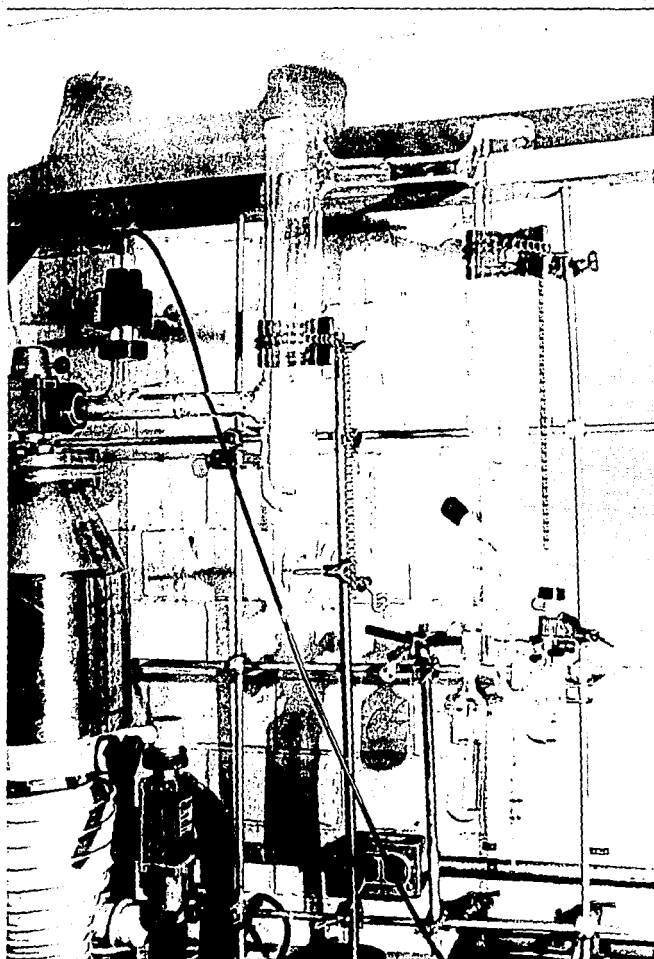


Figura 2. La fotografía muestra el equipo de alto vacío utilizado para la polimerización de poli-n butil isocianato.

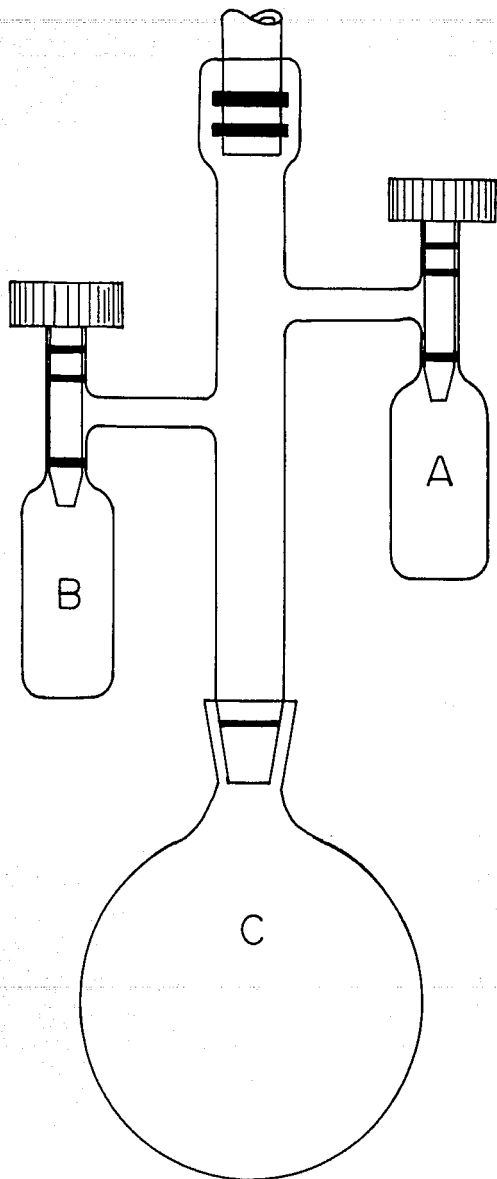


Figura 3. La figura muestra el diagrama del reactor de polimerización (C) así como los frascos que contienen el monómero (A) y a la dimetil formamida (B).

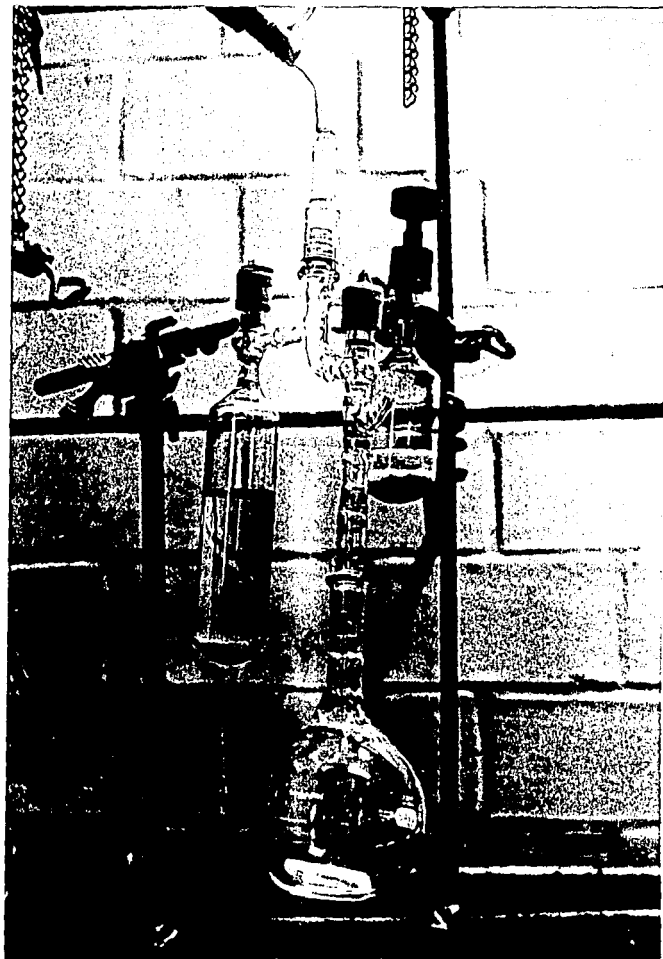


Figura 4. La fotografía muestra el reactor de polimerización montado en la línea de vacío.

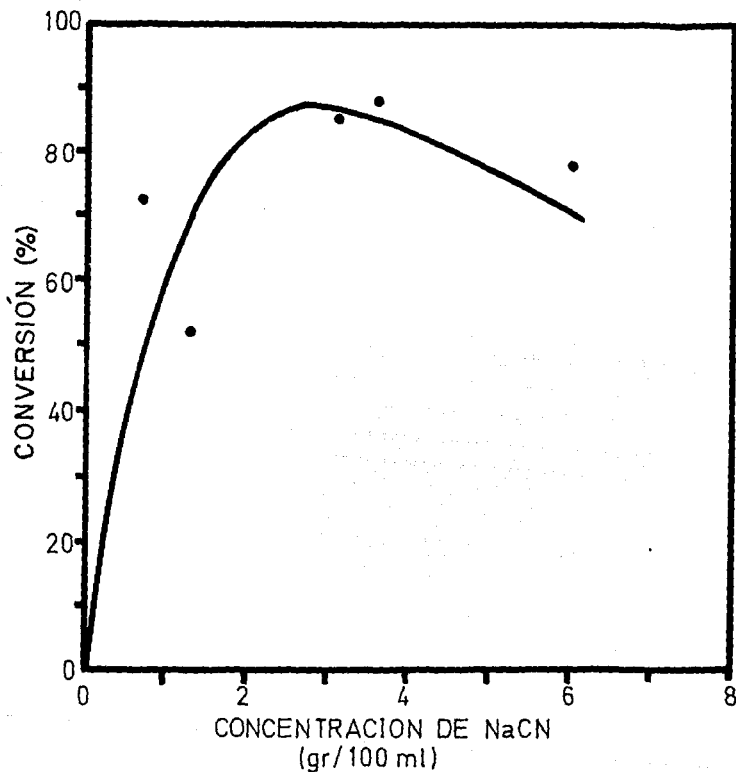


Figura 5. La figura muestra la gráfica de la conversión del PBIC como una función de la concentración del iniciador (NaCN).

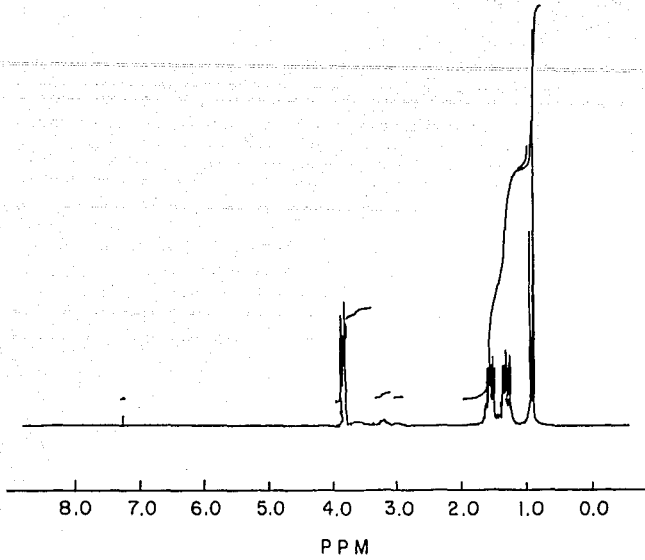


Figura 7. La figura muestra el espectro de NMR del PBIC.

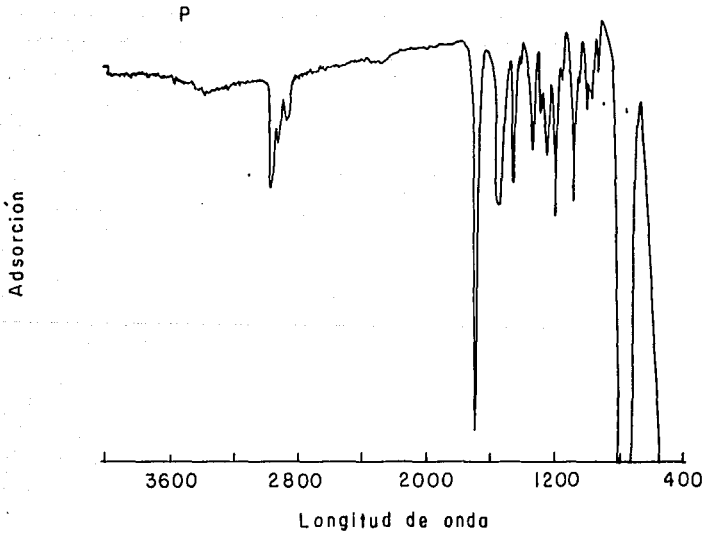
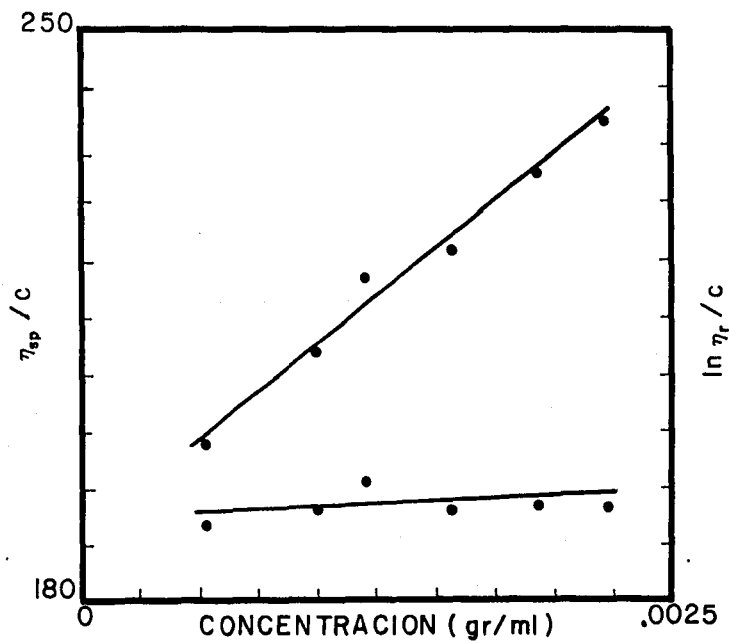


Figura 6. La figura muestra el espectro de infrarrojo del PBIC.

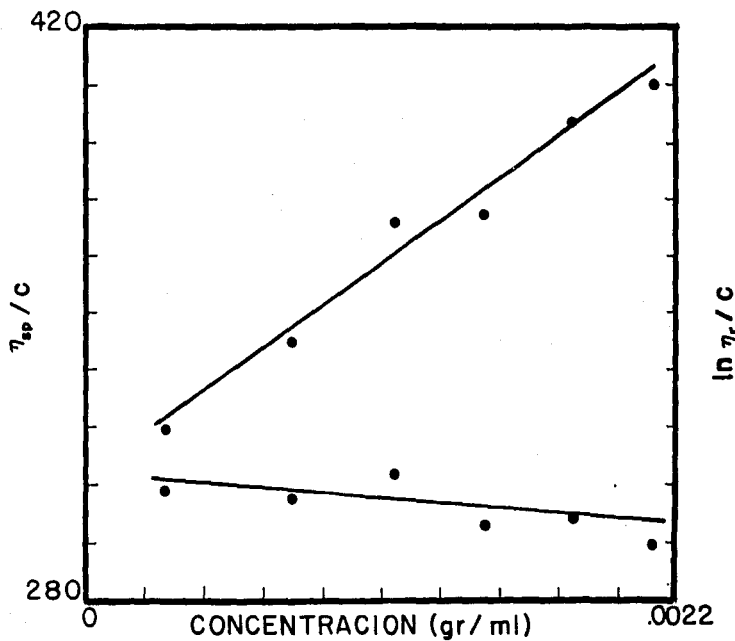


PBIC6 - CCl₄

T=(30.0 \pm 0.1) °C

VISCOSIMETRO CAPILAR

Figura 8. La figura muestra las gráficas de (η_{sp}/c) y $(\ln \eta_r/c)$ como función de la concentración para PBIC (Mw=70,000) en tetracloruro de carbono a 30 °C.



PBIC 7 - CCl_4
 $T = (30.0 \pm 0.1)^\circ \text{C}$

Figura 9. La figura muestra las gráficas de (η_{sp}/c) y $(\ln \eta_r/c)$ como función de la concentración para PBIC ($M_w=95,000$) en tetracloruro de carbono a 30°C .

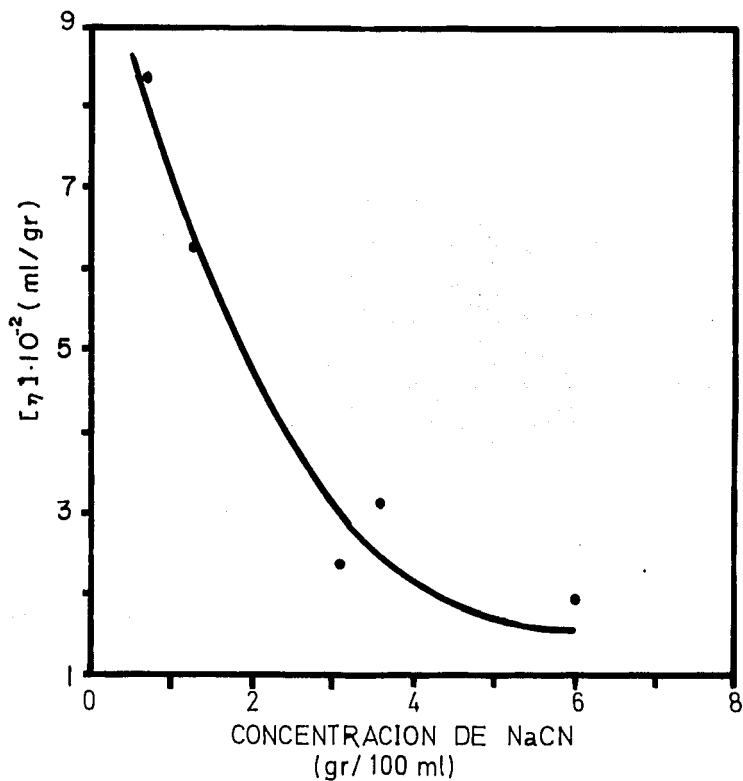
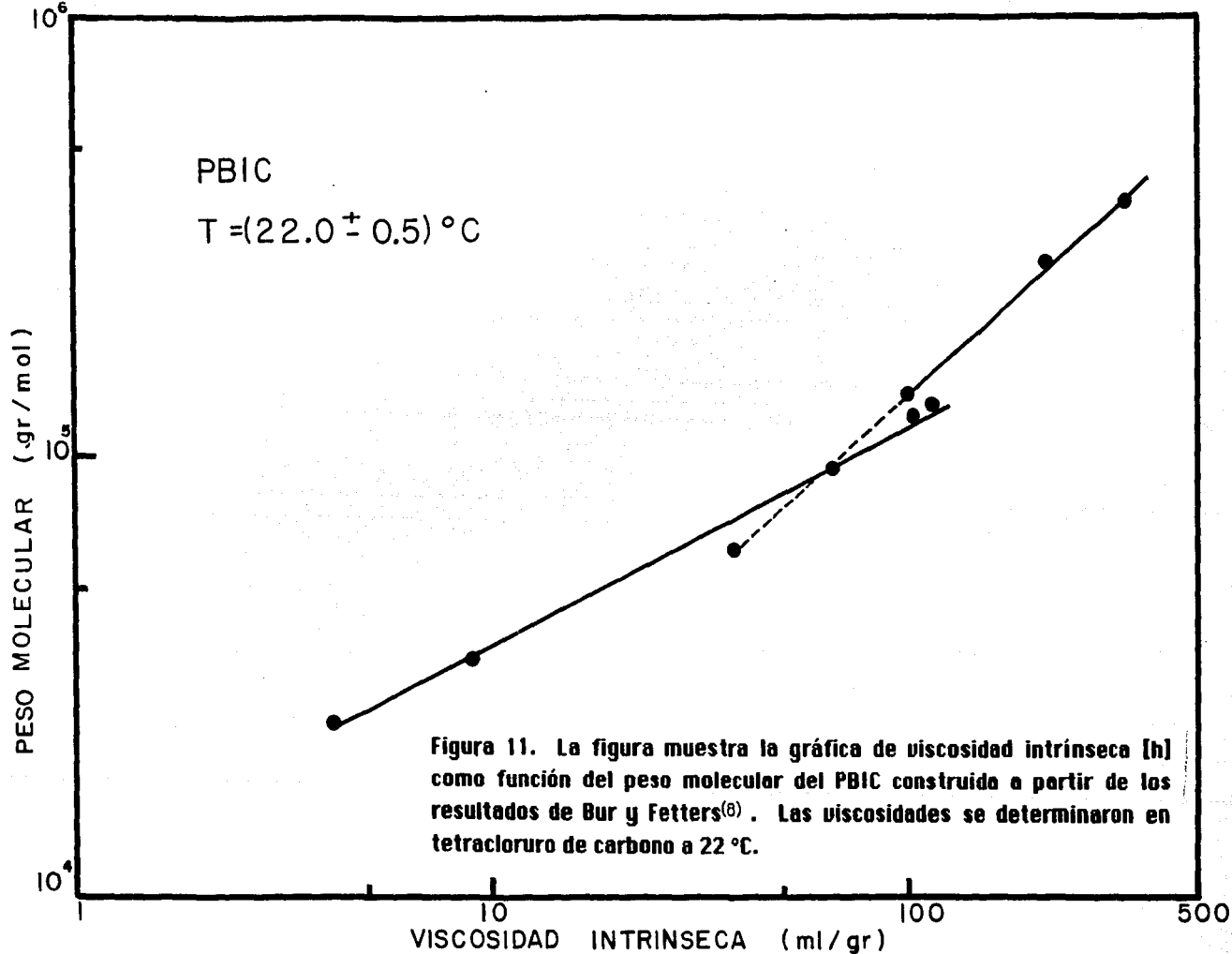


Figura 10. La figura muestra la gráfica de viscosidad intrínseca $[\eta]$ del PBIC en tetracloruro de carbono como una función de la concentración del iniciador NaCN. Las viscosidades se determinaron a 30 °C.



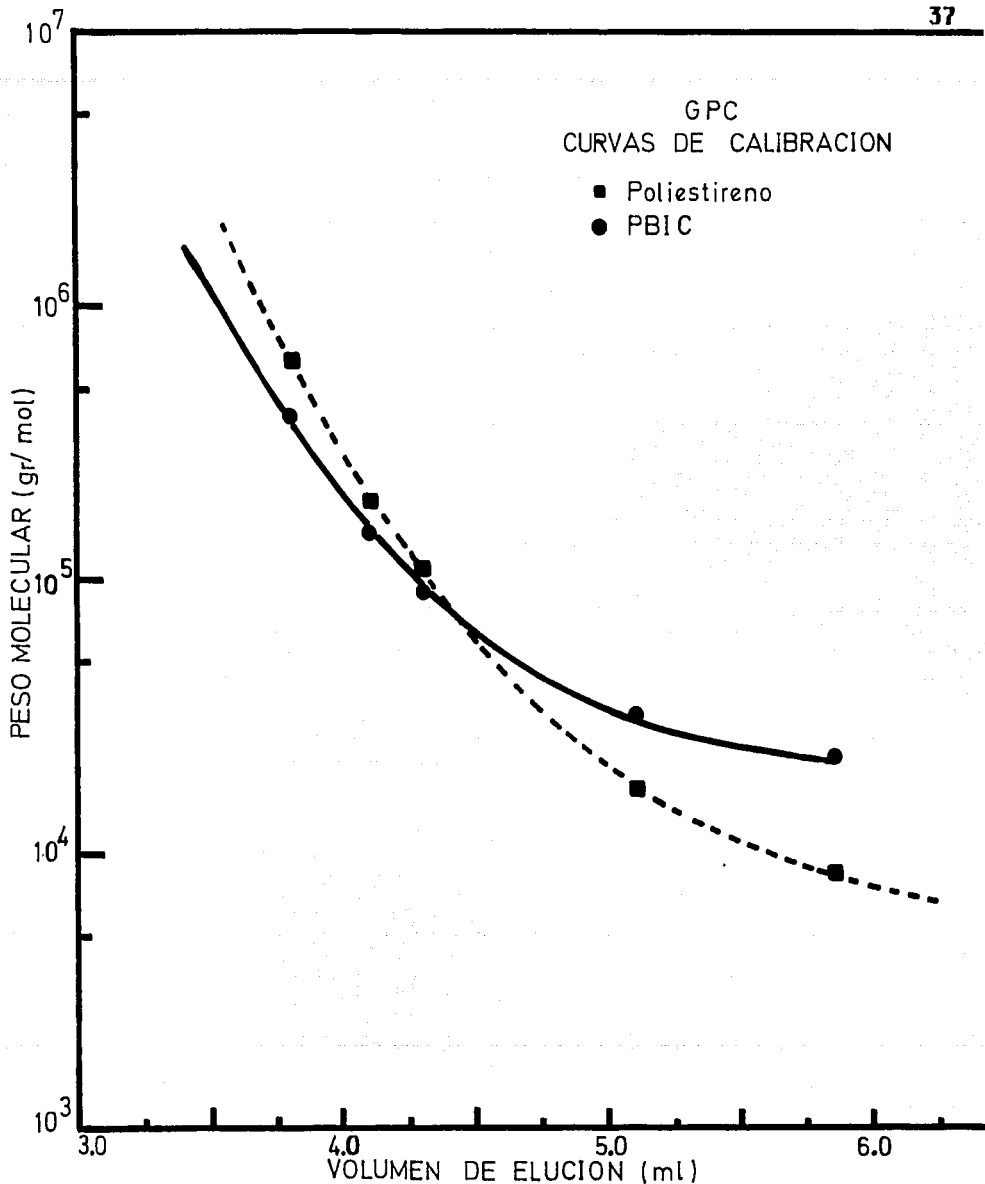


Figura 12. La figura muestra las curvas de calibración para GPC del poliestireno (PS) y del poli-n butil isocianato (PBIC) en tetracloruro de carbono a 22 °C.

CAPITULO IV

VISCOSIMETRO DE CILINDROS CONCENTRICOS.

A. INTRODUCCION.

Una de las técnicas más antiguas y utilizadas en la caracterización de materiales poliméricos es la viscosimetría. Esta se basa en el hecho de que la presencia de grandes partículas disueltas o suspendidas en un líquido producen un cambio radical en las propiedades de flujo del sistema.

Una ventaja muy importante de esta técnica es que la cantidad que se determina experimentalmente, ya sea la torca viscosa o el tiempo de flujo, es directamente proporcional a la viscosidad de la solución bajo estudio.

Sin embargo, puede suceder que la viscosidad de la solución polimérica dependa de las condiciones de flujo (como la rapidez de corte por ejemplo) del instrumento utilizado, en estos casos se dice que la viscosidad es no-newtoniana. Este tipo de comportamiento se encuentra por ejemplo, en soluciones de moléculas rígidas muy asimétricas y en soluciones de moléculas flexibles de muy alto peso molecular.

El viscosímetro capilar ha probado ser un equipo versátil y barato, sin embargo, debido al progreso en el estudio de macromoléculas biológicas, se ha encontrado que muchas de estas macromoléculas se degradan aún bajo la acción de pequeños esfuerzos de corte. Además, algunas moléculas biológicas y sintéticas tienen comportamiento no-newtoniano cuando están sujetas a esfuerzos de corte experimentados en capilares de tamaño

En vista de esto, existe la necesidad de un viscosímetro comparable en conveniencia y disponibilidad al de un viscosímetro capilar, pero que opere a esfuerzos de corte de varios ordenes de magnitud menores al del capilar.

El instrumento que aquí se describe es barato, pone a la solución en contacto con vidrio únicamente, funciona a diferentes esfuerzos de corte variando este desde 0.004 hasta 0.008 dinas/cm², los cuales son varios ordenes de magnitud menores a los experimentados en viscosímetros capilares.

B. DISEÑO.

El viscosímetro del tipo Zimm-Crothers (1), es un viscosímetro de cilindros concéntricos, el cual está fabricado totalmente en vidrio; esta característica nos proporciona la facilidad de poder trabajar con casi cualquier solvente. A continuación describiremos el diseño y construcción de este instrumento (2) y el cual es una adaptación del diseño original de Zimm y Crothers.

El cilindro exterior (llamado estator) permanece fijo mientras que el cilindro interior (llamado rotor) es el que gira (ver Figura 1). En la parte inferior del estator (ver Figura 2) se colocó un tubo para que la introducción de la solución por analizar sea por la parte inferior del viscosímetro, este dispositivo además de facilitar el llenado, permite ajustar con mucha precisión la altura del rotor respecto de la base del estator para tener reproducibilidad en las medidas de viscosidad; en general, las medidas de viscosidad relativa tienen una precisión del orden de 0.2 %.

Todo el viscosímetro se introdujo en una chaqueta de calentamiento, de esta forma se pueden obtener medidas de viscosidad como función de la temperatura, la Figura 2 muestra un corte del instrumento en donde se pueden apreciar todos los componentes de este. Como control de temperatura se utilizó un baño recirculante marca Haake con control de resistencia de platino y el cual controla ± 0.05 °C.

El viscosímetro debe montarse rígidamente para preservar la geometría del sistema, para esto se sostuvo con un anillo de nylon el cual es montado sobre un soporte que permite la alineación espacial del instrumento: en primer lugar la posición del viscosímetro respecto al campo magnético externo generado por el imán (elemento 5, Fig. 2) montado en el eje del motor síncrono (elemento 6, Fig. 2) se efectúa mediante tres plataformas que se mueven en las direcciones x-y-z (elementos 9, Fig. 2); una vez establecida esta posición se lleva a cabo la orientación del instrumento, esto se realiza con la ayuda de tres tornillos colocados en el anillo de nylon los cuales permiten movimiento cenital y azimutal (θ, ϕ). Es importante hacer notar que la alineación del viscosímetro respecto del

campo magnético externo es vital para evitar cualquier movimiento de precesión del rotor.

La viscosidad por determinar es directamente proporcional al tiempo de revolución del rotor, como se ve en la siguiente expresión:

$$\eta_x = (P - P_m) / (P_0 - P_m) \quad (1)$$

siendo P el período de revolución para la solución, P_0 para el solvente y P_m para el campo magnético externo. En nuestro caso tenemos que $P_m \approx 0.1$ seg y por lo tanto es una cantidad despreciable respecto a P que varía desde 90 hasta 350 seg y P_0 que es del orden de 50 seg.

Una característica importante de este instrumento es que el esfuerzo de corte aplicado por la rotación del rotor dentro del estator es que ésta no se genera por medios mecánicos sino magnéticos. Como puede verse de la ecuación (1), la viscosidad relativa de la solución se determina únicamente de la determinación de los tiempos de revolución del rotor. Entonces, para obtener la rotación del rotor se introduce en éste un núcleo de aluminio (elemento 3, Fig.2) de tal forma que al poner en marcha el motor (elemento 6, Fig. 2) se genera un campo magnético rotacional debido al imán (elemento 5, Fig.2) montado en el eje del motor y el rotor comienza a girar en respuesta al campo magnético externo aplicado.

Si bien en este caso se escogió un material paramagnético también puede utilizarse un material ferromagnético. Debe señalarse que el peso del núcleo está determinado por la densidad del solvente utilizado ya que, como se evidencia de la Figura 1, el rotor permanece centrado al estator debido a la acción de la tensión superficial. De lo anteriormente expuesto vemos que para cada solvente utilizado se deberá tener un núcleo diferente; sólo podrá utilizarse un mismo rotor con líquidos cuyas densidades varíen en un intervalo de menos del cinco por ciento. Por otra parte, los bordes del rotor deben estar perfectamente pulidos y sin defectos ya que de lo contrario la solución bajo estudio penetrará al interior del rotor y éste se hundirá.

Para determinar el período de revolución del rotor se efectuó una pequeña marca en el núcleo de aluminio y ésta se observa con ayuda de un catetómetro que permanece fijo a la mesa de trabajo (ver Figura 5).

Se utilizó adicionalmente un sistema electrónico de conteo el cual funciona de la siguiente manera: se montó un disco con perforaciones

igualmente espaciadas (elemento 10, Fig. 2) en el eje del motor síncrono que sostiene al imán, mediante un optoacoplador montado en la base del viscosímetro (elemento 11, Fig. 2) conectado a un frecuencímetro se determinó la frecuencia angular del disco que resultó ser de (16.4 ± 0.2) Hz ; observando la marca en el núcleo de aluminio con el catetómetro se enciende el contador del frecuencímetro, la señal obtenida al girar el disco (señal cuadrada de 0-5 volts) se registra en el contador electrónico, al completarse una revolución del rotor se interrumpe esta señal, la lectura registrada en éste es proporcional al período de revolución del rotor y por lo tanto a la viscosidad de la solución bajo estudio, en la siguiente sección se evaluará esta equivalencia. En la Figura 3 se muestra una fotografía del instrumento y en la Figura 4 se muestran diagramas esquemáticos de la electrónica involucrada en este dispositivo.

Es muy importante que se tenga una limpieza cuidadosa en el manejo del rotor, esto es, no debe tocarse con los dedos mientras es colocado en el viscosímetro ya que ocasionará problemas en la flotación y el centrado.

C. RESULTADOS.

1.- Ecuaciones.

En las Tabla I y II se resumen algunas de las características físicas del instrumento.

	ROTOR	ESTATOR
Diámetro	$1.500 \pm .005$ cm	1.84 ± 0.005 cm
Longitud	$4.92 \pm .005$ cm	-
Peso	$3.7946 \pm .0001$ gr	-

Tabla I. Datos físicos del estator y el rotor que componen el viscosímetro de cilindros concéntricos.

NUCLEO DE ALUMINIO PARA CCl₄

Diámetro	1.336 ± 0.005 cm
Longitud	2.61 ± 0.005 cm
Peso	9.360 ± 0.001 gr

Tabla II. Datos del núcleo de aluminio para el rotor, para el caso en que se utilice tetracloruro de carbono como solvente.

A continuación se muestran las ecuaciones y los valores obtenidos para la rapidez y el esfuerzo de corte que proporciona este instrumento.

El disco gira con una frecuencia de (16.4 ± 0.2) Hz y tiene 35 perforaciones, esto implica que tendremos una frecuencia en el contador de (16.4 ± 0.2) × 35 = (574 ± 7) Hz y un tiempo de (174 ± 2) × 10⁻⁵ seg/cuenta.

La rapidez de corte en este instrumento está dada por la siguiente expresión⁽¹⁾

$$\gamma = (\pi/P) \{ (R_1 + R_2) / (R_2 - R_1) \} f(R_1, R_2) \quad (2)$$

en donde R₁ es el radio del rotor, R₂ es el radio del estator, P es el período de revolución del rotor y la función f(R₁, R₂) es un factor de corrección el cual está dado por la siguiente expresión⁽¹⁾:

$$f(R_1, R_2) = \{ 8R_1^2 R_2^2 \ln(R_2/R_1) \} / (R_1 + R_2)^3 (R_2 - R_1) \quad (3)$$

sustituyendo, para los valores reportados en la Tabla I, tenemos que

$$\begin{aligned} \ln(R_2/R_1) &= 0.204 \pm 0.006 \\ \Phi_1 + \Phi_2 &= (3.34 \pm 0.005) \text{ cm} \\ \Phi_2 - \Phi_1 &= (0.34 \pm 0.005) \text{ cm} \end{aligned}$$

en donde hemos sustituido Φ_1 y Φ_2 , los diámetros del rotor y estator, por los radios de estos, por lo tanto

$$f(R_1, R_2) = 0.98 \pm 0.06$$

sustituyendo este resultado en la expresión (2) tenemos que

$$\gamma = (\pi/P) (9.6 \pm 0.8) \quad (4)$$

por lo tanto, para el caso en que $P = (2.500 \pm 0.0001) \times 10^5$ cuentas = (435 ± 5) seg tendremos una rapidez de corte $\gamma = (0.071 \pm 0.007) \text{ seg}^{-1}$.

Para el caso del esfuerzo de corte promedio $\langle S \rangle$, este se evalúa de la siguiente expresión

$$\langle S \rangle = \{ \pi \Omega \eta (R_1 + R_2) / (R_2 - R_1) \} f(R_1, R_2) \quad (5)$$

en donde Ω es la velocidad angular del rotor y η es la viscosidad de la solución. Entonces $\langle S \rangle = \pi \Omega \eta (9.6 \pm 0.8)$ y para nuestro caso $\Omega = (144 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ rad/seg}$ y considerando la viscosidad del tetracloruro de carbono a 20°C , $\eta = (0.969 \pm 0.001) \text{ cp}$ tendremos un esfuerzo de corte de

$$\langle S \rangle = (42 \pm 4) \times 10^{-4} \text{ dinas/cm}^2 \quad (6)$$

En la Tabla III se resumen estos resultados y además se muestran los resultados obtenidos en un viscosímetro capilar típico.

VISCOSIMETRO TIPO ZIMM		VISCOSIMETRO CAPILAR	
Diámetro Rotor	1.500 cm	Diámetro Capilar	0.08 cm
Diámetro Estator	1.84 cm	Longitud Capilar	30.0 cm
Rapidez de Corte	0.071 s ⁻¹	Rapidez de Corte	165 s ⁻¹
Esfuerzo de Corte	0.0042 dina/cm ²	Esfuerzo de Corte	1.6 dina/cm ²

Tabla III. Datos comparativos entre el viscosímetro de cilindros concéntricos y un viscosímetro capilar típico.

2. Curvas de Calibración.

Considerando que en el estudio de sistemas poliméricos, el solvente utilizado varía de sistema a sistema, decidimos construir dos rotores y dos núcleos para el caso de tolueno y tetracloruro de carbono, las gráficas de viscosidad como función de la temperatura obtenidas para estos dos solventes se muestran en las Figuras 6 y 7. Es necesario conocer estas curvas de calibración ya que, en el estudio de soluciones poliméricas, la cantidad relevante es la viscosidad reducida y la viscosidad intrínseca. Estos resultados y resultados preliminares de la aplicación de este instrumento en el estudio de soluciones de macromoléculas rígidas han sido expuestos anteriormente^(3,4).

Se han hecho varios intentos, por otros autores^(5,6) con el fin de automatizar este instrumento agregando dispositivos ópticos, los cuales permiten mayor precisión en las medidas.

D. CONCLUSIONES.

El viscosímetro de cilindros concéntricos presentado aquí, a pesar de ser un poco más difícil de usar que un viscosímetro capilar, prácticamente no perturba al sistema bajo estudio; los esfuerzos de corte tan pequeños que pueden ser obtenidos lo hacen, en algunos casos, el único mediante el cual puede medirse la viscosidad de soluciones o suspensiones de grandes partículas, si bien estamos restringidos al caso de régimen diluido.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Zimm, B.H. & Crothers, C.M., **Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.** **48**, 905 (1962).
- 2.- Rodríguez T. R., Montiel C. R. y Romo U. A., **Rev. Mex. Fis.** **35**, 274 (1989).
- 3.- Rodríguez T.R., Montiel C.R. y Romo U.A., **XX Congreso Nacional de Investigación en Física**, UNISON, Hermosillo, Sonora (1985).

- 4.- Rodríguez T.R. y Romo U. A., **III Congreso Nacional de Polímeros, UAM-I México, D.F. (1986).**
- 5.- Scherr, H.J.; Vautine, H.C. & Witnauer, L.P., **J. Phys. E: Sci. Inst. 3, 322 (1970).**
- 6.- Stork, W.H.J. & Vroome, H. , **J. Phys. E: Sci. Inst. 5, 314 (1972).**

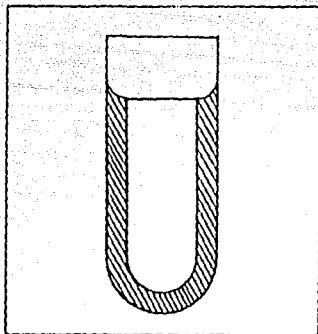


Figura 1. El diagrama muestra la posición del rotor en el estator.

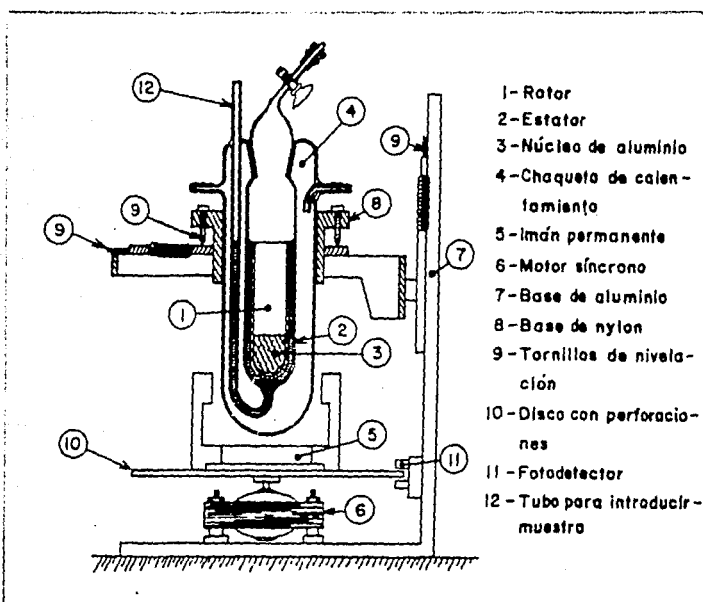


Figura 2. La figura muestra un corte transversal del viscosímetro de cilindros concéntricos y la descripción de sus componentes.

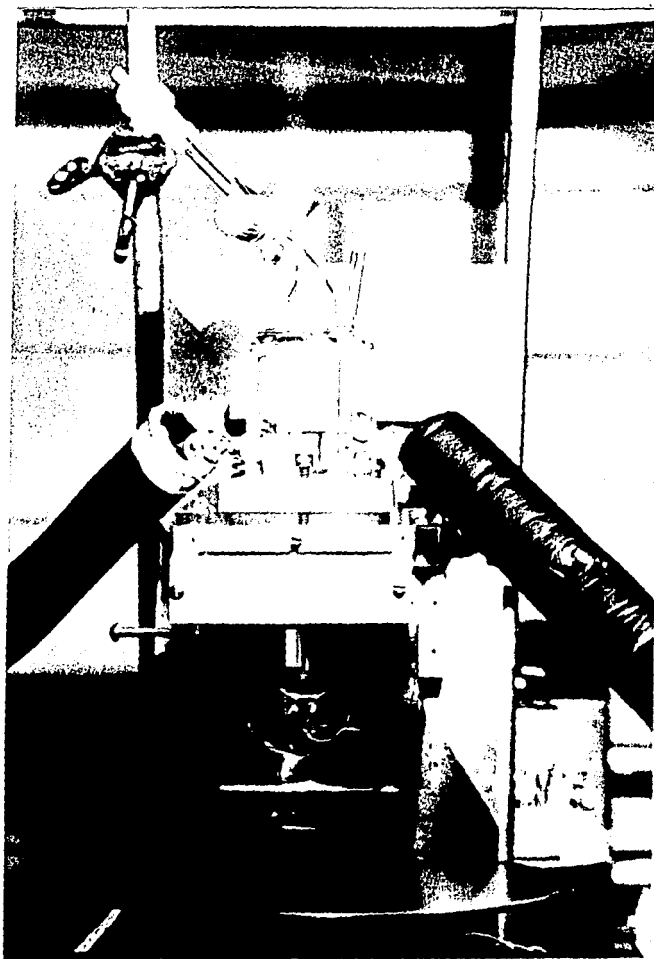


Figura 3. La fotografía muestra al viscosímetro montado en su base.

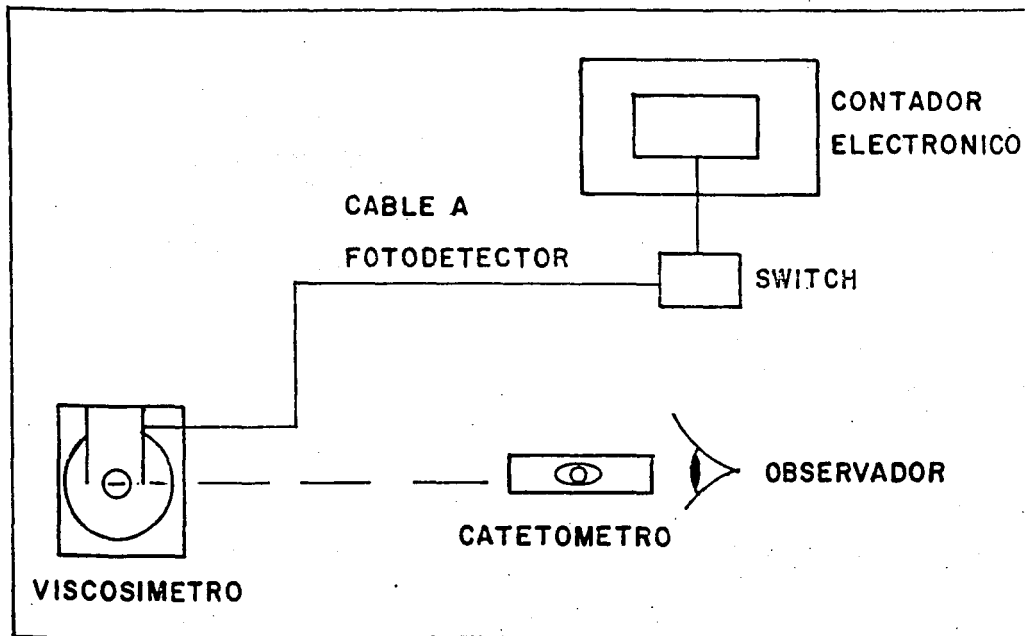


Fig.5. La figura muestra el arreglo experimental.

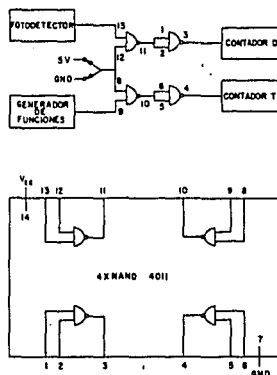
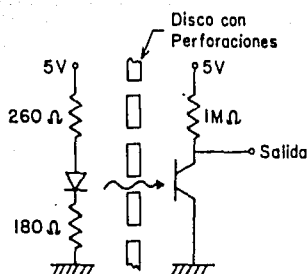


Figura 4. La figura muestra la electrónica utilizada en el viscosímetro de cilindros concéntricos; la salida del fotodetector es una señal tipo cuadrada de 0-5 volts.

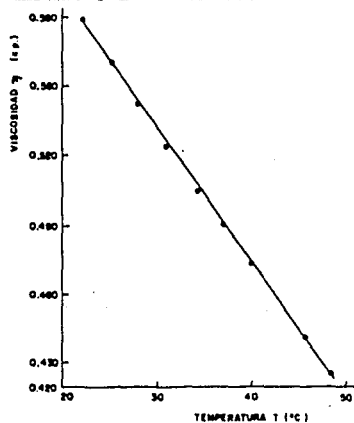


Figura 6. Curva de calibración del tolueno.

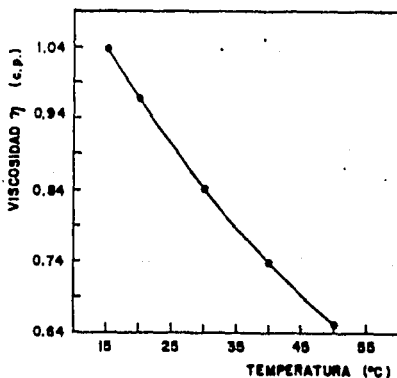


Figura 7. Curva de calibración para tetracloruro de carbono.

CAPITULO V

VISCOSIDAD A RAZON DE CORTE CERO.

A. INTRODUCCION.

La viscosimetría ha sido una técnica tradicional para caracterizar moléculas poliméricas; con relativa rapidez se puede obtener el peso molecular de una muestra polimérica a partir de la medición de la viscosidad intrínseca de una solución diluida de la muestra y haciendo uso de la relación de Mark-Houwinks-Sakurada (MKS). Esta relación está basada en los resultados clásicos de Einstein para la viscosidad cortante de una partícula suspendida en un fluido.

En trabajos anteriores ha sido posible observar cambios en la conformación de la cadena del poli(n-alkil isocianato) (2,3,4,9,10), como función del peso molecular, utilizando técnicas viscosométricas; en otros trabajos(5,7) se reportan mediciones de la viscosidad reducida y de la constante dieléctrica como función de la temperatura. Estos autores encontraron un cambio inusual tanto en la curva de viscosidad como de la constante dieléctrica de la solución polimérica cuando la temperatura aumentó.

Pierre y Desreux (5) hicieron mediciones de viscosidad de soluciones de poli-butil isocianato y poli-hexil isocianato en varios solventes no polares (tolueno y tetracloruro de carbono) y encontraron dos discontinuidades en la pendiente de la curva de viscosidad reducida (η_{sp}/c) como función de la temperatura. Los resultados mostraron que estas discontinuidades eran independientes del solvente y del grupo alquil, sin embargo desaparecían cuando el peso molecular de la cadena polimérica crecía. Estos autores atribuyeron este comportamiento a modificaciones en la cadena principal, esto es, a cambios conformacionales; además, encontraron que estas transiciones eran reversibles con la temperatura.

Fetters et. al. (6) quienes trabajaron con el mismo tipo de polímero, reportaron un cambio conformacional en el polímero disuelto en tetracloruro de carbono cuando se le agregó pentafluorofenol a la solución.

Pierre y Marchal (7), trabajando con poli-(alkil isocianato) en varios polímeros no polares, encontraron una doble discontinuidad en la pendiente de la curva de constante dieléctrica contra temperatura. Esta doble discontinuidad es, de nuevo, independiente del grupo alquil y del solvente utilizado; además, estas desaparecen cuando aumenta el peso molecular del polímero.

Para macromoléculas anisotrópicas el movimiento de estas es muy sensible al campo de flujo en el que están inmersas ya que este campo puede inducir una orientación preferencial de las cadenas a lo largo de la velocidad del flujo debido a que el coeficiente de fricción es más pequeño en la dirección de los ejes de simetría de las macromoléculas que en cualesquier otra dirección (8). Por esta razón, cualquier medida de las propiedades de macromoléculas anisotrópicas en solución, la cual involucre un flujo en solución, debe efectuarse a una rapidez de corte tan pequeña como sea posible para evitar cualquier influencia del campo de flujo con la orientación de las cadenas poliméricas, los campos de grandes velocidades pueden inducir agregaciones debido a la orientación del polímero. En el trabajo de Pierre y Desreux (5) las medidas de viscosidad se efectuaron con un viscosímetro capilar sellado el cual tenía una rapidez de corte típica en el intervalo de 100 a 300 seg^{-1} .

B. EXPERIMENTACION.

1.- Preparacion de PBIC.

Se sabe que el poli-n-butil isocianato es una macromolécula rígida(9,10,11) la cual tiene una estructura monomérica simple, como se muestra a continuación

en donde n es el número de unidades monoméricas en la cadena. La polimerización de las muestras de PBIC fué similar a la técnica desarrollada

por Shashoua et.al.⁽¹²⁾; la polimerización fué aniónica y se llevó a cabo en condiciones de alto vacío (10^{-6} torr), utilizándose dimetil formamida (DMF) como medio para la polimerización y cianuro de sodio (NaCN) como iniciador. La temperatura de polimerización fué de aproximadamente -50°C . El DMF era de grado-reactivo y se destiló antes de iniciarse la polimerización, el monómero fué fabricado por Eastman y se destiló durante la polimerización. Los polímeros se secan con temperatura y al vacío y todas las muestras se mantuvieron en atmósfera inerte para evitar una posible contaminación. Los pesos moleculares se determinaron por viscosidad intrínseca de las muestras a 30°C en tetracloruro de carbono y utilizando la curva de calibración de Ambler et.al.⁽¹¹⁾; la temperatura se controló hasta $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$.

2.- Viscometría.

El instrumento utilizado en este trabajo fué un viscosímetro del tipo Zimm-Crothers⁽¹³⁾ y cuyo diseño ya fué descrito en el capítulo anterior⁽¹⁴⁾, éste contó con aditamentos ópticos y electrónicos para determinar con precisión el período de rotación del rotor (el diámetro del rotor es de 1.50 ± 0.005 cm y su longitud es de 5.20 ± 0.005 cm, el diámetro del estator es de 1.84 ± 0.005 cm), todo el viscosímetro está termostatado y se varió la temperatura en el intervalo de 17°C a 45°C con una precisión en todas las temperaturas de 0.05°C .

Con este instrumento fué posible obtener esfuerzos de corte en el intervalo de 0.003 a 0.008 dinas/cm² (rapideces de corte de 0.005 a 0.01 seg⁻¹). El período de rotación del rotor estuvo en el intervalo de 80 a 350 segundos y el solvente utilizado fué tetracloruro de carbono.

C. RESULTADOS.

Se trabajó con tres muestras de poli-(n-butil isocianato) (PBIC) de diferentes pesos moleculares para varios valores de concentración. La Tabla I muestra los pesos moleculares promedio en peso de estas muestras, la concentración de traslape correspondiente (c^*) y la máxima concentración utilizada en cada una; como puede verse, siempre se trabajó en el regimen diluido.

Muestra PBIC	M _w gr/mol	c* gr/ml	c _{máx} gr/ml
0	300,000	0.014	0.0015
3	150,000	0.029	0.0043
7	95,000	0.041	0.0030

Tabla 1. La tabla muestra los pesos moleculares, las concentraciones de traslape y las máximas concentraciones utilizadas para el poli-butil isocianato en tetracloruro de carbono.

Las concentraciones de traslape c^* se determinaron de acuerdo a Statmen y Chu⁽¹⁾ y, a manera de ejemplo, mostraremos el cálculo de c^* para el caso de una muestra de PBIC de 150,000 gr/mol:

i) cálculo de la longitud de la cadena:

$$L = (150,000 \text{ gr/mol})(0.16/99) \text{ nm mol/gr} = 242 \text{ nm}$$

ii) la cadena de PBIC tiene un diámetro de 0.15 nm

$$L^2 d = (242)^2 (1.5) \approx 87,846 \text{ nm}^3 = 8.785 \times 10^{-18} \text{ ml}$$

iii) cálculo de c^* :

$$c^* = m/V \\ = (1.5 \times 10^5 \text{ gr/mol}) / ((6.23 \times 10^{23} \text{ part/mol})(8.785 \times 10^{-18} \text{ gr/ml}))$$

$$\therefore c^* \approx 0.029 \text{ gr/ml}$$

De la misma forma tenemos que, para el caso de un peso molecular de 98,000 gr/mol, $L \approx 158 \text{ nm}$ y $c^* \approx 0.041 \text{ gr/ml}$ y para 300,000 gr/mol de peso molecular tendremos $L \approx 484 \text{ nm}$ y $c^* \approx 0.014 \text{ gr/ml}$.

La dependencia en la temperatura de la viscosidad reducida (η_{sp}/c) para la solución de PBIC-0 en CCl_4 se muestra en la Figuras 1 y 2, todas las gráficas de viscosidad reducida contra temperatura fueron corregidas tomando en cuenta la dependencia de la viscosidad del solvente con la temperatura, la concentración de la solución fué 1.4×10^{-3} gr/ml. Se observa una discontinuidad en la curva de viscosidad reducida en el intervalo de $25^\circ C$ a $30^\circ C$, se encontró que esta discontinuidad es térmicamente reversible y reproducible. En la esquina superior derecha de la Figura 1 se muestra una ampliación de la región en que aparece esta discontinuidad, la temperatura se incrementó en intervalos de $0.2^\circ C$ obteniéndose, de esta forma, la temperatura a la cual ocurre la discontinuidad, la Figura 2 muestra con mayor claridad esta discontinuidad. Comparando la gráfica y la ampliación de la discontinuidad se muestra la reproducibilidad y el comportamiento reversible de este efecto.

Se encontró el mismo comportamiento de la viscosidad reducida como función de la temperatura para el caso de la muestra PBIC-3, como puede verse de la Figura 3, sin embargo vemos que la discontinuidad en la viscosidad no ocurre a la misma temperatura que en el caso de PBIC-0.

Para el caso en que el peso molecular disminuye sensiblemente, como es el caso de la muestra PBIC-7, la forma general de la curva cambia pero la discontinuidad persiste en el mismo intervalo de temperaturas. La Figura 4 muestra la dependencia en la temperatura de la viscosidad reducida para esta muestra; para investigar el efecto de la concentración de polímero sobre este cambio se muestran varias curvas correspondientes a cada concentración utilizada. Podemos observar que, a medida que la concentración se incrementa, la discontinuidad en la viscosidad reducida disminuye hasta que desaparece. La Figura 5 muestra la dependencia de esta diferencia con la concentración y en la Tabla II se reportan los valores de esta discontinuidad, en por ciento, para las concentraciones utilizadas; obsérvese que el atenuamiento de este efecto es suave a medida que aumenta la concentración.

De la Tabla I vemos que, aún en el caso de la máxima concentración utilizada, estamos lejos de la concentración de traslape c^* . También de la Figura 4 podemos ver que, si bien la discontinuidad tiende a desaparecer, persiste un cambio en la pendiente de esta curva.

Concentración x 10 ³ gr/ml	Amplitud %
1.19	3.60
1.75	0.76
1.80	0.64
2.25	0.12
2.72	0.00

Tabla II. Valores del tamaño de la discontinuidad en la viscosidad reducida para PBIC ($M_w=98,000$) en tetracloruro de carbono.

A continuación haremos una discusión de estos resultados, parte de este trabajo ha sido expuesto anteriormente o se encuentra en proceso de revisión^(16,17).

D. DISCUSION.

Un cambio en conformación usualmente se indica por un cambio más o menos abrupto de la viscosidad, sin embargo debe tenerse cuidado en la interpretación de este comportamiento ya que la viscosidad reducida es sensible no solo a la conformación molecular sino también a las interacciones intermoleculares (por ejemplo, asociación, agregación, etc.). Puede verse que este efecto depende fuertemente de la concentración de la solución polimérica y, a menos que esta sea muy baja (régimen diluido), será difícil obtener más que una indicación cualitativa de un cambio conformacional. Debido a esta circunstancia es que todos los experimentos se realizaron en el régimen diluido, siempre por debajo de la concentración de traslape c^* .

Es bien conocido que el PBIC es una macromolécula rígida cuando su longitud es menor que 160 nm; en este caso una longitud de 0.16 nm de la cadena tiene un peso molecular de 99 gr/mol⁽¹⁾, esto es, si el peso molecular de este polímero excede 1×10^5 daltons, el polímero ya no se

comportará como una cadena rígida sino como una semi-rígida (stiff worm-like chain). Los resultados han mostrado que cuando la temperatura se incrementa la viscosidad reducida disminuye hasta que sufre un aumento abrupto de ésta, esto significa que el volumen hidrodinámico de la cadena ha aumentado, esto es, los resultados muestran un cambio conformacional de la cadena en el cual ésta se hace más rígida.

Investigaciones anteriores ⁽⁶⁾ mencionan que no ha sido detectado por otros autores el efecto a que hace referencia Pierre et.al.^(5,7) y que existe alguna duda sobre estos. La discontinuidad en la viscosidad reducida que aquí se reporta es relativamente pequeña si bien la escala utilizada amplifica este efecto; de la Figura 5 vemos que el valor más alto que se obtiene para esta es de aproximadamente 3.5%. En este trabajo proponemos que el efecto ha sido observado debido a la precisión y a la baja rapidez de corte y del instrumento utilizado, estas fueron aproximadamente 0.01 seg⁻¹.

Además se observó que cuando la concentración se eleva este efecto tiende a desaparecer, como ya se ha mencionado, en este caso las cadenas comienzan a interactuar entre sí y las propiedades del sistema son independientes del peso molecular ⁽¹⁵⁾, pero esta independencia del peso molecular en nuestro caso se traduce en una independencia del tamaño molecular.

De la Figura 4 podemos ver que la curva de viscosidad reducida muestra un mínimo, este comportamiento es característico cuando la viscosidad de la solución polimérica no corregida por temperatura en la región de baja temperatura, disminuye con la temperatura más rápido que la del solvente y en la región de altas temperaturas este comportamiento se invierte. Entonces puede verse, de las Figuras 1 y 4, que este comportamiento es característico de las muestras de bajo peso molecular. Por otro lado, en el caso de muestras de alto peso molecular, la viscosidad de la solución disminuye con la temperatura más rápido que la del solvente en todo el intervalo de temperaturas.

Estos resultados ya han sido expuestos anteriormente⁽¹⁶⁾ y se encuentran en proceso de revisión⁽¹⁷⁾.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Statman D. and Chu B., **Macromolecules** **17**, 1537 (1984).
- 2.- Bur and Roberts D.E., **J. Chem. Phys.** **51**, 406 (1969).
- 3.- Fetters L.J. and Yu H., **Macromolecules** **4**, 385 (1971).
- 4.- Shmueli U. and Traub W., **J. Polym. Sci. Part A-2**, **7**, 515 (1969)
- 5.- Pierre J. and Desreux V., **Polymer** **15**, 687 (1974)
- 6.- Bur A.J. and Fetters L.J., **Chem. Rev.** **76**, 727 (1976)
- 7.- Pierre J. and Marchal E., **Polym. Lett. Ed.** **13**, 11 (1975)
- 8.- Yease por ejemplo Doi & Edwards, "**The Theory of Polymer Dynamics**", Clarendon Press, Oxford (1986).
- 9.- Aharoni S.M., **Macromolecules** **12**, 94 (1979).
- 10.- Bur A.J. and Fetters L.J., **Macromolecules** **6**, 874 (1973).
- 11.- Ambler M.R.; McIntyre D. and Fetters L.J., **Macromolecules** **11**, 300 (1978).
- 12.- Shashoua V.; Sweeny W. and Tietz R.F., **J. Am. Chem. Soc** **82**, 866 (1960)
- 13.- Zimm B.H. and Crothers D.M., **Proc. Nat. Ac. Sci. US** **48**, 905 (1962).
- 14.- Rodríguez R.T.; Montiel R.C. y Romo A.U., **Rev Mex Fis** **35**, 234 (1989).
- 15.- De Gennes P.G., "**Scaling Concepts in Polymer Physics**", Cornell University Press, 1979.
- 16.- Romo A.U.; Rodríguez R.T. y Olayo R.G., **IV Simposio Nacional de Polímeros**, Oaxtepec Mor., septiembre 1989.
- 17.- Rodríguez R.T.; Romo A.U. & Olayo R.G., sometido a **Polymer**.

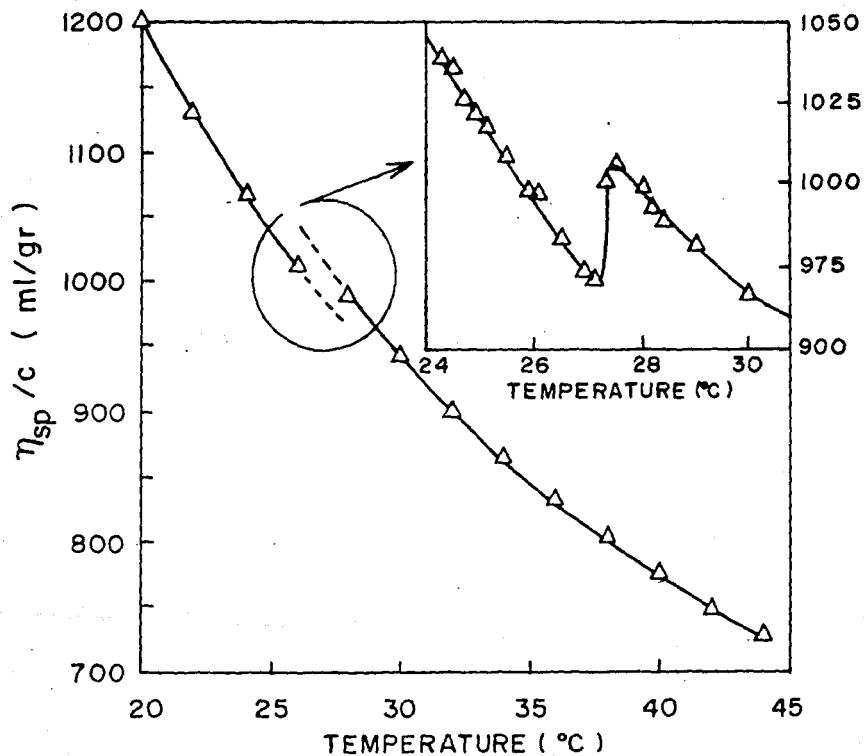


Figura 1. La figura muestra la variación de (η_{sp}/c) con la temperatura para PBIC ($M_w = 300,000$) en tetracloruro de carbono; la concentración fué 1.4×10^{-3} gr/ml. La esquina superior derecha muestra el detalle de la transición, la temperatura se cambió en incrementos de 0.2°C .

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

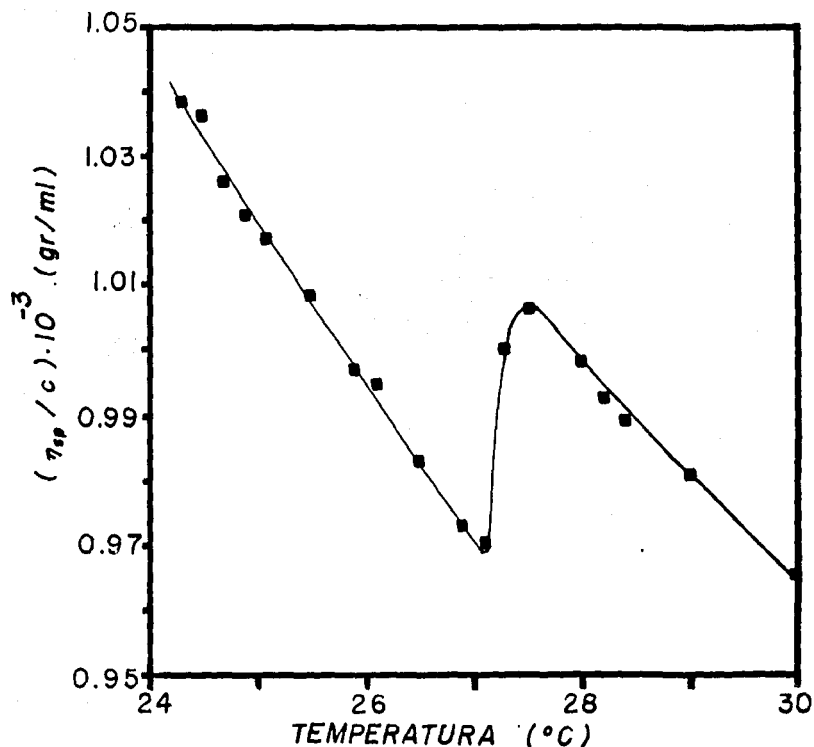


Figura 2. La figura muestra el detalle de la discontinuidad de (η_{sp}/c) con la temperatura para PBIC ($M_w = 300,000$) en tetracloruro de carbono; la concentración fué 1.4×10^{-3} gr/ml, se varió la temperatura por incrementos de 0.2°C .

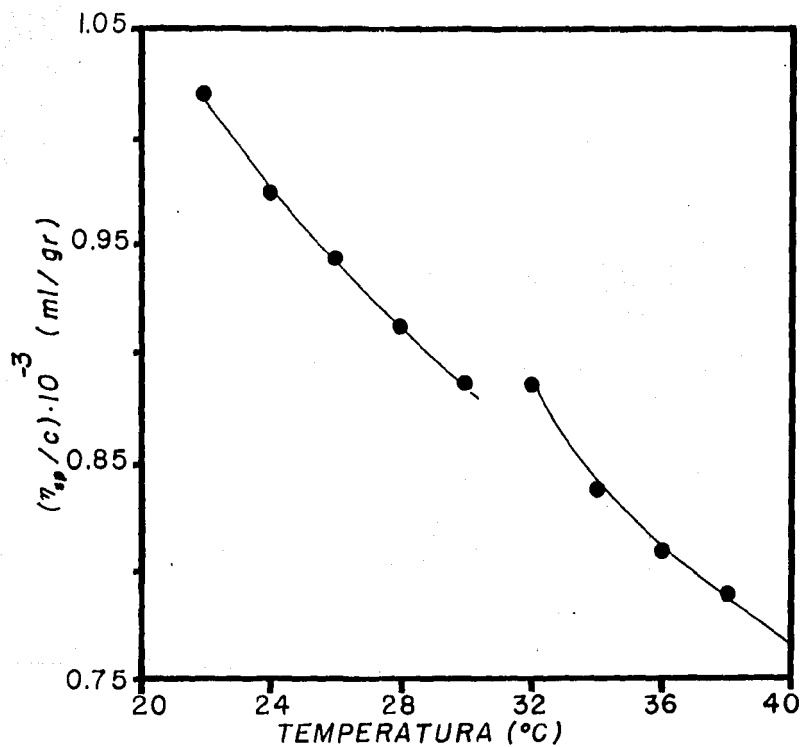


Figura 3. Viscosidad reducida de PBIC ($M_w = 150,000$) como una función de la temperatura con una concentración de 1.0×10^{-3} gr/ml.

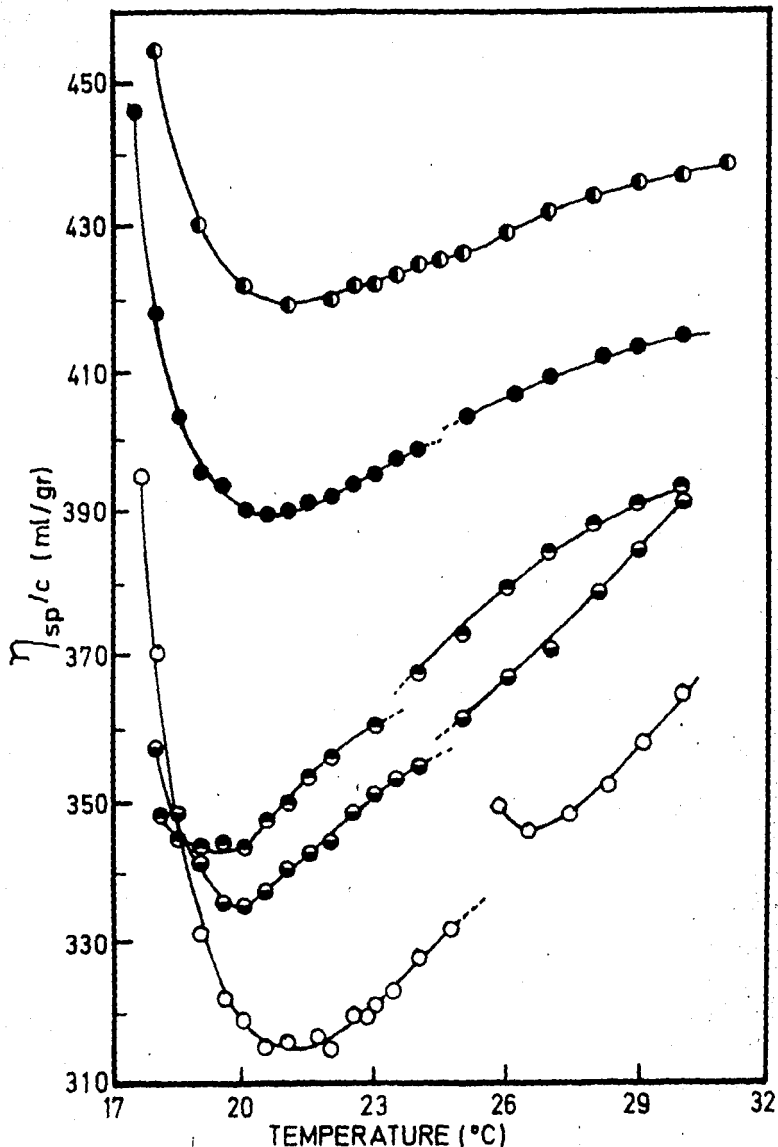


Figura 4. Viscosidad reducida de PBIC ($M_w = 95,000$) como una función de la temperatura a varias concentraciones: ○ 1.19×10^{-3} gr/ml; ○ 1.75×10^{-3} gr/ml; ○ 1.80×10^{-3} gr/ml; ○ 2.25×10^{-3} gr/ml; ○ 2.72×10^{-3} gr/ml.

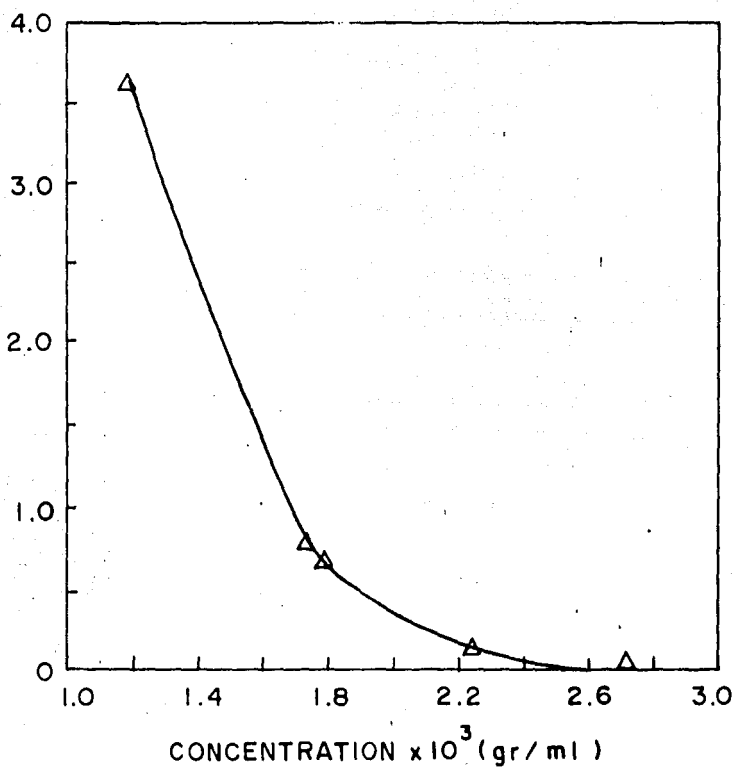


Figura 5. La gráfica muestra el tamaño de la discontinuidad de la viscosidad reducida como función de la concentración de la solución para PBIC (95,000).

INTRODUCCION.

En el quehacer experimental el científico necesita de apoyos de distinta índole que van desde el mantenimiento del laboratorio y equipos de medición hasta apoyo humano (técnicos especializados).

Dentro de esta amplia gama podemos mencionar la importancia que tienen los paquetes computacionales para la captura y análisis de datos experimentales todo esto tendiente a agilizar el trabajo experimental.

Una de las técnicas de caracterización de macromoléculas más sencilla, rápida y barata es la viscometría, ya que el instrumento utilizado (viscosímetro) es de fácil diseño y fabricación. Debido a estas ventajas, esta técnica es ampliamente utilizada en todos los laboratorios de investigación de polímeros.

De esta forma, surge la necesidad de contar en el Laboratorio de Polímeros de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAM-Iztapalapa con una utileria que contemple la adquisición, lectura y procesado de los datos experimentales asociados con esta técnica.

En la sección I haremos una revisión de la teoría sobre viscosimetría la cual nos proporcionará la base teórica para entender el funcionamiento del programa el cual se describe en la sección II

VISCOMETRIA.

Una de las principales propiedades fuera de equilibrio de una cadena molecular es su habilidad a alterar las propiedades de flujo de la solución cuando se encuentra disuelta a una baja concentración. La determinación cuantitativa de este efecto sobre el flujo de la solución a baja concentración de polímero se denomina "viscosimetría en solución diluida" y es esta la que discutiremos brevemente

I . 1 DEFINICIONES.

La viscosidad de un fluido es su resistencia a fluir. Un movimiento inducido tal como el flujo requiere de una fuerza para iniciar el movimiento y sostenerlo contra las fuerzas de fricción, ya que de no existir esta entonces ocurrirá que el movimiento y el relajamiento de las moléculas en el fluido disipará el esfuerzo. Cuando el flujo exhibe una respuesta suave a la fuerza en la dirección en la cual se aplica, se dice que el flujo es laminar, en caso contrario tendremos un flujo turbulento. Consideremos dos placas paralelas, cada una de área A y separadas una distancia y y con un fluido entre ellas. Si mantenemos la placa inferior fija y se aplica una fuerza a la superior, moviéndola paralelamente a la inferior, digamos en dirección x ; el fluido entre ellas fluirá en la misma dirección y adquirirá un gradiente de velocidad dv/dy a lo largo de la separación de las placas. La razón de la fuerza por unidad de área sobre la placa superior al gradiente de velocidad se define como la viscosidad,

$$\eta = (f/A) / (dv/dy) \quad (1)$$

donde f es la fuerza y v la velocidad de la placa. La unidad métrica para la viscosidad es el poise, el cual se define como 1 dina s / cm .

La viscosidad cinemática ν se define como el cociente de la viscosidad dinámica y la densidad y tiene unidades de cm / s = stoke. En la ciencia de los polímeros no es la viscosidad absoluta de un solvente o una solución la que nos interesa, sino el incremento en la viscosidad atribuible al polímero disuelto. Se define la viscosidad relativa como el cociente de la viscosidad de la solución y la viscosidad del solvente

$$\eta_r = \eta_s / \eta_0 \quad (2)$$

Otra medida del incremento de la viscosidad para un soluto de alto peso molecular es la viscosidad específica

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

Estas cantidades son dependientes de la concentración de la solución de tal forma que el valor más útil de la viscosidad es la viscosidad intrínseca, la cual se define como

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta / c)_{sp} \quad (4)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln \eta_r / c) \quad (5)$$

en donde las unidades de $[\eta]$ son las de recíproco de concentración (ml/gr).

I . 2 MEDIDAS DE VISCOSIDAD.

Se han inventado muchos equipos, sencillos o elaborados, para medir la viscosidad de mezclas líquidas o fluidos puros de bajo peso molecular, sin embargo, en el dominio de viscosimetría de soluciones poliméricas se ha hecho amplio uso del viscosímetro capilar. Este equipo tiene la ventaja de que es fácil de construir, barato y fácil de utilizar; se puede obtener información significativa en un tiempo relativamente corto y a muy bajo costo. La ecuación de Poiseuille

$$-\eta (dv/dr) = (\pi r^2 \Delta P) / 2\pi rL \quad (6)$$

que describe el flujo capilar se obtiene a partir de las siguientes suposiciones: (a) el capilar es lo suficientemente largo de tal forma que se pueden desprestigiar los efectos en los extremos; (b) no existen componente tangencial radial de la velocidad; (c) el flujo es estable; (d) existen condiciones isotérmicas; (e) la velocidad en la pared es cero; (f) no existen fuerzas externas; (g) el fluido es incompresible y (h) el fluido es Newtoniano. (6) en donde L es la longitud del capilar, P el gradiente de presión en el capilar y (dv / dr) el gradiente de velocidad en un punto sobre el radio. El signo menos indica que el esfuerzo de corte es opuesto a la dirección del flujo. El volumen total V descargado en t segundos es

$$V = \pi \Delta P R^4 t / 8L \quad (7)$$

por lo tanto

$$\eta = kt \quad (8)$$

y la constante k depende de la geometría del capilar y la presión P.

Esta expresión puede reducirse a una forma más adecuada si se elimina la dependencia en ΔP de tal forma que

$$\eta = \rho kt \quad (9)$$

en donde ρ es la densidad del fluido y k depende exclusivamente de la geometría del viscosímetro capilar. Existen dos correcciones a este modelo las cuales provienen de considerar los efectos en los

extremos del capilar y del hecho que la disipación de la fuerza actuando sobre el fluido no proviene exclusivamente del arrastre viscoso sino, en parte, de proporcionar energía cinética a las moléculas. Cuando estos efectos se toman en cuenta tenemos que la ecuación (9) se reduce a la forma

$$\eta = a\rho(t - \beta/at) \quad (10)$$

donde a y β son constantes para un viscosímetro capilar dado y se determinan por calibración. Debe mencionarse que estas constantes no necesitan determinarse en la viscosimetría de solución diluida debido a que se efectúan medidas relativas. Cuando el cociente de las densidades de la solución y el solvente puro es cercano a la unidad y el tiempo de eflujo es grande comparado con entonces (11) y con esta aproximación tenemos que la viscosidad relativa se obtiene midiendo los tiempos de eflujo de la solución (t_s) y del solvente (t_0). Para determinar la viscosidad intrínseca se debe extrapolar η_{sp} o $\ln \eta_r / c$ a concentración cero.

Para extrapolación a dilución infinita tenemos las siguientes expresiones empíricas y que se conocen como ecuación de Huggins y ecuación de Kraemer, respectivamente

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_1 c [\eta]^2 \quad (12)$$

$$\ln \eta_r / c = [\eta] + k_2 c [\eta]^2 \quad (13)$$

estas expresiones lineales en la concentración son válidas en soluciones diluidas donde un valor típico de concentración es 1% polímero.

El instrumento más frecuentemente utilizado es el viscosímetro Ubbelohde, el cual iguala las presiones en la parte superior e inferior del capilar. - En el límite $c \rightarrow 0$ estas ecuaciones conducen al mismo valor $[\eta]$. - La suma de las pendientes de las dos curvas se relaciona a través de la ecuación de Huggins y la ecuación de Kraemer como

$$k_1 - k_2 = 0.5 \quad (14)$$

Si cualesquiera de estos requerimientos no se cumpliera, esto sería indicativo de efectos iónicos, agregación molecular u otros problemas.

I . 3 INTERPRETACION DE RESULTADOS.

El incremento en la viscosidad debido al soluto polimérico es una función del volumen de la molécula polimérica en solución y, de esta forma, no es una medida directa de su peso molecular. Se sabe que para una serie de homopolímeros lineales con distribuciones de pesos moleculares similares, la viscosidad intrínseca podría relacionarse a los pesos moleculares absolutos, M , de las muestras por la siguiente relación

$$\eta = K M^a \quad (15)$$

en donde K y a son constantes empíricas determinadas por un par polímero-solvente a una temperatura determinada. Esta ecuación se designa como la **ecuación de Mark-Houwink**. Se han desarrollado teorías (2,3) tendientes a justificar la relación entre la viscosidad intrínseca de soluciones poliméricas y el peso molecular del polímero. Es usual utilizar fracciones con distribuciones angostas de peso molecular para determinar las constantes K y a ya que de no ser así se obtendrán valores erróneos de M dependiendo de la anchura de la distribución.

Debido a que el peso molecular promedio en viscosidad se aproxima más al peso molecular promedio en peso, es preferible calibrar la ecuación (15) con este tipo de valores; además se sabe que K y a se mantienen constantes excepto a bajos pesos moleculares (menores a 10,000 gr/mol) y los valores exactos dependen del sistema.

II PROGRAMA VISINT.BAS.

El programa VISINT.BAS está adaptado para microcomputadoras PC y se codificó en lenguaje Basic debido a las facilidades de este en cuanto a la graficación. Antes de correr el programa debe activarse el comando GRAPH el cual nos permitirá imprimir la pantalla utilizando la tecla PrtSc (Print Screen) de tal forma que la rutina a seguir para utilizar el programa será

```
GRAPH <RETURN>
BASIC <RETURN>
LOAD "A:VISINT" <RETURN>
RUN <RETURN>
```

El programa comienza presentando un Menu y pregunta cuál es la rutina de trabajo que se desea, se espera que esta sea dada en términos de las letras correspondientes a cada opción; por ejemplo, una posible ruta sería la siguiente:

Cuál es su elección ? BFGIJK <RETURN>
en donde se observa que no se incluyen comas para separar las letras correspondientes a las operaciones por realizar. El Menu esta dividido en bloques de la siguiente forma:

```
Entrada de Datos
Experimento
Resultados
```

y los cuales describiremos a continuación.

ENTRADA DE DATOS.

En este bloque se efectúa la captación y lectura de datos experimentales y presenta cuatro opciones dependiendo de las necesidades del usuario y de la naturaleza del experimento. Estas opciones son:

- A: Se generan archivos para una sola concentración.
- B: Se genera un archivo para todas las concentraciones.
- C: Se genera el archivo que contiene los tiempos promedio.
- D: Lee archivos de datos tipo C.

y a continuación describiremos en detalle su funcionamiento.

A : Esta opción se genera para el caso en que se realicen experimentos que por su naturaleza y/o dificultad de realización tomen varios días, por lo tanto, es deseable tener archivos de datos para cada concentración de la solución. El archivo generado preguntará por un comentario, la concentración de la solución, el

número de tiempos (N) y los tiempos de eflujo (T), por ejemplo:
Cual es el nombre del archivo ? PRUEBA <RETURN>

Comentario acerca de los datos ? Viscosidades a 30.0 C <RETURN>
Numero de datos = ? 15 <RETURN>
Concentracion C = ? 3E-03 <RETURN>
T(1) = ? 142.5 <RETURN>

T(15) = ? 142.8 <RETURN>

El archivo así generado quedará definido con el nombre PRUEBA.DAT en donde la terminación .DAT es agregada automáticamente por el programa mismo.

B : Esta opción está basada en el hecho de que existen experimentos de viscosidad que se comienzan y terminan en un día, por lo tanto, se pueden procesar los datos inmediatamente y es deseable que estos queden almacenados en un solo archivo. El archivo contendrá todas las concentraciones utilizadas y los tiempos de eflujo correspondientes. Se advierte al usuario que la primera concentración que se introduce es 0.0 ya que corresponde a los tiempos de eflujo del solvente puro. Ejemplo:

Cual es el nombre del archivo? PRUEBA <RETURN>
Comentario acerca de los datos? Viscosidad a 30.0 C <RETURN>

Advertencia!, la primera concentración debe ser 0.0 ya que se refiere a los tiempos medidos para el solvente.

Número de concentraciones? 5 <RETURN>
Concentración C(1) = ? 0.0 <RETURN>
Número de tiempos para C(1) ? 5 <RETURN>
T(1) = ? 110.4 <RETURN>

Número de tiempos para C(5) ? 5 <RETURN>
T(1) = ? 187.3 <RETURN>
etc.

C : En este caso se considera la posibilidad de la existencia de datos de tiempos promedio (TP) y sus incertidumbres (STP) para cada concentración (C) dada y los cuales provendrán de algún experimento realizado con anterioridad. Al igual que en el caso B se advierte al usuario que la primera concentración que se introduce es 0.0 ya que se trata del solvente puro. Ejemplo:

Nombre del archivo ? PRUEBA <RETURN>

Comentarios ? Viscosidades a 30.0 C de PS-Tolueno <RETURN>

Número de concentraciones ? 6 <RETURN>

C = concentración, TP = tiempo promedio, STP = incertidumbre de TP

C(1),TP(1),STP(1) ? 0.0,110.2,0.05 <RETURN>
C(2),TP(2),STP(2) 2E-03,154.35,0.05 <RETURN>
etc.

D : En este caso se leen los archivos de datos de los tiempos promedio existentes en memoria y los cuales se quieren procesar. Debemos hacer notar que esta opción se deberá utilizar siempre que se quiera utilizar un archivo de tiempo promedio (opción C).

EXPERIMENTO

En este bloque se contemplan los cálculos preliminares para obtener los valores de la viscosidad intrínseca, peso molecular, etc. y presenta las siguientes opciones:

E: Se genera archivo de tiempos promedio con archivos tipo A.

F: Se genera archivo de tiempos promedio con archivos tipo B.

A continuación describiremos el funcionamiento de cada una de estas en detalle:

E : En este caso se pregunta inicialmente cuántas concentraciones se van a procesar (NC) y el nombre correspondiente al archivo de cada concentración. Una vez que se ha captado esta información se calculan los tiempos promedio (TP) y sus desviaciones estándar con peso (n-1). Finalmente se pregunta cuál será el nombre del archivo que contendrá los tiempos promedio y a este se le agregará la terminación .DAT de manera automática. Ejemplo:

Número de concentraciones ? 6 <RETURN>

Cual es el nombre del archivo para la concentración C(1) ?
PRUEBA1 <RETURN>

Cual es el nombre del archivo para la concentración C(2) ?
PRUEBA2 <RETURN>

.
.
.

Nombre del archivo que va a guardar los tiempos promedio ? TPROM
<RETURN>

Comentario ? Tiempos promedio para PS-Tolueno-30.0 C <RETURN>

F : En este caso sólo se proporciona el nombre del archivo que contiene los tiempos sin promediar, el nombre del archivo que contendrá los tiempos promedio y un comentario. Ejemplo:

Nombre del archivo que tiene los tiempos sin promediar ? PRUEBA
<RETURN>
Nombre del archivo que va a guardar los tiempos promedio ? TPROM
<RETURN>
Comentario ? Tiempos promedio para PS-CC14-22.0 C <RETURN>

RESULTADOS.

De acuerdo a teoría expuesta en la sección I podemos considerar que los resultados naturales esperados serían la obtención de la viscosidad intrínseca y las gráficas correspondientes a este cálculo, determinación de pesos moleculares e impresión de resultados y gráficas, por lo tanto el programa presenta las siguientes opciones:

G: Se calcula la viscosidad intrínseca.
H: Dados los coeficientes de Mark-Houwink se calcula el peso molecular.
I: Se grafican los resultados.
J: Se imprimen los resultados
K: Termina el programa.

Haremos notar que para tener acceso a este bloque es necesario haber hecho uso de las opciones D, E o F ya que de no ser así el programa no tendrá definidas las variables a utilizar. A continuación exponemos en detalle el funcionamiento de las opciones contenidas en este bloque:

G : En este caso se calculan las viscosidades intrínsecas siguiendo las opciones dadas por las expresiones (I.12 y I.13). Para esto se calculan los cocientes de la viscosidad específica entre la concentración N_{sp}/C y el logaritmo natural de la viscosidad relativa entre la concentración $\ln(N_r)/C$ y la extrapolación a concentración cero se efectúa con un ajuste de mínimos cuadrados obteniendo la incertidumbre absoluta y porcentual de los parámetros, así como el coeficiente de correlación, tomando el intervalo de confianza del 95 %. No es necesario agregar parámetros adicionales ya que toda la información se encuentra contenida en los archivos de tiempos promedio.

H : En este caso se recurre a la expresión (I.14) y para esto el programa comienza preguntando cuáles son los coeficientes de Mark-Houwink, una vez dados estos se calcula el peso molecular de la muestra bajo estudio y su incertidumbre de acuerdo a las

incertidumbres obtenidas para la viscosidad intrínseca.

I : Se grafican los resultados. Para esto el programa comienza presentando los valores mínimos y máximos de C, LN(Nr)/C y Nsp/C de tal forma que el usuario pueda elegir la mejor escala para las gráficas en base a esta información, además se pregunta por el

número de divisiones que tendrá cada eje de la gráfica. Una vez que esta información ha sido proporcionada se obtiene la gráfica de los datos experimentales incluyéndose en esta los valores calculados de la viscosidad intrínseca y sus incertidumbres respectivas. El programa sugiere valores característicos para estos parámetros pudiendo utilizarse o ignorarse de acuerdo a la conveniencia del usuario. A continuación se muestra un ejemplo para obtener la gráfica de los datos que se encuentran en el archivo PBIC2TP.DAT y que es un archivo de tiempos promedio:

Cual es su elección ? DGIJ
Nombre del archivo ? PBIC2TP
NUMERO DE PUNTOS: 7

	C	LN(Nr)/C	Nsp/C
MINIMO	0.260E-03	0.227E+03	0.247E+03
MAXIMO	0.153E-02	0.241E+03	0.277E+03

CERO EN EL EJE X? 0 .25E-03 MAXIMO EN EL EJE X? .4 .16E-02
DIVISIONES EN EL EJE X ? 10

CERO EN EL EJE Y? 0 .22E+03 MAXIMO EN EL EJE Y? 5 .28E+03
DIVISIONES EN EL EJE Y ? 10

Una vez que se obtiene la gráfica el programa pregunta si se regresa a Menu o si el usuario quiere modificar los parámetros y desea generar la gráfica de nuevo.

J : Se imprimen los resultados. En este caso se proporcionan los valores de las concentraciones, los tiempos de eflujo promedio, LN(Nr)/C y Nsp/C así como los valores de la viscosidad intrínseca obtenida por logaritmo de la viscosidad relativa y por viscosidad específica. Si no se utilizó la opción K, entonces el programa regresará al Menu para comenzar otra rutina. Es claro que en esta opción no se necesita proporcionar ningún parámetro.

REFERENCIAS.

1. D.McIntyre ed., "CHARACTERIZATION OF MACROMOLECULAR STRUCTURE" (National Academy of Sciences, Washington D.C., 1968) Chap. 5.
2. John G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **14**, 180, 347 (1946).
3. P. Debye, J. Chem. Phys. **14**, 636 (1946).
4. GWBASIC, Manual PC400, Corona Data Systems (1986).

TEXTOS GENERALES.

1. F.W.Billmeyer Jr, " TEXTBOOK OF POLYMER SCIENCE ". (Interscience Publishers, N.Y. 3rd ed., 1986).
2. L.H.Sperling, " PHYSICAL POLYMER SCIENCE ". (Wiley-Interscience Pub., 1986) Chap. 3.
3. P.J. Flory, " PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY " (Cornell University Press, Ithaca N.Y., 1953).

APENDICE I.

En este apendice describiremos como quedan colocados los datos en lo archivos de acuerdo a cada una de las opciones existentes. Consideramos que esto es muy importante ya que si se desea corregir algún dato esto puede hacerse con un procesador de palabras y en este punto es cuando es necesario conocer el orden en que se encuentran los datos.

A: Se generan archivos para una sola concentración. En estos archivos los datos quedan ordenados en fila con el siguiente orden:

En la primera línea aparece el Comentario, en la segunda se encuentra el Número de datos, en la tercera la Concentración y por último, aparecen los tiempos de eflujo.

B: Se genera un archivo para todas las concentraciones. En este tipo de archivos los datos se ordenan en una sola fila de acuerdo al siguiente orden:

En la primera línea aparece el Comentario, en la segunda línea el número de concentraciones, en la cuarta línea la primera concentración (0.0 ya que es la del solvente), en la quinta línea el Número de Tiempos y a partir de la sexta línea se encuentran los Tiempos de esta concentración. La siguiente línea inmediata al último tiempo corresponde a la segunda concentración y el orden de los datos siguientes es el mismo que en el caso de la primera concentración.

En el caso de los archivos de tiempos promedio (opciones C, E y F) tendremos la misma estructura de almacenamiento, por lo tanto, nos limitaremos a describir esta estructura de manera global: En la primera línea encontraremos un Comentarario, en la segunda línea encontraremos el número de concentraciones procesadas (incluyendo el solvente), de la tercera a la quinta línea aparecerán la primera concentración (0.0, ya que se trata del solvente) el tiempo de eflujo promedio y su desviación estándar, respectivamente, de la sexta a la octava línea se repite la misma información que el caso anterior pero ahora considerando la segunda concentración, y así sucesivamente hasta completar todas las concentraciones que se hayan procesado.

APENDICE II.

Listado del programa VISINT.BAS .

```

10 SCREEN 105
20 KEY OFF
30 DIM T(20,10)
40 CLS
50 PRINT " - MENU -"
60 PRINT
70 PRINT "***** ENTRADA DE DATOS *****"
80 PRINT
90 PRINT " A : Se generan archivos para una sola concentracion"
100 PRINT " B : Se genera un archivo para todas las concentraciones"
110 PRINT " C : Se genera el archivo que contiene los tiempos promedio"
120 PRINT " D : Lee archivo de datos tipo C"
130 PRINT
140 PRINT "***** EXPERIMENTO *****"
150 PRINT
160 PRINT " E : Se genera archivo de tiempos promedio con archivos tip
o A"
170 PRINT " F : Se genera archivo de tiempos promedio con archivos tip
o B"
180 PRINT
190 PRINT "***** RESULTADOS *****"
200 PRINT
210 PRINT " G : Se calcula la viscosidad intrinseca"
220 PRINT " H : Dados los coeficientes de Mark-Howinks se calcula el p
eso mol"
230 PRINT " I : Se grafican los resultados"
240 PRINT " J : Se imprimen los resultados"
250 PRINT " K : Termina el programa "
260 PRINT
270 PRINT "*****"
280 PRINT
290 REM
300 REM Se elige la rutina de trabajo.
310 REM
320 INPUT " Cual es su eleccion ";CHJ$
330 LS = LEN (CHJ$)
340 FOR I=1 TO LS
350 N$ = MID$(CHJ$,I,1)
360 M(I) = ASC(N$) - 64
370 NEXT I
380 IF M(I) < 9 THEN 400
390 IF M(I) = 11 THEN
400 FOR K=1 TO LS
410 ON M(K) GOSUB 470,680,990,1220,1390,1730,1930,2470,2590,4650,5
030
420 NEXT K
430 GOTO 40
440 REM
450 REM ***** ELECCION A *****

```

```

500 INPUT "Numero de datos? " = ";N
510 INPUT "CONCENTRACION " C = ";C
520 FOR I=1 TO N
530 PRINT "T(";I;") = "
540 INPUT X(I)
550 NEXT I
560 OPEN "O",#1,A$
570 PRINT #1,B$
580 PRINT #1,C
590 PRINT #1,N
600 FOR I=1 TO N
610 PRINT #1, X(I)
620 NEXT I
630 CLOSE #1
640 RETURN
650 REM
660 REM ***** ELECCION B *****
****
670 REM
680 INPUT "Cual es el nombre del archivo? ";A$
690 A$=A$ + ".DAT"
700 INPUT "Comentario acerca de los datos? ";B$
710 PRINT CHR$(7);"Advertencia!, la primer concentracion debe ser 0.0
ya que se re-"
720 PRINT "fiere a los tiempos medidos para el solvente."
730 INPUT "Numero de concentraciones "; NC
740 FOR J=1 TO NC
750 PRINT "Concentracion C(";J;") ?"
760 INPUT C(J)
770 PRINT "Numero de tiempos para C(";J;")"
780 INPUT N(J)
790 FOR I=1 TO N(J)
800 PRINT "T(";I;")"
810 INPUT T(I,J)
820 NEXT I
830 NEXT J
840 OPEN "O",#1,A$
850 PRINT#1,B$
860 PRINT#1,NC
870 FOR J=1 TO NC
880 PRINT#1,C(J)
890 PRINT#1,N(J)
900 FOR I=1 TO N(J)
910 PRINT#1, T(I,J)
920 NEXT I
930 NEXT J
940 CLOSE #1
950 RETURN
960 REM
970 REM ***** ELECCION C *****
*
980 REM
990 INPUT "Nombre del archivo ";PT$
1000 PT$=PT$ + ".DAT"
1010 INPUT "Comentarios ";CPT$
1020 PRINT CHR$(7);"Advertencia!, la primer concentracion debe ser 0.0
ya que se re-"
1030 PRINT "fiere a los tiempos medidos para el solvente."

```



```

1040 INPUT "Numero de concentraciones ";NC
1050 PRINT "C = Concentracion, TP = Tiempo promedio, STP = Incertidumb
re de TP"
1060   FOR J=1 TO NC
1070     PRINT "C(";J;"), TP(";J;"), STP(";J;") ?"
1080     INPUT C(J),TP(J),STP(J)
1090   NEXT J
1100 OPEN "O", #1, PT$
1110   PRINT#1, CPT$
1120   PRINT#1, NC
1130     FOR J=1 TO NC
1140       PRINT#1, C(J)
1150       PRINT#1, TP(J)
1160       PRINT#1, STP(J)
1170     NEXT J
1180 CLOSE#1
1190 RETURN
1200 REM
1210 REM
1220 REM***** ELECCION D *****
**
1230 REM
1240 REM
1250 INPUT "Nombre del Archivo "; PT$
1260 PT$=PT$+".DAT"
1270 OPEN "I", #1,PT$
1280   INPUT#1,CPT$
1290   INPUT#1,NC
1300     FOR J=1 TO NC
1310       INPUT#1,C(J)
1320       INPUT#1,TP(J)
1330       INPUT#1,STP(J)
1340     NEXT J
1350 CLOSE #1
1360 RETURN
1370 REM
1380 REM
1390 REM***** ELECCION E *****
**
1400 REM
1410 REM
1420 INPUT "Numero de Concentraciones ";NC
1430   FOR J=1 TO NC
1440     PRINT " Cual es el nombre del archivo para la concentracion C
(";J;") "
1450     INPUT A$
1460     A$=A$+".DAT"
1470     OPEN "I", #1,A$
1480     INPUT#1,B$
1490     INPUT#1,C(J)
1500     INPUT#1,N(J)
1510     FOR I=1 TO N(J)
1520       INPUT#1,T(I,J)
1530     NEXT I
1540     CLOSE #1
1550   NEXT J
1560   FOR J=1 TO NC

```

```

1580     FOR I=1 TO N(J)
1590         SUM=SUM+T(I,J)
1600     NEXT I
1610     TP(J)=SUM/N(J)
1620     DEL=0
1630     FOR I=1 TO N(J)
1640         DEL=DEL+((TP(J)-T(I,J))^2)
1650     NEXT I
1660     STP(J)=SQR(DEL/(N(J)-1))
1670     NEXT J
1680 INPUT "Nombre del Archivo que va a guardar los tiempos promedios"
;PT$
1690 PT$=PT$+".DAT"
1700 INPUT "Comentario ";CPT$
1710 GOSUB 1100
1720 RETURN
1730 REM
1740 REM
1750 REM ***** ELECCION F *****
****
1760 REM
1770 REM
1780 INPUT "Nombre del Archivo que tiene los tiempos sin promediar ";A
$
1790 A$=A$+".DAT"
1800 OPEN "I",#1,A$
1810 INPUT#1,B$
1820 INPUT#1,NC
1830     FOR J=1 TO NC
1840         INPUT#1, C(J)
1850         INPUT#1, N(J)
1860         FOR I=1 TO N(J)
1870             INPUT#1,T(I,J)
1880         NEXT I
1890     NEXT J
1900     CLOSE#1
1910 GOSUB 1560
1920 RETURN
1930 REM
1940 REM
1950 REM ***** ELECCION G *****
****
1960 REM
1970 REM
1980     FOR J=2 TO NC
1990         L(J)= LOG(TP(J)/TP(1))/C(J)
2000         NSP(J)= ((TP(J)-TP(1))/TP(1))/C(J)
2010     NEXT J
2020     FOR J=2 TO NC
2030         Y(J-1)= L(J)
2040         X(J-1)=C(J)
2050     NEXT J
2060 N=NC-1
2070 GOSUB 2280
2080 VIL=B
2090 SDVIL=SDB
2100 RVIL=R

```

```

2120 SDLM=SDSL
2130   FOR J=2 TO NC
2140     Y(J-1)= NSP(J)
2150   NEXT J
2160 GOSUB 2280
2170 VIN=B
2180 SDVIN=SDB
2190 RVIN=R
2200 NM=SL
2210 SDNM=SDSL
2220 IF M(K)=8 THEN GOTO 2530
2230 RETURN
2240 REM
2250 REM ***** SUBROUTINA MINIMOS CUADRADOS *****
*****
2260 REM
2270 REM
2280 SX=0: SY=0: SXX=0:SXY=0: SYY=0:SDX=0:SDY=0
2290   FOR I=1 TO N
2300     SX=SX+X(I)
2310     SY=SY+Y(I)
2320     SXX=SXX+ X(I)*X(I)
2330     SXY=SXY+X(I)*Y(I)
2340     SYY=SY+Y(I)*Y(I)
2350   NEXT I
2360 SL= ((N)*SXY-SX*SY)/((N)*SXX-SX*SX)
2370 B=(SXX*SY-SX*SXY)/(N*SXX-SX*SX)
2380 R=(N*SXY-SY*SX)/SQR((N*SXX-SX*SX)*(N*SY-SY*SY))
2390   FOR I=1 TO N
2400     SDX=SDX+((X(I)-(SX/N))*(X(I)-(SX/N)))
2410     SDY=SDY+((Y(I)-B-SL*X(I))*(Y(I)-B-SL*X(I)))
2420   NEXT I
2430 SDE= SQR(SDY/(N-2))
2440 SDSL=SDE*SQR(1/SDX)
2450 SDB=SDE*SQR(1/(N)+(SXX/(N))/SDX)
2460 RETURN
2470 REM
2480 REM
2490 REM ***** ELECCION H *****
*****
2500 REM
2510 REM
2520 IF M(K-1)<>7 THEN 1930
2530 INPUT" Los coeficientes de Mark-Howinks son ? (K,a)"; K,A
2540 PMVL= K*(VIL^A)
2550 SDPMVL= K*A*((VIL)^(A-1))*SDVIL
2560 PMVN= K*(VIN^A)
2570 SPMVN=K*(VIN^(A-1))*A*SDVIN
2580 RETURN
2590 REM ***** ELECCION I *****
2600 REM
2610 REM
2620 XZERO=0! 'CERO EN EL EJE X
2630 XMAXP=.4 'MAXIMO EN EL EJE X
2640 YZERO=0 'MINIMO EN EL EJE Y
2650 YMAXP=5 'MAXIMO EN EL EJE Y

```

```

2660 XTIC=10!          '# DE MARCAS EN EL EJE X
2670 YTIC=10!          '# DE MARCAS EN EL EJE Y
2680 INUMB=NC          'NUMERO DE VARIABLES
2690 '
2700 GOSUB 3740        ' ENNCONTRAR LOS MAXIMOS Y MINIMOS
2710 INZ$="NUMERO DE PUNTOS : "
2720 PRINT USING "&";INZ$;
2730 PRINT USING "####";INUMB : PRINT : PRINT:JNUMB=INUMB
2740 PRINT "          C          LN (Nr)/C          Nsp/C" :PRINT
2750 INZ$="MINIMO " : PRINT USING "&";INZ$;
2760 PRINT USING " #.###^";XMIN;
2770 PRINT USING " #.###^";Y1MIN;
2780 PRINT USING " #.###^";Y2MIN;
2790 PRINT
2800 INZ$="MAXIMO " : PRINT USING "&";INZ$;
2810 PRINT USING " #.###^";XMAX;
2820 PRINT USING " #.###^";Y1MAX;
2830 PRINT USING " #.###^";Y2MAX;
2840 PRINT : PRINT
2850 '
2860 '
2870 '          ENTRADA DE LOS PARAMETROS PARA LA GRAFICA
2880 '
2890 INX$="CERO EN EL EJE X ? "+STR$(XZERO)
2900 INU=XZERO : GOSUB 3150 :XZERO=INU
2910 INX$="          MAXIMO EN EL EJE X ? "+STR$(XMAXP)
2920 INU=XMAXP : GOSUB 3150 : XMAXP=INU:PRINT
2930 INX$="DIVISIONES EN EL EJE X ? "+STR$(INT(XTIC))
2940 INU=XTIC : GOSUB 3150 : XTIC=INU:PRINT
2950 INX$="CERO EN EL EJE Y ? "+STR$(YZERO)
2960 INU=YZERO : GOSUB 3150 : YZERO=INU
2970 INX$="          MAXIMO EN EL EJE Y ? "+STR$(YMAXP)
2980 INU=YMAXP : GOSUB 3150 : YMAXP=INU:PRINT
2990 INX$="DIVISIONES EN EL EJE Y ? "+STR$(INT(YTIC))
3000 INU=YTIC : GOSUB 3150 : YTIC=INU :PRINT
3010 GOSUB 3980
3020 '
3030 '
3040 INX$="REGRESAR A MENU          (S/N) ? S"
3050 XOUT$="S" : GOSUB 3390
3060 SCREEN 105
3070 CLS:IF XOUT$="N" GOTO 2890
3080 RETURN
3090 '
3100 '
3110 '
3120 '          SUBROUTINA PARA PONER UN NUMERO REAL EN INU
3130 '
3140 '
3150 INV$="" : PRINT USING "&";INX$;          'PONER UN NUMERO REAL EN
      INU
3160 INY$=INPUT$(1)          'RECIBIR EL PRIMER CARAC
      TER
3170 IF INY$=CHR$(13) THEN RETURN          'SI ES CR MANTIENE EL MI
      SMO NUMERO
3180 FOR XX=1 TO LEN(STR$(INU))          'BORRA EL NUMERO QUE YA
      ESTA
3190 PRINT USING "&";CHR$(0);CHR$(0);CHR$(0);CHR$(0);

```

```

3200 NEXT
3210 IF INY$=CHR$(127) OR INY$=CHR$(8) GOTO 3230      'CHECA BORRADO
3220 PRINT USING "&";INY$; : INV$=INY$
3230 INY$=INPUT$(1)                                     'TOMA UN CARACTER
3240 IF INY$=CHR$(13) GOTO 3320                        'CR ES EL FINAL DE LA EN
TRADA
3250 IF INY$=CHR$(127) OR INY$=CHR$(8) GOTO 3280      ' CHECA BORRADO
3260 INV$=INV$+INY$                                    'SUMA UN CARACTER A LA C
UERDA
3270 PRINT USING "&";INY$; : GOTO 3230                'IMPRIME LOS CARACTERES
3280 IF LEN(INV$)=0 GOTO 3230                          'BORRA EL ULTIMO CARACTE
R
3290 INV$=LEFT$(INV$,INT(LEN(INV$)-1!))              'CREA LA CUERDA
3300 PRINT USING "&";CHR$(0)+" "+CHR$(0);           '
3310 GOTO 3230
3320 IF LEN(INV$)=0 THEN RETURN
3330 INU=VAL(INV$) : RETURN
3340 '
3350 '
3360 '          SUBROUTINA PARA PONER UNA S O UNA N EN XOUT$
3370 '
3380 '
3390 PRINT USING "&";INX$;          'RECIBIR UNA N O UNA S
3400 INY$=INPUT$(1)
3410 IF INY$=CHR$(13) THEN PRINT: RETURN            'CR SIGNIFICA QUE NO HAY
CAMBIO
3420 IF INY$="S" OR INY$="s" THEN PRINT USING "&";CHR$(8)+"S" : XOUT$=
"S" : RETURN
3430 IF INY$="N" OR INY$="n" THEN PRINT USING "& " ; CHR$(8)+"N" : XOUT
$="N" : RETURN
3440 GOTO 3400
3450 '
3460 '
3470 '          SUBROUTINA PARA PONER UNA CUERDA EN INV$
3480 '
3490 '
3500 '
3510 INV$=" " : PRINT USING"&"; INX$;
3520 INY$=INPUT$(1)                                  'RECIBIR EL PRIME
R CARACTER
3530 IF INY$=CHR$(13) THEN PRINT: RETURN
3540 FOR XX=1 TO LEN (FIZ$)
3550 PRINT USING "& " ; CHR$(8)+" "+CHR$(8);
3560 NEXT
3570 IF INY$=CHR$(127) OR INY$=CHR$(8) GOTO 3590
3580 PRINT USING "&"; INY$; : INV$=INY$
3590 INY$=INPUT$(1)
3600 IF INY$=CHR$(13) THEN PRINT:RETURN
3610 IF INY$=CHR$(127) OR INY$=CHR$(8) GOTO 3640
3620 INV$=INV$+INY$
3630 PRINT USING "&"; INY$; :GOTO 3590
3640 IF LEN(INV$)=0 GOTO 3590
3650 INV$=LEFT$(INV$,INT(LEN(INV$)-1!))
3660 PRINT USING "&"; CHR$(8)+" "+CHR$(8);
3670 GOTO 3590
3680 '
3690 '
3700 '
3710 '          SUBROUTINA PARA ENCONTRAR LOS MAXIMOS Y MINIMOS

```

```

3740 YMIN=0!
3750 YMAX=0!
3760 INUMB=NC
3770 XMIN=C(2) :XMAX=XMIN
3780 Y1MIN=L(2) : Y1MAX=Y1MIN
3790 Y2MIN=NSP(2) : Y2MAX=Y2MIN
3800 FOR IG=3 TO NC
3810 XIN=C(IG)
3820 IF XIN>XMAX THEN XMAX=XIN
3830 IF XIN<XMIN THEN XMIN=XIN
3840 YIN=L(IG)
3850 IF YIN>Y1MAX THEN Y1MAX=YIN
3860 IF YIN<Y1MIN THEN Y1MIN=YIN
3870 YIN=NSP(IG)
3880 IF YIN>Y2MAX THEN Y2MAX=YIN
3890 IF YIN<Y2MIN THEN Y2MIN=YIN
3900 NEXT IG
3910 RETURN
3920 '
3930 '
3940 '      SUBROUTINA PARA GRAFICAR EN LA PANTALLA
3950 '
3960 '
3970 '
3980 CLS:XS=50:XL=590:YS=20:YL=320
3990 SCREEN 104
4000 XTICL=4:YTICL=8
4010 LINE (XS,YS)-(XL,YS):LINE -(XL,YL):LINE -(XS,YL):LINE -(XS,YS)
4020 GOSUB 4090 'PINTA EL EJE X
4030 GOSUB 4160 'PINTA EL EJE Y
4040 GOSUB 4240 'PINTA LOS PUNTOS
4050 GOSUB 4430 'ETIQUETA LOS EJES
4060 RETURN
4070 '
4080 'PINTA LAS MARCAS EN EL EJE X
4090 FOR I=1 TO (XTIC+1)
4100 XPL=(I-1)/XTIC*(XL-XS)+XS
4110 LINE (XPL,YS)-(XPL,YS+XTICL):LINE (XPL,YL)-(XPL,YL-XTICL)
4120 NEXT I
4130 RETURN
4140 '
4150 'PINTA LAS MARCAS EN EL EJE Y
4160 FOR J=1 TO (YTIC+1)
4170 YPL=(J-1)/YTIC*(YL-YS)+YS
4180 LINE (XS,YPL)-(XS+YTICL,YPL):LINE (XL,YPL)-(XL-YTICL,YPL)
4190 NEXT J
4200 RETURN
4210 '
4220 '      GRAFICAR LOS PUNTOS EN LA PANTALLA
4230 '
4240 '
4250 NUMB=0
4260 FOR IG=2 TO NC
4270 NUMB=NUMB+1:IF NUMB<>1 THEN XOLD=XP

```

```

4280 XIN=C(IG) : Y1N= L(IG): Y2N= NSP(IG)
4290 XP=(XIN-XZERO)/(XMAXP-XZERO)*(XL-XS)+XS
4300 IF NUMB=1 OR (NUMB-1)/JNUMB=INT((NUMB-1)/JNUMB) THEN XOLD=XP
4310 YP1=(Y1N-YZERO)/(YMAXP-YZERO)*(YL-YS)+YS
4320 YP2=(Y2N-YZERO)/(YMAXP-YZERO)*(YL-YS)+YS
4330 YP1=YL+YS-YP1
4340 YP2=YL+YS-YP2
4350 IF YP1<YS OR YP1>YL OR XP<XS OR XP>XL OR YP2<YS OR YP2>YL GOTO 44
10
4360 IF NUMB=1 OR (NUMB-1)/JNUMB=INT((NUMB-1)/JNUMB) THEN YOLD1=YP1
4370 IF NUMB=1 OR (NUMB-1)/JNUMB=INT((NUMB-1)/JNUMB) THEN YOLD2=YP2
4380 CIRCLE (XP,YP1),2:LINE (XOLD,YOLD1)-(XP,YP1):PSET(XP,YP1)
4390 CIRCLE (XP,YP2),2:LINE (XOLD,YOLD2)-(XP,YP2):PSET(XP,YP2)
4400 YOLD1=YP1 : YOLD2=YP2
4410 NEXT IG
4420 RETURN
4430 'ETIQUETA LAS ESQUINAS
4440 LOCATE 21,1 : PRINT STR$(YZERO) ;
4450 LOCATE 22,6 : PRINT STR$(XZERO) ;"          CONCENTRACION (
gr/ml)";
4460 INZ$=STR$(YMAXP)
4470 LOCATE 3,1 : PRINT INZ$ ;
4480 INZ$=STR$(XMAXP)
4490 LOCATE 22,74 :PRINT INZ$ ;
4500 LOCATE 12,1
4510 PRINT"LN n"
4520 LOCATE 5,8
4530 PRINT"VIN =" ;VIN;" +/- (" ;(SDVIN/(VIN))*100;"%) "
4540 LOCATE 6,8
4550 PRINT "R = " ;RVIN
4560 LOCATE 8,8
4570 PRINT"VIL =" ;VIL;" +/- (" ;(SDVIL/(VIL))*100;"%) "
4580 LOCATE 9,8
4590 PRINT "R = " ;RVIL
4600 LOCATE 1,1
4610 RETURN
4620 '
4630 '
4640 '
4650 '***** ELECCION J *****
*****
4660 '
4670 '
4680 '
4690 PRINT "RESULTADOS AL PROCESAR EL ARCHIVO ";PT$
4700 LPRINT "RESULTADOS AL PROCESAR EL ARCHIVO ";PT$
4710 PRINT:PRINT "COMENTARIO: ";CPT$
4720 LPRINT:LPRINT "COMENTARIO: ";CPT$
4730 PRINT:PRINT:
4740 LPRINT:LPRINT:
4750 PRINT " C (gr/ml)      t (seg)      st (seg)      L(Nr)/C      Nsp/C"
:PRINT
4760 LPRINT " C (gr/ml)      t (seg)      st (seg)      L(Nr)/C      Nsp/C"
:PRINT
4770 FOR I=1 TO NC
4780 PRINT USING " #.###^";C(I);
4790 PRINT USING " #.###^";TP(I);
4800 PRINT USING " #.###^";STP(I);
4810 PRINT USING " #.###^";L(I);

```

```

4820 PRINT USING "   #.###^";NSP(I)
4830 NEXT I
4840 PRINT :PRINT
4850 PRINT "VISCOSIDAD INTRINSECA CALCULADA POR LOGARITMO (VIL), Y POR
VISCOSIDAD ESPECIFICA (VIN): "
4860 PRINT:
4870 PRINT "VIL = ";VIL;" +/- ";SDVIL; " INCERTIDUMBRE PORCENTUAL =";(
(SDVIL/VIL)*100);" %"
4880 PRINT :PRINT "VIN = ";VIN;" +/- ";SDVIN; " INCERTIDUMBRE PORCENTU
AL =";((SDVIN/VIN)*100);" %"
4890 FOR I=1 TO NC
4900 LPRINT USING "   #.###^";C(I);
4910 LPRINT USING "   #.###^";TP(I);
4920 LPRINT USING "   #.###^";STP(I);
4930 LPRINT USING "   #.###^";L(I);
4940 LPRINT USING "   #.###^";NSP(I)
4950 NEXT I
4960 LPRINT :LPRINT
4970 LPRINT "VISCOSIDAD INTRINSECA CALCULADA POR LOGARITMO (VIL), Y PO
R VISCOSIDAD ESPECIFICA (VIN): "
4980 LPRINT:
4990 LPRINT "VIL = ";VIL;" +/- ";SDVIL; " INCERTIDUMBRE PORCENTUAL =";
((SDVIL/VIL)*100);" %"
5000 LPRINT :LPRINT "VIN = ";VIN;" +/- ";SDVIN; " INCERTIDUMBRE PORCEN
TUAL =";((SDVIN/VIN)*100);" %"
5010 PRINT:PRINT:INPUT "PRESIONE RETURN PARA CONTINUAR";NO$
5020 RETURN
5030 END

```