

89  
2ej

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



## EXPERIENCIAS DE CATEDRA Y PRACTICAS DE LABORATORIO PARA EL PAQUETE TERMINAL DE POLIMEROS DE LA CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
JUAN RODRIGO PLATA DEHMER

MEXICO, D. F.

1991

**FALLA DE ORIGEN**



## **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.

## CONTENIDO

	Pag.
I	INTRODUCCION..... 1
II	OBJETIVOS..... 3
III	PLAN DE ESTUDIOS DEL PAQUETE TERMINAL DE POLIMEROS DE LA CRRERA DE INGENIERIA QUIMICA
	1) Programa de Polimeros I..... 4
	2) Programa de Polimeros II..... 11
IV	RELACION DE PRACTICAS
	1) Policondensación interfacial de hexametileno diamina y cloruro de sebacilo..... 18
	2) Polimerización en masa de metilmetacrilato..... 22
	3) Polimerización en emulsión de metilmetacrilato..... 29
	4) Copolimerización de estireno y metilmetacrilato por radicales libres..... 37
	5) Análisis de grupos terminales..... 42
	6) Determinación de viscosidades de soluciones diluidas..... 46
V	RELACION DE EXPERIENCIAS DE CATEDRA
	7) Cromatografía de permeación en gel (GPC)..... 54
	8) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... 64
VI	COMENTARIOS FINALES..... 73
VII	BIBLIOGRAFIA..... 74

## INTRODUCCION:

Las aplicaciones industriales de los polímeros (macromoléculas), incluyen plásticos, textiles, elastómeros, adhesivos, pinturas, recubrimientos, etc. Entre ellas la industria de los plásticos ha registrado los mayores índices de crecimiento en los últimos años a nivel mundial.

Esta industria tiene en México excelentes condiciones para su desarrollo ya que contamos con los recursos naturales necesarios, como el petróleo, fuente importante de monómeros. Estas industrias demandan recursos humanos dentro del área de la ingeniería química para la operación de los procesos y el desarrollo de nuevas tecnologías.

La Universidad Nacional Autónoma de México (U.N.A.M.), a través de la Facultad de Química, ha tenido una contribución muy importante en la formación de estos recursos, tanto a nivel licenciatura como a nivel posgrado. La integración de un paquete terminal de polímeros en el nuevo plan de estudios de la carrera de Ingeniero Químico es un ejemplo del interés que tiene la Facultad de Química en atender las necesidades de la industria y del desarrollo tecnológico del país.

Para el desarrollo de este paquete terminal se requiere integrar los aspectos teóricos de la ciencia de los polímeros con el trabajo experimental en el laboratorio. En especial estas prácticas de laboratorio ofrecen la oportunidad de reunir las habilidades de los alumnos adquiridas durante los semestres anteriores en sus materias teórico prácticas, aplicándolas al campo de los materiales poliméricos. Además de su importancia científica este laboratorio debe encauzarse a los aspectos tecnológicos de aplicación industrial, de ahí nuestro interés de incluir ejemplos de síntesis utilizando procedimientos en emulsión, solución y masa empleados a nivel industrial. Los materiales con que se trabaja reúnen dos condiciones:

- Los reactivos deben de ser de fácil acceso en México

- Los productos obtenidos deben de ser de gran importancia a nivel industrial.

Además el proceso permitirá al alumno comprender los fundamentos teóricos de la polimerización. También se incluyen prácticas sobre caracterización de polímeros, muchas de ellas a nivel de experiencias demostrativas, que tienen como objetivo familiarizar al estudiante con los modernos equipos de investigación.

La orientación de los cursos teórico prácticos de los polímeros es dar a los alumnos la formación necesaria que les permita después desarrollar su actividad profesional en este campo o bien alentarlos hacia la realización de estudios de posgrado para dedicarse a la investigación y al desarrollo tecnológico.

## OBJETIVOS:

- Elaborar un cuaderno de trabajo que incluya las prácticas de laboratorio y las experiencias de cátedra para el paquete terminal de polímeros de la carrera de Ingeniería Química.
- Escoger para las prácticas materiales , equipos y reactivos que fácilmente se puedan conseguir en la U.N.A.M.
- Describir brevemente los fundamentos teóricos de las prácticas y experiencias de cátedra incluidas en el cuaderno de trabajo.
- Hacer énfasis en los aspectos de seguridad que se deben de seguir al realizar las diferentes prácticas.

# PLAN DE ESTUDIOS DEL PAQUETE TERMINAL DE POLIMEROS DE LA CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

## PROGRAMA DE POLIMEROS I.

### Introducción:

En este curso teórico-práctico se estudia la importancia de formas de obtención de polímeros y sus aplicaciones , analizando también diversos aspectos económicos relacionados con la producción , importación y exportación de los mismos.

### Objetivos generales de aprendizaje:

Al finalizar el curso , los alumnos :

Explicarán los procesos de síntesis de macromoléculas incluyendo mecanismos de reacción por etapas y por adición en reactores intermitentes , continuos y semicontinuos.

Analizarán aplicaciones , manejo y formulación de los polímeros en el campo de plásticos , fibras , elastómeros , recubrimientos y adhesivos.

### UNIDAD 1.

#### CLASIFICACION DE MACROMOLECULAS.

### Objetivos:

Al finalizar esta unidad , los alumnos :

Analizarán los diferentes criterios para clasificar los polímeros.

Explicarán la aplicación de las prácticas.

## Contenido:

Clasificación de macromoléculas: origen , estructura , síntesis. Comportamiento frente al calor. Usos.

## UNIDAD 2.

## POLIMERIZACION POR ETAPAS

### Objetivos:

Al finalizar esta unidad , los alumnos :

Explicarán el proceso de obtención de los polímeros más comunes : nylon , poliéster , poliuretanos , etc.

Describirán las reacciones cinéticas de polimerización por etapas.

Describirán las evaluaciones tecnológicas de los diferentes procesos.

### Contenido:

Reactividad de grupos funcionales. Cinética de polimerización por etapas . Control estequiométrico . Distribución de pesos moleculares. Condiciones generales de procesos (resinas lineales) : poliésteres , poliamidas y poliuretanos. Polimerización interfacial. Polimerización multicadena: entrecruzamiento y gelificación. Tecnología de termofijos: nylon , poliéster. Uretanos.

### UNIDAD 3.

### POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES

#### Objetivos:

Al finalizar esta unidad , los alumnos:

Analizarán el mecanismo de polimerización por radicales libres tomando como antecedentes los conocimientos de Química Organica y Fisicoquímica correspondientes al tema.

Señalarán la importancia de estos polímeros usando indicadores económicos como producción anual, importaciones y exportaciones.

#### Contenido:

Mecanismo y cinética de reacción. Distribución de pesos moleculares. Reacciones de transferencia . Aspectos termodinámicos. Autoaceleración. Copolimerización: ecuación de copolimerización , reactividad de monómeros , microestructura de copolímeros , efecto del proceso de síntesis.

### UNIDAD 4.

### TECNICAS DE POLIMERIZACION

#### Objetivos:

Al finalizar esta unidad , los alumnos :

Basándose en los conocimientos de Ingeniería Química y de cinética , manejarán algunos aspectos relevantes de la tecnología de diferentes procesos de polimerización.

Sintetizarán en el laboratorio diferentes polímeros vinílicos.

**Contenido:**

Polimerización en masa homogénea y heterogénea .  
Reactores continuos para PS. Polimerización en suspensión  
PVC y PS. Balances de energía. Reactores no isotérmicos.

**UNIDAD 5. POLIMERIZACION ESTEREOESPECIFICA**

**Objetivos:**

Al finalizar esta unidad , los alumnos :

Describirán algunos aspectos básicos sobre la obtención de poliolefinas.

Destacarán mediante un análisis económico , la gran importancia mundial del PE y del PP.

**Contenido:**

Tacticidad. Polimerización de alquenos y dienos . LDPE .  
Catalizadores de Ziegler-Natta. Descripción de los procesos para la obtención del PP y HDPE.

**UNIDAD 6. INDUSTRIA DE LOS PLASTICOS**

**Objetivos:**

Al término de esta unidad , los alumnos :

Describirán las aplicaciones , manejo y formulación de los polímeros más relevantes en el campo de los termoplásticos , termofijos , elastómeros , recubrimientos y adhesivos.

Analizarán diversos aspectos económicos : producción , importación y exportación de los principales plásticos.

#### Contenido:

PVC: Formulaciones , aplicaciones e importancia. Resinas fenólicas: formulaciones , aplicaciones , aspectos económicos. Fibras textiles sintéticas: proceso industrial. Hilado. Acabado. Elastómeros: polibutadieno y SBR. Vulcanización. Importancia económica. Pinturas y adhesivos: Características y formulaciones.

### UNIDAD 7. ANALISIS INTEGRAL DE PROCESOS DE POLIMERIZACION

#### Objetivos:

Al finalizar esta unidad , los alumnos:

Describirán los aspectos básicos necesarios en la síntesis de un proceso de polimerización.

#### Contenido:

Análisis de procesos de polimerización integrales: síntesis de monómeros . Procesos de polimerización . Purificación y recuperación de materias primas y productos. Formulación y equipos de mezclado. Equipos de procesamiento. Moldes.

## Bibliografía:

- Odian G. - Principles of Polymerization. - Ed. J. Wiley. - 1981.  
Billmeyer, F. W. - Ciencia de los Polímeros. - Ed. Reverté. - 1978.  
Rodríguez, F. - Principles of Polymers Systems. - Mc Graw Hill. - 1982.

## Metodología de la enseñanza:

Dada la importancia industrial de los procesos de síntesis de polímeros es conveniente realizar frecuentemente análisis económicos sobre:

Disponibilidad de materias primas.

Tipo de procesos más convenientes en función de la producción necesaria.

La asignatura requiere de una integración cuidadosa de conocimientos sobre Química Orgánica, Fisicoquímica, Ingeniería Química y Económica para lograr un análisis completo sobre procesos de polimerización.

Procurar la participación activa del grupo realizando trabajos de investigación individuales o por grupo de alumnos.

Las prácticas de laboratorio deben de reforzar la habilidad de los alumnos para el manejo de los procesos de obtención de plásticos.

## Evaluación:

Se tomará un promedio ponderado de los siguientes factores:  
Trabajos de investigación desarrollados . Laboratorio

Exámenes. Participación en clase; que contarán como un 50% de la calificación final.

El 50% restante de la calificación consistirá en un proyecto de investigación en grupos de 2 a 4 alumnos, sobre procesos integrales de obtención o de transformación de resinas.

Para tener derecho a examen final se requiere haber cumplido con el 80% de las prácticas de laboratorio.

## PROGRAMA DE POLIMEROS II

### Introducción:

En este curso teórico-práctico se estudian aspectos sobre caracterización de polímeros , esto es , se proporciona información acerca de la estructura química, el peso molecular , la distribución en pesos moleculares , el tamaño de las macromoléculas , la forma que toman los polímeros en soluciones y en el estado sólido.

El objetivo terminal de un proceso de caracterización de materiales debe ser el correlacionar las propiedades microscópicas con las macroscópicas y con los parámetros fisicoquímicos empleados en el diseño de ingeniería y en el procesado de los materiales.

### Objetivos generales de aprendizaje:

Al finalizar el curso , los alumnos :

Obtendrán las propiedades fisicoquímicas de los , materiales poliméricos.

Seleccionarán técnicas de caracterización y podrán interpretar los resultados en relación a las propiedades deseadas en un polímero.

Desarrollarán habilidades en cuanto a la selección y aplicación de técnicas analíticas para medir propiedades fisicoquímicas.

Explicarán los aspectos fundamentales de las principales

técnicas de procesamiento de polímeros: moldeo por inyección , extrusión , procesamiento de termofijos , termoformado , moldeo por soplado y calandreado.

Discutirán brevemente aspectos como el análisis de maquinaria y equipo, moldes o datos, así como algunas variables específicas del procesado y su control.

## UNIDAD 1. MACROMOLECULAS EN SOLUCION

### Objetivos:

Al finalizar esta unidad , los alumnos :

Predecirán las propiedades de las soluciones poliméricas, basándose en sus conocimientos de termodinámica de las soluciones reales.

### Contenido:

Macromoléculas en solución. Propiedades termodinámicas en las soluciones poliméricas. Conformaciones de polímeros en solución y en estado sólido. Parámetros de solubilidad. Equilibrio de fases.

## UNIDAD 2. PESO MOLECULAR Y SU DISTRIBUCION

### Objetivo:

Al finalizar esta unidad , los alumnos :

Distinguirán entre los diferentes pesos moleculares que describen a un sistema polidiserso y relacionarán los

pesos moleculares  $M_n, M_v, M_z$  con las técnicas analíticas empleadas para obtenerlo.

#### Contenido:

Sistemas polidispersos. Funciones de distribución. Medidas de dispersión. Momentos de la distribución. Pesos moleculares promedio: número, peso, viscosidad, zeta. Métodos experimentales para medir cada uno de los pesos moleculares:  $M_n, M_v, M_z$ . Métodos químicos, métodos físicos (termodinámicos). Crioscopia, ebulloscopia, osmometría (vapor, membrana), dispersión luminosa, ultracentrifugación, cromatografía de permeación en gel (GPC), viscosidad.

### UNIDAD 3. DETERMINACION DE LA MICROESTRUCTURA DE LOS POLIMEROS

#### Objetivos:

Al finalizar esta unidad, los alumnos:

Aplicarán los conceptos de separación y purificación de compuestos poliméricos al análisis de polímeros y mezclas de polímeros o polímeros formulados.

Aplicarán los conceptos de la espectroscopia de absorción para elucidar la microestructura de los polímeros.

#### Contenido:

Técnicas de separación y purificación de compuestos poliméricos. Análisis elemental orgánico e inorgánico. Métodos espectroscópicos, espectroscopia de absorción infrarroja, visible, ultravioleta, resonancia magnética

nuclear , cromatografía de gases , pirólisis.

#### UNIDAD 4. PROPIEDADES TERMICAS

##### Ojetivos:

Al finalizar esta unidad , los alumnos :

Aplicarán los conocimientos sobre las propiedades térmicas de los polímeros al seleccionar materiales para usos específicos bajo condiciones de trabajo determinadas.  
Clasificarán polímeros deacuerdo a sus propiedades térmicas en elastómeros , fibras , plásticos.

##### Contenido:

Estado cristalino, mecanismo de cristalización. Cinética de cristalización. Efecto de la temperatura. Fusión. Parámetros termodinámicos. Arreglo cristalino en polímeros. Factores que afectan a la cristalinidad. El estado amorfo. Movimiento molecular. Temperatura de transición vítrea.

#### UNIDAD 5. REOLOGIA DE POLIMEROS , PROPIEDADES VISCOELASTICAS

##### Objetivos:

Al finalizar esta unidad , los alumnos :

Explicarán el papel de la reología en el procesamiento de polímeros.  
Describirán las diferentes respuestas de los

termoplásticos a la deformación.

**Contenido:**

Comportamiento viscoelástico. Región viscosa. Relación entre viscosidad-temperatura. Temperatura de transición vítrea Tg. Factores que modifican a Tg. Caracterización reológica . Mediciones viscosimétricas . Respuestas viscoelásticas lineales. Modelos viscoelásticos simples.

**UNIDAD 6. PROCESAMIENTO DE POLIMEROS :  
EXTRUSION , INYECCION Y  
TERMOFORMADO.**

**Objetivos:**

Al finalizar esta unidad , los alumnos :

Explicarán las diferentes técnicas de procesamiento de los termoplásticos. Propondrán condiciones de operación para los materiales más comunes.

**Contenido:**

Principales técnicas de procesamiento de polímeros. Aspectos reológicos . Extrusión . Inyección . Termoformado . Soplado. Calandreado. Hilado.

**UNIDAD 7. PROPIEDADES ELECTRICAS DE LOS POLIMEROS**

**Objetivos:**

Al finalizar esta unidad , los alumnos :

Seleccionarán materiales poliméricos en base a sus propiedades eléctricas.

**Contenido:**

Propiedades dieléctricas. Polarizabilidad. Comportamiento de un campo eléctrico alternante. Formación de cargas estáticas. Pérdida de carga sobre la superficie. Conductividad electrónica.

**UNIDAD 8. PROPIEDADES MECANICAS DE LOS POLIMEROS**

**Objetivos:**

Al finalizar esta unidad, los alumnos:

Seleccionarán materiales para usos prácticos en base a sus propiedades mecánicas.

Propondrán técnicas analíticas para medir propiedades mecánicas de un material.

**Contenido:**

El estado viscoelástico. Modulo de Young. Relación de Poisson. Esfuerzo a la tensión simple. Esfuerzo a la compresión. Deformación al ceder. Elongación a la ruptura. Algunos métodos ASTM.

**Bibliografía básica:**

Rodriguez F. - Principles of Polymer Systems. - Mc Graw Hill. - New York. - 1982.

Middleman and Stanley.- Fundamentals of Polymer Processing. - Mac Graw Hill. - 1977.

N. M. Bikales.- Characterization of Polymers.- Wiley.- Interscience. - 1971.

A. Elliott.- Infrared Spectra and Structure of Organic Long Chain Polymers.- Eduardo Arnold.- 1969.

#### Metodología de la enseñanza.

Curso teórico-práctico. Se pretende presentar los aspectos teóricos de la materia para su comprobación en el laboratorio. Es importante favorecer las habilidades psicomotrices del alumno en sus experiencias de laboratorio, de cátedra, en sus actividades extraescolares y de investigación en el medio ambiente.

Dada la importancia industrial que reviste esta asignatura, es conveniente realizar varias visitas comentadas a diversas empresas transformadoras de polímeros.

#### Evaluación:

Se tomarán en cuenta los siguientes criterios: trabajos de investigación desarrollados. Participación en clase. Exámenes. Trabajos de laboratorio. La calificación de éste último contará como 40% de la calificación final. Se requiere haber cubierto al menos 80% de las prácticas.

## RELACION DE PRACTICAS

## EXPERIMENTO 1. POLICONDESACION INTERFACIAL DE HEXAMETILEN DIAMINA Y CLORURO DE SEBACILO.

### A. Introducción

En este experimento se formará nylon 610. poli(hexametilén sebacamida), por el rápido método de policondensación interfacial a temperatura ambiente. El experimento requiere aproximadamente 1.5 horas.

### B. Principio.

En la policondensación interfacial, dos monómeros complementarios (como por ejemplo, una diamina y un cloruro de diácido, como en este experimento) se disuelven en dos disolventes inmiscibles, de los cuales ninguno de los dos es un disolvente para el polímero resultante. Cuando se mezclan las soluciones, se forma inmediatamente una película de polímero en la interfase. Esta puede ser removida como una fibra continua; o, si las soluciones se mezclan con agitación violenta para producir una gran superficie de contacto, se puede formar polímero rápidamente con altos rendimientos. Este método de no equilibrio elimina tres de las desventajas de la policondensación en masa: la necesidad de altas temperaturas, largos tiempos de reacción, y equivalencia estequiométrica exacta.

### C. Aplicabilidad

Este método es aplicable virtualmente a todos los pares complementarios de monómeros para policondensación, y ha sido utilizado para producir poliamidas, poliuretanos, poliureas, polisulfonamidas, y poli(fenil ésteres) entre otros. Es

particularmente útil para preparar polímeros que son inestables a las elevadas temperaturas requeridas para la policondensación en masa.

#### D. Precisión y Exactitud

#### E. Consideraciones de Seguridad.

- CADA UNO DE LOS REACTIVOS EN ESTE EXPERIMENTO ES UN IRRITANTE CAPAZ DE CAUSAR QUEMADURAS EN LA PIEL.

- SE DEBERAN TOMAR PRECAUCIONES PARA EVITAR EL CONTACTO DE LA PIEL CON LOS REACTIVOS Y LAS SOLUCIONES.

- LOS DISOLVENTES USADOS TAMBIEN SON PELIGROSOS DEBIDO A SU TOXICIDAD O FLAMABILIDAD. PRECAUCIONES APROPIADAS SON REQUERIDAS.

- EL AGITADOR UTILIZADO DEBERA DE TENER UN MOTOR A PRUEBA DE EXPLOSIONES O EL COMPARTIMENTO DEL MOTOR DEBERA ESTAR PURGADO CON NITROGENO.

- USAR LENTES DE PROTECCION.

#### F. Aparatos

1) Agitador de seguridad, a prueba de explosiones o equipado con purga de nitrógeno.

2) Embudo de separación de 300 ml.

3) Filtros de vidrio de 4-5 pulgadas de diámetro.

#### G. Reactivos

1) Hexametileno diamina, grado reactivo.

2) Cloruro de sebacoilo, grado reactivo.

3) Hidróxido de sodio, grado reactivo.

4) Tetracloroetileno, grado reactivo.

5) Acetona, grado reactivo.

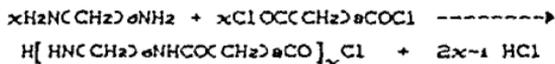
6) Metanol, grado reactivo.

## H. Preparación

### I. Procedimiento

- 1.- Disolver 0.02 moles (2.32 g) de hexametilén diamina y 0.04 moles (1.6 g) de hidróxido de sodio en 330 ml de agua destilada, y colocar en agitación.
- 2.- Disolver 0.02 moles (4.78 g) de cloruro de sebacilo en 250 ml de tetracloroetileno y colocarlo en un embudo de separación.
- 3.- Encender el agitador a máxima velocidad y agregar el contenido del embudo de separación rápidamente ( 15 seg ). Continúe la agitación por 2 min más.
- 4.- Detener el agitador y coleccionar el polímero en un filtro.
- 5.- Regrese el polímero al agitador, y lavar con 500 ml de agua-metanol 1:1 por un intervalo de 2 a 5 min. Después repetir el paso 4.
- 6.- Repetir el paso 5 usando una mezcla de agua-acetona.
- 7.- Secar el polímero en un horno a vacío por 24 hr a 80°C.

### J. Ecuaciones Fundamentales



### K. Calculos

### L. Reporte

1.-Describa el experimento y el equipo en sus propias palabras.

2.-Calcular la cantidad del polímero recuperado.

3.-Conteste las siguientes preguntas.

- a) ¿Cuál es el objeto de agregar hidróxido de sodio?
- b) ¿Porqué se utilizan mezclas de disolventes para lavar el polímero?

#### M. Comentarios

1.- El tetracloruro de carbono puede utilizarse en lugar del tetracloroetileno.

2.- El nylon 610 se produce comercialmente por policondensación en masa y no interfacial por motivos económicos asociados con los disolventes y su recuperación. Este polímero es ampliamente utilizado en forma de monofilamento para brochas y cerdas y en equipo deportivo.

## EXPERIMENTO 2. POLIMERIZACION EN MASA DE METILMETACRILATO

### A. Introducción

El metilmetacrilato se polimeriza en masa con la presencia o ausencia de un agente de transferencia de cadena. En la polimerización se observará la dependencia de la conversión con el tiempo sin agregar agente de transferencia de cadena. La dependencia del peso molecular con la concentración del agente de transferencia se determina con la medición de la viscosidad de soluciones diluidas como en el experimento 6. La polimerización del experimento 2 requiere de tres horas.

### B. Principio.

La polimerización por radicales libres de metilmetacrilato es iniciada por azobisisobutironitrilo ( AIBN ). El grado de conversión se determina por refractometría . Se usa n-Butil mercaptano como agente de transferencia de cadena, y su efecto en el peso molecular del polímero se determina midiendo la viscosidad de soluciones diluidas de polimetilmetacrilato y calculando el peso molecular por medio de la ecuación de Mark-Houwink.

### C. Aplicabilidad

Este experimento es aplicable a una gran cantidad de monómeros que se polimerizan por el mecanismo de radicales libres.

#### D. Precisión y Exactitud

#### E. Consideraciones de Seguridad

- AGENTES QUIMICOS PELIGROSOS SON UTILIZADOS EN ESTE EXPERIMENTO.

-EL AIBN ES ALTAMENTE TOXICO,IRRITANTE,Y NOCIVO;Y EL HEXANO O EL ETER DE PETROLEO SON ALTAMENTE INFLAMABLES.

- ES ESENCIAL TENER UNA VENTILACION ADECUADA,INCLUYENDO EL USO DE UNA CAMPANA.

- LA POLIMERIZACION ES ALTAMENTE EXOTERMICA.PARA MAYOR PROTECCION,EN CASO DE QUE LA POLIMERIZACION SE SALGA DE CONTROL,ES NECESARIO QUE LOS TUBOS QUE CONTIENEN EL MONOMERO SEAN PROTEGIDOS CON UNA PANTALLA DE ALAMBRE.

- USAR LENTES DE PROTECCION.

#### F. Aparatos

- 1) Baño a temperatura constante regulado a 70°C.
- 2) Suministro de vacío y de nitrógeno seco a baja presión.
- 3) Refractómetro tipo Abbe con recirculación de agua para mantener los prismas a 25°C.
- 4) Filtro para coleccionar polímero.
- 5) Jeringa de 20 ml.
- 6) Jeringa microlitro.

## G. Reactivos y Material

- 1) Metilmetacrilato redestilado.
- 2) 2,2-Azobisisobutironitrilo,recristalizado como se indica el paso H-2.
- 3) n-Butilmercaptano,grado reactivo.
- 4) Hexano o eter de petróleo.

## H. Preparación

1.-Preparar el metilmetacrilato de la manera siguiente:

a) Lavar para remover el inhibidor:El inhibidor,usualmente un compuesto aromático como la hidroquinona o el t-butilpirocatecol,se elimina lavando el monómero con una solución de NaOH al 10%.Partes iguales de la solución de NaOH y del monómero se colocan en un embudo de separación y se mezclan por agitación.La fase acuosa que es la más pesada se drena.El procedimiento se repite una o varias veces hasta que el líquido permanece completamente claro.Posteriormente el monómero se lava con agua deionizada hasta que el papel pH muestre que toda la base ha sido eliminada.

b) Secado:Un agente para secado tal como el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro se debe de agregar al monómero (100 g/l).El secado se lleva a cabo,con agitación ocasional,en aproximadamente media hora.

c) Destilación: Agregar 1g/l de CuCl estabilizador al monómero y destilar bajo atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  seco a 60 torr y 33-35°C.

d) Comprobar la presencia de polímero en el monómero redestilado antes de utilizarlo agregando una gota de metanol.La aparición de una turbidez indica la presencia de polímero.

2.- Recristalizar AIBN preparando una solución saturada en metanol y dejando enfriar en baño de hielo.

## I. Procedimiento

1.- Colocar 110 mg de AIBN en un matraz de 250 ml. Cerrar el matraz con un tapón e insertarle las agujas. Llenar el matraz con  $N_2$  e introducirle 110 ml de monómero con una jeringa (ver pasos M-1 y M-2). Agitar ocasionalmente para disolver el AIBN.

2.- Preparar 10 tubos pequeños de prueba y 5 grandes sellandolos con tapones y evacuandoles el aire para después llenarlos con  $N_2$ .

3.- Colocar 0.09, 0.18, 0.27, y 0.36 ml ( 0.5, 1.0, 1.5, y 2.0% en mol ) de n-butil mercaptano, con la jeringa de microlitro, en cuatro de los tubos de muestra grandes.

4.- Con la jeringa colocar 20 ml de la mezcla de AIBN-monómero en cada uno de los tubos grandes y 1 ml en cada uno de los tubos pequeños.

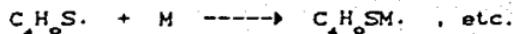
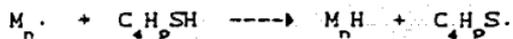
5.- Colocar al mismo tiempo todos los tubos en un baño a temperatura constante a 70°C.

6.- Quitar los tubos pequeños a intervalos de 5 min. y enfriarlos rápidamente (anotar el tiempo), colocar una gota de su contenido en el prisma del refractómetro, y medir el índice de refracción. (PRECAUCION: Lavar el prisma perfectamente con cloroformo para eliminar toda traza de polímero.)

7.- Quitar simultáneamente los cinco tubos grandes del baño después de media hora. Enfriarlos rápidamente, de ser necesario diluir su contenido con un poco de cloroformo para obtener fluidéz, y verter su contenido cuantitativamente en 200-300 ml de hexano o éter de petróleo. Colectar el polímero precipitado cuantitativamente en filtros de vidrio ( ver paso M-3), y secar en un horno a vacío a 80°C para después utilizarlo en el Exp. 8. Pesarse el polímero cuando este seco.

## J. Ecuaciones Fundamentales

### 1. Reacciones Químicas



### 2. Refractometría

$$p = 1.0584 (n_p - 1.4140) / (0.2137 n_p - 0.2395) \quad (1)$$

Donde:

$p$  = grado de conversión

$n_p$  = índice de refracción

### 3. Cinética

$$1/x_n = (1/x_n)_0 + C_p [S] / [M] \quad (2)$$

Donde:

$x_n$  = grado de polimerización

$C_s$  = constante de transferencia de cadena

$[S]$  = concentración del agente de transferencia de cadena

$[M]$  = concentración de monómero

## K. Calculos

1.- Calcular el grado de conversión  $p$  y graficarlo en función del tiempo de polimerización.

2.- Determinar  $C_s$ , la constante de transferencia de cadena, de la pendiente de la gráfica de la eq. (2). Ver el paso M-5, y calcular  $x_n$  de la determinación de las viscosidades de las soluciones diluidas determinadas en el Exp. 6.

## L. Reporte

1) Describa el el experimento y el equipo en sus propias palabras.

2) Prepare una tabla de índices de refracción y conversiones contra tiempo.

3) Incluya la gráfica del paso K-1.

4) Preparar una tabla de rendimiento de polímero (ver paso M-4) ,  $[S]$  ,  $[S]/[M]$  , funciones apropiadas de viscosidad del Exp. 6,  $M_v$  y  $x_n$ .

5) Incluya la gráfica del paso K-2.

6) Dar el valor determinado de  $C_s$  y compararlo con el valor de 0.66 reportado en la literatura. Comentar las posibles causas de cualquier diferencia.

## M. Comentarios

1.- Se debe tener precaución al utilizar jeringas en recipientes sellados o que estén bajo presión positiva o negativa. Presión positiva forzaría el émbolo hacia afuera, mientras que sacar líquido de un recipiente sellado crearía una presión negativa, permitiendo la entrada de aire y contaminándose el contenido. Cuando se agregue o retire algún líquido, es recomendable mantener el recipiente en la línea de nitrógeno, con tubos de entrada y de salida.

2.- No horadar los tapones de hule más de una vez en el mismo sitio, ya que se forman grietas, y pedazos de hule pueden caer y contaminar el reactivo. No usar la misma aguja para diferentes reactivos.

3.- Asegúrese que los filtros de vidrio estén limpios, y remueva el polímero cuidadosamente cuando esté seco para evitar cualquier contaminación con partículas de vidrio o de otra fuente. Una contaminación de este tipo puede causar graves problemas de imprecisión.

4.- Nótese que la ecuación (2) aplica solamente para muy bajas conversiones. Asegúrese que sus muestras estén a menos del 10% de conversión.

5.- El procedimiento del experimento 6 incluye la estimación de la viscosidad intrínseca a una cierta concentración, para el polimetilmetacrilato. Subsecuentemente se deberán usar las constantes de Mark-Houwink que se muestran en la tabla 7-7 del libro *Experiments in Polymer Science* de Edward A. Collins, para calcular  $M_v$ ; y para este polímero a bajas conversiones tome  $M_n = M_v \sqrt{1.85}$ .

6.- Comercialmente el polimetilmetacrilato es polimerizado en masa en forma de láminas, varillas, y tubos. Para su uso como plástico moldeable se polimeriza tanto en masa como en suspensión.

## EXPERIMENTO 3. POLIMERIZACION EN EMULSION DE METILMETACRILATO

### A. Introducción

El polimetilmetacrilato es preparado por polimerización en emulsión. Se estudiará la dependencia de la rapidéz de polimerización con respecto a la concentración de emulsificante, y el polímero se guardará para su uso en experimentos posteriores. La polimerización requiere de 3 horas. En el paso M se muestra otra opción para realizar una polimerización en emulsión de metilmetacrilato en un reactor por lotes.

### B. Principio

En el comienzo de una polimerización en emulsión se encuentran tres fases presentes: una fase acuosa continua que contiene el iniciador; gotas suspendidas de monómero (fase orgánica), que se mantienen sin coagular debido a la agitación, y micelas de emulsificante que contienen una pequeña cantidad de monómero. El iniciador entra a las micelas en donde la polimerización se lleva a cabo, abastecida por monómero que penetra de las gotas de monómero a las micelas por difusión. Mientras estas micelas crecen, son estabilizadas por más emulsificante proveniente de las micelas en las que no ha iniciado la polimerización, las cuales desaparecen eventualmente. La rapidéz de polimerización depende del número de micelas, y éste a su vez de la concentración del emulsificante.

### C. Aplicabilidad

Los sistemas en emulsión pueden ser aplicados a una gran variedad de monómeros vinílicos, acrílicos, y diénicos con solubilidades en agua dentro de intervalos adecuados, usualmente 0.001-1%.

### D. Precisión y Exactitud

### E. Consideraciones de Seguridad

- EL PERSULFATO DE POTASIO , LA HIDROQUINONA , EL METILMETACRILATO , Y EL METANOL SON SUSTANCIAS QUIMICAS TOXICAS Y DEBEN DE SER MANEJADAS CON LAS PRECAUCIONES APROPIADAS.

- ES IMPORTANTE TENER UNA VENTILACION ADECUADA.

- A PESAR DE LAS PEQUEÑAS CANTIDADES DE MONOMERO UTILIZADAS, LA TEMPERATURA Y LA PRESION PUEDEN AUMENTAR Y SE CORRE EL RIESGO DE UNA EXPLOSION SI LA RAPIDEZ DE POLIMERIZACION AUMENTA DESENFRENADAMENTE. ES ESENCIAL QUE EL BAÑO ESTE PROTEGIDO CON UNA MALLA DE SEGURIDAD.

- DESPUES DE SACAR LOS RECIPIENTES SE DEBEN DE ENVOLVER EN UNA TOALLA Y ABRIR INMEDIATAMENTE.

- SE DEBEN DE USAR LENTES DE SEGURIDAD EN TODO MOMENTO.

### F. Aparatos

- 1) Baño agitado mantenido a 70°C.
- 2) Recipientes con tapa .
- 3) Fuente de nitrógeno de baja presión.

## G. Reactivos y Material

- 1) Metilmetacrilato grado reactivo, redestilado como se describe en el paso H-1.
- 2) Persulfato de potasio grado reactivo, recristalizado como se describe en el paso H-2, de ser necesario.
- 3) Fosfato disódico grado reactivo.
- 4) Lauril sulfato de sodio.
- 5) Sulfato de aluminio grado reactivo.
- 6) Metanol grado reactivo.
- 7) Agua deionizada.

## H. Preparación

1.- Preparar el metilmetacrilato de la manera siguiente:

a) Lavar para eliminar el inhibidor: El inhibidor, usualmente hidroquinona o t-butilpirocatecol, es eliminado lavando el monómero con NaOH al 10%. Se colocan partes iguales de la base y del monómero en un embudo de separación, y se mezclan por agitación. La fase acuosa más pesada es drenada. La operación se repite dos o tres veces. Posteriormente se lava el monómero con agua deionizada hasta que el papel pH muestre que toda la base ha sido eliminada.

b) Secado: Agregar sulfato de sodio anhidro para secar el monómero (100g/l). Con agitación ocasional el secado se completa en aproximadamente media hora.

c) Destilación: Agregar al monómero aproximadamente 1g/l de CuCl estabilizador y destilar bajo atmósfera inerte de  $N_2$  a 20 torr y 40-43°C.

(Nota: Si el monómero va a ser utilizado solamente para polimerizaciones en emulsión, no es necesario que el monómero sea secado y destilado después del paso (a); pero deberá burbujearse nitrógeno a través de él para eliminar todo el oxígeno. El

monómero al que se le dé este tratamiento, deberá de ser guardado en un refrigerador por no mas de 24 hrs antes de usarse.)

2.- Recristalizar el persulfato de potasio de una solución saturada en agua destilada a 0°C, de ser necesario. Recolectar los cristales en un filtro de vidrio cuando aproximadamente el 60-70% del agua haya sido evaporada.

## I. Procedimiento

1.- Dentro de cada uno de los 10 recipientes colocar 60 ml de agua deionizada, 0.03g de  $K_2S_2O_8$ , 0.03g de  $Na_2HPO_4$ , y 20 ml de metilmetacrilato.

2.- Colocar en los recipientes las siguientes cantidades de lauril sulfato de sodio: 0.06 , 0.08 , 0.12 , 0.15 , 0.20 , 0.25 , 0.30 , 0.40 , 0.50 , y 0.60 g.

3.- Burbujear nitrógeno dentro del contenido de cada recipiente para dispersar el monómero y sacar el aire. Cerrar rápidamente el recipiente.

4.- Colocar los recipientes en el baño agitador a 70°C y agitando a una frecuencia no menor de 5 Hz.

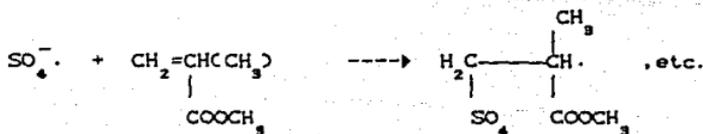
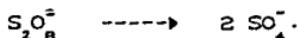
5.- Preparar una solución de  $Al_2(SO_4)_3$  con 2.5 g en 100 ml de agua deionizada.

6.- Después de 1.5 hrs de polimerización, quitar los recipientes del baño, abrirlos (ver sección E para precauciones) y agregar a cada uno 10 ml de la solución de sulfato de aluminio (un coagulante para el latex).

7.- Transferir el polímero coagulado a vasos y lavarlo dos veces con metanol, y dos veces con agua destilada. No agitar violentamente ya que puede ocurrir reemulsificación. Secar el polímero en un horno a vacío a 80°C, y pesarlo para determinar rendimiento.

## J. Ecuaciones Fundamentales

### 1. Reacciones Químicas



### 2. Cinética

$$v_p \approx [E]^n$$

## K. Calculos

1.- Calcular el rendimiento para cada muestra.

2.- Calcular el exponente  $n$  de la ecuación cinética, como la pendiente de la línea recta que se obtiene al graficar  $\log [E]$  contra  $\log$  (rendimiento).

(Nota: Para una buena aproximación, la rapidez de polimerización es constante para el periodo de tiempo de esta polimerización, por lo que la rapidez es proporcional al rendimiento.)

## L. Reporte

1.- Describa el equipo y el experimento con sus propias palabras.

2.- Tabule los valores del rendimiento y de  $[E]$ .

3.- Incluya la gráfica de  $\log$  de  $[E]$  contra  $\log$  (rendimiento).

4.- Comparar el valor obtenido de  $n$  con el valor de 0.5-0.6 que se reporta en la literatura.

## M. Comentarios

1) Guardar las muestras de polímero para su uso posterior en otros experimentos.

2) Junto con este experimento puede hacerse una polimerización por lotes de metilmetacrilato en emulsión aprovechando los reactores que se tienen en el laboratorio. La formulación a utilizar es la siguiente:

Metilmetacrilato.....	60g
Persulfato de Potasio.....	0.9g
Lauril Sulfato de Sodio.....	2.065g
Bicarbonato de Sodio.....	1.8g
H <sub>2</sub> O.....	535.23ml

Para la preparación ver el paso H.

### Procedimiento:

1) Pesar todas las cantidades de la formulación anterior y colocar los 535.23ml de agua dentro del reactor.

2) Abrir la válvula de alimentación de nitrógeno al reactor y encender el termostato para que regule la temperatura de la chaqueta a 60°C. Dejar que la temperatura se establezca.

3) Tomando el agua del reactor, disolver el Lauril Sulfato de Sodio en 100ml de H<sub>2</sub>O, el Bicarbonato de Sodio en 100ml de

H<sub>2</sub>O y el Persulfato de Potasio en 50ml de H<sub>2</sub>O.

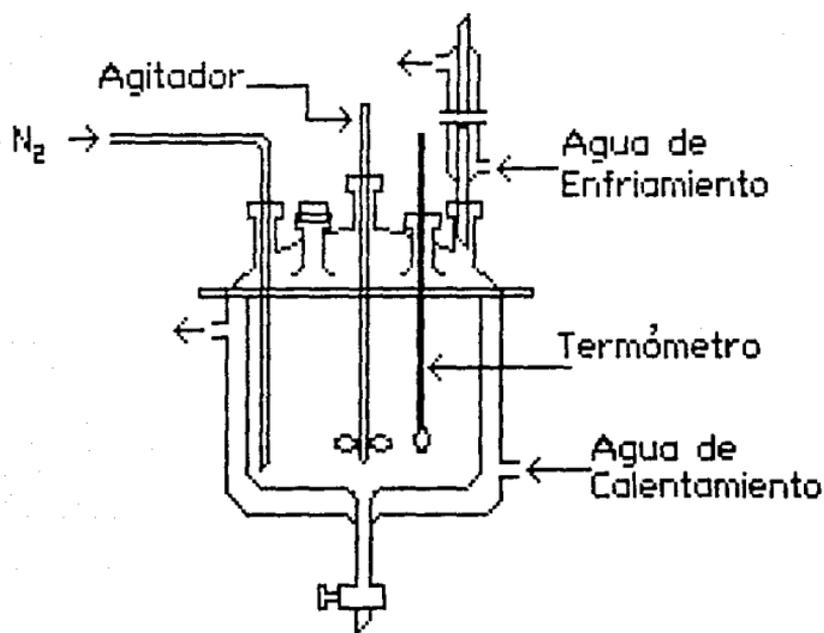
4) Encender el agitador a 250 rpm y agregar el lauril sulfato de sodio , el bicarbonato de sodio y el metilmetacrilato al reactor. Dejar agitando hasta que la temperatura se estabilice.

5) Agregar al reactor el persulfato de potasio y tomar el tiempo.

6) Tomar muestras del reactor cada 5 min. Las muestras deben de ser de aproximadamente de 10ml y se les debe de poner una gota de hidroquinona al 1% en peso de concentración. Detener la reacción después de una hora.

7) Determinar rendimiento por gravimetría y hacer la gráfica de conversión contra tiempo.

8) El esquema del reactor por lotes se muestra la figura.



Esquema General del Reactor por Lotes

## EXPERIMENTO 4. COPOLIMERIZACION DE ESTERINO Y METILMETACRILATO POR RADICALES LIBRES.

### A. Introducción

Por medio de la polimerización en masa por radicales con azobisisobutironitrilo ( AIBN ) se prepara el homopolímero de metilmetacrilato y cuatro copolímeros de estireno-metilmetacrilato. Las relaciones de reactividad para esta copolimerización puede ser determinada analizando el contenido de monómeros por espectroscopía de absorción IR. La polimerización del experimento 4 requiere 3 hr.

### B. Principio

El estireno y el metilmetacrilato forman un copolímero casi aleatorio en el cual cada uno de los dos tipos de extremos en las cadenas crecientes prefiere anexarse al otro monómero en una relación aproximada de 2:1. Las relaciones de reactividad que explican estos hechos, son determinadas a partir de la composición de polímero formado a bajas conversiones siempre que se conozca la composición de las mezclas de monómeros.

### C. Aplicabilidad

Se pueden llevar a cabo copolimerizaciones similares usando una gran variedad de pares de monómeros vinílicos, acrílicos y diénicos. El análisis por espectroscopía IR es específico, sin embargo, no es posible encontrar una técnica de análisis similar para todos los pares de monómeros.

### D. Precisión y Exactitud

## E. Consideraciones de Seguridad

- EN ESTE EXPERIMENTO SE EMPLEAN AGENTES QUIMICOS PELIGROSOS. EL AIBN ES ALTAMENTE TOXICO. Y TANTO LOS MONOMEROS COMO LOS DISOLVENTES SON TOXICOS E IRRITANTES ASI COMO ALTAMENTE INFLAMABLES.

- UNA VENTILACION ADECUADA ES ESENCIAL.

- LA POLIMERIZACION ES ALTAMENTE EXOTERMICA. POR LO QUE SI LLEGARA A ESTAR FUERA DE CONTROL, SE RECOMIENDA PROTEGER LOS TUBOS CON "PANTALLAS DE SEGURIDAD" .

- DURANTE TODO EL EXPERIMENTO SE DEBERAN USAR LENTES DE SEGURIDAD.

## F. Aparatos

- 1) Baño a temperatura constante regulado a 70°C.
- 2) Jeringa de 20 ml.
- 3) Dispositivo para crear vacío y alimentación de nitrógeno a baja presión.

## G. Reactivos y Material

- 1) Estireno, grado reactivo, redistilado (ver paso H-1).
- 2) Metilmetacrilato, grado reactivo, redistilado (ver paso H-2).
- 3) 2,2'-Azobisisobutironitrilo, recristalizado (ver paso H-3).
- 4) Benceno, grado reactivo.
- 5) Cloroformo, grado reactivo.
- 6) Eter de petróleo, hexano o metanol, grado reactivo.

## H. Preparación

- 1) Preparar estireno como se describe en el Exp. 3, paso H-1.
- 2) Preparar metilmetacrilato como se describe en el Exp.

2. paso H-1.

3) De ser necesario recristalizar AIBN, como se describe en el Exp. 2. paso H-2.

## I. Procedimiento

1.- Pesar 20 mg de AIBN en cada uno de los cuatro tubos largos para prueba y 10 mg en el quinto tubo. Sellar los tubos con cera, hacerles vacío y después hacerles pasar nitrógeno seco. (ver pasos M-1 y M-2).

2.- Inyectar por medio de la jeringa las siguientes cantidades de monómero a los tubos: En los primeros cuatro tubos, 4 ml de MMA y 16 ml de S; 8 ml de MMA y 12 ml de S; 12 ml MMA y 8 ml de S; 14 ml de MMA y 6 ml de S; y en el último tubo 10 ml MMA.

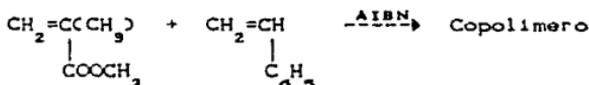
3.- Colocar los tubos, protegidos por pantallas de seguridad, en el baño a temperatura constante de  $70^{\circ}\text{C}$  y calentarlos por los siguientes tiempos ( en el mismo orden anterior ) : 10, 10, 20, 20, y 20 minutos.

4.- A cada respectivo tiempo, sacar los tubos del baño y enfriarlos rápidamente bajo el chorro de agua. Abrir los tubos y de ser necesario, diluir la mezcla con benceno o cloroformo a fin de obtener mejor fluidéz.

5.- Precipitar cada copolímero cuantitativamente vertiéndolos sobre aproximadamente 100 ml de eter de petróleo, hexano o metanol. Filtrar el precipitado y secar hasta peso constante en un horno a vacío a  $80^{\circ}\text{C}$ . Determinar el rendimiento y checar que no se exceda de 10% para los copolímeros.

## J. Ecuaciones Fundamentales

### 1) Química



### 2) Cinética

$$r_2 = r_1 H^2/h + H(1-h)/h \quad (1)$$

Donde:

$r_1$  = relación de reactividad al monómero 1

$r_2$  = relación de reactividad al monómero 2

$H = [M_1]/[M_2]$

$h = d[M_1]/d[M_2]$

La ecuación es correcta solamente a bajas conversiones.

## F. Cálculos

1) Nota: Para poder realizar los siguientes cálculos es necesario mandar las muestras a análisis por espectrometría de absorción IR, por lo que estos cálculos son opcionales.

Obtener valores de  $h$  por espectrometría de absorción IR, y hacer uso de la ecuación (1). (ver el libro Experiments in Polymer Science de Edward A. Collins pag. 488).

2) Graficar  $H^2/h$  vs.  $H(1-h)/h$  y determinar  $r_1$  y  $r_2$  de la pendiente e intercepción de la línea recta resultante.

## L. Reporte

1) Describa con sus propias palabras el aparato y el experimento.

2) Preparar una tabla listando, las cantidades calculadas con la ecuación (1) y el rendimiento para cada polimerización.

3) Incluir la gráfica del paso K-2.

4) Comparar y discutir los valores de  $r_1$  y  $r_2$  con aquellos del capítulo 1F del libro Experiments in Polymer Science de Edward A. Collins.

## M. Comentarios

1) Se requiere ser precavido al usar jeringas en recipientes los cuales estan sellados y bajo presión positiva o negativa. Presión positiva, forzará el émbolo hacia afuera, mientras que extraer líquido de un recipiente sellado creará una presión negativa, permitiéndose la entrada de aire y por lo tanto se contamina el contenido. Es aconsejable conservar el recipiente conectado a la línea de nitrógeno, con tubos de entrada y salida, al adicionar y extraer líquido.

2) No perforar mas de una vez los sellos de hule ya que se pueden provocar fugas o pedazos de hule pueden caer y contaminar el reactivo. No use la misma jeringa para cada reactivo.

## EXPERIMENTO 5. ANALISIS DE GRUPOS TERMINALES

### A. Introducción

Este experimento provee de un procedimientos para la determinación del peso molecular promedio por el análisis de grupos funcionales. La titulación de grupos amino con ácido es utilizada para determinar el grado de reacción y el peso molecular promedio de poliamidas preparadas a partir de  $\omega$ -amino ácidos.

El procedimiento requiere de tres horas.

### B. Principio

La determinación de  $M_n$  por el análisis de grupos terminales esta basada en el principio de que, por definición, el peso molecular promedio está inversamente relacionado al número de moléculas por unidad de peso de muestra. Si el número de grupos terminales que se pueden determinar químicamente por molécula es conocido, la aplicación del método es íntegra.

### C. Aplicabilidad

En general el análisis de grupos terminales requiere que las moléculas en cuestión sean lineales, con grupos terminales que puedan ser determinados, y que se sepa si tales grupos se encuentran en un extremo de la molécula o en ambos.

### D. Precisión y Exactitud

El método es preciso en  $\pm 2\%$  de la concentración del grupo terminal.

## E. Consideraciones de Seguridad

- AGENTES QUIMICOS PELIGROSOS SON UTILIZADOS EN ESTE EXPERIMENTO.

- EL METANOL ES TOXICO Y INFLAMABLE

- EL FENOL, PARTICULARMENTE, ES ALTAMENTE TOXICO, Y SE ABSORBE RAPIDAMENTE A TRAVES DE LA PIEL CAUSANDO SEVERAS QUEMADURAS.

- SE DEBEN DE TOMAR PRECAUCIONES PARA EVITAR EL CONTACTO CON EL FENOL, Y EN CASO DE ALGUNA SALPICADURA EN LA PIEL ESTA DEBE SER LAVADA INMEDIATAMENTE.

- USAR EL FENOL PREFERENTEMENTE COMO SOLIDO PARA REDUCIR SU PRESION DE VAPOR Y DISMINUIR LA POSIBILIDAD DE SALPICADURAS.

- SE REQUIERE DE UNA VENTILACION ADECUADA.

- USAR LENTES DE SEGURIDAD EN TODO MOMENTO.

## F. Aparatos

1) Frascos de 3 cuellos de 100 ml con parrilla de calentamiento y controles.

2) Condensadores.

3) Microburetas de 5 ml con graduación de 0.01 ml.

4) Motores para agitación y agitadores magnéticos.

5) Puente de conductancia (opcional) y celda conductimétrica con electrodos de negro de platino.

## G. Reactivos y Material

1) Poli(ácido  $\omega$ -aminoundecanoico) (nylon 11) u otra poliamida preparada a partir de  $\omega$ -amino ácido.

2) Fenol grado reactivo.

3) Metanol grado reactivo.

4) Acido clorhídrico estandarizado en una o más de las siguientes concentraciones: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 N.

5) Azul de timol como indicador, 0.1% en agua destilada.

## H. Preparación

1.- En este procedimiento la poliamida debe ser rota en pedazos no mayores a 1mm, o de lo contrario la dilución será demasiado lenta para el tiempo asignado. Como las poliamidas son flexibles es recomendable enfriarlas a la temperatura del nitrógeno líquido y romperlas en un pequeño molino de laboratorio.

2.- Acido clorhídrico estandarizado puede adquirirse con alguna proveedor o preparado con las técnicas analíticas usuales.

## I. Procedimiento

1.- Colocar 35 g de fenol y 15 g (19 ml) de metanol en cada uno de los 3 frascos de tres cuellos de 100 ml.

2.- Agregar 1.5-2 g de poliamida finamente pulverizada a cada frasco.

3.- Colocar en cada frasco dos tapones y el condensador, y calentar a reflujo hasta disolución completa de la muestra. Enfriar a temperatura ambiente.

4.- Quitar el condensador y colocar un agitador, quitar un tapon y agregar 0.2 ml de solución de azul de timol.

5.- Titular hasta el punto rosa de vire. Usar incrementos de 0.2 ml de HCl estandar.

6.- Para titulaciones conductimétricas no utilizar azul de timol. Agregar 5 ml de agua destilada y titular con HCl usando incrementos de 0.5 ml.

## J. Ecuaciones Fundamentales

$M_n = (\text{peso muestra} \times 1000) / (\text{Cml para titulación} \times \text{normalidad})$

$$x_n = M_n / M_o$$

en donde  $M_o$  es el peso molecular de la unidad que se repite (monómero menos agua),  $x_n$  es el grado de polimerización, y  $M_n$  es el peso molecular por número promedio.

## K. Cálculos

Calcular  $M_n$  y  $x_n$  para cada muestra.

## L. Reporte

- 1.- Describa el experimento en sus propias palabras.
- 2.- Tabular para cada muestra valores de peso de muestra, normalidad del ácido usado, titulación,  $M_n$ , y  $x_n$ . Agregar comentarios.

## M. Comentarios

## EXPERIMENTO 6. DETERMINACION DE VISCOSIDADES DE SOLUCIONES DILUIDAS

### A. Introduccion

Este experimento abarca la determinación de las viscosidades de soluciones diluidas de polímeros. Se incluyen dos procedimientos: En el procedimiento I, se determinan las viscosidades reducidas e inherentes a una determinada concentración utilizando un viscosímetro Ostwald-Fenske; y en el procedimiento II, se determina la viscosidad intrínseca por medición a diferentes concentraciones utilizando un viscosímetro Ubbelohde de dilución. Los resultados obtenidos en el procedimiento I son utilizados en el experimento 2. El procedimiento I requiere de aproximadamente 1 hr. y el procedimiento II requiere de 2 a 3 horas.

### B. Principio

El arrastre viscoso creado por la presencia de polímeros de tamaño aleatorio dentro de una solución fluyente es una medición del tamaño, y no de la masa, de las moléculas del polímero. La medición de la viscosidad de soluciones diluidas de polímeros es uno de los métodos más fáciles y ampliamente usados que proveen información acerca de la estructura molecular de las muestras.

. En este experimento usamos nombres comunes y g/100 ml (g/dl) como la unidad de concentración. Como la viscosidad de soluciones diluidas depende del disolvente utilizado y de la temperatura de la medición, es necesario que para todas las las mediciones se especifiquen las dos.

Como se sabe que el polímero es lineal y no ramificado, se pueden desarrollar correlaciones empíricas entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular de la muestra. Estas correlaciones son ampliamente usadas, por ejemplo en el tratamiento de los datos

obtenidos en el experimento 2.

Se abarcará el uso de dos diferentes viscosímetros. Uno, el viscosímetro Ostwald-Fenske usado en el procedimiento I, es un instrumento que trabaja a volumen constante, mientras que el otro, un viscosímetro Ubbelohde usado en el procedimiento II, opera de manera independiente al volumen total de la solución dentro de un rango considerable. Por lo tanto es útil un viscosímetro de dilución en donde soluciones con diferentes concentraciones puedan ser preparadas y medidas *in situ*. Esta facilidad resulta de su construcción en donde la solución que emerge de la parte inferior del capilar fluye a través de las paredes del bulbo A de una manera que es independiente del nivel del líquido al recipiente principal B. Este modo de actuar es conocido como un nivel suspendido.

Both Pinner (1961) en el Exp. C.1.1 y McCaffery (1970) en el Exp. 2 describen las mediciones de viscosidades en soluciones diluidas.

### C. Aplicabilidad

La medición de la viscosidad para soluciones diluidas es aplicable a todos los polímeros que se disuelvan para dar lugar a soluciones estables a una temperatura entre la temperatura ambiente y 150°C. Técnicas especiales se requieren para las mediciones y tratamiento de datos de polielectrolitos, o para polímeros con peso molecular lo suficientemente alto para que la viscosidad de sus soluciones dependa de la rapidéz de corte en el viscosímetro.

### D. Precisión y Exactitud

Para muchos sistemas polímero-disolvente, la viscosidad reducida, inherente, e intrínseca pueden ser bien determinadas dentro del rango  $\pm 0.01$  dl/g.

## E. Consideraciones de Seguridad

- SE DEBE DE TENER CUIDADO EN EL USO DE DISOLVENTES ORGANICOS COMO EL CLOROFORMO Y EL TOLUENO, YA QUE LOS DOS SON ALTAMENTE TOXICOS; EL TOLUENO ES INFLAMABLE.

- USAR ESTOS DISOLVENTES SOLO EN PEQUEÑAS CANTIDADES Y EN AREAS BIEN VENTILADAS.

- EVITE EL USO DE FLAMAS.

- USE SIEMPRE LENTES DE SEGURIDAD.

## F. Aparatos

1) Baño a temperatura constante de 25°C con precisión de  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ .

2) Viscosímetro Ostwald-Fenske para el procedimiento I y Ubbelohde para el procedimiento II. Con tiempos de flujo mayores de 100 seg para el disolvente.

3) Cronómetro.

4) Matraces de 25 ml con tapón.

5) Pipetas.

6) Fuente de nitrógeno seco a baja presión.

7) Papel filtro de 1.0  $\mu\text{m}$ .

## G. Reactivos y Material

### Procedimiento I

1) Muestras de polimetilmetacrilato preparadas en el Exp. 2

2) Cloroformo grado reactivo.

### Procedimiento II

1) Muestras de poliestireno preparadas en el Exp. 3

2) Tolueno grado reactivo.

## H. Preparación

1) Preparar con tiempo soluciones de polimetilmetacrilato en cloroformo a una concentración de 0.5 g/dl, o soluciones de poliestireno en tolueno a una concentración de 1.0 g/dl.

## I. Procedimiento

### Procedimiento I. Viscosímetro de Ostwald-Fenske

1) Limpie el viscosímetro con disolvente y déjelo drenar. Luego coloque el viscosímetro en el baño a temperatura constante, sujételo bien y asegúrese de que los tubos estén en posición vertical. Verificar que el baño este regulando adecuadamente a la temperatura deseada.

2) Transferir, con una pipeta o una jeringa, exactamente 10.0 ml de disolvente filtrado al viscosímetro.

3) Después de que se haya equilibrado la temperatura (10 min como mínimo), llevar el nivel del líquido en el viscosímetro arriba de la marca superior usando una corriente de nitrógeno a baja presión que se aplica en el tubo opuesto al capilar. Permita que el líquido se drene por el capilar. Arranque el cronómetro justo cuando el líquido pase por la marca superior y deténgalo cuando pase por la marca inferior.

4) Determine el tiempo de flujo por lo menos tres veces. Las lecturas deben de concordar en 0.1 seg o el 1.0% de su media. De no ser así repetir las mediciones. Si no se puede lograr lo anterior, se debe a un control inadecuado de la temperatura o a que el capilar no estaba limpio.

5) Quite el viscosímetro del baño, vacíelo y séquelo con nitrógeno.

6) Repetir los pasos 2-4 con cada una de las soluciones de polímero.

7) Después de la medición de cada solución, quite el viscosímetro del baño, vacíelo, lívelo varias veces con disolvente, y séquelo con nitrógeno.

#### Procedimiento II. Viscosímetro Ubbelohde

1) Limpie el viscosímetro con disolvente y dejelo drenar. Luego coloque el viscosímetro dentro del baño a temperatura constante, sujételo bien y asegúrese de que los tubos estén verticales. Verificar que el baño este regulando la temperatura de la manera deseada.

2) Con una pipeta o una jeringa, transfiera exactamente 10 ml de disolvente filtrado al viscosímetro.

3) Después de que se haya logrado el equilibrio térmico, llevar el nivel del líquido en el viscosímetro arriba de la marca superior del bulbo C de la manera siguiente: Cierre el tubo 3 con un dedo, y por el tubo 1 haga pasar nitrógeno de baja presión hasta alcanzar el nivel deseado en el bulbo D. Abra el tubo 1 y el 3, el bulbo A se drenará, estableciendo un flujo suspendido en el fondo del capilar. Permita que el líquido fluya por el capilar. Arranque el cronómetro cuando el menisco pase por la marca superior, y deténgalo cuando pase por la marca inferior.

4) Determine el tiempo de flujo por lo menos tres veces. Las lecturas deben de concordar en 0.1 seg o el 0.1% de la media. De no ser así repetir las mediciones. Si no se puede lograr lo anterior, se debe a un control inadecuado de la temperatura o a que no estaba limpio el capilar.

5) Agregue exactamente 5.0 ml de solución de polímero filtrada al bulbo B a través del tubo 1. Mezcle bien la solución cerrando el tubo B y aplicando nitrógeno por los tubos 1 y 3 de manera alternante.

6) Repita los pasos 2-4. Agregue otra alícuota de solución como en el paso 5, y repita hasta que por lo menos cuatro soluciones hayan sido medidas. (ver paso M-1).

7) Quite el viscosímetro del baño, vacíelo, y lave todas sus

partes con disolvente filtrado. Seque el viscosímetro con nitrógeno.

#### J. Ecuaciones Fundamentales

$$n_r = t/t_0 \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = (t-t_0)/t_0 \quad (2)$$

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c \quad (3)$$

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (4)$$

$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] + k''[\eta]^2 c \quad (5)$$

Donde:

- $\eta_r$  = viscosidad relativa
- $\eta_{sp}$  = viscosidad específica
- $\eta_{inh}$  = viscosidad inherente
- $[\eta]$  = viscosidad intrínseca
- $c$  = concentración
- $k'$  = constante de Huggins
- $k''$  = constante de Kraemer

#### K. Cálculos

##### Procedimiento I

- 1) De las ecuaciones 1 y 3 calcular  $n_r$  y  $n_{inh}$ .

##### Procedimiento II

- 1) De las ecuaciones 1, 2 y 3 calcule  $n_r$ ,  $n_{sp}$  y  $n_{inh}$ .
- 2) Graficar, en la misma grafica,  $n_{sp}$  contra  $c$  y  $n_{inh}$  contra  $c$ .

De la mejor línea recta, leer  $[\eta]$  en el punto  $c=0$ .

3) Calcular, de la ecuación 4, la constante de Huggins  $k'$ , y de la ecuación 5, la constante de Kraemer  $k''$ . Como prueba adicional de la exactitud de su trabajo, compruebe que  $k' - k'' = 0.5$ .

#### L. Reporte

1.- Describa el aparato y el experimento en sus propias palabras.

2.- Si se usó el procedimiento I, reporte  $n_{inh}$  y la concentración de la solución, el disolvente, y la temperatura de la medición, para cada muestra.

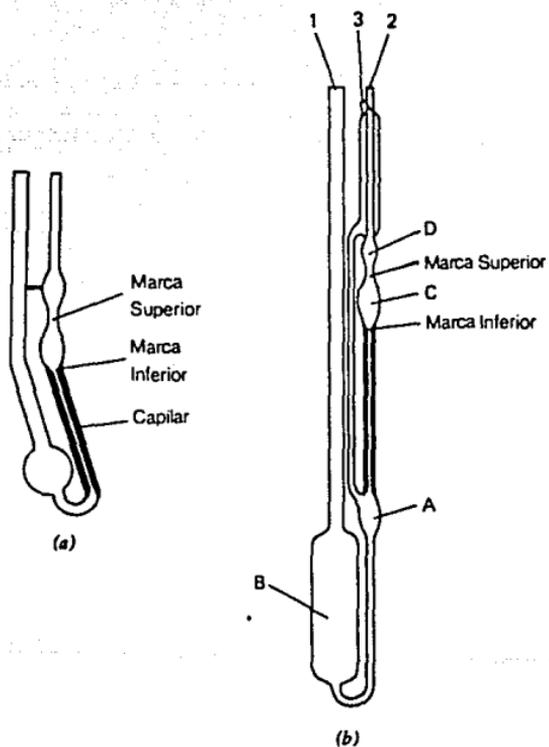
3.- Si se usó el procedimiento II, incluir una tabla de valores de  $c, n_r, n_{sp}, n_{sp}/c, \eta_{inh}$ , y la gráfica del paso K-2, Reportar  $[\eta], k', k''$ , el disolvente, y la temperatura de la medición.

#### M. Comentarios

1.- Algunas variaciones son posibles en las concentraciones a ser medidas en los pasos 5 y 6 de procedimiento II. Por ejemplo, en lugar de añadir cuatro alícuotas de 5 ml a 10 ml de disolvente, se sugieren las siguientes alternativas:

a) Agregar 10 ml de solución patrón a 10 ml de disolvente, y posteriormente diluirlas sucesivamente con más disolvente.

b) Comenzar con la solución patrón, y sucesivamente diluirla con disolvente. Determinar el tiempo de elución del disolvente separadamente.



Viscosímetros capilares usados para la medición de viscosidades de soluciones diluidas:

a.—Cannon—Fenske

b.—Ubbelohde

RELACION DE EXPERIENCIAS  
DE CATEDRA

## EXPERIMENTO 7. CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL

### A. Introducción

En este experimento se usa la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) para determinar la distribución del peso molecular de un poliestireno, usando tolueno como disolvente. Aunque la GPC es una técnica de separación basada en las diferencias de tamaño molecular, en esta determinación se considera una relación de 1:1 entre el tamaño y la masa para los polímeros lineales de un sólo tipo químico. Este experimento requiere de tres horas de trabajo en el laboratorio.

### B. Principio

La Cromatografía de Permeación en Gel es una separación cromatográfica líquido-líquido en la cual las columnas son empacadas con partículas de gel poroso, siendo el tamaño del poro del mismo orden de magnitud que el tamaño de las moléculas del polímero disuelto. Los geles comúnmente usados en GPC consisten en poli(estireno-co-divinilbenceno) o vidrio; en este experimento se usa el primero. La fase móvil, tolueno, es bombeada a través de la columna y subsecuentemente a través de un detector refractómetro diferencial. La fase estacionaria es el disolvente dentro de las partículas de gel poroso. Cuando una solución de poliestireno en tolueno se inyecta como muestra, las moléculas de polímero tienden a difundirse de la fase móvil hacia la fase estacionaria, de tal manera que las moléculas que son suficientemente pequeñas para ser alojadas dentro del gel, reducen el gradiente de concentración del poliestireno entre las dos fases. Las moléculas de mayor peso molecular saldrán primero que las de pesos moleculares menores; esto se debe a que las moléculas pequeñas quedan ocluidas en el gel de la columna momentáneamente, mientras que las moléculas grandes pasan por la columna sin ser retenidas por las

partículas de gel permaneciendo un menor tiempo en la fase estacionaria. Por consiguiente las moléculas de polímero mayores tienen los menores volúmenes de retención y contrariamente las moléculas pequeñas, mayores volúmenes de retención.

Se acostumbra medir los volúmenes de retención de una serie de polímeros de distribución estrecha, tales como poliestirenos aniónicos, para obtener una curva de calibración de volumen de retención contra peso molecular. Si el poliestireno es utilizado como muestra, como en este experimento, la curva de calibración así obtenida se aplica directamente; de otro modo debe de ser tomado en cuenta el hecho de que la separación está basada en el tamaño molecular más que en la masa.

### C. Aplicabilidad

La GPC es aplicable a una amplia variedad de especies, tanto de bajo peso molecular como poliméricas, disueltas en muchos disolventes diferentes, de polaridad variable. La selección del tipo de gel, tamaño de poro del gel, disolvente, y temperatura (hasta 150° sobre la temperatura ambiente) deben de hacerse apropiadamente para cada soluto, y también ciertas limitaciones son impuestas por la necesidad de evitar adsorción e igualar razonablemente bien las polaridades. Cambios de un disolvente a otro no son fácilmente realizados con los aparatos existentes.

La interpretación directa de los resultados de GPC en términos de distribución de peso molecular es aplicable sólo a homopolímeros lineales en donde los materiales de calibración y las muestras de prueba son del mismo tipo químico. En otras situaciones, la interpretación primaria debe de ser hecha en términos de la distribución de tamaño molecular, y ésta puede o no ser directamente relacionado a la distribución de pesos moleculares.

El uso del detector refractómetro diferencial, es aplicable a todos los polímeros que tienen índices de refractividad diferentes a los del disolvente. Una corrección debe de hacerse si

el índice de refracción del polímero depende del tamaño molecular, como por ejemplo a muy bajos pesos moleculares. Otros detectores incluyendo infrarrojo, ultravioleta y tipos de ionización de flama, pueden utilizarse.

#### D. Precisión y Exactitud

La repetición de los cromatogramas en GPC usualmente concuerda dentro de 1-2% . pero el cromatograma es sensitivo a detalles experimentales semejantes como la resolución de las columnas usadas, la velocidad de flujo, tipos de porosidades de los empaques de la columna, etc. La extensión de un acuerdo absoluto de un laboratorio a otro es incierta y variable en este trabajo. Bajo circunstancias favorables, los resultados de la GPC concuerdan satisfactoriamente con los de otros métodos dentro del error experimental.

#### E. Consideraciones de Seguridad

- SE DEBE DE TENER EL CUIDADO DE USAR LOS DISOLVENTES ORGANICOS EN AREAS BIEN VENTILADAS Y EN PEQUENAS CANTIDADES.
- EVITAR RESPIRAR LOS GASES , Y EL CONTACTO EXCESIVO CON LA PIEL Y LOS OJOS.
- EVITAR EL USO DE FLAMAS O FUENTES DE CHISPAS ELECTRICAS.
- EL INSTRUMENTO DE GPC DEBE DE ESTAR PROVISTO DE UNA SALIDA DE GASES O SISTEMA DE ESCAPE DE SEGURIDAD.
- LENTES DE SEGURIDAD DEBEN DE SER USADOS TODO EL TIEMPO EN EL LABORATORIO.

#### F. Aparatos

1) Cromatógrafo de Permeación en Gel , con columnas apropiadas para el análisis de polímeros de alto peso molecular, y empleando tolueno como disolvente. (Nota: El procedimiento está descrito para un cromatógrafo modelo Waters 100 o

200, probablemente el más ampliamente usado en este tiempo. El uso de otros instrumentos puede requerir pequeñas modificaciones en el procedimiento de operación.)

- 2) Matraces volumétricos aforados de 10 y 25 ml.
- 3) Un vidrio fino o un filtro miliporo de 1.0  $\mu\text{m}$ .

#### G. Material y Reactivos

- 1) Poliestireno, polidisperso, preparado en el experimento 3.
- 2) Poliestirenos, aniónicos, de distribución estrecha, algunos con  $M_v$  de 10,000 a 1,000,000.
- 3) Tolueno.
- 4) O-Diclorobenceno grado reactivo.

#### H. Preparación

Preparar con anticipación, en matraces volumétricos, soluciones de poliestireno y o-diclorobenceno en tolueno, a concentraciones conocidas; para las muestras de poliestireno aproximadamente 1.2g/l y para las muestras de distribución estrecha 0.8 g/l. El procedimiento es el siguiente:

- 1) Tarar los matraces limpios y secos.
- 2) Pesar aproximadamente 30 mg de o-diclorobenceno y de poliestireno polidisperso finamente dividido, dentro de matraces de 10 ml.
- 3) Llenar  $\frac{5}{8}$  del matraz con tolueno recientemente extraído de la válvula de extracción de disolvente del cromatógrafo. Tapar los matraces y agitar suavemente; no sacudir, ya que las partículas de polímero pueden adherirse a las paredes sobre el nivel del líquido y no disolverse.
- 4) Repetir una y otra vez la agitación hasta que el polímero se haya disuelto completamente. Dejar reposar 24 hrs.
- 5) Mantener los matraces a 25°C y llenar a la marca del aforo con disolvente recientemente extraído del cromatógrafo. Mezclar bien.

6) Filtrar la solución antes de usarla a través de un filtro de vidrio o un filtro miliporo de 1  $\mu$ m.

## I Procedimiento

### Disposición del Instrumento

1.- Verificar que los interruptores de la fuente de poder , la bomba , el registrador , el ventilador , el calentador del degasificador y del refractómetro , estén encendidos . La temperatura de la chaqueta del refractómetro debe ser aproximadamente de 35°C, y la del disolvente en el degasificador de aproximadamente 90°C. Los interruptores de calentamiento para el sifón, entrada de muestra, y horno deben de estar apagados . Las válvulas de la columna para la muestra, de la columna de referencia, y de la bomba deben de estar abiertas, y todas las demás válvulas cerradas. La válvula de inyección se hace funcionar, y el selector de espacios debe colocarse en 2X.

2.- Verificar la razón de flujo entre las marcas sucesivas en la carta de registro. Estas marcas coinciden con la marca del sifón a intervalos nominales de 5 ml del volumen de retención. La razón de flujo debe ser de aproximadamente 1 ml/min.

3.- Observar que la línea base este fija y libre de impulso.

### Inyección de la Muestra

4.- Inyectar la solución de poliestireno polidisperso de acuerdo con el procedimiento que se muestra en el paso 5. Numerar conteos sucesivos en la carta de conteo, comenzando con 0 en el momento de la inyección.

5.- a) Sacar 40-50 ml de disolvente del cromatógrafo, y colocarlos en un recipiente para propósitos de enjuague.

b) Quitar la jeringa del puerto de inyección, fijar una aguja limpia a ésta, y enjuagarla una vez con disolvente, desechándolo posteriormente.

c) Colocar 10 ml de la solución de polímero. Quitar la aguja y sacar cuidadosamente todo el aire de la jeringa, y reinsertar la jeringa en el puerto de inyección.

d) Inyectar toda la solución dentro del conducto de inyección. (PRECAUCION: Asegurarse de que la válvula de inyección esté en la posición de correr, no en la posición de inyectar). Permitir que la solución excedente corra por el conducto hasta un recipiente de desechos. Dejar la jeringa en su lugar.

e) Al mismo momento en que la cuenta especificada es marcada, girar la válvula de inyección a la posición de inyección. Dejarla en esta posición más de 2 min, para permitir completamente que los dos ml del orificio entren al flujo de la muestra, pero en menos de 5 min. Después regresar la válvula a la posición de correr.

6.- Llenar el conducto de inyección con la solución de o-diclobenceno antes de tiempo, e inyectar esta solución en la cuenta No. 2. Usar el procedimiento del paso 5.

7.- Separar las soluciones de calibración del poliestireno de distribución estrecha en pares, de tal forma que los valores de  $M_v$  difieran por factores de por lo menos 10 entre los miembros de un par, por ejemplo:  $M_v$  nominal de 10000 acoplado con 100000, etc. (Nota: Si queda una solución sin par, ésta se acopla con el disolvente). Previo a la inyección mezclar los miembros de un par e inyectar la mezcla. Inyectar la primera de estas mezclas siguiendo el procedimiento del paso 5, hasta la cuenta 11, la segunda hasta la cuenta 19, y las demás a intervalos de 8 conteos. (Nota: El uso de más de dos pares puede extender el experimento por encima de un período de 3 hrs).

8.- Observar el cromatograma del poliestireno conforme este aparece, empezando alrededor de la cuenta 10. Si el trazo parece ir hacia afuera de la escala, coloque el selector de espacios en 1X. El pico agudo del o-diclorobenceno, seguirá cercanamente el trazo del poliestireno.

9.- Después de que todas las muestras han eluido y el plúmín ha regresado a la línea base,arrastrar la muestra con disolvente (pero no inyectar).Retirar la jeringa del lugar.

10.- Apagar los interruptores del registrador ,ventilador ,calentador del degasificador y del refractómetro ,pero siempre dejar el interruptor principal y la bomba encendidos.

#### J. Ecuaciones Fundamentales

$$M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$$

$$M_v = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$$

#### K. Cálculos

1.- Leer el volumen de retención  $V_r$  en los picos del cromatograma para cada uno de los poliestirenos de distribución estrecha.Estimar estos lo más cercano en cuentas de decimales.

2.- Graficar  $V_r$  contra  $\log M_v$  y unir los puntos por medio de una línea.Esta es la curva de calibración.

3.- Leer la deflección del registrador sobre la línea base para el poliestireno polidiserso por lo menos a intervalos de una cuenta y preferiblemente a intervalos de media cuenta de  $V_r$ .Tabular estos datos.

4.- Llenar las columnas de pesos moleculares de su tabla con referencia de la curva de calibración.

5.- Complete su tabla con valores calculados de  $N_i$  y  $N_i M_i^2$ ,y calcular  $M_n$  y  $M_v$  y la polidispersidad  $M_v / M_n$ .

6.- Tratar los datos como en la tabla 7-10 de libro EXPERIMENTS IN POLYMER SCIENCE,E.Collins J.Bares y F.Billmeyer.Calcular y graficar las curvas de distribución acumulativa y diferencial como en las figuras 7-25 y 7-26 del mismo libro.

7.- Leer del cromatograma el volumen de retención  $V_r$  y el ancho de la base del pico del o-diclorobenceno. Calcular el plato total y los platos por pie de los sistemas, como se indica en la figura 7-21 del libro antes mencionado. Se usan tres columnas de 4 pies. Comparar el resultado con el valor estimado en el texto.

#### L. Reporte

1.- Describir el experimento y el aparato en sus propias palabras.

2.- Incluir todas las gráficas y tablas, los cromatogramas, y los valores calculados de  $M_v, M_n, M_w / M_n$  y los platos por pie.

3.- Contestar las siguientes preguntas:

a) Anotar 2 diferentes procedimientos para determinar la distribución de pesos moleculares de un polímero químicamente diferente, usando la calibración del poliestireno. Comentar sus ventajas relativas.

b) De la resolución de un cromatógrafo comentar (1) sobre la cuenta de platos (2) acerca de la separación entre los miembros de un par de muestras de distribución estrecha.

#### M. Comentarios

1.- La cuenta de platos con geles de poli(estireno-co-divinilbenceno) parece estar determinada principalmente por efectos de la fase móvil. Entre éstos, los más importantes son el efecto de perfil de velocidad determinado por la razón del tamaño de la partícula de gel y el diámetro de la columna, y el efecto de difusión en remolino. La difusión molecular no es importante en líquidos para la determinación de la resolución, como en la cromatografía de gases. Ver Kelley 1970. Se encontró que la cuenta de platos mejora disminuyendo la rapidez de flujo (con la consecuencia de un tiempo de análisis mayor) y disminuyendo el tamaño de partícula del gel (con la consecuencia

de mayores caídas de presión dentro de la columna).

2.- Si la viscosidad de la solución de polímero en la columna es alta, comparada con la del disolvente, puede resultar un cambio en el volumen de retención y distorsión del cromatograma. Por lo que es necesario trabajar con soluciones a bajas concentraciones, y para muestras de muy alto peso molecular, medir varias concentraciones y extrapolar a  $c=0$ .

3.- La selección del disolvente está influenciada por factores tales como la viscosidad (preferentemente baja para reducir la caída de presión), estabilidad, índice de refracción, y volatilidad.

4.- Cualquier impureza en una pero no en ambas corrientes de la muestra y la referencia afectarán grandemente las lecturas del refractómetro. Por esta razón el disolvente para la preparación de la muestra y todos los propósitos relacionados, se toma directamente del cromatógrafo.

5.- Aire en las corrientes de disolvente puede dañar irreversiblemente el empaque de la columna, reduciendo severamente el conteo de los platos. Toda operación debe de ser llevada a cabo evitando la entrada de aire al sistema, como por ejemplo por inyección, cambios súbitos de temperatura que ocasionen expansiones o contracciones o paros de la bomba.

6.- Es indispensable un control preciso de temperatura, especialmente en el refractómetro, para obtener una línea base constante.

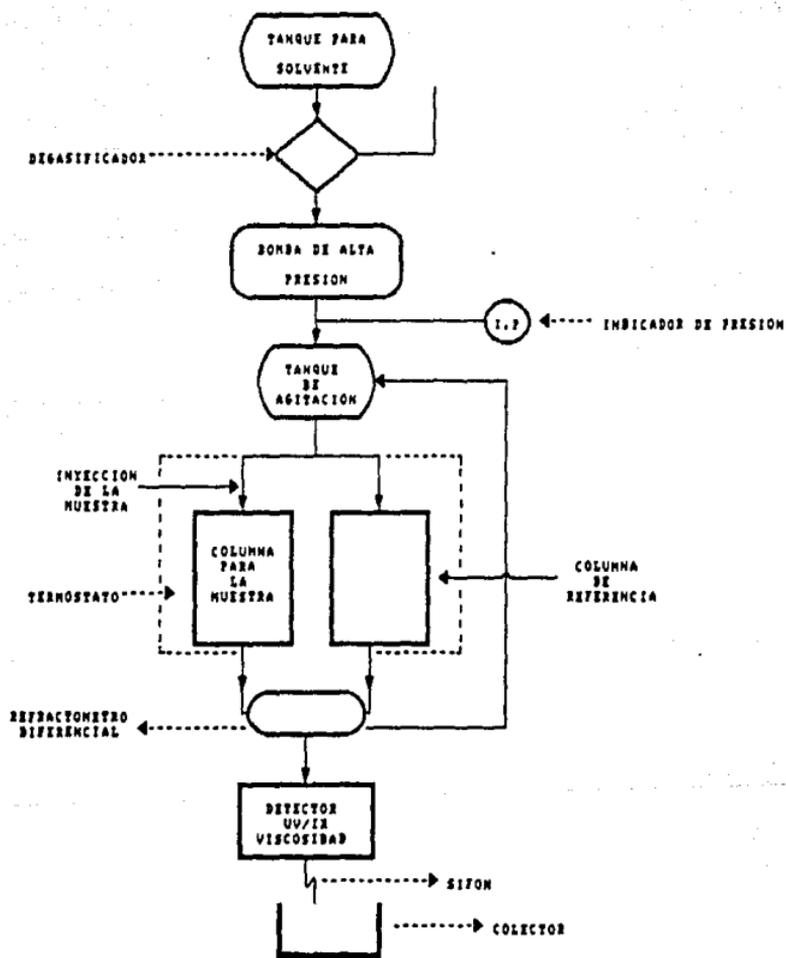


DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN CROMATOGRFO DE PERMEACION EN GEL

## EXPERIMENTO 8. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

### A. Introducción

Este experimento consiste en la medición del calor específico, calor de fusión, y calor de cristalización de un polímero cristalino, y el cambio en el calor específico en el punto de transición vítrea para un polímero amorfo. El tiempo requerido es de tres horas. Se darán los procedimientos para dos tipos diferentes de calorímetros diferenciales de barrido, el Du Pont 900 con celdas DSC, y el Perkin-Elmer DSC 1B.

### B. Principio

En contraste con el análisis térmico diferencial, en el cual las temperaturas de la muestra y de la referencia son comparadas, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) opera por medición de la cantidad de calor requerida para mantener la temperatura de la muestra en el valor dado por el programa de temperatura. En el Perkin-Elmer DSC, esta medición se hace determinando la potencia suministrada al contenedor de la muestra, y en el Du Pont DSC, determinando el flujo de calor de la muestra a un termopar externo. En cada caso, la medición se compara con la de un material de referencia que tiene un calor específico conocido.

El calor específico de la muestra se determina comparando la lectura obtenida del instrumento, corregida para el blanco, a una temperatura constante, con la obtenida a una velocidad constante de calentamiento o enfriamiento. La repartición de calor es proporcional a la rapidez de calentamiento, al peso de la muestra, y a su capacidad calorífica. El calor latente de una transición de primer orden, por ejemplo el calor de fusión, se determina integrando la repartición de calor sobre el intervalo de tiempo incluyendo la transición, del área bajo la curva de

fusión. La referencia para esta medición debe de ser seleccionada con cuidado, y es esencial establecer una curva de calibración con mediciones de diferentes materiales con calores de fusión conocidos.

#### C. Aplicabilidad

Esta determinación es aplicable a la medición de la temperatura de transición, calores específicos, y calores de transición o reacción para todos los materiales no volátiles. El rango de temperatura cubierto es de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $600^{\circ}\text{C}$ , pero mediciones por debajo de la temperatura ambiente requieren de accesorios de enfriamiento.

#### D. Precisión y Exactitud

Calibrando cuidadosamente y pesando con exactitud, los calores de transición y los calores específicos pueden ser determinados con una precisión de  $\pm 2\%$ .

#### E. Consideraciones de Seguridad

- SE DEBEN DE TOMAR PRECAUCIONES PARA EL TRABAJO EN EL LABORATORIO Y EL USO DE INSTRUMENTOS ELECTRONICOS.
- EN CASO DE UTILIZAR NITROGENO LIQUIDO PARA TRABAJAR A TEMPERATURAS INFERIORES A LA AMBIENTE , EVITAR EL CONTACTO CON LA PIEL.
- UTILIZAR LENTES DE SEGURIDAD.

#### F. Aparatos

1) Equipo de DSC: Du Pont 900 con celda DSC o Perkin-Elmer DSC 1B.

2) Fuente de nitrógeno seco a baja presión.

3) Equipo de enfriamiento en caso de hacer mediciones por abajo de la temperatura ambiente.

## G. Reactivos y Material

1) Muestras de polímero.

2) Nitrógeno líquido en caso de que las mediciones sean por abajo de la temperatura ambiente.

## H. Preparación

1) Encender el aparato una hora antes de la determinación.

2) Ver que las muestras de polímero estén finamente divididas y libres de monómero, disolvente o alguna otra impureza.

## I. Procedimiento

Procedimiento I. Du Pont 900 DSC.

A. Calor de fusión de polioximetileno o material de calibración.

1.- Arranque. Se asume que el aparato ha sido preparado para la medición. Ver que la unión fría de los termopares de compensación sea colocada en un baño de hielo preparado con hielo hecho de agua destilada. Ver que la fuente de nitrógeno seco esté conectada a la entrada de la purga, y que la válvula de purga esté abierta.

2.- Colocar el interruptor de potencia en posición de sostenido, el interruptor de modo de programa en posición de apagado, el ajustador de temperatura en 0, la escala de temperatura en 20 y la escala de  $\Delta T$  a  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , y los controles de modo de programa y pendiente de línea base en apagado. (Nota: El encendido de la escala de  $\Delta t$  depende del tamaño y tipo de muestra y la

rapidez de calentamiento. Rapideces grandes o muestras grandes requieren bajos grados de encendido. El control de pendiente de línea base no se usa en una primera corrida, pero puede ser usado posteriormente para corregir la pendiente de una línea base.)

3.- Preparación de la muestra. Obtener el peso de la charola que contiene la muestra, agregarle aproximadamente 10 mg de polioximetileno y volver a pesar. (Nota: Es esencial seleccionar charolas con fondos planos sin distorsiones de tal manera que se asegure un buen contacto con la plataforma de la celda.) De forma similar pesar 10 mg de cuentas de vidrio en una segunda charola como material de referencia.

4.- Colocar la charola para la muestra en la plataforma trasera y la charola para la referencia en la plataforma delantera.

5.- Abrir la válvula de vacío y ajustar la presión de nitrógeno (4-5 psi) para obtener un flujo de aproximadamente 10 ml/min.

6.- Seleccionar una carta registradora de 0-200°C y colocarla en el instrumento. Colocar el interruptor en posición de registro.

7.- Colocar el control de rapidez de temperatura en 10°C/min, ajustar el control de temperatura de inicio de tal manera que el medidor de voltaje de calentamiento marque por arriba de cero, y apretar el botón de reinicio. Comenzar el ciclo de calentamiento colocando el interruptor de modo de calentamiento en posición de calentamiento.

8.- Después de que la muestra se calentó entre 10 y 20°C, ajustar el control de  $\Delta T$  para que el apuntador quede a  $\frac{1}{3}$  de la anchura de la carta por arriba del fondo.

9.- Al final de la transición colocar el control de modo de programa en apagado, levantar el apuntador y repetir el paso 2.

B. Calor específico de poliestireno.

10.- Repetir los pasos 3 a 7 de la parte A, pero en el paso

4 colocar la charola de muestra en la plataforma de enfrente y la de referencia en la plataforma trasera.

11.- Después de que el programa de calentamiento ha sido iniciado (paso 8) ,y a una temperatura por debajo de la cual el calor específico será medido (digamos  $40^{\circ}\text{C}$ ),colocar el control de modo de programa en calentamiento,y permitir al instrumento calentar a través del rango de temperatura deseado.Nuevamente colocar en posición de sostenido y permitir el equilibrio.Levantar el apuntador y repetir el paso 2 permitiendo que el instrumento se enfríe a temperatura ambiente.

12.- Repetir los pasos 4 a 7 y 10 a 11 con una charola para muestra vacía.Usar el mismo papel registrador,y girar el interruptor de posición de calentamiento a sostenido y vice versa a la misma temperatura que en el paso 11.

13.- Repetir el paso 2 , apagar el interruptor de potencia,y quitar el flujo de gas inerte.

## Procedimiento II. Perkin-Elmer DSC 1B

### A. Calor de Fusión y Cristalización de Polietileno Lineal

1.- Verificar que el conjunto de piezas del sostenedor de la muestra se encuentre en su sitio,que los controles de temperatura diferencial,de temperatura promedio de calibración y de pendiente estén colocados en valores preestablecidos de calibración,que el interruptor de calentamiento este apagado,el registrador este colocado a la mitad de la carta , y la velocidad de la carta establecida a 1 pulg/min.Encender el registrador.

2.- Colocar el interruptor de palanca en neutral,el interruptor de rango en sostenido,apagar la carta registradora,y colocar el control de temperatura en 273 K.

3.- Preparación de la muestra.(Precaución: nunca tocar las charolas para las muestras o partes asociadas del aparato con los

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

dedos , siempre se deberan usar pinzas).Tarar una charola para muestra.y agregar apoximadamente 10 mg de polietileno lineal (muestra pulverizada).Pesar nuevamente con exactitud de 4 cifras significativas.Plegar la cubierta de la manera siguiente: Bajar la tabla de doblado para formar una depresión dentro de la cual la charola de muestras pueda ser centrada.Soltar la tabla lentamente para evitar que la charola se mueva.Apretar el mango de la dobladora con presión constante hasta que la tabla toque la base;mantenerlo así por unos segundos.Soltar el mango,bajar la tabla.y quitar la charola plegada.Frotar el fondo de la charola sobre un pedazo de papel limpio para asegurarse que este completamente plana.

4.- Quitar la cubierta del conjunto de piezas del sostenedor de la muestra,colocar la muestra del paso 3 en el sostenedor derecho.y una charola vacia en el izquierdo.Colocar la cubierta.

5.- Ajustar el flujo de gas inerte a aproximadamente 20 ml/min (rango 10-30),esto requiere usualmente 20 psi de presión.

6.- Colocar la velocidad de incremento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,la de decremento a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .y el rango a 32 mc/seg.

7.- Elevar la temperatura a  $100^{\circ}\text{C}$  colocando el control de temperatura a 373 K.Cuando la luz verde de temperatura promedio se encienda,encender la carta registradora y comenzar el registro colocando el interruptor de palanca en posición de calentamiento.

8.- Cuando la temperatura alcance los  $150^{\circ}\text{C}$  (423 K),colocar el interruptor de palanca en posición de decremento.

9.- Repetir el paso 2 cuando la temperatura alcance los  $100^{\circ}\text{C}$ .Permitir que el aparato se enfrie abajo de  $30^{\circ}\text{C}$  (303 K).

#### B. Calor específico del polietileno

10.- Colocar el rango en 2 mc/seg y el control de temperatura en 303 K.Cuando esta temperatura se haya equilibrado,esperar 2 min para obtener una linea base constante,después colocar el interruptor de palanca en posición de incremento y registrar

hasta 40°C. Colocar el interruptor en neutral y esperar 2 min hasta obtener una línea base constante. Repetir elevando la temperatura en incrementos de 10°C hasta 120°C (393 K).

11. - Repetir el paso 2, permitiendo que el instrumento se enfríe hasta temperatura ambiente y quitar la muestra.

12. - Apagar el interruptor de rango y la fuente de poder del registrador, y quitar el flujo de gas inerte.

#### J. Ecuaciones Fundamentales (solamente procedimiento I)

$$\Delta H/m = (k/mq) \int_{T_i}^{T_f} \Delta T dT \quad (1)$$

$$C_p = K \Delta T/qm \quad (2)$$

#### K. Cálculos

##### Entalpia

1. - Leer K de una curva de calibración, obtenida con materiales cuyos puntos de fusión son conocidos (usualmente metales como galio y zinc), en la temperatura del pico en la curva de fusión.

2. - Evaluar la integral de la ecuación (1) como el área entre el pico y la línea base.

3. - Evaluar  $\Delta H/m$  de la ecuación (1) (ver paso M-3).

##### Calor Especifico

4. - Evaluar K

5. - Evaluar  $\Delta T$  como se ilustra en la figura 22-1 del libro *Experiments in Polymer Science* de Edward A. Collins.

6.- Evaluar Cp de la ecuación (2) (ver pasos M-3 y M-4).

#### L. Reporte

- 1.- Describa el experimento en sus propias palabras.
- 2.- Reporte valores de calores de fusión o cristalización, y capacidades caloríficas por encima y por debajo de las transiciones, para todos los experimentos.
- 3.- Incluir todas las gráficas de los instrumentos.
- 4.- Comparar los valores obtenidos de calor de fusión y capacidad calorífica con los reportados en la literatura.
- 5.- Comparar los calores de fusión y cristalización medidos a un mismo polímero, y discutir sus diferencias si las hay.

#### M. Comentarios

- 1.- Mejor reproducibilidad es obtenida si la muestra es calentada a  $10-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta aproximadamente  $130^{\circ}\text{C}$ , luego enfriada, antes de la medición. Este tratamiento alivia esfuerzos mecánicos que pueden causar efectos térmicos negativos.
- 2.- Para mediciones por debajo de la temperatura ambiente, posicionar los accesorios de enfriamiento y agregar nitrógeno líquido hasta alcanzar la temperatura deseada, posteriormente quitar los accesorios.
- 3.- Para resultados más exactos, medir la rapidez de calentamiento sincronizando el cambio de temperatura directamente en vez de auxiliarse con el regulador nominal programado de rapidez.
- 4.- Recristalización de la muestra en calentamiento puede causar baja reproducibilidad en la medición del Cp.

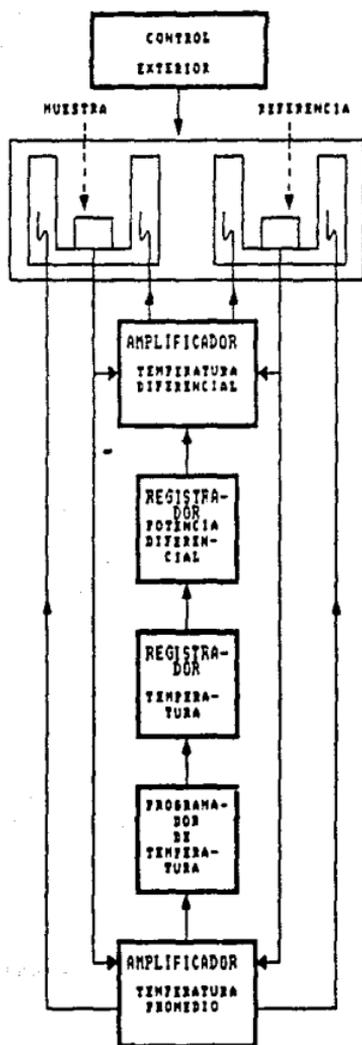


DIAGRAMA DE BLOQUES DE UN INSTRUMENTO DE DSC

## COMENTARIOS FINALES

La elaboración de un manual de prácticas para un curso de Polimeros I y Polimeros II es una tarea que exige un tiempo mucho mayor que el dedicado a esta tesis, por lo que este trabajo es perfectible.

Deberá probarse durante varios cursos para en cada caso enriquecerlo con los comentarios de maestros y alumnos para que sea cada vez más útil a las futuras generaciones.

Tratándose de una etapa terminal en la carrera de Ingeniería Química es conveniente que se complete con una serie de visitas a diferentes plantas industriales y a laboratorios de investigación para poder ofrecer a los alumnos un panorama más amplio de las aplicaciones prácticas en el área de los polimeros.

## BIBLIOGRAFIA:

A. Elliott. - Infrared Spectra and Structure of Organic Long Chain Polymers. - Eduardo Arnold. - 1969.

Billmeyer, F.W. - Ciencia de los polimeros. - Ed. Reverte. - 1976.

Collins, E.A. - Experiments in Polymer Science. - Ed. J. Wiley. - 1978.

Ham 1966. George E. Ham. - Copolymerization, pp. 165-244 en Herman F. Mark, Norman G. Gaylord, y Norbert M. Bikales, eds., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 4. Interscience Div., John Wiley and Sons, New York, 1966.

Odian G. - Principles of Polymerization. - Ed. J. Wiley. - 1961.

Middleman and Stanley. - Fundamentals of Polymer Processing. - Mc Graw Hill. - 1977.

N. M. Bikales. - Characterization of Polymers. - Wiley Interscience. - 1971.

Rodriguez, F. - Principles of Polymer Systems. - Mc Graw Hill. - 1982.

Braun 1971. Dietrich Braun, Harald Cherdon, and Werner Kern. - Techniques of Polymer Syntheses and Characterization. - Wiley-Interscience, New York, 1971.

McCaffery 1970. Edward M. McCaffery, Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry, McGraw-Hill Book Co., New York, 1970.

Morgan 1962. Paul W. Morgan and Stephanie L. Kwolek, Interfacial Polycondensation. XII. Variables Affecting Stirred Polycondensation Reactions . J. polymer Sci. 62, 33-58 (1962).

Ringsdorf 1965. H. Ringsdorf , Bulk Polimerization , pp. 642-666 in Herman F. Mark , Norman G. Gaylord , and Norbert M. Bikales . eds., Encyclopedia of Polymer Science and Technology , Vol. 2 . Interscience Div., John Wiley and Sons , New York , 1965.

Schildknecht 1952. Calvin E. Schildknecht , Vinyl and Related Polymers , John Wiley and Sons , New York , 1952.

Duck 1966. Edward W. Duck , Emulsion Polymerization , pp. 801-859 in Herman F. Mark , Norman G. Gaylord , and Norbert M. Bikales . eds., Encyclopedia of Polymer Science and Technology , Vol. 5 . Interscience Div., John Wiley and Sons , New York , 1966.

Sorenson 1968. Wayne R. Sorenson , Preparative Methods of Polymer Chemistry , 2nd ed., Interscience Div., John Wiley and Sons , New York , 1968.

Hellman 1962. Max Hellman . End-Group Analysis , Chap. V in Gordon M. Kline , ed., Analytical Chemistry of Polymers , Part III , Interscience Div., John Wiley and Sons , New York , 1962.

ASTM D 2857. Standard Method of Test For Dilute-Solution Viscosity of Polymers. ASTM Designation: D 2857. American Society for Testing and Materials , Philadelphia , Pennsylvania 19103.

Cazes 1966. Jack Cazes , Topics in Chemicals Instrumentation. XXIX. Gel Permeation Chromatography , J. Chem. Educ. 43,- Part One A576-A582 , (1966)

Barral 1970. E. M. Barral , II , Differential Scanning Calorimetry-- Theory and Applications . Chap. 1 in Philip E. Slade , Jr., and Lloyd T. Jenkins , eds., Techniques and Methods of Polymer Evaluation , Vol. 2 , Thermal Characterizations Techniques , Marcel Dekker , New York , 1970.