



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA



EFFECTO DE LA CANTIDAD DE INICIADOR
EN EL PESO MOLECULAR DEL
POLIMETACRILATO DE METILO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A

MARIA CONCEPCIÓN ESPINOSA JUÁREZ

MÉXICO D. F.,



2005

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

m. 345962



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Jurado asignado:

Presidente

Prof. Guadalupe Mercado Ramírez

Vocal

Prof. Yolanda Caballero Arroyo

Secretario

Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas

1^{er}. Suplente

Prof. Ernesto Rivera García

2^o. Suplente

Prof. Katia Solorzano Maldonado

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 2B

Edificio A, 2^o Piso

Departamento de Química Orgánica

Facultad de Química.

Asesora del tema.



MAO. Rosa Luz Cornejo Rojas

Sustentante



María Concepción Espinosa Juárez

CONTENIDO

	PAG.
I INTRODUCCIÓN.....	1
II OBJETIVOS.	3
III LOS POLÍMEROS.	4
III.I GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS.....	5
III.I.1 DEFINICIÓN DE POLÍMERO.	5
III.I.2 CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS.	7
III.I.3 VISCOSIDAD EN LOS POLÍMEROS.	12
III.I.4 OBTENCIÓN DE LOS POLÍMEROS.	16
III.I.5 APLICACIONES ESPECIALES DE LOS POLÍMEROS. ...	18
III.I.7 LOS POLÍMEROS Y EL AMBIENTE.	19
III.II REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN VÍA RADICALES LIBRES. ...	21
III.II.1 GENERALIDADES DE POLIMERIZACIÓN POR RADICALES.	21
III.II.2 TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN.	27
III.III PESO MOLECULAR DE LOS POLÍMEROS.	30
III.III.1 GENERALIDADES DEL PESO MOLECULAR.	30
III.III.2 TIPOS DE PESO MOLECULAR.....	32
III.III.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL PESO MOLECULAR.	35
III.III.4 VISCOSIMETRÍA.	37
III.IV GENERALIDADES DELPOLIMETACRILATO DE METILO....	43

III.V. MECANISMO DE REACCIÓN DEL EXPERIMENTO.	47
III.V.1 REACCIÓN GENERAL.	47
III.V.2 MECANISMO DE REACCIÓN PROPUESTO.	47
IV OBTENCIÓN DEL PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO	
DEL POLIMETACRILATO DE METILO.	52
IV.I HIPÓTESIS DE LA RELACIÓN	
PESO MOLECULAR - CANTIDAD DE INICIADOR.	52
IV.II OBTENCIÓN DEL PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO	
DEL POLIMETACRILATO DE METILO.	53
IV.II.1 MATERIAL Y REACTIVOS.	53
IV.II.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	55
IV.II.3 DIAGRAMA DE FLUJO.	56
IV.II.4 REGISTRO DE DATOS Y ECUACIONES.	58
IV.II.5 DATOS, CÁLCULOS Y RESULTADOS.	61
IV.III ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.	67
V CONCLUSIONES.	68
BIBLIOGRAFÍA.	70
ANEXOS.	72

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN.

El desarrollo del presente trabajo, surge como respuesta al programa llamado “La nueva enseñanza experimental”; en la filosofía de este programa, se encontraba principalmente mejorar la enseñanza experimental que se imparte en la Facultad de Química de la UNAM. En este programa se proponía a través de un Guión Experimental, un problema que el alumno tenía que resolver utilizando el método científico. El alumno debería usar el Guión Experimental como una guía, apoyado por los conocimientos que del tema se tuviera y un cuestionario que también se le proporcionaba resolvería dicho problema a través de una experimentación cuidadosa.

Para seguir con la filosofía del programa era necesario que el primero en conocer el tema y desarrollarlo, fuera el Profesor de enseñanza experimental y sus colaboradores, en este caso estudiantes de Servicio Social con opción a Tesis. El objetivo de este trabajo fue desarrollar un “Guión experimental” para Química Orgánica II (1405) de la carrera de Ingeniería Química, que pudiera ser adicionado al Curso experimental de dicha materia, que siguiera la filosofía de la nueva enseñanza experimental y que fuera congruente con los objetivos del curso y de la carrera a la que se destinaba.

El conocimiento en el área de los materiales poliméricos es importante para que el Ingeniero Químico, se puede desarrollar profesionalmente, por lo que se eligió este tema para la investigación y desarrollo del Guión experimental.

En la actualidad parte de los químicos e ingenieros químicos están involucrados en alguna de las ramas de la ciencia o tecnología de los polímeros. Llamada esta la era de los polímeros por la innovación de productos de imitación de recursos naturales de plantas y animales, campo inmenso de desarrollo de investigación y tecnología solo limitado por la imaginación del hombre.

El panorama de la industria e investigación de polímeros involucra materiales con características específicas así como miles de polímeros distintos con diferentes propiedades químicas, físicas y biológicas. Fibras, plásticos, hules, resinas, proteínas y almidones son polímeros de uso

común. Materiales especiales en la industria como materiales ópticos (lentes, fibras ópticas, receptores de luz, etc.), membranas (desalinización, separación de gases y líquidos, diálisis, etc.), materiales orgánicos mecánicamente fuertes (partes automotrices, de aviones, etc.), electrónicos (aislantes, conductores, materiales magnéticos, etc.), también orgánicos sintéticos o prótesis (corazón, huesos, sangre, venas, etc.), y otros más, polímeros sintéticos que necesitan conocimientos de las áreas de química orgánica y polímeros, para la formación de materiales, muchos de las cuales depende el hombre.⁹

El peso molecular es una variable de suma importancia por su relación directa con las propiedades físicas de los polímeros, tales como viscosidad, elasticidad, tenacidad mecánica y fragilidad.¹ Y ha sido esta propiedad escogida para estudiar en el laboratorio de enseñanza. Específicamente se escogió para su observación la variación del peso molecular al manipular la cantidad de iniciador y el tiempo de reacción, en la polimerización vía radicales libres del polimetacrilato de metilo producto de gran importancia en el ámbito industrial.

Para llegar al objetivo mencionado se ha tenido que hacer una investigación bibliográfica sobre los polímeros, pero lo cual se dividió este trabajo en dos partes, la primera la forman cuatro temas de información general estos son: generalidades de los polímeros; reacciones de polimerización, ahondando más en la polimerización por radicales libres; ¿qué es el peso molecular? y métodos de determinación del peso molecular, ampliando el método viscosimétrico y como cuarto tema se mencionan las propiedades, aplicaciones y mecanismo de reacción del polimetacrilato de metilo que es el polímero que se va a sintetizar.

En la segunda parte se expone el desarrollo experimental de la tesis, con el objetivo de determinar el efecto de la cantidad de iniciador y el tiempo de reacción en el peso molecular del polimetacrilato de metilo.

Finalmente con los resultados y conclusiones obtenidos en este experimento se realiza el Guión Experimental, que será realizado por los alumnos durante el curso de Química Orgánica II (1405).

CAPÍTULO II.

OBJETIVOS.

Con base en la filosofía del programa la "Nueva enseñanza experimental", se propone como objetivo, desarrollar un Guión Experimental en el área de polimerización por radicales libres. Para lograrlo se plantean los siguientes objetivos secundarios.

- 1° Realizar una investigación general en el área de polímeros.
 - a) Definición de polímero.
 - b) Tipos y usos de los polímeros.
 - c) Métodos de polimerización, específicamente polimerización por radicales libres.
 - d) Mecanismo de reacción de la polimerización por radicales libres.
 - e) Agentes que se usan en el paso de terminación, la reacción de terminación con hidroquinona.
 - f) Métodos de obtención de peso molecular, con una explicación del peso molecular viscosimétrico y como se calcula.
- 2° Plantear un problema que pueda ser resuelto por el alumno dentro del curso de Química Orgánica II (1405) y empleando el material existente en el laboratorio de enseñanza.
- 3° Desarrollar una hipótesis con el fin de resolver el problema.
- 4° Plantear una metodología que nos permita a través de una cuidadosa experimentación comprobar, la hipótesis propuesta.
- 5° Realizar el trabajo experimental con dicha metodología.
- 6° Obtener los resultados y conclusiones experimentales.

El problema planteado fue determinar el efecto de la cantidad de iniciador y el tiempo de reacción sobre el peso molecular del polimetacrilato de metilo.

Se planteo este problema debido al efecto que tiene el peso molecular en las propiedades como son viscosidad, elasticidad, tenacidad mecánica y fragilidad, las cuales nos proporcionan un polímero con un uso específico.

CAPÍTULO III.

LOS POLÍMEROS.

III.I Generalidades de los Polímeros.

III.I.1 Definición de Polímero.

Los polímeros son macromoléculas de compuestos orgánicos, naturales o sintéticos que tienen un peso molecular elevado. Etimológicamente la palabra polímero está constituida por las raíces griegas poli, que significa muchos y mero, que significa parte; por tanto polímero es una molécula de alto peso molecular integrada por la unidad repetitiva llamada monómero unidos por enlaces covalentes obtenidos por medio de un proceso de polimerización.

Tabla 3.1 Ejemplos de polímeros obtenidos a través de la polimerización de adición utilizando un radical como iniciador.¹⁸

Polímero (nombre común)	Monómero Utilizado	Propiedades	Usos
Polietileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polímero flexible, semiopaco e inerte a la mayoría de los químicos.	Se emplea en recipientes, películas, tubos y como aislante eléctrico.
Poliestireno	$\text{CH}_2=\text{CH}\phi$	Es claro, rígido, algo quebradizo; las burbujas de aire pueden incorporarse para dar plásticos espumados de densidades variantes.	En recipientes, el plástico espumado se usa como aislante y material de empaque.

Tabla 3.1 Continuación...

Policloruro de vinilo	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Es rígido; puede mezclarse con materiales orgánicos como ésteres para plastificar el polímero, dando un plástico claro y flexible.	Se usa en tuberías, como aislante, el material plastificado se usa en las cortinas de ducha y mangueras.
Policloro-trifluoroetileno	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	Químicamente inerte.	Los polímeros de bajo peso molecular son empleados como grasa para alta temperatura y los polímeros de alto peso molecular se usan como empaques químicamente inertes.
Politetra-fluoroetileno	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Inusualmente tienen un punto de fusión alto (327°C) y es flexible.	Es usual en empaque, piezas químicamente resistentes y como aislante eléctrico.
Polimetil-metacrilato	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Es claro y semiflexible.	Se utiliza para los lentes, lentes de contacto y en las ventanillas de avión.
Poliacrilonitrilo	$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	Cristalino, fuerte y de alto lustre.	Ampliamente utilizado en fibras.
Copolímero Estireno-butadieno	$\text{CH}_2=\text{CH}\phi$	Es elástico, normalmente se polimeriza como una emulsión en agua estabilizada por jabones y otros aditivos.	El material con el ca. 25% de en estireno y 75% butadieno es un caucho sintético de mayor uso en neumáticos; el ca. 80% de estireno da un polímero más rígido usado en cascos, en bolas de bolos, y equipaje.

III.1.2 Clasificación de Polímeros.^{impi}

Con base a su estructura los polímeros los podemos clasificar de la siguiente manera.

- A) Por su comportamiento al calor.
- B) Su cristalinidad.
- C) Monómeros presentes en la cadena.
- D) Tacticidad.

A) Comportamiento al Calor. Respecto al comportamiento térmico, los materiales se subdividen en:

- Termoplásticos.
- Termofijos

Los polímeros termoplásticos son materiales que se reblandecen y fluyen por la aplicación de calor y presión, lo que permite darles la forma deseada. Así la mayoría de éstos polímeros pueden moldearse varias veces, es decir, si una pieza se rechaza por algún defecto de apariencia o se rompe se puede moler y volver a moldearse por aplicación de calor, aproximadamente más del 80% de los plásticos corresponden a este tipo.

Los materiales termoplásticos tienen estructura lineal, que puede ser ramificada o lineal. Debido a estas estructuras los termoplásticos tienen uniones muy débiles y cuando se les aplica calor fluyen fácilmente.

Dentro de este grupo se encuentran: polietilenos, polipropilenos, vinilos nylon y acrílicos.

Los termofijos son materiales que tienen estructuras reticulares con uniones muy fuertes entre sus moléculas, esta la razón por la cual no fluyen al aplicarles calor pues dichas estructuras impiden que se reblandezcan. En consecuencia estos

polímeros deben moldearse durante el proceso de polimerización. A diferencia de los termoplásticos, estos materiales no pueden volverse a moldear porque al aplicarles calor se destruyen.

En este grupo se encuentran: resinas fenolicas, poliesteres, epóxicas, ureicas, poliuretano y silicón.

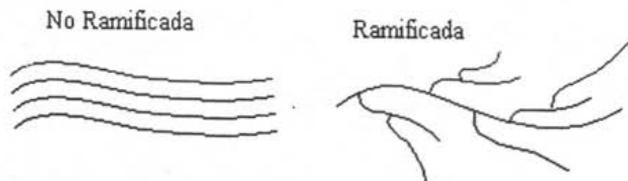


Figura 3.1
Ejemplo de Estructura Lineal o No Ramificada y Ramificada de una macromolécula.

B) Cristalinidad. Es otra característica importante que influye en las cadenas del polímero con base a esto se clasifican en:

- Amorfos (Transparentes)
- Cristalinos (Opacos)

Los polímeros amorfos tienen las moléculas en completo desorden, por lo que dejan pasar la luz entre los huecos que la forman y por lo tanto son transparentes.

Los materiales que tienen estructura amorfa son: policarbonato (PC), polimetil metacrilato (PMMA), poliestireno (PS) y policloruro de vinilo (PVC).

Los polímeros cristalinos por su parte tienen sus moléculas parcialmente ordenadas por lo que el paso de la luz se dificulta, dando como resultado materiales translúcidos y opacos.

Algunos materiales que poseen esta estructura son: poliamida, acetales y polietileno ultra de alto peso molecular.

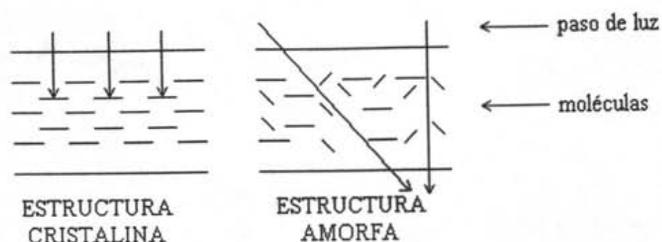
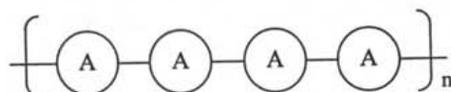


Figura 3.2
Esquema de una estructura amorfa la cual permite el paso de la luz y una cristalina cuya estructura impide el paso de luz.

C) **Monómeros presentes en la cadena.** Por los monómeros presentes en la cadena se dividen en:

- Homopolímeros.
- Copolímeros.

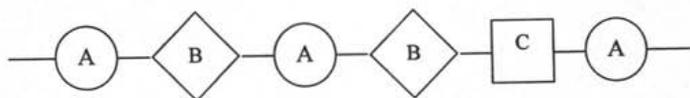
Cuando se tiene la presencia de una sola clase de monómero, reciben el nombre de HOMOPOLÍMEROS, algunos ejemplos: el polietileno, polipropileno y poliestireno, el polimetacrilato de metilo.



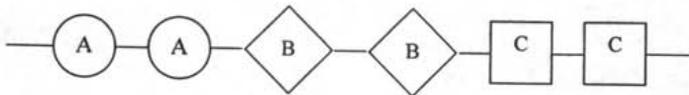
HOMOPOLIMERO

Cuando dos o más de monómeros diferentes se polimerizan conjuntamente, el polímero resultante es llamado COPOLÍMERO o heteropolímero. En este caso los monómeros pueden acomodarse en distintas formas, pueden ser:

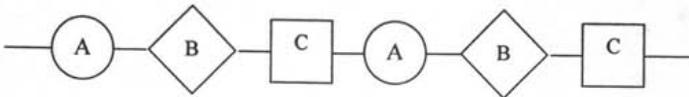
Al azar, donde el acomodo de las moléculas no lleva una secuencia.



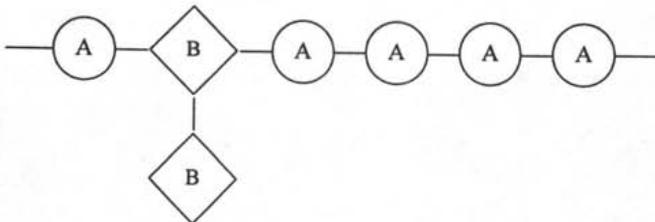
En bloque, aquí las moléculas toman lugar por grupos definidos (resina K).



Alternado. Las moléculas se unen alternando un monómero y otro (ABS).



Injerto. Se tiene una cadena principal con monómeros del mismo tipo en donde se injertan pequeñas cadenas del otro tipo de monómero (LDPE).



Algunos ejemplos de copolímeros son: los copolímeros del polipropileno, por ejemplo propileno - etileno. En este caso el etileno proporciona al polipropileno mayor resistencia al impacto, flexibilidad y facilidad de sello en películas

Dependiendo de la posición que los monómeros tomen a lo largo de las cadenas y de sus propiedades, serán las propiedades resultantes del polímero.

Aún cuando la copolimerización de mezclas de 3 o más compuestos, provocan grandes dificultades debido al número de variables que estos presentan se producen terpolímeros (a partir de 3 monómeros) un ejemplo de éste tipo es el Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno conocido como ABS.

En este caso la estructura química esta formada por cadenas Estireno-Acrilonitrilo y el Butadieno se coloca en forma de injerto.

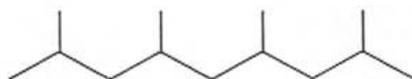
El Acrilonitrilo proporciona al producto estabilidad térmica, resistencia a productos químicos y dureza superficial.

El Butadieno da resistencia al impacto, conservación de sus propiedades a baja temperatura y tenacidad. Por su parte el Estireno aporta brillo, rigidez y facilidad de procesamiento. Por lo que el ABS posee características como alta resistencia mecánica y capacidad superficial para electro-cromado y acabados de alto brillo.

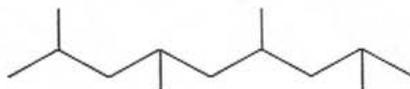
D) Tacticidad. Este tipo de clasificación influye en forma directa en la cristalinidad debido al comportamiento final del acomodo de las moléculas. Para este caso se han establecido tres configuraciones:

- Isotáctica
- Sindiotáctica
- Atáctica

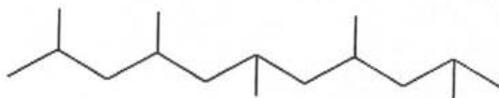
Isotáctica. Es aquella configuración en la que los grupos se encuentran en un mismo lado a lo largo de la cadena. Estos polímeros son sumamente cristalinos (opacos).



Sindiotáctica. En la que los grupos ramificados se alternan de manera regular en la cadena.



Atáctica. Aquí los grupos ramificados se acomodan al azar a lo largo de la cadena del polímero.



Existen otros materiales llamados elastómeros y son polímeros que se han manejado en forma independiente debido a que su mercado está dirigido a sustituciones de hule natural. Los elastómeros son aquellos que al someterse a un esfuerzo modifican su forma, recuperándola cuando se retira este esfuerzo.

Estos poseen un menor grado de entrecruzamiento que los termofijos, por lo que se reblandecen por la acción del calor pero sin llegar a fundirse. Generalmente se aplican en donde se requiere gran resistencia química y resistencia a la abrasión.

III.I.3 Viscosidad en los polímeros.¹

La viscosidad de un líquido mide la resistencia al flujo por la acción de una fuerza.

Las moléculas reticuladas, no pueden ser disueltas debido a los enlaces covalentes que constituyen la red, sólo podría dispersarse mecánicamente en un disolvente produciendo una suspensión cuyas propiedades de flujo estarían en función de la distribución del tamaño y la forma de las partículas, así como de la interacción entre ellas.

En el caso de moléculas lineales y ramificadas, la estructura interna y el tamaño de las cadenas determinan las características de flujo.

La figura 3.4 muestra el comportamiento relativo de la viscosidad en macromoléculas lineales y ramificadas. El efecto de las ramificaciones sobre la cadena es de encogimiento, provocado por la restricción en los grados de libertad de la misma.

Este tipo de flujo ha sido estudiado con diferentes modelos de interacción polímero-disolvente y de polidispersidad. En el caso de soluciones diluidas se ha encontrado una muy buena correlación entre la teoría y los valores experimentales. Sin embargo, cuando el polímero sobrepasa un valor crítico de peso molecular o concentración ya no se puede predecir el comportamiento con base en las determinaciones hechas en soluciones diluidas, sino que se requiere de otras determinaciones que actualmente están en desarrollo.

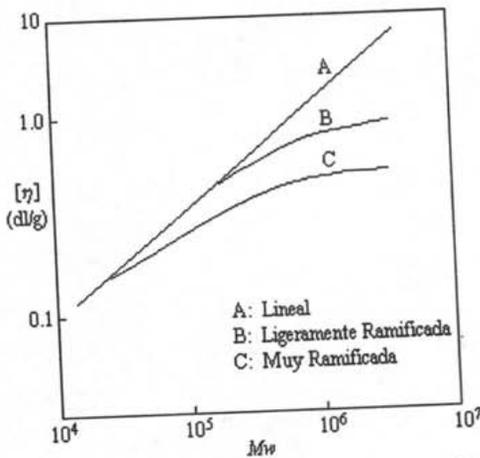


Figura 3.3 Efecto de las ramificaciones sobre la viscosidad de las soluciones en los polímeros.

En soluciones diluidas la proporcionalidad entre el peso molecular y la viscosidad se expresa por medio de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada

$$[\eta] = KM^a$$

mientras que para soluciones concentradas o polímeros fundidos se tiene:

$$\eta_0 = K'' C^5 M_w^n$$

donde:

$$n = 1 - 1.5 \text{ para } Mw > Mc$$

$$n = 3.4 \text{ para } Mw < Mc$$

La magnitud del efecto que provocan las ramificaciones depende del tamaño de las mismas así como del peso molecular del polímero y de la velocidad de corte. Por ello es difícil generalizar su comportamiento, aunque en los polímeros ramificados con un peso molecular inferior a Mc se tienen mayor viscosidad a bajos esfuerzos de corte que los correspondientes, sin embargo, se desvían más rápidamente del comportamiento ideal al aumentar el esfuerzo de corte, que en las moléculas lineales, y presentan menor viscosidad que éstas a altos esfuerzos de corte.

Para los polímeros fundidos la influencia del peso molecular sobre la curva de viscosidad - esfuerzo de corte se observa en la figura 3.4.

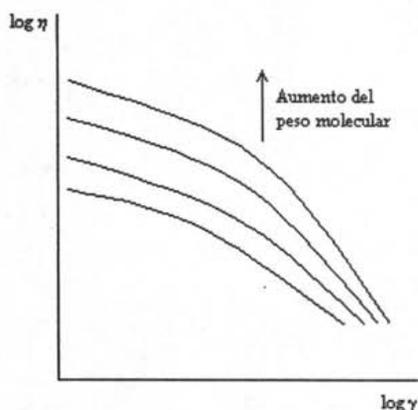


Figura 3.4 Influencia del peso molecular sobre las curvas de viscosidad (η) - esfuerzo (γ).

El proceso de disolución es muy lento, y se pueden observar dos etapas: primeramente un polímero absorbe el disolvente para dar un gel el cual se dispersa lentamente para dar una solución, etapa de "hinchado". Con algunos líquidos el proceso se detiene en esta etapa sin que la macromolécula entre completamente en solución. Con otros líquidos no se da ni siquiera esta solubilidad parcial. Esos líquidos se llaman no-disolventes y se utilizan para precipitar al polímero de la solución.

Si se sigue la polimerización hasta una conversión alta, se puede esperar, que la velocidad bruta de reacción disminuya linealmente con el rendimiento, debido a una disminución de M , como en la polimerización del estireno en solución, este fenómeno se realiza con gran aproximación y en la velocidad está acompañado de un crecimiento simultáneo en el grado de polimerización.

La interpretación de este fenómeno fue dada por E. Trommsdorf que indica que debido a la alta concentración del polímero aumenta la viscosidad de la solución en la reacción. Con ello se impide la difusión de las cadenas crecientes, evitándose la desactivación mutua de las mismas, por lo que la velocidad bruta disminuye, la reactividad de los extremos de las cadenas permanece alterada y el crecimiento continúa efectuándose.

Sin embargo, antes de que la conversión llegue al 100% la velocidad para a un valor de prácticamente cero. Ello es debido a que el monómero queda "congelado", es decir la solución de los reactivos queda en un estado rígido.

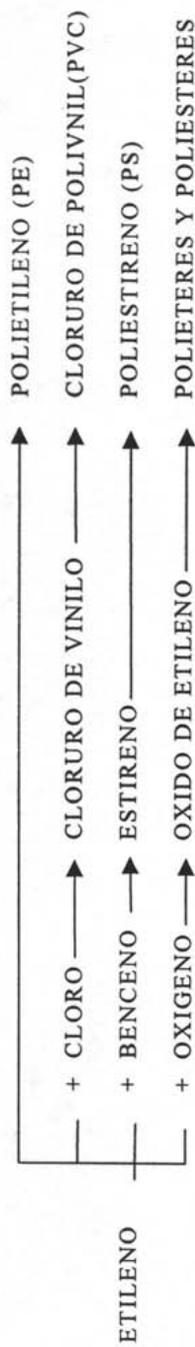
Se puede observar el efecto Trommsdorf en la polimerización en solución del metacrilato de metilo, al llegar a una conversión del 1%, sufre una auto aceleración a través del efecto gel y una vez que se ha establecido este efecto, la polimerización es difícil de controlar.

III.I.4 Obtención de los polímeros.^{impi}

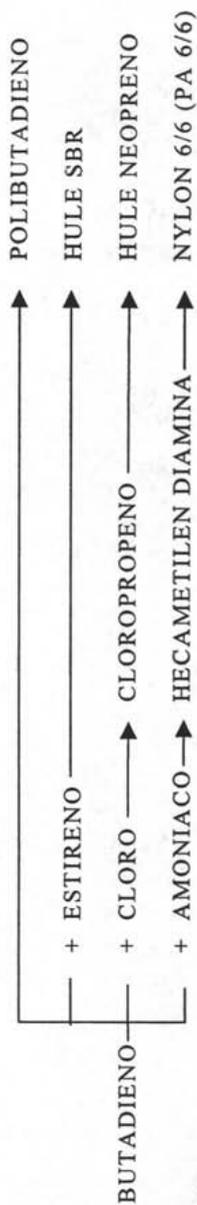
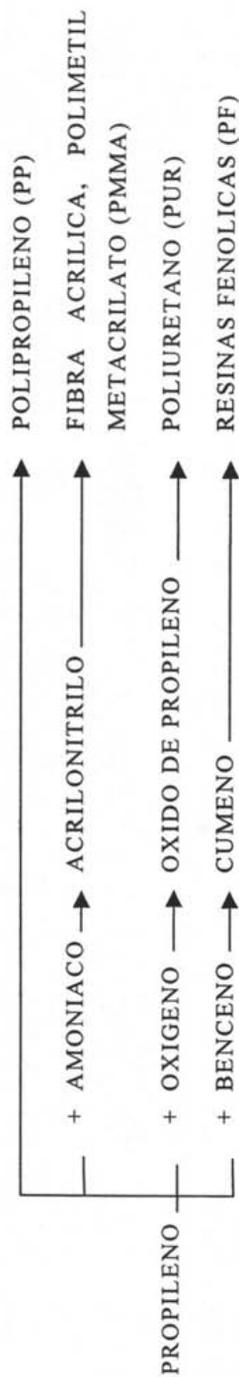
En la actualidad los polímeros y especialmente los plásticos son producidos predominantemente del petróleo y gas natural. Existen otras alternativas con materiales naturales como el carbón y la madera; y a nivel laboratorio con desechos orgánicos, caña de azúcar y productos vegetales, fuentes que no se han explotado en la industria ya que se requieren grandes cantidades de materia prima y producen una mínima cantidad de producto terminado.

En términos generales se consideran al etileno, propileno y butadieno como materias primas básicas para la fabricación de una extensa variedad de monómeros. Una vez obtenidos, se adicionan diferentes compuestos a cada uno de ellos dando lugar a otros monómeros que se utilizan para diferentes plásticos, que se mencionan a continuación.

CATALIZADOR ZIEGLER NATTA Y PEROXIDOS ORGANICOS



CATALIZADOR ZIEGLER NATTA



III.1.5 Aplicaciones especiales de los polímeros.¹⁶

Como toda rama de ciencia, la química del polímero está continuamente avanzando. Los nuevos temas en la química del polímero involucra nuevos conceptos, nuevos polímeros o usos novedosos para materiales existentes, la investigación a lo largo del mundo a avanzado significativamente a continuación se mencionan algunos ejemplos.

En medicina los polímeros se encuentran en dispositivos que incluyen los corazones artificiales y marcapasos, máquinas para diálisis de riñón artificial, uniones de reemplazo para las caderas, rodillas, dedos, y lentes intraoculares. La Tabla 3.2 muestra los materiales y aplicaciones para los polímeros empleados en medicina.

Tabla 3.2 Polímeros y sus usos en la medicina.

Polímero	Usos
PVC	Tubos de diálisis, catéteres, bolsas para sangre.
Poliuretanos	Marca pasos, bolsas para sangre, tubos.
Poli(hidroxiethyl metacrilato)	Lentes de contacto suaves, preparaciones de quemaduras.
Poli(ácido glicólico)	Suturas biodegradables.
Nylons	Suturas, membranas filtración.
Polimetil metacrilato	Lentes del contacto duros y suaves, cemento de hueso para las uniones artificiales, lentes intraoculares, dentaduras postizas.

Los polímeros electrconductores tienen en su estructura unidades insaturadas (doble ligadura) y conducen electricidad sin necesidad de ser mezclados con polvos de metales o carbón. La conductividad en este caso viene del movimiento de electrones de la cadena del polímero. A este tipo de estructura se le llama "enlaces dobles conjugados" o "metales sintéticos".

En la Tabla 3.3 muestra algunos polímeros típicos conductores.

Tabla 3.3 Valores de conductividad para los varios materiales.

Material	Conductividad / Scm^{-1}
Cobre	8×10^5
Hierro	10^5
Mercurio	10^4
Poliacetileno	10^{-6} a 10^3
Poli(<i>p</i> -fenileno)	10^{-15} a 5×10^2

Así como los polímeros en medicina y los polímeros electroconductores se tiene una amplia variedad como: plásticos para materiales ópticos, polímeros que absorben agua o aceite, membranas de polímeros, polímeros ultrafuertes y resistentes a altas temperaturas, polímeros magnéticos, polímeros piezoeléctricos, polímeros fotosensibles, cristales líquidos poliméricos y por supuesto polímeros para empaque alimenticio.⁹

III.1.6 Los polímeros y el ambiente.^{12,13}

El impacto ambiental mundial de las naciones industrializadas es un problema de preocupación creciente. Si nosotros producimos y usamos los polímeros de maneras medioambientales más responsables y la sociedad lo exigiera, habría nuevos desafíos técnicos que enfrentar.

La contaminación se define como la introducción por el hombre al ambiente de sustancias responsables de causar riesgos a la salud humana, daño a los seres vivos y sistemas ecológicos, daño o interferencia del ambiente. Todo esto es atribuible al impacto de los polímeros en el ambiente, debido a que tanto en su forma de residuos industriales como en los diferentes materiales acabados al ser desechados, son relativamente inertes para la naturaleza, por lo que se convierten en un grave problema.

Las autoridades disponen para tales materiales de dos rutas, reutilización e incineración, pero esta última no puede usarse inmediatamente para los polímeros tratados con cloro, como PVC, debido a los problemas adicionales causados por las especies organocloradas en la atmósfera.

La recuperación y reutilización de polímeros sintéticos son la manera más aceptable de tratar el problema. Raramente pueden reutilizarse los artículos como tales, pero pueden ser reciclados por los fabricantes sin pérdida notable de sus propiedades. Por ejemplo, pueden reciclarse las botellas, partes plásticas de automóviles y los artículos para techos.

El problema actual con reciclar es la economía. Generalmente no se cuenta con un tonelaje adecuado para el reciclaje y el material recuperado tiene un bajo valor económico, por el hecho que los polímeros originales son fáciles de fabricar y tienen un bajo costo. El desafío, entonces, es aprender a organizar la recolección de material desperdiciado, seguido por la separación y reelaboración de nuevos productos. Como por ejemplo, el tereftalato de polietileno de las botellas, pueden reciclarse dando un grado aceptable de resina PET en un proceso que es económicamente viable. El polímero reciclado se usa como fibra de la alfombra, mobiliario o aislante.

III.II Reacción de polimerización vía radicales libres.

III.II.1 Generalidades de polimerización por radicales. ⁵

La Segunda Guerra Mundial obligó a muchas naciones a sintetizar productos naturales, muchos de los cuales se produjeron con el proceso de polimerización por radicales. La química empleando radicales alcanzó gran importancia industrial y se volvió un campo de inversión en investigación de enorme interés.¹⁸

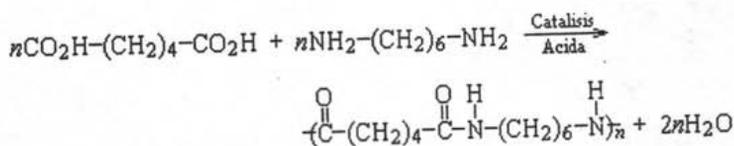
Las reacciones de la polimerización son divididas en dos tipos, los polímeros sintéticos pueden ser procesados por polimerización por condensación y polimerización por radicales. Algunos de los plásticos comerciales se producen por ambos procesos, pero la mayoría se hacen por un proceso u otro.

Las polimerizaciones por radicales libres son polimerizaciones de adición en donde la unidad que se repite en la cadena es el monómero, un ejemplo es la polimerización por adición para la formación de polietileno.



Los polímeros formados en el proceso de radicales usualmente tienen de 10^3 a 10^5 unidades repetidas por molécula y tienen pesos moleculares de 10^5 a 10^7 .

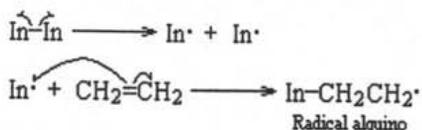
Un ejemplo de la polimerización por condensación es la formación de nylon utilizando ácido adípico y hexametilenediamina:



La polimerización por radicales del etileno y etilenos sustituidos consta de tres pasos: 1) iniciación de la cadena, 2) propagación de la cadena y 3) terminación de la cadena.

El mecanismo de reacción se presenta de la siguiente manera:

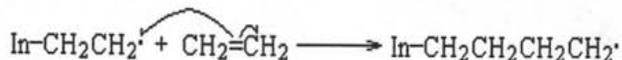
Paso 1: Iniciación de la cadena. La característica del paso de iniciación de la cadena es la formación de radicales, un radical es una molécula que contiene uno o más electrones no apareados. Los radicales pueden formarse por ruptura de un enlace, de manera tal que cada átomo o fragmento que participa en el enlace retiene un electrón y las flechas en forma de anzuelo indican el cambio de posición de cada electrón. El aire o el peróxido reacciona con el etileno para producir radicales.



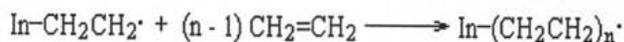
Donde el iniciador se representa por el símbolo In-In, su radical por el símbolo In•.

Para producir radicales iniciadores podemos emplear, peróxidos e hidroperóxidos, compuestos azo, iniciadores redox, fotoiniciadores y la polimerización térmica.

Paso 2: Propagación de la cadena. Estos radicales primarios se adicionan al monómero para iniciar la polimerización. Los pasos de propagación se repiten una y otra vez de manera tal que el radical que se forma en un paso reacciona con otro monómero para producir un nuevo radical, y así sucesivamente un n número de veces, a este ciclo de formación de un nuevos radicales y crecimiento de la longitud de la cadena, se le denomina propagación.



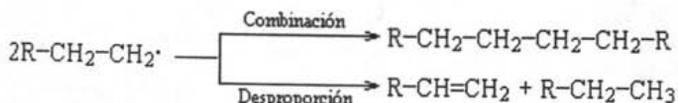
El producto de (n-1) pasos de propagación de la cadena, es el siguiente.



Paso 3: Terminación de la cadena. Es la destrucción de los radicales.



El crecimiento se detiene cuando dos cadenas actúan recíprocamente por combinación o por desproporción.



También pueden terminarse por inhibición.¹⁸

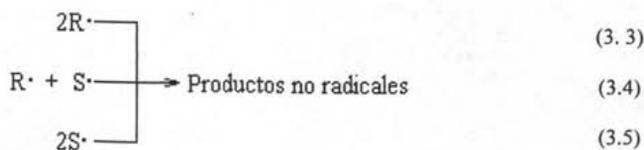
La inhibición es el mecanismo por el cual impedimos el crecimiento de la cadena, como la mayoría de las reacciones por radicales son procesos en cadena, al introducir un inhibidor como la hidroquinona al sistema se terminan los radicales libres. Deteniendo completamente la formación del producto.

Los monómeros se venden normalmente con un inhibidor para evitar la polimerización durante el almacenamiento, el inhibidor es retirado antes de usar el monómero.

Los procesos de iniciación e inhibición están relacionados. En un proceso general de radicales en cadena, el sustrato S se convierte a una especie S• que toma parte en la cadena.



Las concentraciones bajas de iniciadores, forman concentraciones bajas de radicales, y los radicales R• inician principalmente la reacción en cadena (3.2). Sin embargo, si la concentración radical es alta y si el radical R• es relativamente estable, las reacciones de terminación que involucran a los radicales de R• pueden ocurrir en adición a una terminación usual entre dos radicales de S•.



(3.3)

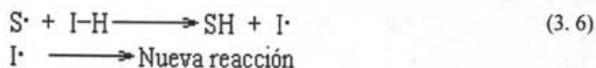
(3.4)

(3.5)

Los efectos polares favorecen la reacción de terminación (3.4). Por consiguiente, las concentraciones moderadamente altas de radicales $R\bullet$ pueden proporcionar otro camino de terminación, además de la reacción (3.5) con una velocidad del proceso global lenta.

A concentraciones del iniciador altas, los radicales iniciadores (radicales primarios) terminan la formación de las cadenas. Estas reacciones se llaman terminación radical primaria, las cuales lleva a eficiencias bajas del efecto iniciador y a polímeros de bajo peso molecular.

Los inhibidores no necesitan ser radicales, pueden ser sustancias que reaccionan con los radicales para producir a otro radical más estable para entrar en la cadena, los fenoles, aminas y otros materiales similares con hidrógenos activos son ejemplo de este tipo de inhibidores:

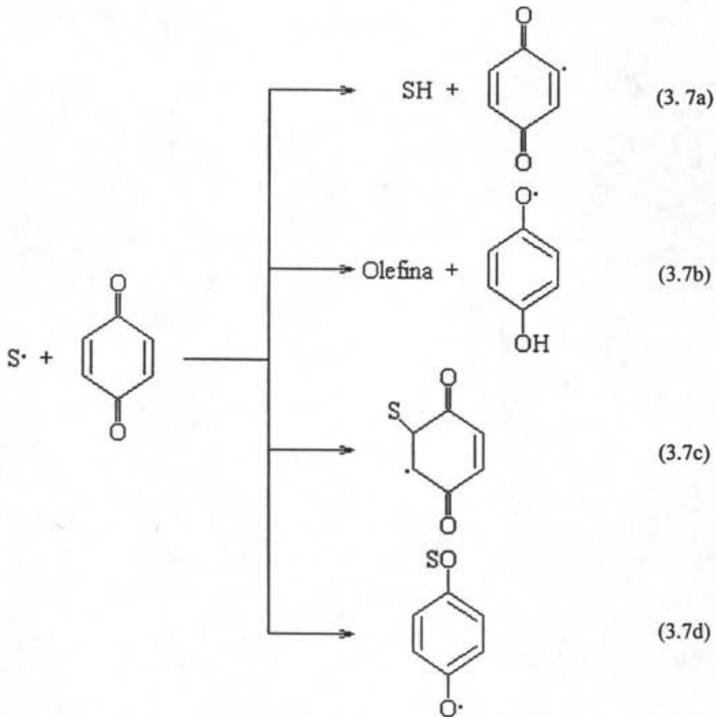


En los inhibidores como las quinonas pueden ocurrir cuatro reacciones diferentes para explicar su acción de inhibición.

En la reacción (3.7a) se abstrae un hidrógeno de la quinona por el radical $S\bullet$. En la reacción (3.7b) la quinona Q es la que abstrae el hidrógeno.



La reacción (3.7c) muestra la adición de $S\bullet$ al enlace doble carbono-carbono de la quinona, y en reacción (3.7d) se adiciona $S\bullet$ al oxígeno de la quinona.



Los materiales inorgánicos también pueden actuar como inhibidores; por ejemplo, el cloruro férrico inhibe la polimerización de estireno.

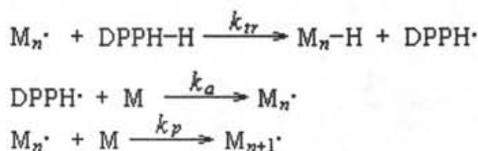


En general, pueden visualizarse tres mecanismos para la inhibición:

1. La inhibición por radicales. Al adiciona una especie de radical libre que inhibe el proceso de reacción.

2. Un átomo de transferencia. Es cuando la transferencia del átomo se acompaña por la inhibición, formando a un radical estable. En las polimerizaciones por radicales, este proceso se llama transferencia degradativa, y el agente de

transferencia puede ser considerado un inhibidor. Un ejemplo es la transferencia por la difenil-picrilhidrazina que produce un radical muy estable DPPH• en el paso de transferencia.



La inhibición resulta por que k_a es más pequeño comparado con k_p .

3. La adición. Algunas sustancias radicales se adicionan para formar especies estables que no propagan la cadena. Un ejemplo es la inhibición de polimerización por radical con oxígeno.



El oxígeno molecular puede favorecer o inhibir las reacciones. Por ello en las investigaciones sobre cinética de la reacción debe excluirse, su concentración debe estar abajo de 2 ppm. El doble papel del oxígeno como iniciador o inhibidor proviene de su constitución. Puede manejarse como un biradical, que permite que reaccione con compuestos no saturados y con radicales libres.

El oxígeno puede reaccionar con los monómeros mediante formación de hidroperóxidos. Burbujeando al oxígeno a través del monómero, se pueden obtenerse copolímeros de oxígeno.

Se pueden mencionar las siguientes características sobre el mecanismo de polimerización en cadena por radicales libres utilizando un iniciador químico:

1. La velocidad de propagación es proporcional a la concentración del monómero y a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador.
2. La velocidad de terminación es proporcional a la concentración del iniciador.

3. El peso molecular medio es proporcional a la concentración del monómero e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador.

4. La primera cadena iniciada produce rápidamente un polímero de alto peso molecular.

5. La concentración del monómero decrece constantemente durante la reacción y tiende a cero al final.

6. Los aumentos de las velocidades de iniciación, propagación y terminación con la temperatura siguen la ley de Arrhenius. Las energías de activación de la iniciación, de la propagación y de la terminación son aproximadamente 35, 5 y 3 Kcal/mol, respectivamente.

7. Al aumentar la temperatura aumenta la concentración de radicales libres, y por tanto la velocidad de las reacciones, pero disminuye el peso molecular medio.

8. Si la temperatura excede un valor límite, el polímero se descompone sin que se produzca reacción de propagación. La temperatura límite para el estireno es 310°C y sólo 61°C para el α -metilestireno.

Por la gran importancia industrial de la polimerización de radicales libres, estas reacciones son las más estudiadas. Y los planteamientos cinéticos descritos se han verificado experimentalmente para todas las polimerizaciones vinílicas por radicales libres.²²

III.II.2 Técnicas de polimerización.²²

Los métodos principales son las polimerizaciones en bloque, en disolución y en emulsión. Cada uno de estos métodos tiene sus ventajas y sus inconvenientes. A

continuación se muestran las tablas de los sistemas de polimerización y la comparación entre estos sistemas.

Tabla 3.4 Tipos de sistemas de polimerización

Relación de fase Monómero - polímero	Posición del monómero	
	Continuo	Disperso
Homogénea (misma fase)	En disolución en estado sólido, en bloque.	En suspensión.
Heterogénea (fase distintas)	En bloque con precipitación del polímero.	En emulsión. En suspensión con precipitación de polímero.

Tabla 3.5 Comparación de sistemas de polimerización.

Homogéneo		
Tipo	Ventajas	Inconvenientes
En bloque limitado	Equipos sencillos.	Puede ser necesaria la disolución y posterior precipitación para la purificación o la fabricación. Puede ser necesaria la reducción a un tamaño de partícula utilizable. Control térmico difícil. Amplia distribución de pesos moleculares.
En bloque continuo	Control térmico más fácil. Distribución de pesos moleculares más estrecha.	Necesita el reciclado del reactivo. Puede ser necesaria la disolución y posterior precipitación para la purificación y/o la fabricación. Requiere equipos más complicados. Puede ser necesaria la reducción a un tamaño de partícula utilizable.
En disolución	Agitación fácil. Puede permitir la formación de cadenas más largas. Control térmico fácil.	Es necesaria una cierta agitación. Es necesaria la eliminación y el reciclado del disolvente. Requiere la recuperación del polímero. La transferencia de cadena con el disolvente puede ser nociva (reacción con el disolvente).

Tabla 3.5 Continuación ...

Heterogéneo		
Tipo	Ventajas	Inconvenientes
En emulsión	<p>Control térmico fácil.</p> <p>Agitación fácil.</p> <p>El látex producido puede ser de utilización directa.</p> <p>Son posibles velocidades de polimerización altas.</p> <p>Es posible controlar el peso molecular.</p> <p>Son posibles tamaños pequeños de partícula.</p> <p>Utilizable para producir productos pegajosos, blandos y sólidos.</p>	<p>El polímero puede requerir una limpieza y purificaciones adicionales.</p> <p>Es difícil eliminar los coagulantes incrustados, los emulsificadores, los surfactantes, etc.</p> <p>A menudo es necesaria una agitación rápida.</p>
Precipitación	<p>El peso molecular y la distribución de pesos moleculares son controlables mediante el control del entorno de polimerización.</p>	<p>Puede requerir la disolución y reprecipitación del producto para eliminar materias no deseadas.</p> <p>La precipitación puede limitar el peso molecular, no permitiendo la formación de productos de peso molecular muy elevado.</p>
En suspensión	<p>Agitación fácil.</p> <p>Producto de mayor pureza que el obtenido por emulsión.</p>	<p>Sensible a la agitación.</p> <p>Tamaño de partícula difícil de controlar.</p>

III.III Peso molecular de los polímeros.

III.III.1 Generalidades de peso molecular.¹

El peso molecular es un valor que determinar el tamaño de la cadena molecular, puede obtenerse multiplicando el grado de polimerización por el peso molecular de la unidad repetitiva. El hecho de que exista una relación entre el tamaño y el peso de la cadena tiene gran importancia, ya que influye directamente sobre las propiedades del material. Por ejemplo, al aumentar el peso molecular del polímero aumenta su viscosidad y su resistencia al agrietamiento, pero disminuye la facilidad de proceso.

El grado de polimerización. Se define como el número de unidades repetitivas que forman la cadena, esto es, el número de monómeros existentes en la molécula. Como ejemplo tenemos que una molécula de un homopolímero con un peso molecular de 100 000 y con un peso molecular del monómero de 100, esta constituida con 1 000 monómeros. Para la molécula de un copolímero este número es más difícil de calcular. Suponiendo que se tenga una molécula de copolímero de peso molecular 100 000 en la que hay 25% en peso de monómero A (de peso molecular 100) y 75% en peso de monómero B (con peso molecular 150), se tendrán entonces un número N_A de monómeros de A y N_B de monómeros de B. El número total de monómeros está dado por:

$$N_A \times 100 = 25/100 \times 100\,000$$

$$N_B \times 150 = 75/100 \times 100\,000$$

$$N_A = 250$$

+

$$N_B = 500$$

$$N_A + N_B = 750$$

Por consiguiente el grado de polimerización del copolímero será de 750. En este cálculo no se hace ninguna corrección por la contribución de los grupos terminales, lo cual se permite cuando el peso molecular del polímero es alto.

Las tendencias generales de cambio en las propiedades al incrementar el peso molecular de un polímero se muestran en la siguiente tabla:

Parámetro	Cambio determinado
Peso molecular (mayor)	Mayor viscosidad y elasticidad.
	Mayor tenacidad mecánica.
	Mayor fragilidad.

Como los polímeros no tienen bajo peso molecular el proceso estadístico rige las reacciones de polimerización, el tamaño de las cadenas no es el mismo para todas ellas. Existen cadenas más largas y más cortas alrededor de un cierto valor de peso molecular; esto es conocido como heterogeneidad del tamaño molecular. Esta es la razón por la que todos los polímeros sintéticos y varios polímeros naturales están constituidos por una mezcla de cadenas de diferente peso molecular, que puede ser más amplia o más angosta dependiendo del tipo y condiciones de reacción.

Por lo anterior al hablar de peso molecular de un polímero, nos referimos a un valor promedio, a diferencia de las moléculas pequeñas en las cuales todas tienen el mismo valor de peso molecular, son homogéneas, siendo su peso molecular la suma de los pesos atómicos de los átomos que constituyen una molécula.

Existen diferentes técnicas para medir el peso molecular de los polímeros; cada una de ellas es sensible a un tipo de propiedad específica de la macromolécula en solución, por lo que hay diferentes valores promedio para un polímero correspondiente a un determinado valor, que puede ser de sustancialmente diferentes. Las técnicas de determinación del promedio del peso molecular pueden proporcionar promedios numéricos (M_n), de peso (M_w) o viscosimétricos (M_v).

III.III.2 Tipos de peso molecular.¹

Peso molecular promedio numérico (M_n).

Si la técnica que se elige para la determinación del peso molecular depende del número de moléculas presentes en la solución (propiedades coligativas), el valor obtenido es el promedio numeral (M_n).

Las medidas de las propiedades coligativas son dependientes de la fracción mol del soluto presente (n_2), teniendo como condición que la concentración de soluto sea lo suficientemente baja y que la ley de Henry se cumpla.

$$f_2 = kn_2$$

$$f = \text{fugacidad}$$

Las soluciones poliméricas tienen diferentes especies disueltas debido a su heterogeneidad; por lo tanto, cada una de estas especies tiene su propia concentración, por lo que es necesario sumar todas las fracciones mol para determinar la fracción mol total del soluto.

$$N_2 = \sum_{i=1}^n N_i$$

En esta ecuación N_i es el número de moles de soluto de las especies i .

El peso total de la muestra W puede expresarse como

$$W = \sum_{i=1}^n w_i$$

Donde w_i es el peso en gramos de las especies i . Ya que el número de moles por el peso molecular es igual al peso en gramos, se tiene que

$$W = \sum_{i=1}^n N_i M_i$$

Ahora, el peso molecular numeral (M_n) se define como el peso total en gramos del polímero, dividido por el número de todas las especies que hay en el soluto.

$$M_n = W / \sum_{i=1}^n N_i$$

Finalmente, tenemos que M_n

$$M_n = \sum_{i=1}^n N_i M_i / \sum_{i=1}^n N_i$$

Peso molecular ponderal (M_w).

Para determinar el peso molecular ponderal se utiliza la técnica de dispersión de la luz, que proporciona resultados relacionados con el tamaño de las moléculas de soluto.

El peso molecular ponderal se define como:

$$M_w = \sum_{i=1}^n M_i W_i / \sum_{i=1}^n W_i$$

En donde W_i representa el peso de las especies i , cuyo peso molecular es M_i . Esto se puede expresar de ecuación:

$$M_w = \sum_{i=1}^n N_i M_i^2 / \sum_{i=1}^n N_i M_i$$

Como se observa en esta expresión, el numerador tiene una potencia mayor del peso molecular y debido a este término cuadrático el valor del promedio M_w será más grande que el correspondiente a M_n para cualquier muestra heterogénea; en caso de tener una muestra homogénea los valores serán iguales.

Peso molecular viscosimétrico.

La ecuación de Mark-Houwink-Sakurada define la relación entre la viscosidad intrínseca $[\eta]$ y el peso molecular:

$$[\eta] = K M^a \quad (3.8)$$

o de acuerdo con Krevelen:

$$[\eta] = 32 K_0 (M/1000)^a \quad (3.9)$$

En este caso el peso molecular viscosimétrico M_v está definido por medio de la ecuación:

$$M_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^n N_i M_i} \right]^{1/a}$$

La relación empírica definida en la ecuación (3.8) tiene varias restricciones, debido que la relación de la viscosidad intrínseca es con el tamaño molecular y no con la masa molecular, y sólo si hay una relación directa entre masa y tamaño molecular esta ecuación es válida. Un caso en el que esta relación no se cumple es cuando existen ramificaciones que modifican el tamaño de las cadenas, por ejemplo las ramificaciones de cadena grande. Además los valores de a son dependientes del disolvente y la temperatura, y es necesario especificar estas variables y las unidades para efectuar comparaciones.

La siguiente tabla nos muestra la nomenclatura empleada para la viscosidad de las soluciones, su símbolo y ecuación.

Tabla 3.6 Nomenclatura de la viscosidad de las soluciones.

Nombre común	Nombre recomendado	Símbolo y ecuación
Viscosidad relativa	Relación de viscosidades	$n_r = n/n_0 = t/t_0$
Viscosidad específica		$n_{sp} = n_r - 1 = (n - n_0)/n_0$ $= (t - t_0)/t_0$
Viscosidad reducida	Número de viscosidad	$n_{red} = n_{sp}/c$
Viscosidad inherente	Logaritmo de número de	$n_{inh} = (\ln n_r)/c$
Viscosidad intrínseca	Límite del número de	$[n] = (n_{sp}/c)_{c=0}$ $= [(\ln n_r)/c]_{c=0}$

Peso molecular promedio Z y $Z+1$.

Estos promedios de peso molecular son muy poco utilizados y se obtienen a partir de experimentos de sedimentación o difusión por ultracentrifugación. Sus ecuaciones de definición son las siguientes:

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^3}{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}$$

$$M_{z+1} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^4}{\sum_{i=1}^n N_i M_i^3}$$

Debido a las diferentes precisiones entre estas ecuaciones del peso molecular promedio, se tiene la siguiente relación.

$$M_n < M_v < M_w < M_z < M_{z+1}$$

Siendo estos valores iguales para muestras homogéneas y diferentes para muestras heterogéneas.

III.III.3 Métodos de obtención de peso molecular.¹

En esta parte se mencionaran los métodos experimentales más frecuentes para la obtención del peso molecular, para posteriormente mencionar las generalidades del método viscosimétrico.

Métodos comunes en la determinación de Pesos Moleculares Promedios.

- a) Titulación del grupos finales (M_n)
- b) Métodos termodinámicos.
 - Ley de Vant Hoff:
 - Presión osmótica
 - Presión de vapor
 - Abatimiento en el punto de fusión
 - Incremento en el punto de ebullición
 - Dispersión de la luz
 - Ultracentrifugación
- c) Métodos de transporte.
 - Viscosidad
 - Sedimentación
 - Difusión
 - Osmometría de presión de vapor.
- d) Correlaciones (estado sólido).
 - Viscoelasticidad
 - Impacto

Determinación experimental de peso molecular promedio.

- a) Métodos basados en propiedades coligativas:
- Osmometría de membrana.
 - Osmometría de presión de vapor.
 - Crioscopia y ebulloscopia.
- b) Titulación de grupos funcionales terminales.
- c) Promedio ponderado:
- Dispersión luminosa.
- d) Promedio viscosimétrico:
- Viscosimetría de soluciones diluidas.
- e) Promedios Z y $Z+1$.
- Ultracentrifugación.
- f) Distribución de pesos moleculares:
- Fraccionamiento.
 - Cromatografía de permeación en gel (GPC).
- g) Comportamiento térmico:
- Análisis térmico.
- h) Cristalinidad:
- Cambios en la densidad.
 - Rayos X.
 - Calorimetría.

III.III.4 Viscosimetría.¹

Para medir las viscosidades de las soluciones poliméricas diluidas, concentradas o de polímeros fundidos se emplean diversos métodos que se acomodan en grupos.

- a) Métodos en tubos capilares.
- b) Métodos mecánicos.
- c) Medidas de creep.
- d) Medidas de relajación de esfuerzos.

El método que nos interesa para el experimento es el que incluye la viscosimetría capilar, ampliamente utilizadas para determinar la viscosidad intrínseca $[\eta]$, su correlación con el peso molecular y tipo de ramificaciones presentes en la cadena. En la figura 3.5 se muestran varios esquemas de los diferentes tipos de viscosímetros comerciales.

Los tipos de viscosímetros más empleados en la química macromolecular son los de Ostwald, Cannon-Fenske y Ubbelohde. El viscosímetro más sencillo es el tipo "U" o de Ostwald y una variante de éste es el Cannon-Fenske. En ambos el flujo del líquido se origina por la gravedad y la presión está en función de la diferencia de niveles. Debido a esto y a que los brazos del aparato están comunicados, es necesario tener siempre el mismo volumen de líquido para hacer las determinaciones. Otra característica del viscosímetro de Ostwald es que es muy sensible a tener modificaciones en la posición vertical; en el de Cannon-Fenske los dobles en los brazos tiene por objetivo disminuir la sensibilidad, aunque requiere del manejo de volúmenes iguales.

En el viscosímetro de Ubbelohde la salida del capilar se conecta a la atmósfera, lo que evita que esté en contacto con el resto de la solución y se tengan que usar volúmenes iguales para reproducir las lecturas. Una variante de este tipo es el multibulbo, con el cual se efectúan lecturas de viscosidades a diferentes esfuerzos de corte, ya que la presión ejercida para el flujo es menor a medida que disminuye la diferencia de nivel entre la salida del viscosímetro y la altura del líquido dentro de los bulbos.

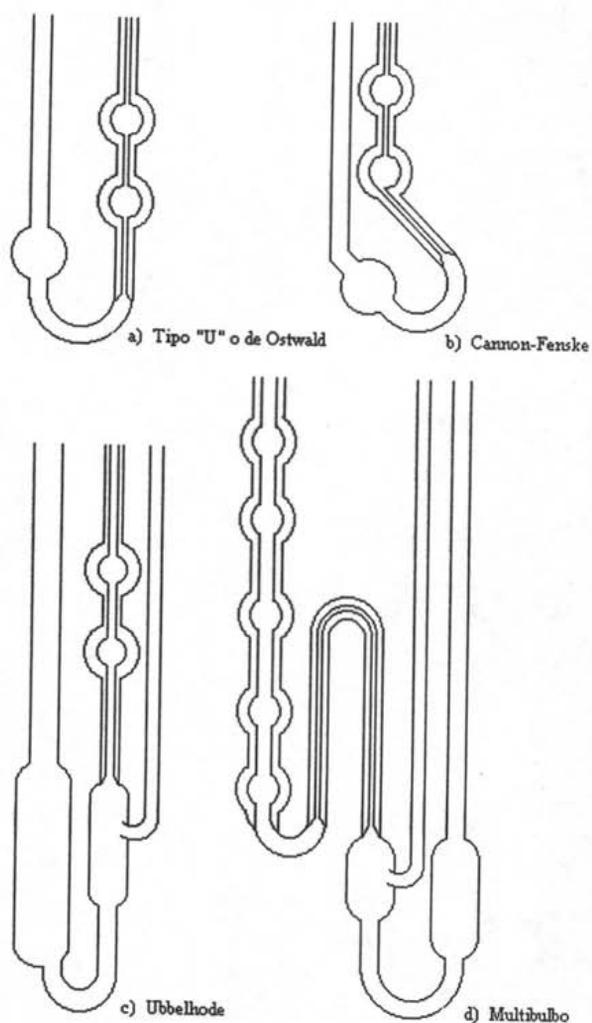


Figura 3.5 Viscosímetros capilares para soluciones de polímeros.

El método capilar consiste en determinar el tiempo necesario para que un disolvente o solución de polímero pasen desde la marca a hasta la b , la $[\eta]$ se obtiene de la gráfica de viscosidad

reducida contra la concentración, extrapolando a concentración cero. Si esta gráfica presenta curvaturas es posible utilizar otras relaciones, como la de Kraemer, Martin o Schulz - Blaschke que son, respectivamente,

$$\text{Ln } n_{rel}/c = [n] + k'' [n]^2 c \quad (3.10)$$

$$\text{Log } (n_{sp}/c) = \log [n] + k''' [n]c \quad (3.11)$$

$$n_{sp}/c = [n] + \lambda' [n] n_{sp} \quad (3.12)$$

Para evitar hacer diluciones y varias determinaciones se han desarrollado los denominados "métodos de un solo punto", que consisten en medir n para una sola concentración y calcular $[n]$ mediante una ecuación empírica. La forma más sencilla es por medio de la ecuación de Huggins,

$$n_{sp}/c = [n] + K' [n]^2 c \quad (3.13)$$

ó

$$[n] = [2 n_{sp} - \ln (n_{rel})]^{1/2} / c \quad (3.14)$$

determinando el valor de k' con una serie de medidas convencional. El método es aplicable a cualquiera de las relaciones anteriores.

Aunque en la actualidad este método es el más conocido para la determinación del peso molecular, no es un método absoluto ya que la viscosidad depende además del peso molecular, de otros factores como es la forma de las partículas disueltas, para lo cual existen varias ecuaciones que nos permiten hacer la corrección por tipo de partícula en $[n]$.²

Al fluir el líquido parte de la energía potencial del mismo se transforma en energía de fricción y otra parte en energía cinética, la cual es consumida por las corrientes espirales que se forman a la salida del capilar (Hagenbach). Además, para que se forme un perfil parabólico de velocidades de flujo se requiere un cierto tiempo de corrido (Couette). Estos dos efectos originan un aumento aparente en la viscosidad el cual es corregido con el factor de Hagenbach-Couette. En los viscosímetros con capilar muy largo, esta corrección es despreciable. En los viscosímetros comerciales, los productores dan la corrección de Hagenbach-Couette en forma de tiempos

corregidos. El tiempo de medida no debe ser menor a 100 seg. ya que debajo de ese limite los porcentajes de error son muy grandes.

Al momento de realizar la experimentación debemos considerar lo siguiente,

Los viscosímetros deben colgar siempre en forma perpendicular porque las longitudes efectivas del capilar varían de medida en medida.

La temperatura debe ser controlada con una precisión de $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Por regla general una variación de 0.01°C origina un cambio de viscosidad de 0.02%.

Las distintas soluciones y el disolvente poseen densidades distintas por lo que se deben llenarse los viscosímetros siempre a la misma altura $h = h_0$.

Las diferencias de densidad entre solución y disolvente deberán considerarse en las medidas de viscosidad efectuadas con compuestos de bajo peso molecular ya que en ese caso deberán medirse concentraciones elevadas para alcanzar los valores de n_{rel} entre 1.2 y 2.

Para evaluar a $[\eta]$ es necesario determinar las viscosidades de soluciones de polímero a diferentes concentraciones, así como también debe determinarse la viscosidad del disolvente.

Las concentraciones de las soluciones no deben ser muy altas ya que en ese caso la extrapolación de los datos a dilución infinita resultaría difícil.

Normalmente la viscosidad relativa n/n_1 debe ser entre 1.2 y 2.0. Cuando $n_{rel} = 2$ se dan desviaciones de la linealidad de la relación entre n_{esp}/C y C . A $n_{rel} = 1.2$ está condicionado a las anomalías de $n_{esp}/C = f(C)$ dependientes del aparato (adsorción de las macromoléculas en la pared del capilar).

Para que a un valor de $n_{rel} = 1.2$ se pueda determinar $n_{esp} = n_{rel} - 1$ con un error de $\pm 1\%$, es necesario que la determinación de n_{rel} sea de 0.2%, lo que implica que las viscosidades, sean determinadas con exactitud de 0.1%. Para esa exactitud son idóneos los viscosímetros de capilar.

Procesos cuantitativos para viscosimetría.² A continuación se reproduce un ejemplo de los cálculos y su importancia en las determinaciones experimentales del peso molecular viscosimétrico promedio.

Se tiene poli-alfa-metil estireno en tolueno a 25°C, en donde $K = 7.81 \times 10^{-3}$ ml/g, $a = 0.73$, $[\eta] = 67.9$ ml/g, con ello se obtiene el peso molecular M_v

$$\log 67.9 = \log 7.81 \times 10^{-3} + 0.73 \log M_v$$

$$M_v = 249\,000$$

El tiempo de flujo debe ser corregido a consecuencia del efecto Hagenbach, el cual considera las corrientes y anomalías (adsorción) que se forman a la salida del capilar.

El tiempo corregido se obtiene de la siguiente manera,

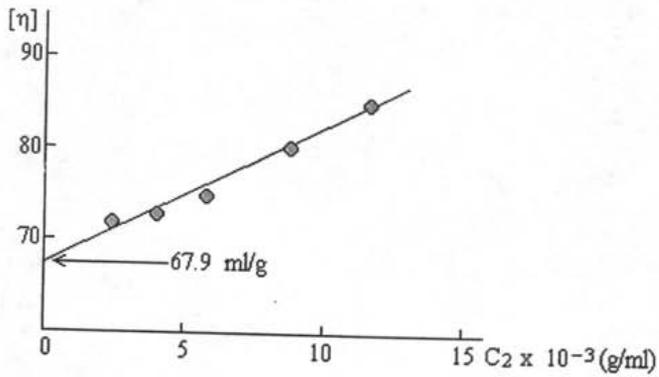
$$T_{\text{corr}} = t - [0.12 / (K_H \times t)] = t - \Delta t$$

donde K_H es una constante del viscosímetro.

Entonces tenemos que para la substancia de Poli(α -metilestireno), $K_H = 0.033$ a una temperatura de 25°C y con tolueno como disolvente. En la siguiente tabla muestra los datos del experimento.

	Concentración (g/ml) $\times 10^{-3}$	Tiempo (t) (seg.)	$t \times K_H$ (seg)	$0.12/t \times K_H$ (seg.)	$t - t_{\text{corr}}$ (seg.)	$n/n_0 - 1$	$(n/n_0 - 1)/C$ (ml/g)
Disolvente	0.000	92.000	3.036	0.0395	91.9605	0.0000	—
Soln. 1	2.118	105.971	3.497	0.0343	105.9367	0.1519	71.739
Soln. 2	4.237	120.701	3.983	0.0301	120.6709	0.3122	73.684
Soln. 3	6.356	136.783	4.514	0.0266	136.7564	0.4871	76.639
Soln. 4	8.474	154.464	5.097	0.0235	154.4405	0.6794	80.177
Soln. 5	12.711	193.900	6.399	0.0187	193.8813	1.1083	87.193

En la gráfica siguiente de viscosidad reducida contra la concentración se observa la extrapolación a cero, cuyo valor es el índice de Staudinger o viscosidad intrínseca.



Finalmente tenemos los cálculos del peso molecular corregido.

$$[n] = 67.9 \text{ ml/g}$$

$$a = 0.73$$

$$K = 7.81 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$$

$$[n] = K M_v^a$$

$$\log [n] = \log K + a \log M_v$$

$$\log M_v = 5.39619$$

$$M_v = 249\,000$$

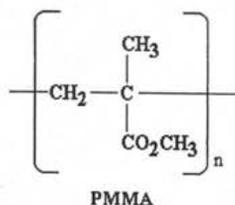
III.IV Generalidades del polimetacrilato de metilo.^{impi}

Origen. A finales del siglo XIX en Alemania se desarrollaron estudios de ésteres de ácidos acrílico y metacrílico. En 1901 el Dr Otto Rohm centra sus estudios en polímeros acrílicos, en 1907 se funda Rohm & Hass Company, que fabrica y comercializaba polímeros acrílicos para recubrimientos. A partir de 1928 el Dr. Rohm, consiguió fabricar polimetil metacrilato (PMMA) en láminas y mezclas para moldeo.

Desde entonces los acrílicos han tenido diferentes aplicaciones en productos que requieren estabilidad al calor, peso ligero, alta transmisión de luz y resistencia a la intemperie.

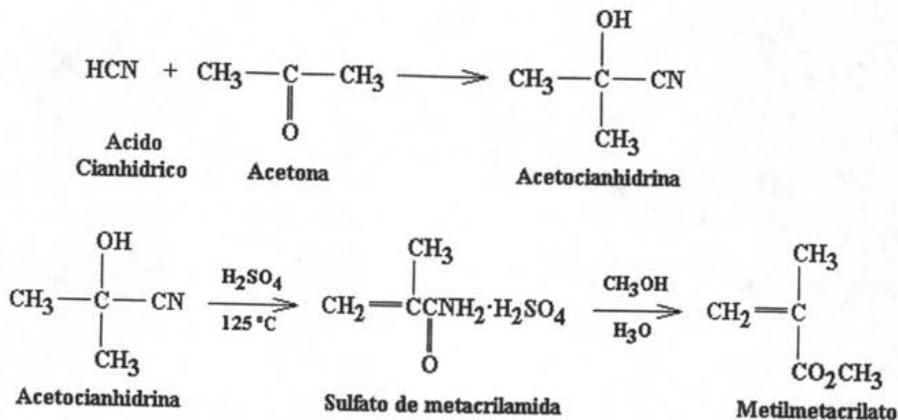
En la actualidad, además del homopolímero PMMA, se comercializan varios copolímeros con acrilonitrilo (A/MMA), estireno o metil-estireno y otros ésteres acrílicos. También se manejan tipos reforzados con fibra de vidrio y productos de PMMA recubiertos con compuestos orgánicos de silicio que mejoran su resistencia al rayado.

Estructura. El PMMA es un termoplástico amorfo, con baja absorción de agua que pertenece a la familia de los poliésteres.

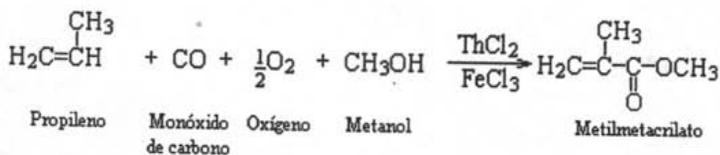


En México, las materias primas para la obtención del metil metacrilato son: ácido cianhídrico, acetona y metanol, algunos pueden contener acrilonitrilo, estireno y otros ésteres acrílicos.

La acetona y el cianuro de hidrógeno, reaccionan para formar acetocianhidrina, se calienta y adiciona metanol, en presencia de ácido sulfúrico, para producir el monómero de metil metacrilato. La reacción química es la siguiente,



Otro proceso es el hervir el metacrilato de metilo a 101°C, obteniéndose por carbonilación oxidativa catalítica del propileno en presencia de metanol.



Obtención. Una vez obtenido el monómero del metil metacrilato (MMA), se lleva a cabo la polimerización de éste. Los principales métodos de polimerización para monómeros acrílicos y sus respectivos productos son:

- Polimerización en Masa: lámina y hojuelas.
- Polimerización en Suspensión: hojuelas.
- Polimerización en Solución: polímeros modificados.
- Polimerización en Emulsión: aplicaciones dentales.

Propiedades. Los plásticos acrílicos poseen una variedad de propiedades que han permitido sustituir materiales como vidrio, madera y algunos metales suaves como el latón.

Este material presenta resistencia mecánica media y rigidez elevada, resistencia al impacto, que es seis veces superior al vidrio normal, presenta elevada dureza y su superficie es fácil de pulir.

Su densidad se sitúa entre 1.11 y 1.19 g/cm³. Esta es una propiedad importante, ya que es 50% más ligero que el vidrio. Destacan sus propiedades ópticas, la transmisión que alcanza es del 92%, similar a la del vidrio óptico.

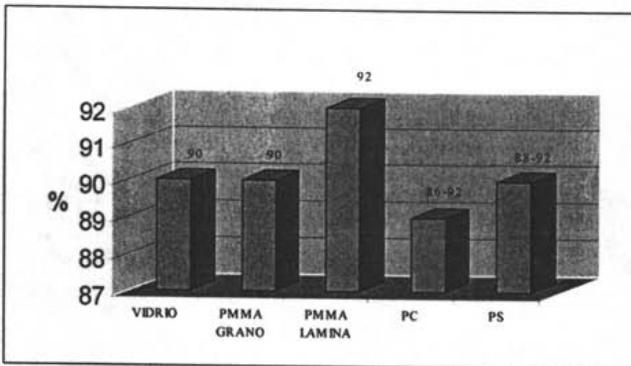


Figura 3.6
Comparación de la transmitancia del PMMA con otros materiales.

Se ha comprobado que la pérdida de transmisión de luz, es de aproximadamente 1% en 5 años y con el paso del tiempo no pierde su color original, a la intemperie los efectos de rayos ultravioleta no causan amarillamiento.

En cuanto a sus propiedades mecánicas, la figura 3.7 la comparada con otros materiales.

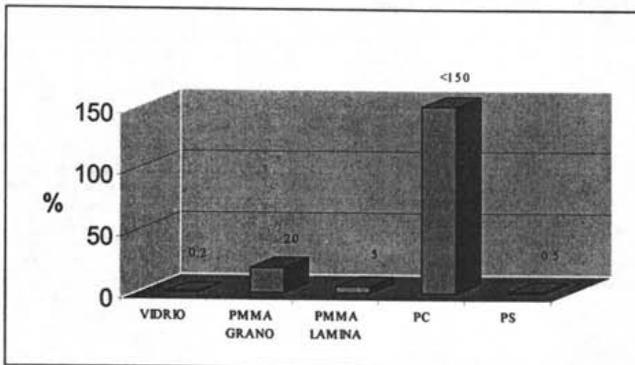


Figura 3.7
Comparación de la resistencia al impacto del PMMA con otros materiales.

Los rangos de temperaturas de uso común se extienden de -40° a 75°C y puede llegar a 100°C, por pequeños intervalos de tiempo, entre los 120° y 180° adquiere una consistencia elástica

y puede moldearse. A partir de 180°C se convierte en un líquido viscoso que puede inyectarse. Presenta dilatación térmica media. Es importante considerar que este material sufre expansiones y contracciones con cambios bruscos de temperatura.

El acrílico proporciona aislamiento eléctrico pero almacena cargas electrostáticas altas, con tendencia a acumular polvo.

En cuanto a sus propiedades químicas, resiste a ácidos, a bases de concentración baja o media, a disolventes como hidrocarburos alifáticos y aceites. No es resistente a disolventes polares como ésteres, cetonas o hidrocarburos clorados y tiene una absorción de humedad alrededor de 0.3%.

Aplicaciones. Debido a las propiedades que presenta el PMMA tiene diversas aplicaciones, como por ejemplo, en óptica, cristales de lentes, que además de ser más ligeros son seguros, no hay peligro de astillamiento también se emplea para vidrios de reloj, lupas, prismas, vidrios difusores, fibras conductoras de luz.

En el sector eléctrico-electrónico se utiliza en piezas de conmutador, pulsadores, tapas paneles luminosos, bandas luminosas. En la industria automotriz, en tapas de tacómetros, calaveras, triángulos de seguridad, cristales de vehículos y aviones.

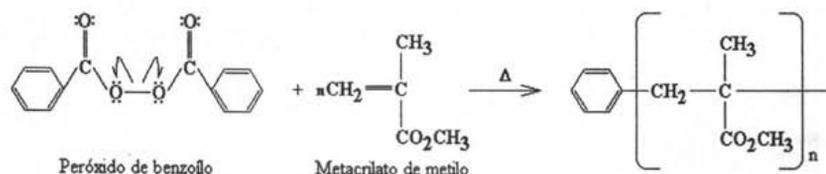
En la industria de la construcción se aplica en lechos acristalados, planchas segmentadas para cubiertas de invernadero, domos, partes e instalaciones sanitarias, tinas, manijas de las llaves, accesorios para baño, tocadores, cancelas, materiales para agua, módulos de regadera.

Entre otros usos importantes tenemos: artículos luminosos para publicidad, artículos para dibujo, lámparas y luminarias, domos, ventanas y acuarios; en medicina encuentra aplicaciones en prótesis, incubadoras, instrumentos de auscultación y recientemente se ha aplicado en discos de audio y video.

III.V Mecanismo de reacción del polimetacrilato de metilo.

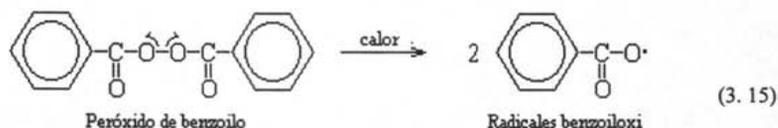
III.V.1 Reacción general.

Obtención del polimetacrilato de metilo a partir del monómero metacrilato de metilo utilizando el iniciador peróxido de benzoilo.

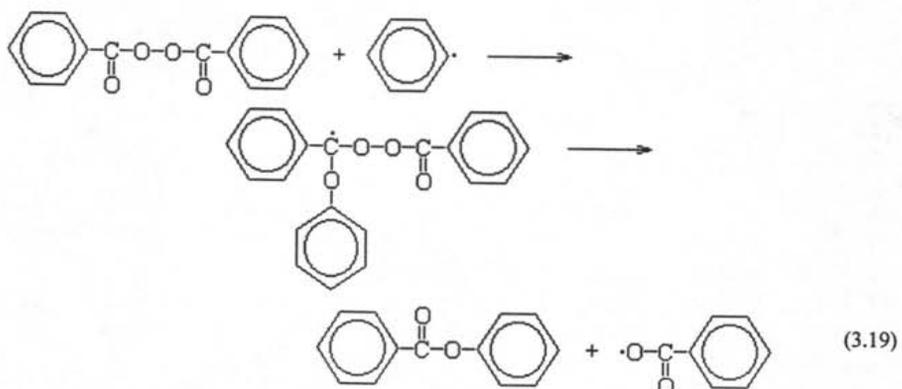
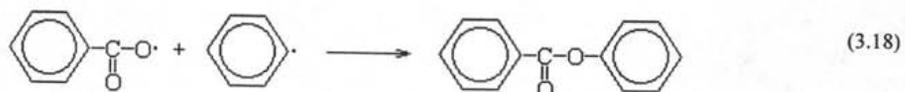
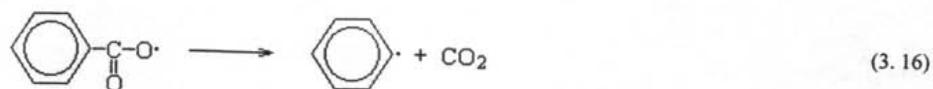


III.V.2 Mecanismo de reacción propuesto.

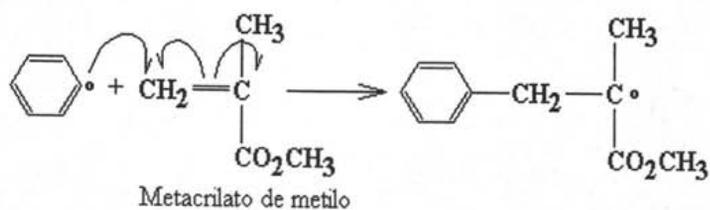
Reacciones de iniciación. Al calentar la solución de monómero, metacrilato de metilo e iniciador, peróxido de benzoilo, este último por homólisis térmica forma radicales benzoiloxi, llamados radicales primarios.



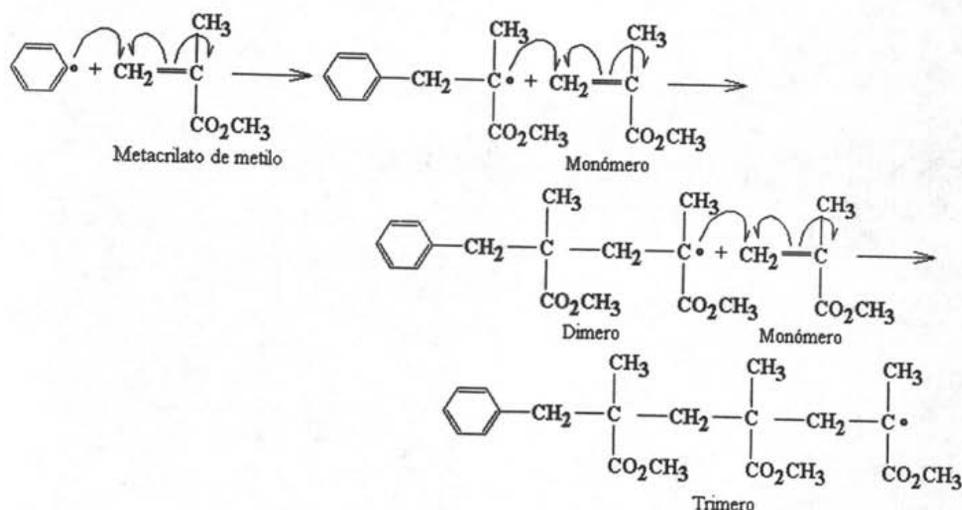
Los radicales benzoiloxi pueden sufrir una variedad de reacciones además de agregarse al monómero como puede ser la recombinación de la reacción (3.15), la descomposición a radicales fenil y bioxido de carbónico (3.16), o la combinación radical (3.17 y 3.18). Estas reacciones secundarias ocurren debido al efecto de combinación con moléculas solventes, y como resultado de este tipo de reacciones, la concentración de radicales iniciadores se reduce. La descomposición inducida (3.19) es otra reacción secundaria.



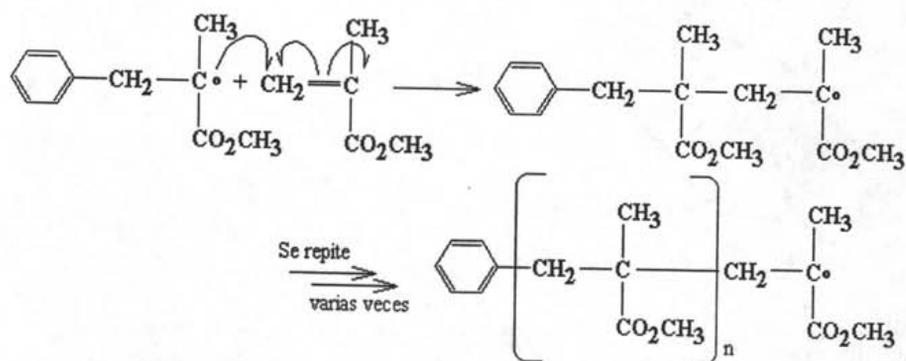
Estos radicales primarios a su vez reaccionan con el monómero para comenzar la polimerización, puede reaccionar con cualquier radical primario pero siempre buscando formar un radical más estable.



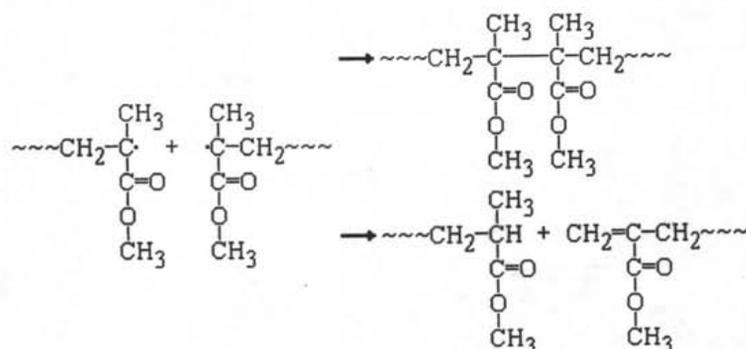
El producto resultante que contiene una unidad de monómero se agrega a otro monómero para producir un dímero que reacciona a su vez con otro para formar un trímero, etc.



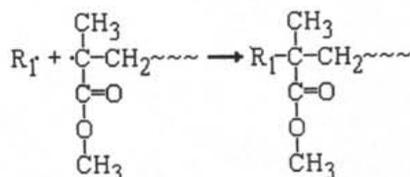
Reacción de propagación. Cuando el radical primario comienza a reaccionar sucesivamente con monómeros de metacrilato de metilo se tiene una reacción en cadena llamada propagación con n número de unidades de monómero.



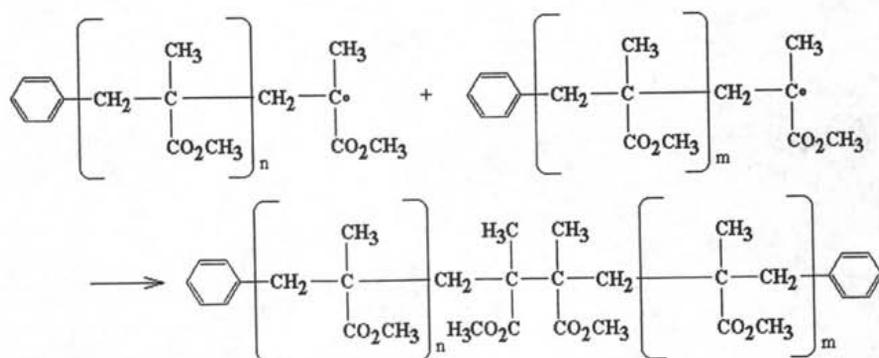
Reacciones de terminación. Una reacción de propagación que esta formando una cadena en crecimiento puede en un momento dado combinarse con otra cadena dando una reacción de desproporción y así terminar las reacciones de propagación.



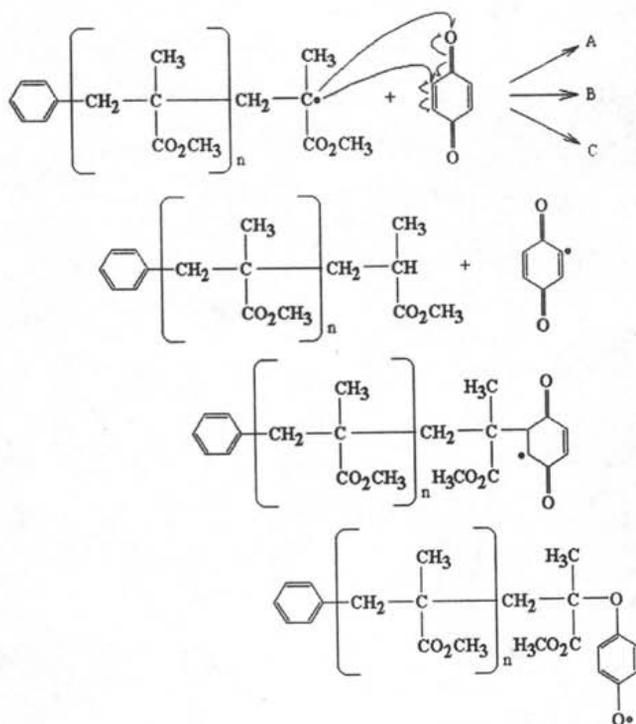
O también a altas concentraciones de iniciadores, la cadena con un radical puede combinarse con los radicales iniciadores.



En ambos casos el radical es destruido. Siguiendo el mismo modelo de reacción tendríamos la desproporción de la siguiente manera.



Cuando utilizamos un inhibidor como la hidroquinona se puede obtener reacciones diferentes como las que se muestra a continuación.



CAPÍTULO IV.

OBTENCION EXPERIMENTAL DEL PESO MOLECULAR VISCOSIMETRICO DEL POLIMETACRILATO DE METILO.

IV.I Hipótesis de la relación peso molecular – cantidad de iniciador.

Según la teoría comentada tendríamos que el peso molecular depende de la cantidad de iniciador el cual produce pesos moleculares pequeños o grandes, según la cantidad adicionada, lo anterior lo demostraremos con cuatro experimentos y para cada los cuales presentamos las siguientes suposiciones.

1° Para un período de tiempo largo de reacción con poco iniciador, tendríamos el peso molecular promedio muy grande, dando la posibilidad de que se agote el monómero, con pocos radicales iniciadores.

2° Para un período de tiempo largo de reacción con una mayor cantidad de iniciador (mayor cantidad de radicales iniciadores) se tendrá un posible agotamiento del monómero, pero con un bajo peso molecular promedio.

3° Para un período de tiempo corto de reacción con poco iniciador, tendríamos pocos radicales iniciadores pero detendríamos la reacción por lo que podemos esperar un peso molecular medio.

4° Para un período de tiempo corto de reacción con mayor cantidad de iniciador, tendríamos el peso molecular promedio más pequeño por una gran cantidad de radicales iniciadores y además detenemos la reacción.

Lo anterior se resume de cómo sigue: a menor cantidad de iniciador y mayor tiempo mayor peso molecular. Por tanto $1^{\circ} > 2^{\circ} > 3^{\circ} > 4^{\circ}$.

IV.II Obtención del peso molecular viscosimétrico del Polimetacrilato de metilo en una reacción por radicales libres.

IV.II.1 Material y reactivos.

Primera parte: *Destilación del monómero.*

Matraz bola de una bola 500 mL	(1)	Recipiente de peltre	(1)
Portatermómetro	(1)	Parrilla de calentamiento y agitación	(1)
Refrigerante con mangueras	(1)	Canastilla eléctrica	(1)
Termómetro de -10 a 400 °C	(1)	Reostato	(1)
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	(3)	Barra magnética	(1)
Pinzas de tres dedos con nuez	(2)	Piedras de ebullición	
T de destilación	(1)	Fibra de vidrio	
Columna Vigreux	(1)	Papel aluminio	
Colector	(1)	Hielo	
Probeta graduada de 25 mL	(1)		

Segunda parte: *Preparación de soluciones*

Matraz aforado de 10 mL	(1)	Hidroquinona*	
Vidrio de reloj	(1)	Peróxido de benzoílo	
Espátula	(1)		

Tercera parte: *Preparación del polímero*

Baño María eléctrico	(1)	Pinzas para tubo de ensayo	(2)
Termómetro de -10 a 400 °C	(1)	Embudo de vidrio	(4)
Cronómetro	(1)	Anillos metálicos	
Frascos viales con tapón	(8)	o pinzas de tres dedos	(4)
Marcador contra agua caliente y etanol			
Papel aluminio			
Etanol			
Algodón			

* Ver medidas de seguridad de reactivos en Anexo E.

Cuarta parte: *Obtención del peso molecular por Viscosimetría.*

Viscosímetro capilar de Ostwald modificado por el Dr Helio Flores Ramírez (1)

Baño para viscosímetro (1)

Pinzas de tres dedos (1)

Cronómetro (1)

Acetona

Programa en Excel para la obtención del peso molecular promedio viscosimétrico, proporcionado por el Dr. Flores Ramírez, explicado y reestructurado por la alumna Concepción Espinosa.

Quinta parte: *Análisis del monómero residual por Cromatografía de gases.*

Cromatógrafo de gases (1)*

Jeringa de μL (1)

Acetona

Agua destilada

* El cromatógrafo de gases es con detector de ionización de flama (FID) y tiene las siguientes características en la columna: 80/100 Marca, Chromosorblo; Modelo, MR 63863 Supelco- 95; diámetro, 5 * 1/8". Fue proporcionado por I.Q. Rodolfo Ruíz Trejo en el Laboratorio de Ingeniería Química departamento de reactores de la Facultad de Química.

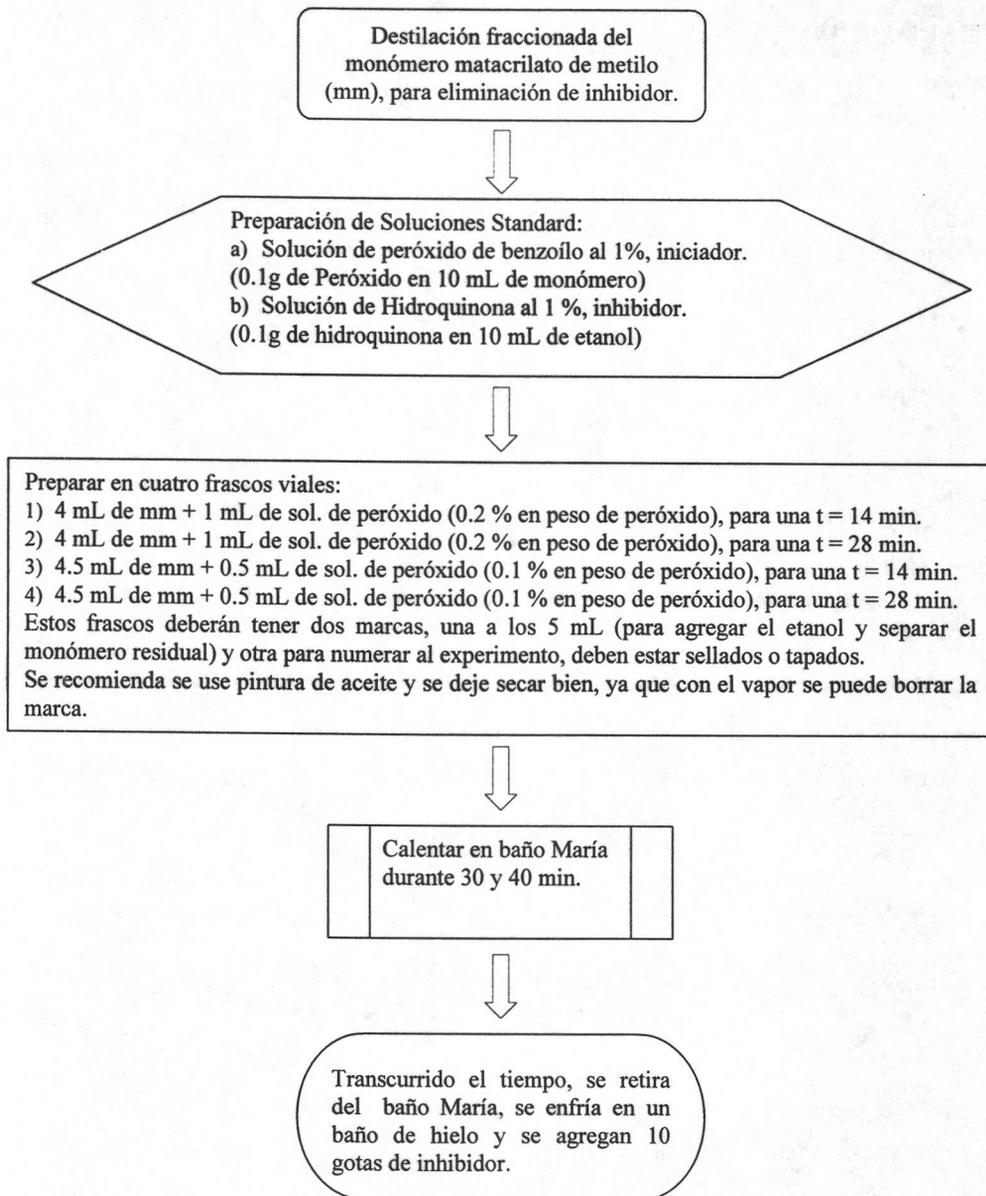
El programa que utiliza el cromatógrafo de este Laboratorio es el Peak Simple.

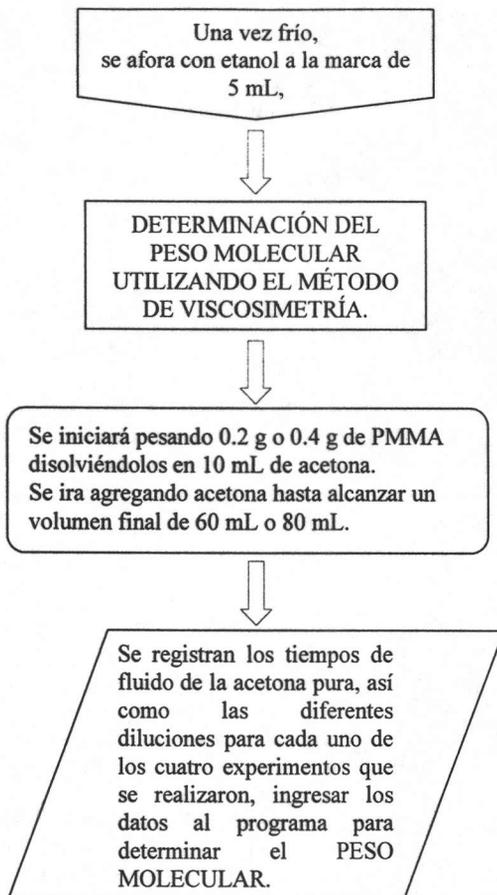
IV.II.2 Procedimiento experimental.

- 1) Destilar el monómero metacrilato de metilo a baño María para eliminar el inhibidor.
- 2) Preparar las soluciones de iniciador (Peróxido de benzoílo) a concentraciones de 1% para diluir a 0.2% y 0.1% e inhibidor (hidroquinona) con concentración de 1%.
- 3) Obtener el tiempo total de reacción utilizando el 1 mL de peróxido de benzoílo al 1% con 19 mL de monómero destilado poner a baño María y tomar el tiempo hasta que comienza a burbujear.
- 4) Una vez que se tiene el tiempo total de reacción se toman dos tiempos intermedios para obtener el polímero, con ambas cantidades de iniciador para cada uno de los tiempos se realizan los cuatro experimentos.
- 5) La reacción se detiene con la solución de hidroquinona y enfriando el tubo en un recipiente con hielo, para posteriormente separar con etanol el monómero residual del polimetacrilato de metilo, que posteriormente se manda a cromatografía de gases para su análisis*.
- 6) Sé realizar la viscosimetría diluyendo 0.4g o 0.2g de polímero (según la cantidad obtenida del polímero), en 10 mL de acetona, volver a diluir agregando otros 10, 20 y 40 mL de acetona en el mismo viscosímetro (según lo considere el profesor) para tener los tiempos necesarios de fluides y obtener el peso molecular. Ver anexo D.
- 7) Realizar los cálculos para obtener el peso molecular de las cuatro diferentes muestras experimentales.
- 8) Analizar si los resultados concuerdan con nuestra hipótesis.

* Para el análisis cromatográfico se necesita conseguir el cromatógrafo ya que el laboratorio no cuenta con este aparato de análisis.

V.II.3 Diagrama de flujo.





IV.II.4 Registro de datos y ecuaciones.

En la siguiente tabla se deberá registrar los resultados obtenidos en el experimento.

Tabla 4.1 Peso molecular promedio, su rendimiento y monómero residual.

Cantidad de iniciador.	Tiempo de reacción.	Peso molecular promedio.	Rendimiento del polímero.	Monómero residual.
0.10%	t_1			
0.10%	t_2			
0.20%	t_1			
0.20%	t_2			
0.30%	t_1			
0.30%	t_2			

Tabla 4.2 Datos y resultados como aparecen en el programa.

Fecha

DETERMINACIÓN DE PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO

Condiciones del experimento

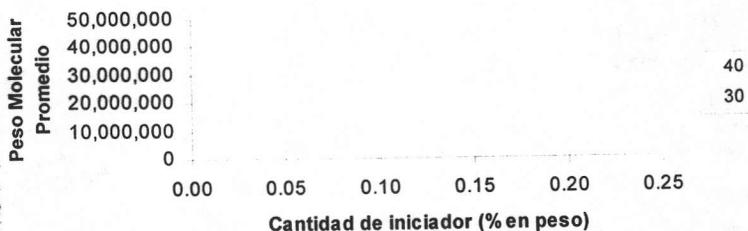
DATOS

No de experimento	1	2	3	4	
Concentración de iniciador					% peso
Tiempo de Reacción					°C
Peso del polímero obtenido					g
Viscosimetría					
Temperatura de experimento viscosimetrico					°C
Tiempos promedio de desenso por el capilar *					
Acetona (C ₃ H ₆ O)					s
PMMA+C ₃ H ₆ O (ml/M en g.)	ml (C ₃ H ₆ O)				s
PMMA+C ₃ H ₆ O (ml/M en g.)	ml (C ₃ H ₆ O)				s
PMMA+C ₃ H ₆ O (ml/M en g.)	ml (C ₃ H ₆ O)				s

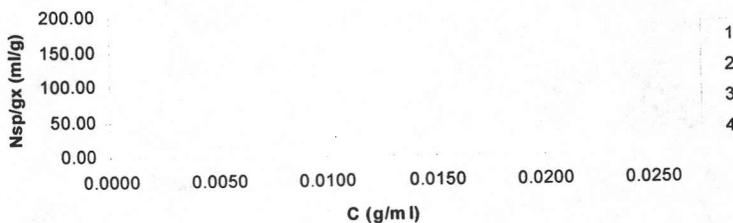
RESULTADOS

No de experimento	1	2	3	4
Peso Molecular del Polímero				

Gráfica 4.1. Variación de Peso Molecular Promedio con la Cantidad de Iniciador a Diferentes Tiempos de Reacción.



Gráfica 4.2 OBTENCIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA.



* Los tiempos de las diluciones son el promedio, ya que se toma un mínimo de tres veces por cada dilución.

Ecuaciones utilizadas para la obtención del peso molecular viscosimétrico:

CONCENTRACIÓN [g/mL]

$$C = \frac{\text{GRAMOS DE SOLUTO}}{\text{MILILITROS DE DISOLUCIÓN}} \quad [=] \quad \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$N_{sp} = (T_x - T_0) / T_0$

$$N_{sp} = \frac{Q_{\text{pro DILUCION}} - Q_{\text{pro ACETONA}}}{Q_{\text{pro ACETONA}}} \quad [=] \quad \frac{\text{s}}{\text{s}}$$

N_{sp}/gx

$$N_{sp}/gx = \frac{N_{sp}}{C} \quad [=] \quad \frac{\text{mL}}{\text{g}} \quad [=] \quad \frac{1}{100} \frac{\text{dL}}{\text{g}}$$

$$Y = n + m X$$

$$N_{sp_0} = K_m M^a$$

$$M = \left(\frac{N_{sp_0}}{K_m} \right)^{1/a} \quad [=] \quad \left(\frac{\text{dL/g}}{\text{dL/g}} \right)^{1/\text{adim}} \quad [=] \quad \text{adim}$$

$$\log N_{sp_0} = \log K_m + a \log M$$

$$M = 10^{\left(\frac{\log N_{sp_0} - \log K_m}{a} \right)}$$

IV.II.5 Datos, cálculos y resultados del experimento.

CD. UNIVERSITARIA, D.F., 27 DE ABRIL DE 1998.

DETERMINACIÓN DE PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO

Poli(metacrilato de metilo) a diferentes concentraciones del iniciador y diferentes tiempos de reacción.

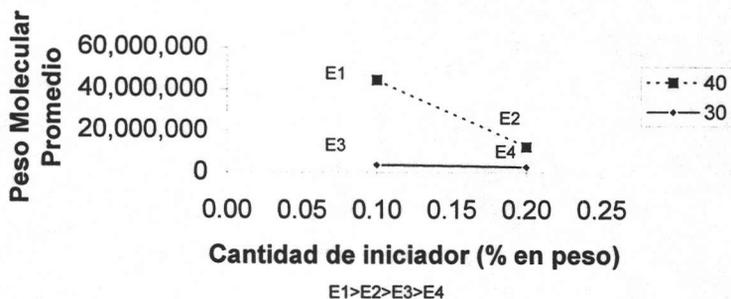
DATOS

No de experimento	1	2	3	4	% peso		
Concentración de iniciador	0.10	0.20	0.10	0.20			
Tiempo de Reacción	40	40	30	30	min		
Peso del polímero obtenido	0.2034	0.2127	0.2000	0.2000	g		
Viscosimetría							
Temperatura del análisis de viscosimetría	20	20	20	20	°C		
Tiempos promedio de descenso por el capilar							
Acetona (C ₃ H ₆ O)							
	128.2	125.7	128.2	125.7	s		
PMMA+C ₃ H ₆ O (ml./M en g.)	10	ml (C ₃ H ₆ O)	442.5	400.5	287.5	281.5	s
PMMA+C ₃ H ₆ O (ml./M en g.)	20	ml (C ₃ H ₆ O)	264.5	261.5	191.0	180.0	s
PMMA+C ₃ H ₆ O (ml./M en g.)	40	ml (C ₃ H ₆ O)	244.0	172.0	151.0	146.0	s
PMMA+C ₃ H ₆ O (ml./M en g.)	80	ml (C ₃ H ₆ O)	0.0	0.0	0.0	0.0	s

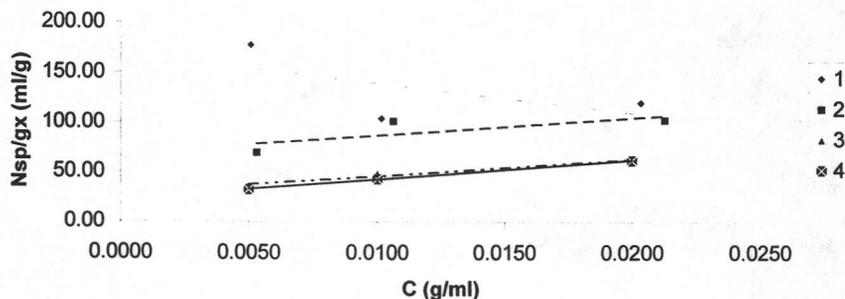
RESULTADOS

No de experimento	1	2	3	4
Peso Molecular del Polímero	44,589,936	12,250,539	3,575,099	2,553,507

Gráfica 4.1. Variación de Peso Molecular Promedio con la Cantidad de Iniciador a Diferentes Tiempos de Reacción.



Gráfica 4.2. OBTENCIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA.



donde

E1 = Experimento no. 1, E3 = Experimento no. 3
E2 = Experimento no. 2, E4 = Experimento no. 4

Tabla 4.3 Obtención de la viscosidad específica para cada experimento.

POLÍMERO: METACRILATO DE METILO

CTES PARA

Acetona (C₃H₆O)

T (°C)	20
K*10 ⁵ (g / dL)	0.75
a (adim)	0.7

OBTENCIÓN DE Nsp₀

EXPERIMENTO NO: 1				
INICIADOR	0.1	% peso	TIEMPO DE CALENTADO	40 min

C (g/ml)	Nsp (adim)	Nsp/gx (ml/g)
0.0203	2.4516	120.53
0.0102	1.0632	104.54
0.0051	0.9033	177.64
-	-	-

Y =	169.6395	+	-2983.8253	X	*
-----	----------	---	------------	---	---

EXPERIMENTO NO: 2				
INICIADOR	0.2	% peso	TIEMPO DE CALENTADO	40 min

C (g/ml)	Nsp (adim)	Nsp/gx (ml/g)
0.0213	2.1862	102.78
0.0106	1.0804	101.58
0.0053	0.3683	69.27
-	-	-

Y =	68.6705	+	1816.7289	X
-----	---------	---	-----------	---

EXPERIMENTO NO: 3				
INICIADOR	0.1	% peso	TIEMPO DE CALENTADO	30 min

C (g/ml)	Nsp (adim)	Nsp/gx (ml/g)
0.0200	1.2426	62.13
0.0100	0.4899	48.99
0.0050	0.1778	35.57
-	-	-

Y =	28.9977	+	1705.4825	X
-----	---------	---	-----------	---

EXPERIMENTO NO: 4				
INICIADOR	0.2	% peso	TIEMPO DE CALENTADO	30 min

C (g/ml)	Nsp (adim)	Nsp/gx (ml/g)
0.0200	1.2395	61.97
0.0100	0.4320	43.20
0.0050	0.1615	32.30
-	-	-

Y =	22.9117	+	1963.8595	X
-----	---------	---	-----------	---

EXPERIMENTO NO.: 1

Cálculos para la determinación del peso molecular viscosimétrico del experimento No. 1

CONCENTRACIÓN [g/mL]

C =	GRAMOS DE SOLUTO	[=]	g		
	MILILITROS DE DISOLUCIÓN		mL		
10	ml (C ₃ H ₆ O)	C = $\frac{0.2034}{10}$	=	0.0203	$\frac{g}{mL}$
20	ml (C ₃ H ₆ O)	C = $\frac{0.2034}{20}$	=	0.0102	$\frac{g}{mL}$
40	ml (C ₃ H ₆ O)	C = $\frac{0.2034}{40}$	=	0.0051	$\frac{g}{mL}$
80	ml (C ₃ H ₆ O)	C = $\frac{0.2034}{80}$	=	0.0000	$\frac{g}{mL}$

Nsp=(Tx-To)/To

Nsp =	Qpro DILUCION - Qpro ACETONA	[=]	s		
	Qpro ACETONA		s		
10	ml (C ₃ H ₆ O)	Nsp = $\frac{442.5 - 128.2}{128.2}$	=	2.4516	adim
20	ml (C ₃ H ₆ O)	Nsp = $\frac{264.5 - 128.2}{128.2}$	=	1.0632	adim
40	ml (C ₃ H ₆ O)	Nsp = $\frac{244 - 128.2}{128.2}$	=	0.9033	adim
80	ml (C ₃ H ₆ O)	Nsp = $\frac{-}{-}$	=		adim

Nsp/gx

Nsp/gx =	Nsp	[=]	mL	[=]	1	dL	
	C		g		100	g	
10	ml (C ₃ H ₆ O)	Nsp/gx = $\frac{2.4516}{0.0203}$	=	120.533	$\frac{mL}{g}$	=	1.2053 $\frac{dL}{g}$
20	ml (C ₃ H ₆ O)	Nsp/gx = $\frac{1.0632}{0.0102}$	=	104.541	$\frac{mL}{g}$	=	1.0454 $\frac{dL}{g}$
40	ml (C ₃ H ₆ O)	Nsp/gx = $\frac{0.9033}{0.0051}$	=	177.635	$\frac{mL}{g}$	=	1.7764 $\frac{dL}{g}$
80	ml (C ₃ H ₆ O)	Nsp/gx = $\frac{-}{-}$	=		$\frac{mL}{g}$	=	0.0000 $\frac{dL}{g}$

$$Y = n + m X$$

$$Y = 169.6395 + -2983.83 X$$

$$N_{sp_0} = K_m M^a$$

$$M = \left(\frac{N_{sp_0}}{K_m} \right)^{1/a} \quad [=] \quad \left(\frac{dL/g}{dL/g} \right)^{1/adim} \quad [=] \quad adim$$

$$M = \left(\frac{1.6964}{0.0000075} \right)^{1.43} = 44,589,936$$

$$\log N_{sp_0} = \log K_m + a \log M$$

$$M = 10^{\left(\frac{\log N_{sp_0} - \log K_m}{a} \right)}$$

$$M = 10^{\left(\frac{0.23 - -5.12}{0.7} \right)} = 44,589,936$$

Fecha 27 de Abril 1998

TEMPERATURA 93 GRADOS (BAÑO MARÍA)

DETERMINACION DE PESO MOLECULAR VISCOSIMETRICO

Polimetacrilato de metilo a diferentes conc. de cat. y temp

MUESTRA 0.1 INICIADOR 40 MINUTOS

POLIMERO: METACRILATO DE METILO

PESO DE LA MUESTRA (M en g.)

CTE K*10⁻⁵ en gramos / decilitro

CTE ALFA

TIEMPO DE LA ACETONA

TEMPERATURA DEL BAÑO

0.2034
0.75
0.7
128.2
20

DATOS	
TEMP. DEL BAÑO (CEN.)	20
PESO DE LA MUESTRA (g.)	0.2034
TIEMPO DE LA ACETONA	128.2
#	TIEMPOS
1	mi./M en g.
2	10
3	40
	442.5
	264.5
	244.0

INTERCECCION

PENDIENTE

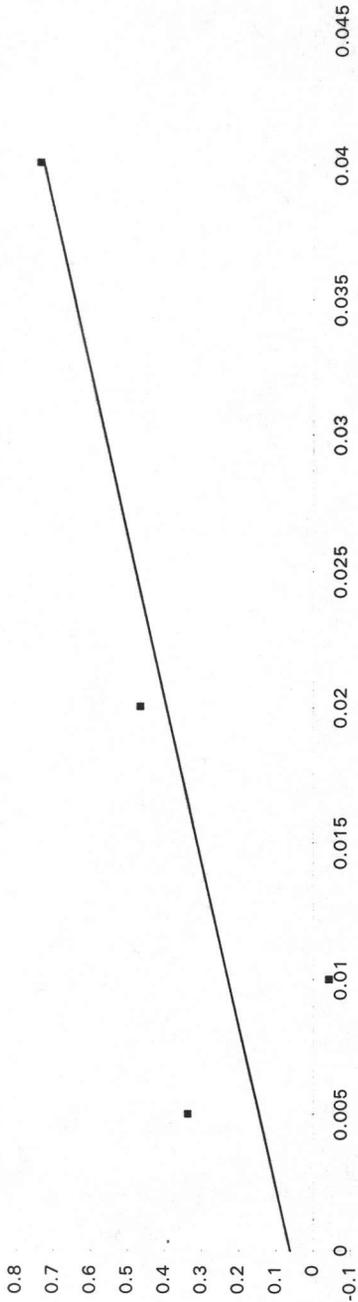
CORRELACIÓN

1.696395289

-29.83825344

-0.603157062

PESO MOLECULAR = 44,589,936 DALTONS



* Este programa es el original diseñado para la resolución de pesos moleculares fue creado por el Dr. Helio Flores Ramirez, la variación con el programa anterior sólo es el desglose de las ecuaciones para que el alumno observe perfectamente el desarrollo de la solución. Se puede apreciar en ambos el mismo resultado.

Cálculo de la concentración del monómero residual empleando las áreas obtenidas de la cromatografía de gases.

Tabla 4.4 Áreas de compuestos puros.

	Retención	Área	%Área	Columna	Fecha
Etanol	0.183	1382.47	100	1/4	7/08/97
	0.183	2127.02	100	1/4	8/08/97
	0.150	1319.50	100	1/8	7/08/97
Metil Metacrilato	0.700	1472.33	100	1/4	5/08/97
	0.850	1656.08	100	1/4	8/08/97
	0.633	212.96	100	1/8	5/08/97
Hidroquinona/Etanol	0.233	1051.86	100	1/4	5/08/97
	0.150	762.37	100	1/8	5/08/97

Tabla 4.5 Áreas de las mezclas obtenidas en los experimentos.

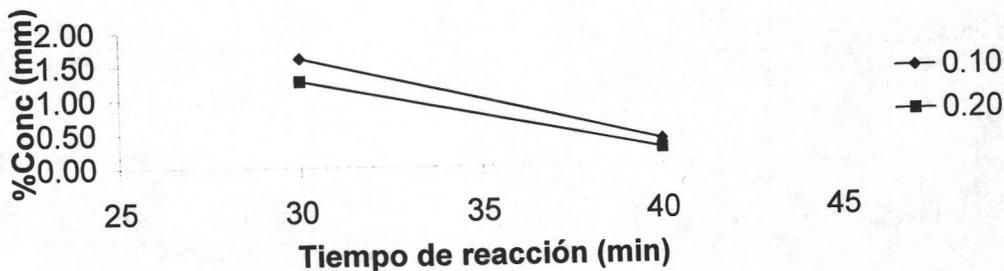
Concentración de iniciador	0.10			0.20		
Tiempo de Calentamiento	40			40		
Columna	1/4			1/4		
Fecha	8/08/97			8/08/97		
	Retención	0.183	0.933	Retención	0.183	0.950
	Área	1670.48	5.91	1676.39	Área	1702.82
	%Área	99.65	0.35	100	%Área	99.78
	%Conc (mm)	78.54	0.36		%Conc (mm)	80.06
Concentración de iniciador	0.10			0.20		
Tiempo de Calentamiento	30			30		
Columna	1/4			1/4		
Fecha	8/08/97			8/08/97		
	Retención	0.183	0.966	Retención	0.183	0.933
	Área	2004.28	26.57	2030.85	Área	2105.64
	%Área	98.69	1.31	100	%Área	99.04
	%Conc (mm)	94.23	1.60		%Conc (mm)	98.99

%Conc (c) de monómero residual.

Concentración de iniciador

		0.10	0.20
Tiempo de reacción	30	1.60	1.26
	40	0.36	0.23

% Concentración del residuo del monómero, metacrilato de metilo.



IV.III Análisis de resultados experimentales.

La importancia de la determinación del peso molecular se debe a que influye directamente en las propiedades como son viscosidad, elasticidad, tenacidad mecánica y fragilidad, al aumentar este, aumentan dichas propiedades proporcionando un polímero con un uso específico.

A continuación se presenta la tabla de resultados y el análisis de cada experimento.

Tabla 4.1 Peso molecular promedio, su rendimiento y monómero residual.

Cantidad de iniciador.	Tiempo de reacción.	Peso molecular promedio.	Rendimiento del polímero.	Monómero residual.
0.10%	40	44,589,936	99.70	0.36
0.10%	30	3,575,099	98.40	1.60
0.20%	40	12,250,539	99.60	0.23
0.20%	30	2,553,507	98.20	1.26

1° A 40 min de reacción con 0.1% en peso de iniciador, el peso molecular promedio es de 44,589,936, es el más grande de los cuatro experimentos. Por los que podemos deducir que reaccionó la mayor cantidad de monómero.

2° A 40 min de reacción con 0.2% en peso de iniciador, tenemos un peso molecular promedio de 12,250,539. Casi sea la mitad del experimento de 0.1% y 40 min de reacción y es mayor que los experimentos de 30 min.

3° A 30 min de reacción y 0.1% en peso de iniciador, se tiene un peso molecular promedio de 3,575,099. Tenemos menor tiempo menor peso molecular, pero a menor cantidad de iniciador mayor peso molecular que el experimento de 30 min y 0.2% en peso de iniciador.

4° Por ultimo con 30 min de reacción y 0.2% en peso de iniciador, el peso molecular promedio es 2,553,507. Es el peso molecular más bajo porque los monómeros tienen una mayor cantidad de radicales iniciadores para unirse haciendo cadenas pequeñas, además de un tiempo de reacción más corto.

Lo anterior se observa en la gráfica 4.1, y se simplifica, a menor cantidad de iniciador mayor peso molecular y a mayor tiempo mayor peso molecular.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES.

- 1) Se obtuvo el guión experimental denominado "Polimerización vía radicales libres" el cual fue adicionado al Manual de experimentos: Química orgánica II (1405), anexo A.
- 2) Para realizar este experimento es indispensable que el alumno comprenda profundamente los antecedentes de la polimerización por radicales libres por lo que se tuvo que hacer una revisión bibliográfica del polímero sintetizado.
 - a) Polímeros, tipos y usos, profundizando al polimetacrilato de metilo.
 - b) Mecanismo de polimerización por radicales libres.
 - c) Agentes que se usan en el paso de terminación, reacción de terminación con hidroquinona.
 - d) Métodos de obtención de peso molecular, enfatizando el peso molecular promedio viscosimétrico y su cálculo.
- 3) Se vio que el método mejor método para determinar el peso molecular fue el viscosimétrico, siendo también el más conocido y fácil de manejar.
- 4) De los experimentos realizados se observa que el que hipótesis propuestas al inicio del experimento se confirman a las condiciones experimentales, esto es, que a mayor cantidad de iniciador, el peso molecular aumenta. Y que al aumentar el tiempo de reacción, aumenta también el peso molecular del polímero.
- 5) La experimentación se deberá realizar con mucho cuidado, tanto al hacer las soluciones, como al hacer las mediciones, con el fin de obtener resultados congruentes.
- 6) El experimento se realizó con el material existente en el laboratorio de Química Orgánica, pero fue necesario solicitar un cromatógrafo al laboratorio de Ingeniería Química para hacer las determinaciones cromatográficas.

Recomendaciones.

Se recomienda para una mejor observación emplear al menos 3 cantidades de iniciador y tener mucho cuidado con el control de las condiciones experimentales en el procedimiento viscosimétrico, ya que una pequeña variación cambia los resultados significativamente, el no ser cuidadoso al tomar los tiempos no proporcionará los resultados deseados.

Es preferible que laboratorio de Química Orgánica de cuente con un control más preciso en el baño para mantener la temperatura constante en las determinaciones del viscosímetro y que tenga su propio cromatógrafo de gases.

BIBLIOGRAFÍA.¹⁴

1. Angulo Sánchez, José Luis/ Caracterización fisicoquímica de polímeros/ México: Limusa: Noriega, 1994.
2. Bellido Velasco, José A./ Macromoléculas/ México: UNAM, 1980.
3. Billmeyer, Fred W./ Ciencia de los polímeros/ México: Reverte, 1975.
4. Bohdanecky Miloslav, Josef Kovar/ Viscosity of polymer solutions/ Amsterdam: Elsevier Scientific, 1982.
5. Brown, William Henry/ Introducción a la química orgánica/ México, D.F.: Continental, 2002.
6. Carrasco Fuentes, Minerva/ Desarrollo de prácticas a través de la obtención de polímeros. (Poliestireno y polimetacrilato de metilo)/ México, D.F.: UNAM, Facultad de Química, 1998.
7. Cornejo Rojas, Rosa Luz/ Manual de experimentos: Química orgánica II (1405)/ México, D. F.: UNAM, Facultad de Química, 2001.
8. Encyclopedia of polimer science and engieneering/ Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., 1989.
9. Fernández Flores, Rafael/ La química en la sociedad/ México: UNAM, Facultad de Química, 1994.
10. Flory, Paul J./ Principles of polymer chemistry/ Ithaca, N.Y.: Cornell University, 1953.
11. Gordon M., Kline/ Analytical chemistry of polymers: Part I. Analysis of monomers and polymeric materials plastic – resins – rubbers – fibers/ New York: Interscience publishers, Inc, 1989.
12. Hernández Ruiz, Alma Angélica/ Reducir, rehusar y reciclar polímeros industriales en México: una guía introductoria/ México, D.F.: UNAM, Facultad de Química, 1998.

13. Juárez Martínez, Carlos Homero/ Impacto de los plásticos convencionales en el medio ambiente y perspectivas de aplicación del PHB como plástico biodegradable/ México, D.F.: UNAM, Facultad de Química, 1998.
14. Juárez Martínez, María de Lourdes/ Métodos manuales de recuperación de información en ingeniería química/ México, D.F.: UNAM, Facultad de Química, 1991.
15. Martínez De las Marías P./ Química y física de los altos polímeros y materias plásticas/ Madrid; México: Alhambra, 1972.
16. Nicholson, John W./ The chemistry of polymers/ Cambridge, United Kingdom: Royal Society of Chemistry, Information Services, 1997.
17. Plata Dehmer, Juan Rodrigo/ Experiencias de cátedra y prácticas de laboratorio para el paquete terminal de polímeros de la carrera de ingeniería química/ México, D.F.: UNAM, Facultad de Química, 1991.
18. Pryor, William A./ Free radicals/ New York: McGraw-Hill, 1966.
19. Reyes Córdoba, Adriana/ Normatividad del reciclaje de plásticos/ México, D.F.: UNAM, Facultad de Química, 2003.
20. Rodríguez, Ferdinand/ Principios de sistemas de polímeros/ México: Manual Moderno, S.A., 1984.
21. Sax, Newton Irving/ Dangerous properties of industrial materials/ New York: Van Nostrand Reinhold, 1984.
22. Seymour, Raimond Benedict/ Introducción a la química de los polímeros/ Barcelona: Reverte, S. A., 1995.
23. Sun, S.F./ Physical chemistry of macromolecules basic principles and issues/ New York: John Wiley, 1994.

ANEXOS.

Anexo A.

GUIÓN EXPERIMENTAL.

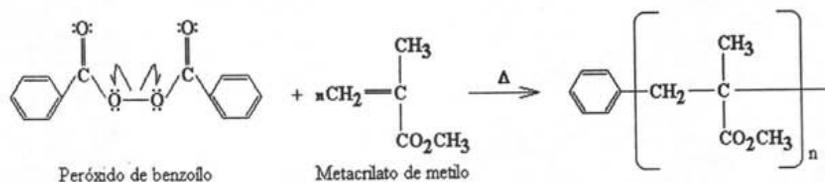
POLIMERIZACIÓN VÍA RADICALES LIBRES.⁶

[Manual de Experimentos Química Orgánica II (1405)].

PROBLEMA

Identifique el efecto producido sobre el peso molecular del polímero obtenido al variar la cantidad de iniciador empleado.

REACCIÓN



INFORMACIÓN

Un polímero es una molécula de elevado peso molecular, formada por enlaces repetidos de muchas moléculas pequeñas llamadas monómeros. Los alquenos de bajo peso molecular experimentan una reacción de polimerización rápida vía radicales libres, cuando son tratados con pequeñas cantidades de un radical iniciador. Como en todas las reacciones en cadena por radicales, se requieren tres tipos de pasos: iniciación, propagación y terminación.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Síntesis del polímero. Coloque en un tubo de ensayo 20 mL de metacrilato de metilo recién destilado, agregue () de peróxido de benzoilo en solución de metacrilato de metilo. Caliente el tubo en baño María, durante () minutos, teniendo cuidado de tapar el tubo con un papel aluminio. Una vez terminado el tiempo de reacción, enfríe en baño de hielo y agregue 5 gotas de solución metanólica de hidroquinona al 1%. Agregue 10 mL de metanol y separe el sólido formado. (Nota: ponga el líquido residual en un frasco vial y envíelo etiquetado a cromatografía de gases)*. El sólido se utilizará para la determinación viscosimétrica del polímero.

La síntesis del polímero se realizará variando las cantidades de iniciador conforme se muestra en la tabla. Haga una primera polimerización agregando 0.2 % de peróxido de benzoilo, con el fin de determinar el tiempo total de reacción. El monómero termina de reaccionar antes de que ebulle.

Cantidad de iniciador.	Tiempo de reacción.	Peso molecular promedio.	Rendimiento del polímero.	Monómero residual.
0.1%	t_1			
0.1%	t_2			
0.2%	t_1			
0.2%	t_2			
0.3%	t_1			
0.3%	t_2			

Determinación del peso molecular promedio por viscosimetría. Para obtener el peso molecular utilice () g del polímero obtenido y disuélvalo en 10 mL de acetona, vacíelo en el viscosímetro modificado y determine el tiempo que

tarda en bajar por el capilar la mezcla (realice tres veces cada medición). Realice nuevas mediciones agregando 20, 40 y 80 mL de acetona al viscosímetro sin agregar más polímero. Obtenga el promedio de cada medición. Para cada polímero complete la siguiente tabla de resultados.

Tiempo de retención de la acetona en segundos.	Tiempo de retención del polímero con 10 mL de acetona en s.	Tiempo de retención del polímero con 20 mL de acetona en s.	Tiempo de retención del polímero con 40 mL de acetona en s.	Tiempo de retención del polímero con 80 mL de acetona en s.

Alimente los resultados al programa de la computadora y obtenga sus gráficas correspondientes.

ANTECEDENTES

- Polimerización vía radicales libres.
- Etapas de la polimerización por radicales libres.
- Tipos de iniciadores de radicales libres.
- Agentes que se usan en el paso de terminación.
- Usos principales de los polímeros.
- Polímeros termoplásticos del metacrilato de metilo.
- Reacciones de polimerización del metacrilato de metilo con peróxido de benzoílo.

- h) Reacción de terminación con hidroquinona.
- i) A que se le llama peso molecular promedio viscosimétrico y como se calcula.
- j) Realice un diagrama de flujo del experimento que va a realizar.

CUESTIONARIO **

1. ¿Cuál es el tiempo total de la reacción de polimerización?
2. Realice una gráfica de peso molecular viscosimétrico vs cantidad de peróxido de benzoílo.
3. ¿Para que añade el peróxido de benzoílo?, ¿hubiera sucedido lo mismo si no lo agrega?
4. ¿Cómo calcula el peso molecular promedio viscosimétrico?
5. ¿Hay alguna variación en el peso molecular promedio al variar la cantidad de peróxido de benzoílo?
6. Presenta alguna tendencia la gráfica de cantidad de peróxido de benzoílo y peso molecular.
7. Con base en la gráfica de monómero residual, podría identificar las etapas de iniciación, propagación y terminación
8. De acuerdo a la información presentada en el experimento ¿cómo actúa durante la reacción el peróxido de benzoílo?
9. ¿Podría haber determinado teóricamente el peso molecular del polímero?
10. ¿Podría haber determinado teóricamente la variación del monómero residual?
11. Explique los resultados obtenidos en función de las especies reaccionantes?

12. ¿Podría usted controlar el peso molecular de su polímero? ¿Cómo lo haría?
13. ¿Qué tipo de polímero obtuvo? ¿Cómo lo podría probar experimentalmente?

Variante Experimental:

El experimento se puede realizar variando el tiempo de reacción y manteniendo constante la concentración del iniciador, lo cual nos mostraría el efecto del tiempo sobre el peso molecular del polímero.

BIBLIOGRAFÍA.

John McMurry. *Organic Chemistry*. Brooks/Cole Publishing Company, 3ra. Edición. Estados Unidos, 1992.

Jonathan S. Nimitz. *Experiments in Organic Chemistry from Microscale to Macroscale*. Prentice Hall. Estados Unidos, 1955.

Ralph J. Fessenden, y Joan S. Fessenden. *Techniques and Experiments for Organic Chemistry*. Willard Grant Press. Estados Unidos, 1983.

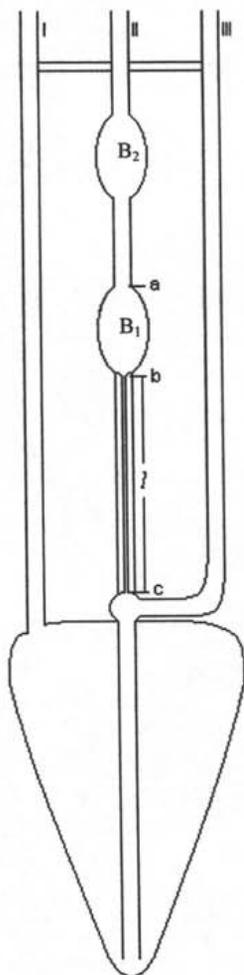
The Merck Index, Merck & Co., Inc., 12va. Edición Estados Unidos, 1996.

* La cromatografía del monómero residual es para la observación de la cinética de la reacción.

** Las preguntas de este cuestionario fueron obtenidas del Anexo C.

Anexo B.

Viscosímetro modificado de Ostwald.



Viscosímetro de Ostwald modificado. Diseño del Dr. Helio Flores Ramírez, con el fin de que evitar pérdidas al ir diluyendo las soluciones además de contar con gran capacidad que da un amplio rango de dilución.

Cuenta con las siguientes características: altura de bulbos 3 cm, l (altura del capilar) es de 8 cm y la pera tiene capacidad de 100 mL.

Tiene tres accesos:

- I. Entrada y salida de los líquidos.
- II. Succión del capilar.
- III. Para hacer contrapresión.

Procedimiento:

El sistema permanece a temperatura constante mediante un baño que debe cubrir mínimo el bulbo inmediato al después del capilar, manteniendo el viscosímetro en posición vertical, se marcan los límites a y b . Se coloca la sustancia (primeramente acetona pura), aproximadamente 10 mL se introducen por I, bloqueando posteriormente para por II succionar para llenar los bulbos, se toman las lecturas de tiempo de fluido de a a b preferentemente repetir de 3 a 4 veces. La acetona se coloca en un frasco de residuos y se pone secar el viscosímetro; se prepara una disolución de 0.2 g de polímero en 10 mL de acetona (hacer las disoluciones fuera del viscosímetro

y mantenerlo siempre limpio), se coloca en el viscosímetro se sigue el procedimiento de la acetona tomando los tiempos; al final se colocan otros 10 mL de acetona, se agita y se toman nuevas lecturas.

Sucesivamente se va incrementando al doble el volumen hasta obtener un volumen total de 80 mL, con lo anterior tendremos diluciones a 10, 20, 40 y 80 mL de polímero en acetona. Se vacía la solución final en un frasco de residuos, repetir el procedimiento con las otras muestras de polímero.

Anexo C.**Cuestionario didáctico.****Cuestionario general del experimento.**

Dado que esta tesis se propone como un experimento didáctico para el guión experimental de Química Orgánica II (1405), se introduce el siguiente cuestionario como método para que el alumno razone los conceptos adquiridos.

- 1) ¿Qué es un polímero?. Menciona algunos ejemplos.
- 2) Define monómero y da algunos ejemplos.
- 3) Menciona los diferentes tipos de polimerización que existen.
- 4) ¿Qué es la polimerización por radicales libres?
- 5) Describa las partes de que consta una polimerización de radicales libre
- 6) Proponga el mecanismo de la reacción del polimetacrilato de metilo. Describa paso por paso incluyendo las reacciones intermedias.
- 7) Realice un diagrama de flujo del experimento.
- 8) ¿Necesita el monómero un tratamiento previo a la reacción? ¿Cuál, y por qué?
- 9) ¿Por qué motivo el tubo de ensayo debe estar seco antes de realizar la reacción?
- 10) ¿Cuál es el objeto de aislar la reacción del medio ambiente?
- 11) ¿Cuál es la razón de calentar a baño María?
- 12) ¿Cómo identifica que la reacción se inició?
- 13) ¿Cuánto tiempo tardó en obtener el producto?
- 14) ¿Qué tipo de polímero obtuvo? ¿Cómo lo podría probar experimentalmente?
- 15) ¿Para que se añade el peróxido de benzóilo al metacrilato de metilo, hubiera sucedido lo mismo si no lo agrega?
- 16) ¿Cómo varía la velocidad de reacción al aumentar la concentración de peróxido de benzóilo?
- 17) De acuerdo a la información presentada en el experimento como actúa durante la reacción el peróxido de benzóilo.

- 18) ¿Por qué agrega etanol e hidroquinona a cada una de las muestras?
- 19) ¿Cómo calcula el peso molecular promedio viscosimétrico?
- 20) ¿Cuál es la razón de mantener la temperatura constante durante las determinaciones viscosimétrica?
- 21) ¿Por qué debe hacer una primera medición viscosimétrica sin polímero?
- 22) ¿Existe alguna variación entre el tiempo que tarda en bajar por el capilar la solución de polímero y el peso molecular del mismo?
- 23) ¿Qué sustancias contienen las muestras que envía para el análisis cromatográfico?
- 24) ¿Presenta alguna tendencia la cantidad de monómero residual al variar el tiempo y la cantidad de peróxido de benzoílo?
- 25) Realice una gráfica de monómero residual vs tiempo de reacción para cada cantidad de peróxido de benzoílo.
- 26) Realice una gráfica para cada peso molecular viscosimétrico & cantidad de peróxido de benzoílo.
- 27) ¿Hay alguna variación en el peso molecular promedio al variar el peróxido de benzoílo?
- 28) ¿Qué efecto tendrá el tiempo sobre el tamaño del polímero obtenido?
- 29) Explique los resultados obtenidos en función de las especies reaccionantes.
- 30) ¿Podría haber determinado teóricamente el peso molecular del polímero?
- 31) ¿Podría usted controlar el peso molecular de su polímero?, ¿Cómo lo haría? Explique.
- 32) ¿Cuál fue la cantidad en moles de peróxido de benzoílo necesarios para polimerizar 20 mL de metacrilato de metilo y obtener un polímero con un peso molecular de 50, 000 UMA?

Cuestionario de Evaluación.**Reacción de Polimerización vía Radicales Libres.**

Al terminar el experimento se propone el siguiente cuestionario para confirmar lo que el alumno ha aprendido en él.

1. La reacción de polimerización vía radicales libres ocurre con monómeros que presentan:
 - a) ésteres
 - b) insaturaciones
 - c) grupos carbonilo
 - d) todas las anteriores
2. La generación de radicales libres se lleva a cabo con:
 - a) luz U.V.
 - b) calor
 - c) iniciador
 - d) todas las anteriores
3. En la reacción de polimerización vía radicales libres el iniciador sufre una ruptura de tipo:
 - a) heterolítica
 - b) homolítica
 - c) iónica
 - d) covalente
4. Al ir aumentando la cantidad de peróxido de benzofilo el peso molecular del polímero formado y la velocidad de reacción:
 - a) aumentan al mismo tiempo
 - b) disminuyen con el tiempo
 - c) la velocidad aumenta pero el peso molecular disminuye

- d) la velocidad disminuye y el peso molecular aumenta
5. ¿Cuál es la función de agregar la solución al 1% de hidroquinona?
- a) acelerar la reacción
 - b) terminar la reacción
 - c) precipitar el polímero
 - d) precipitar el monómero
6. La finalidad de la adición del metanol es:
- a) detener la reacción
 - b) solubilizar el exceso de iniciador
 - c) precipitar el monómero
 - d) precipitar el polímero
7. Si aumentara a 0.6% la cantidad de peróxido de benzoilo, usted esperaría que:
- a) la velocidad de reacción aumentara
 - b) el monómero residual aumentara
 - c) la cantidad de polímero disminuyera
 - d) todas las anteriores
8. ¿Qué variables relaciona en la determinación del peso molecular promedio?
- a) el tiempo que tarda en bajar por el capilar la solución del polímero y la cantidad del iniciador
 - b) la cantidad de polímero obtenido y el tiempo de reacción
 - c) el monómero residual con la cantidad de iniciador
 - d) la velocidad de reacción con la concentración del polímero
9. La velocidad de reacción se mide:
- a) a través del monómero residual
 - b) a través del peso molecular del polímero
 - c) cantidad de iniciador agregado

d) todas las anteriores

10. Un método para controlar el peso molecular del polímero es:

a) cantidad del iniciador

b) cantidad de monómero

c) cantidad de hidroquinona

d) cantidad de metanol

11. ¿Cuál de las siguientes variables afecta a el peso molecular del polímero?

a) cantidad de monómero

b) tiempo de reacción

c) monómero residual

d) todas las anteriores

Solución

1. b)

5. b)

9. b)

2. d)

6. c)

10. a)

3. d)

7. a)

11. b)

4. c)

8. a)

Anexo D.**Abreviaturas.**

a: Exponente en la ecuación de Mark-Houwink, normalmente entre 0.6 y 0.8.

C: Concentración.

I: Iniciador.

Impi: Instituto Mexicano de Propiedad Industrial

K_H : Constante del viscosímetro.

M: Monómero.

M : Peso molecular.

M_c : Peso molecular crítico.

M_n : Peso molecular numeral.

M_v : Peso molecular viscosimétrico.

M_w : Peso molecular ponderal.

MWD : Distribución del peso molecular.

M_z : Peso molecular promedio.

$[\eta]$: Viscosidad intrínseca.

η_{inh} : Viscosidad inherente.

η_r : Viscosidad relativa.

η_{red} : Viscosidad reducida.

η_{sp} : Viscosidad específica.

PMMA: Polimetacrilato de metilo.

t: tiempo.

W : Peso total de la muestra.

w_i : Peso en gramos de la especie i .

Glosario.

Descomposición heterolítica: Descomposición de un enlace covalente o pares iónicos que deja los dos electrones en uno de los átomos. Los productos son un ion carbonio y un carbanión, o un catión y un anión.

Descomposición homogénea: Descomposición de un enlace covalente que deja un electrón en cada uno de los átomos. Los productos son radicales libres.

Efecto Trommsdorff: Disminución de la velocidad de terminación en un medio viscoso que da lugar a polímeros de peso molecular superior.

Enlace covalente: Enlaces químicos formados por electrones compartidos de átomos unidos, como por ejemplo los átomos de carbono en el grafito o los diamantes.

Grado de polimerización: número de unidades de repetición o monómeros en una cadena de polímero.

Grupos terminales: Grupos funcionales al final de una cadena, como por ejemplo el grupo carboxilo (COOH) en los poliésteres.

Hidroquinona: 1,4 - dihidroxibenceno.

Homopolímero: Polímero que consta de un único tipo de unidad de repetición (monómero).

Iniciador: Sustancia con un enlace que se rompe fácilmente, que es usada para iniciar una reacción de radicales en cadena.

Monómero: Unidad de repetición de un polímero, del griego monos, único y méro, parte o miembro.

Peso molecular medio en número: Valor aritmético medio que se obtiene dividiendo la suma de los pesos moleculares por el número de moléculas.

Peso molecular medio en peso: Media cuadrática de los pesos moleculares de un polímero polidiserso.

Polimerización de adición: Formación de un polímero por la sucesiva adición de moléculas del monómero, que es un alqueno o un alcadieno conjugado.

Polimerización por condensación: Polimerización en la cual las moléculas del monómero se combinan con eliminación de una molécula pequeña, generalmente agua.

Polímero amorfo: Polímero no cristalino o de áreas no cristalinas en un polímero.

Polímero atáctico: Polímero en el que hay una distribución aleatoria de los radicales cada lado de la cadena, por ejemplo el PP atáctico.

Polímero cristalino: Polímero con estructura ordenada al que se le ha permitido un desenmarañado de las cadenas y la formación de cristales, como por ejemplo el HDPE. Así, el propileno isotáctico, la celulosa y el caucho estirado son polímeros cristalinos.

Polímero isotáctico: Polímero en el que los radicales se encuentran todos al mismo lado de la cadena principal, como en el PP isotáctico.

Polímero lineal: Polímero que como el HDPE consta de una cadena lineal sin ramificaciones.

Polímero ramificado: Polímero con prolongaciones de cadena unidas a la cadena principal del polímero, como por ejemplo en el LDPE. Los polímeros que tienen grupos pendientes, como los grupos metilo en el polipropileno, no se consideran polímeros ramificados.

Polímero sindiotáctico: Polímero en el que los radicales se distribuyen alternativamente a cada lado de su cadena principal como en el polipropileno sindotáctico.

Polímero: Macromolécula o molécula gigante constituida por una muchas unidades repetidas llamadas monómeros, como por ejemplo el polietileno, en el cual

estás unidas por enlaces covalentes por lo menos mil unidades de etileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). La palabra proviene del griego poli "muchos", y mono "partes".

Polímeros escalera: Los que tienen un esqueleto de doble cadena.

Propiedades coligativas: Propiedades de una disolución que dependen del número de moléculas de soluto y que se hallan normalmente relacionadas con el efecto de estas moléculas en la disminución de la presión de vapor.

Radicales: Grupos unidos a la cadena principal o esqueleto de un polímero, por ejemplo los grupos metilo en el polipropileno.

Tacticidad: Distribución de los radicales en el espacio. Ejemplos de ello son los polímeros isotácticos o sindotácticos.

Terminador de cadena: Agente de transferencia de cadena que produce radicales libres inactivos.

Termoplástico: Polímero lineal que puede ablandarse por calentamiento y endurecerse por enfriamiento en un proceso físico reversible.

Viscosidad: Resistencia al flujo aplicada a una solución o a un sólido fundido.

Anexo E.

Tabla de relación viscosidad intrínseca - Peso molecular a 30°C. para varios sistemas polímero - solvente como los determino Rohm and Haas en la ecuación: $[\eta] = KM^a$ (decilitro/g).¹¹

14

EDWARD L. STANLEY

TABLE I
Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship at 30°C. for Several Polymer-Solvent Systems as Determined at Rohm and Haas
Equation: $[\eta] = KM^a$ (deciliters/g.)

Polymer ^a	Solvent	a	K × 10 ⁶	Method ^b	Polymers studied	Mol. wt. range studied	Remarks
PMMA	Benzene	0.76	5.2	I	10 fractions	4.6 × 10 ⁴ -2.6 × 10 ⁵	M ≥ 34,000
PMMA	Benzene	0.43	166	I	5 fractions	2.6 × 10 ⁴ -3.4 × 10 ⁵	M ≤ 34,000
PMMA	Chloroform	0.80	4.8	II	5 fractions	1.2 × 10 ⁴ -2.4 × 10 ⁵	
PMMA	Dichloroethane	0.77	5.3	II	8 fractions	5.67 × 10 ⁴ -2.4 × 10 ⁵	
PMMA	Methyl ethyl ketone	0.72	6.7	II	3 fractions	5.67 × 10 ⁴ -1.7 × 10 ⁵	
PMMA	Acetone	0.71	6.4	II	5 fractions	5.67 × 10 ⁴ -2.4 × 10 ⁵	
PMMA	Toluene	0.71	7.0	II	6 fractions	1.65 × 10 ⁴ -2.4 × 10 ⁵	
PMMA	Methyl methacrylate	0.71	7.5	II	3 fractions	5.3 × 10 ⁴ -1.55 × 10 ⁵	
PMMA	Methyl isobutyrate	0.67	9.9	II	6 fractions	1.65 × 10 ⁴ -2.4 × 10 ⁵	
PMMA	Acetonitrile	0.50	39.3	II	5 fractions	9.2 × 10 ⁴ -2.4 × 10 ⁵	
PMMA	Benzene	0.78	(4.5 ± 0.03)	I	7 fractions and 7 whole polymers	7 × 10 ⁴ -1.6 × 10 ⁵	Additional work planned
PBMA	Benzene	0.77	4.0	I	3 whole polymers	8 × 10 ⁴ -2.6 × 10 ⁵	Based on minimum amount of data
POMA	Decalin	0.75	2.2	I	3 whole polymers	1.32 × 10 ⁴ -1.5 × 10 ⁵	Based on minimum amount of data

^a PMMA = poly(methyl methacrylate); PMA = poly(methyl acrylate); PBMA = poly(butyl methacrylate); POMA = poly(*n*-octyl methacrylate).

^b I: molecular weight obtained from light scattering data. II: molecular weight obtained from intrinsic viscosity measurements in benzene, using equation given here to calculate M_w .

Anexo F.**Condiciones de seguridad.²¹****POLIMETACRILATO DE METILO.**

PKB500

CAS: 9011-14-7

mf: $(C_5H_8O_2)_n$

Sinónimos: acrílico, acripet, lucite, polimetil metacrilato, vidrio orgánico, palaglas, plexiglas, PMMA.

Datos de Toxicidad:**Clave:**

imp-rat TDLo:	127 mg/Kg: ETA	CNREA8 15, 333, 55
imp-mus TDLo:	800 mg/Kg: ETA	PSEBAA 87, 329, 54
imp-rat TD:	1882 mg/Kg: ETA	BJEPA5 45, 21, 64
imp-mus TD:	13 g/Kg: ETA	CNREA8 37, 436, 77
imp-mus TD:	1280 mg/Kg: ETA	TUMOAB 52, 165, 66

IARC análisis de cáncer: evidencia inadecuada en humanos.

IMEMDT 19, 187, 79: evidencia suficiente en animales.

IMEMDT 19, 187, 79: reportado en EPA TSCA.

METACRILATO DE METILO (MONÓMERO).

Información General.

Líquido incoloro, muy ligeramente soluble en agua.

Formula: $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$.

Peso molecular: 100.11, d: 0.936 a 20°/4°C, presión de vapor: 40 mm a 25.5°C.

Análisis de riesgo.

Evaluación de riesgo tóxico.

Agudo local: irritante 1.

Agudo en el sistema: ingestión 2, inhalación 1.

Crónico local: U.

Crónico en el sistema: ingestión 1, inhalación 1.

Riesgo de fuego: moderado, cuando es expuesto al calor, chispas o flama.

Medidas preventivas.

Control de ventilación: sección 2.²¹

Combate contra el Fuego: espuma, bióxido de carbono, polvo químico o tetracloruro de carbono (sección 7).

Higiene Personal: sección 2.

Almacenamiento y Manejando: sección 7.

Regulación de embarque: sección 11.

Regulado por CG, DOT, IATA.

PEROXIDO DE BENZOILO.**PEROXIDO DE BENZOÍLO SECO.**

Información General.

Sinónimo: lucidol.

Blanco, granular, insípido, inodoro; no es soluble en agua; soluble en benceno, acetona y cloroformo.

Formula: $(C_6H_5CO)_2O_2$

Peso molecular: 242.22, temperatura de autoignición: 176°F.

Análisis de riesgo.

Evaluación de riesgo tóxico.

Agudo local: irritante 2, ingestión 2, inhalación 2.

Agudo en el sistema: U.

Crónico local: irritante 2.

Crónico en el sistema: U.

Riesgo de fuego: moderado, reacción química espontánea en el contacto con agentes reductores y oxidantes fuertes.

Riesgo de explosión: moderado, cuando se calienta sobre el punto de fusión o en lugares calientes. Reacciona violentamente en el contacto con varios ácidos orgánicos o inorgánicos, alcoholes, aminas así como con aceleradores de polimerización, es decir dimetilnilina.

Riesgo por desastre: peligroso, puede explotar espontáneamente.

Medidas preventivas.

Protección personal: sección 2.

Almacenamiento y Manejando: deben tomarse todas las precauciones contra el fuego y riesgos a la explosión. Manténgase en lugar fresco, lejos de los rayos directos del sol, de chispas, llama viva y otras fuentes de calor, manéjese con

cuidado y precaución al molerse, etc. En almacenamiento evítese en lo posible el contacto con los ácidos, alcoholes, éteres u otros agentes reductores o catalizadores como la dimetilanimilina. También vea, sección 7.

Regulaciones de embarque: sección 11.

Regulado por CG, DOT, IATA.

PERÓXIDO DE BENZOÍLO, HUMEDO.

Información General.

Pasta o material granular húmedo que contiene por lo menos 30% de agua.

Temperatura de autoignición: 176°F

Análisis de riesgos.

Evaluación riesgo tóxico. Vea peróxido del benzoílo, seco.

Riesgo de fuego: moderado por la reacción química con agentes reductores y oxidantes fuertes.

Riesgo de desastre: Vea peróxido del benzoílo, seco.

Nota: mezclado con un sobrante de agua (30%) este material es relativamente seguro. Es muy peligroso cuando contiene porcentajes bajos de agua (1% o menos).

Medidas preventivas.

Control de ventilación: sección 2.

Protección personal: sección 2.

Combate contra el fuego: el agua, espuma o rocío (Sección 7).

Almacenamiento y Manejando: debe mantenerse húmedo el material. Vea el peróxido del benzoílo, seco.

HIDROQUINONA.

Información General.

Sinónimos: 1,4-benzenodiol, quinol, hidroquinol.

Incoloro, prisma hexagonal.

Formula: $C_6H_4(OH)_2$.

Peso molecular: 110.1, d: 1.358 a 20°/4°C, temperatura de autoignición: 960°F, presión de vapor: 1 mm a 132.4°C.

Análisis de Riesgos.

Evaluación de riesgo tóxico:

Agudo local: irritante 2, alergia 1.

Agudo en el sistema: ingestión 2, inhalación 3.

Crónico local: alergia 2.

Crónico en el sistema: ingestión 2, inhalación 2.

Peligro al fuego: ligero, cuando se expone al calor o flama, puede reaccionar con materiales oxidantes.

Peligro de explosión: ligero, cuando es expuesto al calor.

Medidas preventivas.

Control de ventilación: sección 2.

Protección personal: sección 2.

Combate al fuego: agua, bióxido de carbono, polvo químico o tetracloruro de carbono (Sección 7).

Almacenamiento y manejo: sección 7.

ETANOL.

Información General.

Sinónimos: alcohol etílico, metil carbinol, espíritu de vino.

Incoloro, líquido fragante, sabor caliente.

Formula: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Peso molecular: 46.07, d: 0.7893 a 20°/4°C, temperatura de autoignición: 793 °F, presión de vapor: 40 mm a 19°C.

Análisis de Riesgo.

Evaluación de riesgo tóxico.

Agudo local: irritante 1.

Agudo en el sistema: ingestión 2, inhalación 1, absorción en la piel 1.

Local crónico: irritante 1.

Crónico en el sistema: ingestión 1, inhalación 1, absorción en la piel 1.

Riesgo por fuego: peligroso, cuando se expone al calor o flama, puede reaccionar vigorosamente con materiales oxidantes.

Riesgo por desastre: peligroso, cuando se expone al calor o a la flama.

Riesgo por explosión: moderado, cuando se expone a la flama.

Medidas preventivas.

Control de ventilación: sección 2.

Combate al fuego: bióxido de carbono, polvo químico, alcohol espumoso o tetracloruro de carbono.

Protección personal: sección 2.

Almacenamiento y manejo: sección 7.

Regulación de embarque: sección 11.

Regulado por CG, DOT, IATA.

ACETONA.

Información General.

Sinónimos: dimetil cetona, propano cetona, propanona.

Líquido incoloro, olor agradable.

Formula: CH_3COCH_3 .

Peso molecular: 58.08, d: 0.7972 a 15°C, temperatura de autoignición: 1000 °F, presión de vapor: 400 mm a 39.5°C.

Análisis de Riesgo.

Clasificación de Riesgo Tóxico.

Agudo local: irritante 1, ingestión 2, inhalación 2.

Agudo en el sistema: ingestión 2, inhalación 2, absorción en la piel 2.

Crónico local: irritante 1.

Crónico en el sistema: ingestión 1, inhalación 1, absorción en la piel 1.

Peligro de fuego: peligroso, cuando explota al calor o flama.

Peligro de explosión: moderado, cuando los vapores son expuestos a la flama.

Peligro por desastre: peligroso, debido al fuego y riesgo de explosión; puede reaccionar vigorosamente con materiales oxidantes.

Medidas preventivas.

Control de ventilación: sección 2.

Combate al fuego: bióxido de carbono, polvo químico, alcohol espumoso o tetracloruro de carbono.

Protección personal: sección 2.

Almacenamiento y manejo: sección 7.

Regulación de embarque: sección 11.

Regulado por CG, DOT, IATA.

Código de evaluación de riesgo tóxico.

0 NINGUNO: (a) No hay daño bajo ninguna condición, (b) Perjudicial solo bajo condiciones inusuales o sobredosis.

1 LIGERO: Causa fácilmente cambios reversibles que desaparecen después de la exposición.

2 MODERADO: Involucra dos cambios irreversible y reversible no son severos, causen la muerte o lesiones permanentes.

3 ALTO: Causan la muerte o lesiones permanentes después de cortas exposiciones a pequeñas cantidades.

U DESCONOCIDO: No se tiene información valida por autores de consideración para el ser humano.