



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est



EXPERIMENTACIÓN e INSTRUMENTACIÓN

Cuaderno de prácticas

Código: 295EQ221

Departament d'Enginyeria Química



**Elaine Armelin Diggroc
Lourdes Franco García
Irene Lopez Peña
Jordi Puiggalí Bellalta
Núria Saperas Plana**

Febrero-2020

ÍNDICE	1
BIBLIOGRAFÍA	2
PRÁCTICAS	3
Tema 1: Síntesis de polímeros termoplásticos.....	5
Tema 2: Síntesis de polímeros termoestables	26
Tema 3: Preparación de elastómeros.....	33
Tema 4: Preparación de un polímero reforzado con fibra de vidrio: composite	38
Tema 5: Caracterización de polímeros mediante FTIR y RMN.....	40
Tema 6: Preparación de un polímero hidrogel basado en alginato: aplicación como biocatalizador	52
Tema 7: Determinación de la presencia de enzimas en un detergente comercial	61
Tema 8: Determinación de las propiedades mecánicas de polímeros termoplásticos.....	66
ANEXOS	69
Abreviaturas, nombres y algunas propiedades de los polímeros.....	71
Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos mediante espectroscopía infrarroja (IR)	72
Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN-H).....	75

BIBLIOGRAFÍA

Básica:

- 1)** Sandler, Stanley R. *Polymer synthesis and characterization: a laboratory manual* [en línia]. San Diego: Academic Press, 1998 [Consulta: 11/12/2013]. Disponible a: <<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780126182408>>. ISBN 012618240X.
- 2)** Braun, Dietrich. *Polymer synthesis: theory and practice, fundamentals, methods, experiments*. 4th ed. Berlin: Springer, 2005. ISBN 3540207708.
- 3)** Hundiwale, D.G.; Athawale, V.D.; Kapadi, U.R.; Gite, V.V. *Experiments in polymer science*. New Delhi: New Age International, cop. 2009. ISBN 9788122423884.
- 4)** Vullo, Diana L. "Biopolymers, enzyme activity, and biotechnology in an introductory laboratory class experience". *Biochemistry and Molecular Biology Education* [en línia]. Vol. 31, No. 1, pp. 42-45 [Consulta: 11/12/2013]. Disponible a: <[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1539-3429](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1539-3429)>.
- 5)** Collins, Edward A; Bares, Jan; Billmeyer, Fred W. *Experiments in polymer science*. New York: Wiley-Interscience, 1973. ISBN 0471165840.
- 6)** Saperas, Núria; Fonfría-Subirós, Elsa. "Proteolytic Enzymes in Detergents: Evidence of Their Presence through Activity Measurements Based on Electrophoresis". *Journal of Chemical Education* [en línia]. 2011, 88 (12), pp 1702-1706 [Consulta: 11/12/2013]. Disponible a: <<http://jchemed.chem.wisc.edu/>>.

Complementaria:

- 1)** Odian, George G. *Principles of polymerization*. 4th ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2004. ISBN 0471274003.
- 2)** Billmeyer, Fred W. *Textbook of polymer science*. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience. Division of John Wiley & Sons, 1984. ISBN 0471031968.



GUIÓN de PRÁCTICAS



Tema 1: Síntesis de polímeros termoplásticos, de uso común (poliestireno) y de ingeniería (nylons y poliuretanos)

1A) Síntesis de poliestireno por polimerización en suspensión

Teoría:

Existen muchas técnicas de polimerización dependiendo del tipo de polímero que se quiera obtener. En el caso de los polímeros termoplásticos sobretodo podemos considerar 4 métodos principales:

1) **POLIMERIZACIÓN EN MASA:** Es el tipo de polimerización que se realiza en ausencia de disolvente. En general, se utilizan monómeros líquidos o, si son sólidos, se les funde y se añade un iniciador. El iniciador es una sustancia química capaz de generar radicales libres para dar inicio a la reacción de poliadición (o también llamada reacción de polimerización radicalaria). Una vez iniciada la reacción, la viscosidad del medio aumenta progresivamente hasta llegar al final a una masa sólida de polímero que lleva en su interior los restos del iniciador y los monómeros que no se hayan incorporado a las cadenas.

2) **POLIMERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN:** En la polimerización en solución, el monómero e iniciador están disueltos en un disolvente, formando una única fase (sistema homogéneo). El polímero puede ser soluble o insoluble en el disolvente empleado. En función de que el solvente disuelva o no el polímero que se forma, al final del proceso, se obtiene una solución del polímero o bien un precipitado. Si se trata de una solución de polímero, este se aísla haciéndolo precipitar en otro disolvente en el cual es insoluble. Si se trata de un polímero precipitado, este se aísla por filtración, en el proceso de purificación.

3) **POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN:** La polimerización en suspensión se realiza en un medio líquido, generalmente agua, en la cual el monómero forma una suspensión (sistema heterogeneo). Ésta suspensión es mantenida estable durante el proceso de polimerización mediante agitación vigorosa. Por tanto, un monómero que sea insoluble en agua puede formar una suspensión en ella, si la mezcla se agita a la velocidad adecuada. Se pueden producir así gotas de monómero puro que estarían en un medio acuoso. El polímero se obtiene dentro de las gotas del medio de reacción y se separa fácilmente del agua por densidad o por filtración. Sin embargo, la polimerización en una mezcla que reúna las condiciones anteriores es posible, si añadimos un iniciador capaz de penetrar en las gotas.

Los tamaños de las gotas en suspensión son generalmente de 0,001-0,1 cm, y el iniciador utilizado es soluble en el monómero y no en la fase acuosa.

4) **POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN:** En este caso se emplean dos líquidos inmiscibles y un detergente (o agente emulsificante). La polimerización en emulsión y en suspensión se parecen mucho, excepto por pequeñas diferencias: (i) en la polimerización en emulsión el monómero se dispersa en el medio acuoso y no forma gotas insolubles como en el caso de la polimerización en suspensión, (ii) el iniciador también se disuelve en el medio acuoso y no en el monómero. Para este tipo de polimerización también hace falta emplear un protector coloidal, una solución tampón para mantener el pH constante y agitación mecánica. La reacción de polimerización ocurre principalmente dentro de las micelas del medio. Por esta razón, las partículas en emulsión son de granulometría más controlada que en el caso de la polimerización en suspensión, con un tamaño comprendido entre 0,05 y 0,2 mm.

Existen muchas otras técnicas de polimerización, como la polimerización en fase gas (también llamada “lecho fluidizado”) como, por ejemplo, para la producción industrial de polipropileno, pero que no las trataremos en esta asignatura.

Todos los procesos de polimerización implican otro proceso adicional de purificación del producto obtenido. En esta práctica se trabajará con la polimerización en suspensión y la purificación del poliestireno por filtración y secado.

Materiales:

- Manta calefactora de 1 L
- Agitador Heidolph (modelo RZR2000) de velocidad regulable
- Embudo de adición
- 1 Reactor de 1 L de capacidad
- 1 Tapa con cinco bocas para:
 - 1) termómetro/tapón
 - 2) tapón
 - 3) tapón
 - 4) refrigerante de reflujo
 - 5) ajuste agitación de silicona +guía (boca central)
- 1 Vaso de precipitados de 200 mL
- 1 Vaso de precipitados de 100ml
- 2 Probetas graduadas: 100 y 50 mL
- 1 Embudo de adición de sólidos y pipetas de 0,5 mL de plástico
- 1 Embudo de filtración mediano de boca ancha
- 1 Erlenmeyer de 1 L
- 2 Varillas de vidrio finas y tamiz para filtrar embudo decantación

Reactivos y formulación:

Nº	Reactivos	Cantidad	Rol en la reacción
1	Estireno	60 g	Monómero
2	Agua destilada	600 mL	Disolvente
3	Lauril sulfato de sodio (SDS)	0.5 g	Agente antifloculante
4	Alcohol Polivinílico (PVA)	0.5 g	Protector coloidal
5	Peróxido de benzoilo	1.5 g	Iniciador
6	Fosfato de calcio $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$	0.2 g	Estabilizador
7	Hidróxido de sodio (NaOH 25%)	25 mL (x3)	Solución de lavado del monómero

Procedimiento experimental:

- 1) Montar el reactor como en la **Figura 1A.2**.
- 2) Cargar el reactor con unos 550 mL de agua destilada y empezar a calentar hasta 90°C con agitación mecánica.
- 3) Pesar cuidadosamente el alcohol polivinílico (0.5 g) y el fosfato cálcico (0.2 g) en una balanza de precisión con ayuda de un papel para pesar. Retirar momentáneamente el refrigerante de reflujo y colocar en esa boca del reactor un embudo para sólidos. Añadir cuidadosamente al reactor los dos compuestos pesados anteriormente, lavar el embudo con los 50 ml de agua que faltan por añadir del volumen total de disolvente. Volver a colocar el refrigerante y mantener la agitación durante varios minutos.
- 4) Mientras tanto, medir 60 ml de estireno con una probeta y adicionarlo a un embudo de decantación (vigilad que el grifo esté en posición cerrada al flujo). Lavar el monómero tres veces con 25ml de NaOH 25% y tres veces con 25ml de agua destilada. Medir con la probeta 50 ml de monómero lavado y sobre él añadir el lauril sulfato de sodio (0.5 g) y el peróxido de benzoilo (1.5 g) previamente pesados. Agitar hasta disolución con una varilla de vidrio pequeña y verter la mezcla obtenida en el reactor de reacción, levantando por breves momentos el tubo refrigerante. Observar que la agitación es la adecuada, ya que el monómero debería formar una suspensión de gotitas que se mantienen en el agua y no deben caer al fondo del reactor.

- 5) Mantener la suspensión con agitación vigorosa (pero sin producir vibraciones en el reactor) a 90°C por 2h. [Tened mucho cuidado en esta etapa ya que la reacción es exotérmica]. Tras este período, desconectar la calefacción, retirar cuidadosamente la manta calefactora del reactor y dejar enfriar algunos minutos con un baño de hielo (sin parar la agitación mecánica).
- 6) Filtrar la mezcla de reacción que contiene las perlas de poliestireno, lavando varias veces con agua. [En esta etapa, avisar al profesor para que os ayude a desmontar el reactor y proceder a la filtración].
- 7) Dejad secar el producto obtenido en estufa a unos 60°C.
- 8) Pesar y calcular el rendimiento obtenido.

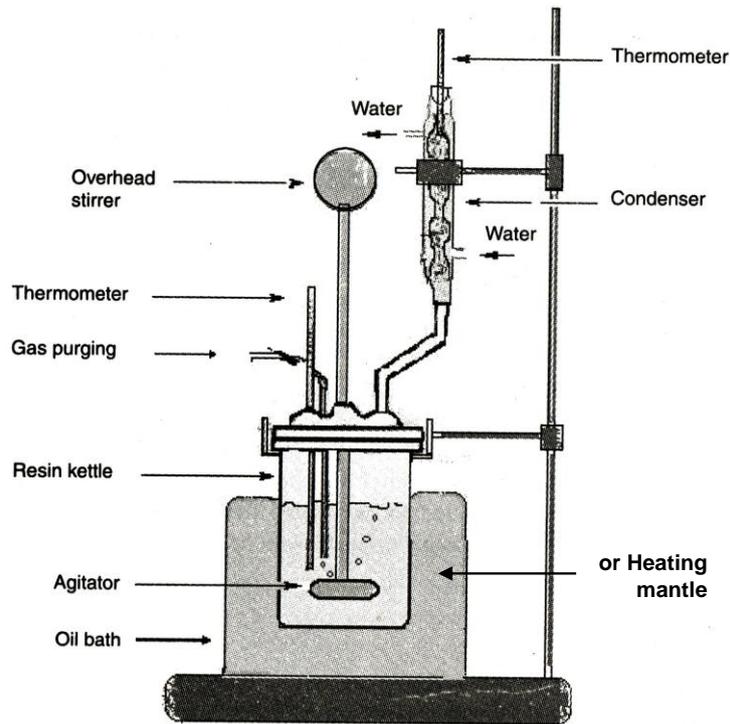


Figura 1A.2. Esquema del montaje de reactor y accesorios para la reacción de polimerización en suspensión del Poliestireno (PS).^[1]

Cuestiones para el informe de prácticas:

1. ¿Qué peso de polímero se ha obtenido? ¿Cuál es el rendimiento de la polimerización realizada?
2. Explique las ventajas de emplear la polimerización en suspensión con respecto a otras técnicas de polimerizaciones.
3. Explique porque algunos monómeros son almacenados y comercializados con inhibidores. Este punto está relacionado con la etapa de lavado del monómero con NaOH antes de proceder a la reacción de polimerización.
4. ¿Qué otros compuestos se podrían emplear como iniciador en la reacción de polimerización del poliestireno?
5. Explique detalladamente la función del reactivo empleado como protector coloidal.
6. ¿Qué residuos has generado en esta síntesis y cómo los has tratado para cumplir con los requerimientos medioambientales?

Referencia [1]: Hundiwale, D.G.; Athawale, V.D.; Kapadi, U.R.; Gite, V.V. Experiments in polymer science. New Delhi: New Age International Publishers, Delhi, 2009, Capther 3, pp. 23-32.

1B_1) Síntesis del nylon 6,10 por polimerización interfacial

Teoría:

Las poliamidas se utilizan principalmente en forma de fibras, si bien, dentro del sector de los materiales plásticos han alcanzado cierta importancia, principalmente para aplicaciones de ingeniería. Las poliamidas formadas por fibras y sus derivados más inmediatos se conocen con el nombre de nylons. En la actualidad el nylon 6,6 y el nylon 6 constituyen la casi totalidad del nylon producido para la obtención de fibras con destino a la industria textil; sin embargo, existen otros muchos nylons de gran importancia industrial, como son: nylon 11, nylon 12, nylon 6,10, nylon 6,12 y otros; empleados en diversos sectores (fabricación de engranajes, cojinetes, rodamientos, piezas de impresiones 3D, etc).

El nylon 6,10 es un termoplástico industrial semicristalino blanco con una absorción de agua inferior a la del nylon 6 o 6,6; por lo cual tiene una mejor estabilidad dimensional.

El nylon 6,10 puede ser sintetizado por la reacción de una diamina (1,6-hexanodiamina) y un dihaluro de ácido (cloruro de sebacoilo o 1,10-dicloruro de decanodioilo)^[1]. En definitiva, la **reacción global** es:

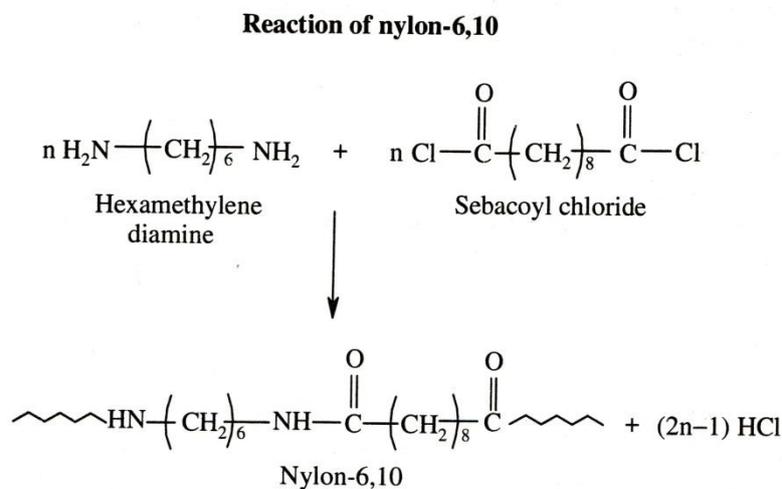


Figura 1B-1.1. Esquema de la reacción de policondensación de la poliamida 6,10 (PA 6,10 o nylon 6,10) con formación de ácido clorhídrico como subproducto. ^[2]

En la técnica de polimerización interfacial, la reacción ocurre en la interface entre dos líquidos inmiscibles, uno de ellos es el disolvente orgánico que contiene el cloruro de ácido y el otro es el agua, que contiene la diamina. Por tanto, cada uno de los solventes contiene uno de los monómeros de reacción. Es un tipo de polimerización en solución y se emplea sobretodo en el caso de los polímeros que se preparan por polimerización por condensación, con la consiguiente obtención de subproductos.

En un recipiente se colocan los dos líquidos inmiscibles (cuidadosamente uno sobre el otro, por lo general la fase acuosa sobre la orgánica). El más denso, de naturaleza orgánica suele ser un solvente clorado como el CHCl_3 , $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ o CCl_4 . En él va disuelto el dicloruro de ácido. Sobre esta fase se coloca una solución acuosa de la diamina que también lleva una base para neutralizar el HCl que se forma en la condensación.

Para aplicar esta técnica es necesario tener en cuenta algunos factores:

- 1) Los monómeros deben ser solubles en líquidos de distinta naturaleza (inmiscibles)
- 2) Dado que el proceso se efectúa a temperatura ambiente y debe ser muy rápido, se requiere que uno de los monómeros esté activado, es decir, que sus grupos funcionales se hayan modificado para que su polimerización sea más rápida y más fácil que lo habitual.

Por tanto, en la síntesis del nylon 6,10 por polimerización interfacial, el dicloruro de ácido es el monómero "activado", ya que su reactividad es superior a la del diácido carboxílico.

Ventajas y desventajas:

Las ventajas más importantes de la polimerización interfacial son:

- El líquido empleado en una polimerización, es decir, el disolvente, contribuye a facilitar la agitación. Ya que un polímero disuelto es un fluido menos viscoso que un polímero fundido.
- El disolvente actúa como medio de disipación del calor de polimerización. Por tanto, permite el control del proceso desde el punto de vista térmico.
- La temperatura de reacción es inferior a la temperatura de ebullición del disolvente y la reacción suele ocurrir a temperatura ambiente. Por esta razón, otra ventaja es que no requiere materiales o equipamientos muy sofisticados para la preparación del polímero.
- En este tipo de polimerización un balance estequiométrico exacto no es esencialmente necesario. De hecho se suele utilizar un pequeño exceso de diamina (5-10%) para obtener polímeros de peso molecular más elevado.

Las desventajas más importantes de la polimerización interfacial son:

- Los disolventes pueden aportar ciertas impurezas al medio de reacción, si no están muy puros. De hecho en la industria, los solventes se recuperan y se vuelven a utilizar en varias polimerizaciones. Y este es un factor que introduce impurezas al sistema y hace disminuir el PM del polímero.
- Hace falta un proceso posterior de filtración y secado, y esto tiene un coste económico.
- A pesar de la ventaja comentada anteriormente, el coste económico de una instalación será mucho mayor de la requerida para el proceso de polimerización en masa, por ejemplo.
- La cantidad de disolvente necesaria para llevar a cabo la síntesis es elevada y esto constituye un inconveniente a la hora de recuperar los residuos y tratarlos.

Este método de polimerización es adecuado para polímeros vinílicos, sobre todo cuando los polímeros van a ser utilizados en forma de soluciones, como es el caso de las pinturas y adhesivos. El poliacetato de vinilo, acetonitrilo y los metacrilatos son polímeros de adición que en la industria se obtienen por este método. Por tanto, es un método limitado a pocos tipos de polímeros.

Materiales:

- Agitador Heidolph (modelo RZR2000) de velocidad regulable
- 2 Vasos de precipitados de 100 mL
- 1 Vaso de precipitados de 200 mL
- 2 Probetas de 50 mL
- 1 Varilla de vidrio gruesa
- 1 Varilla de vidrio fina
- 1 Juego de pinzas
- Pipetas 1 mL
- 1 Placa porosa filtrante (nº 3 o 4)
- 1 Kitasato 250 mL
- 1 Agitador mecánico + varilla metálica de agitación

Reactivos y formulación:

Nº	Reactivos	Cantidad	Rol en la reacción
1	Cloruro de sebacoilo	1 mL	Monómero
2	Hexametildiamina ¹⁾	1.5 g	Monómero
3	Tetracloroetileno (C ₂ Cl ₄) ²⁾	35 mL	Disolvente orgánico
4	Agua destilada	50 mL	Disolvente acuoso
5	Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	2.7 g	Agente neutralizador
6	Etanol (EtOH)	100-150 mL	Solvente para purificación del producto
7	Ácido dichloroacético (DCA)	Gota a gota	Disolvente para polímeros

¹⁾ La hexametildiamina y el ácido dicloroacético (DCA) son sustancias corrosivas e irritantes de la piel, habrá que emplear guantes y protección adecuada para su manipulación.²⁾ Los disolventes clorados son tóxicos y deben utilizarse con suma precaución, evitando la inhalación de vapores y el contacto con la piel.

Procedimiento experimental:^[3]

- 1) Montar el sistema de reacción como el descrito en la **Figura 1B.1.2**.
- 2) Fase acuosa: Pesar 1.5 g de hexametildiamina y disolver en 50 mL de agua destilada, en un vaso de precipitados de 100 mL. Añadir a continuación 2.7 g de carbonato de sodio y disolver agitando con una varilla de vidrio.
- 3) Fase orgánica: Pipetear 1 mL de cloruro de sebacoilo con una pipeta graduada, añadir 35 mL de tetracloro etileno en otro vaso de precipitados de 100 mL y agitar con una varilla de vidrio hasta disolución.
- 4) Verter cuidadosamente la solución preparada en el paso 2 (solución acuosa) sobre la solución orgánica preparada anteriormente. En este proceso es necesario dejar la solución acuosa deslizar por las paredes del vaso de precipitados, evitando la agitación de la fase orgánica (procedimiento SIN agitación). Se observará la formación de una película blanca de poliamida en la interface entre ambos líquidos.
- 5) Con la ayuda de unas pinzas, empezar a retirar la película de polímero, intentando obtener un hilo con la ayuda de la varilla de vidrio. Girar lentamente la varilla para ir recogiendo los hilos de poliamida hasta que se agote uno de los monómeros. Se podría emplear alternativamente un tubo de ensayo largo para recoger el hilo.
- 6) Finalizada la polimerización, hay que realizar la etapa de purificación del producto. Para ello, sumergir el polímero en un vaso de precipitados que contenga 100 mL de etanol. Con la ayuda de unas tijeras, triturar la masa polimérica hasta dejarla en forma de pequeñas partículas para obtener un mejor lavado y filtración del producto.
- 7) Filtrar el producto en un embudo tipo Butchner, lavar repetidamente con EtOH, dejar secar en la estufa a unos 60°C y pesar la poliamida seca una vez fría. Calcular el rendimiento de síntesis.
- 8) Volver a repetir los pasos 2), 3) y 4), acoplar una hélice metálica de agitación con agitador mecánico (tipo Heidolph) y dejar la disolución agitando vigorosamente por 5 minutos (procedimiento CON agitación). Se observará la formación de una emulsión que contiene el sólido blanco de poliamida. Desconectar el agitador y repetir las etapas 6) y 7).

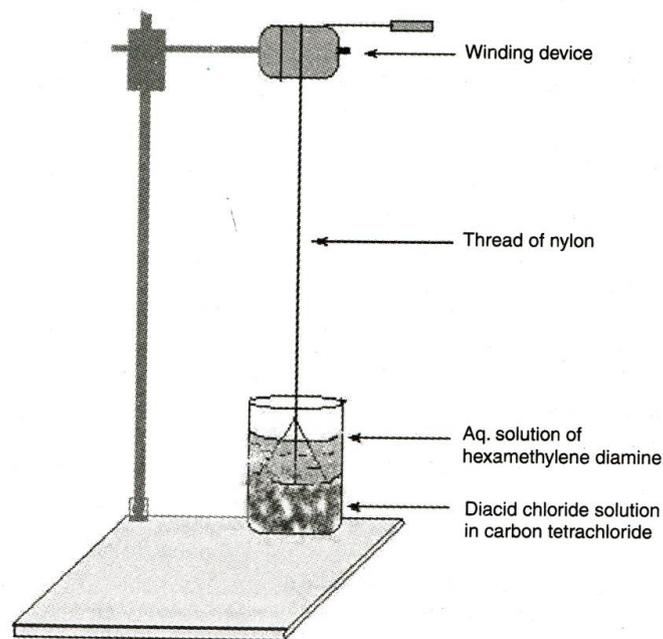


Figura 1B-1.2. Esquema del montaje del vaso de precipitados y accesorio para hilar la película de poliamida 6,10 (nylon 6,10) que se forma en la interfase agua-disolvente orgánico. ^[2]

Purificación del Nylon 6,10 por reprecipitación

- 1) En un frasco-tapa-clip (capacidad 5-10 mL) provisto de un imán magnético, introducir 0,75 g de la poliamida 6,10 obtenida interfacialmente en la etapa anterior (elegir uno de los productos solamente, el generado con o sin agitación). El polímero debe estar seco, frío y previamente pesado en la etapa 7).
- 2) Añadir gota a gota ácido dicloroacético (DCA), la cantidad mínima necesaria para disolver el producto. Utilizar guantes y protección adecuada en esta etapa. Agitar suavemente con una varilla de vidrio hasta obtener una solución viscosa y transparente. Con una pipeta Pasteur verter gota a gota la solución viscosa en el interior de un matraz de 100 mL que contiene 50 mL de acetona ó etanol con una fuerte agitación (agitador magnético).
- 3) El nylon precipita en forma de un sólido blanco que se filtra en placa porosa con ayuda de vacío. Lavar con acetona (pocos mililitros) y secar en la estufa a 60°C para pesar nuevamente una vez seco.

Cuestiones para el informe de prácticas:

1. ¿Qué peso de polímero se ha obtenido? ¿Cuál es el rendimiento de la polimerización realizada?
2. Buscar los métodos para preparación de la poliamida 12 (Nylon 12) y explicar cuál es la principal diferencia con respecto a la síntesis de las poliamidas tipo n,m (nylon 6,6; nylon 6,10; nylon 6,12; etc).
3. ¿Por qué la polimerización interfacial permite la obtención de polímeros a temperatura ambiente?.
4. ¿Cuál es la finalidad del proceso de recristalización?
5. ¿Por qué en la primera parte no se puede agitar las dos soluciones y mezclarlas homogéneamente? Es decir, ¿Qué ocurre si se aplica agitación?.
6. ¿Por qué se recomienda añadir un exceso de diamina en este método de síntesis?
7. Describa otro método de síntesis que permita obtener la poliamida 6,10 con elevado peso molecular.

Referencias:

- [1] Morgan, P.W.; Kwolek, S.L.; *J. Chem. Educ.* 36 (1959) 182.
- [2] Hundiwale, D.G.; Athawale, V.D.; Kapadi, U.R.; Gite, V.V. *Experiments in polymer science*. New Delhi: New Age International Publishers, Delhi, 2009, Capther 3, pp. 56-61.
- [3] https://www.youtube.com/watch?v=EO_w8uH9xIE [video en Youtube. Autor: Sergio Paredes, Polimerización interfacial. Nylon 6,6. Consultado el 20/02/2017]

1B_2) Síntesis del nylon 11 por polimerización en masa

Teoría:

El nylon 11 es un polímero termoplástico con propiedades muy similares al nylon 12. Desde el punto de vista ecológico, algunos lo consideran un “polímero verde” porque el monómero puede ser obtenido a partir de las semillas (“alubias”) de las que se extrae el aceite de ricino.^[1] Por tanto, se puede obtener a partir de fuentes renovables.

Comparado con los nylon 6 y 66 muestra una absorción de agua mucho menor, y por tanto, mayor estabilidad dimensional y mejores propiedades eléctricas. Es más resistente a las radiaciones UV, aunque presenta menor resistencia al impacto. Además, es una poliamida que presenta una resistencia química elevada a la acción de los disolventes aromáticos, las grasas y los aceites. En cambio, es poco resistente a los ácidos, así como a los derivados halogenados. No se disuelve en disolventes comunes, solo en ácidos fuertes (como los ácidos: fórmico, dicloroacético y trifluoroacético) y algunos derivados fenólicos (como *m*-cresol).

Como termoplástico de altas prestaciones tiene aplicaciones muy específicas en el sector de automoción y hospitalario, entre otros. Algunos ejemplos de materiales fabricados con poliamida 11 son: tuberías flexibles de aceite y gas y de control de fluidos, zapatillas deportivas, componentes de dispositivos electrónicos y catéteres, líneas de combustible para automóviles, tubos de freno neumático de aire, revestimiento eléctrico de cables, etc.

El nylon 11 puede ser preparado mediante policondensación en masa del ácido 11-aminoundecanoico. El subproducto formado es el agua y debe ser eliminada del medio de reacción para obtener el polímero con un peso molecular adecuado.

En definitiva, la **reacción global** es:

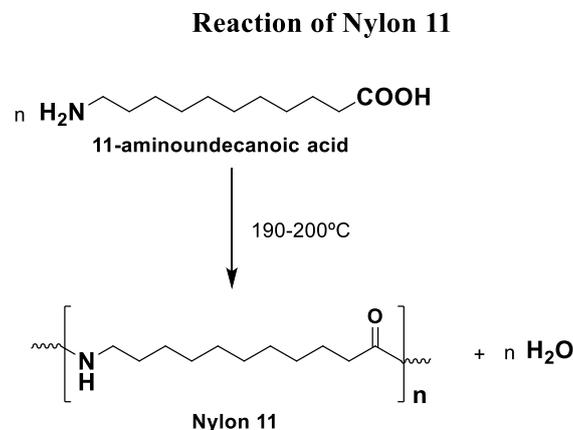


Figura 1B-2.1. Esquema de la reacción de policondensación del la poliamida 11 con formación de agua como subproducto.

La cinética de la polimerización

La cinética de polimerización es un factor importante y los catalizadores juegan un papel importante. En una polimerización de monómeros del tipo A-B, como es el caso del ácido 11-aminoundecanoico con un grupo funcional amina de un lado y un grupo ácido del otro, si llamamos N_0 al número de moléculas iniciales, N_{A0} y N_{B0} serán respectivamente el número de grupos funcionales A y B al inicio de la polimerización.

Después de transcurrir un tiempo t de policondensación, N será el número de moléculas formadas y N_A y N_B el número de grupos funcionales del tipo A y B en sus extremos y que por lo tanto son los que quedan sin reaccionar. Por ser un monómero bifuncional, se cumple:

$$\begin{aligned}
 N_0 &= N_{A0} = N_{B0} \\
 N_t &= N_A = N_B
 \end{aligned}$$

Se define el parámetro extensión de la polimerización, p (también denominado parámetro de conversión cuando se expresa en %), como la relación entre el número de grupos funcionales que han reaccionado y los iniciales:

$$p = (N_0 - N) / N_0 \quad \text{ya partir de esta expresión} \quad N = N_0 (1 - p)$$

Se define el parámetro grado de polimerización promedio en número como el cociente entre el número inicial de moléculas y el número de moléculas en el tiempo t :

$$\bar{M}_n = N_0 M_0 / N \quad \text{y} \quad \bar{M}_n = M_0 / (1 - p)$$

Reacción de orden dos: En la preparación de un poliéster A-B utilizando como catalizador un ácido fuerte mineral (sulfúrico o *p*-toluensulfónico), los grupos ácido de tipo mineral no pueden reaccionar con los grupos -OH. Solo actúan como catalizadores y por tanto su concentración se mantiene constante. Por tanto, se dice que la reacción es de orden 2 y la cinética de reacción depende de la concentración de grupos -OH y -COOH:

$$\frac{-dC}{dt} = k \cdot C^2 \quad \text{reordenando e integrando} \quad k t = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$$

sustituyendo C por su valor $C_0 \cdot (1 - p)$:

$$k C_0 t = \frac{1}{(1-p)} - 1 \quad \text{y} \quad \frac{1}{(1-p)} = \bar{X}_n = k C_0 t + 1$$

En las poliesterificaciones con catálisis ácida obtenemos una relación lineal entre \bar{X}_n y t , que se cumple experimentalmente excluyendo los momentos iniciales y finales del proceso.

Reacción de orden tres: En la preparación de un poliéster A-B sin utilizar un catalizador externo, los grupos COOH actúan como catalizadores y la velocidad de reacción depende de la concentración de tres especies: OH y COOH (reactivos) y COOH (catalizador). Por lo tanto, se dice que la reacción es de 3er. orden, y la expresión de la velocidad de reacción es:

$$v = \frac{-dC}{dt} = k \cdot [COOH] \cdot [OH] \cdot [COOH] \quad \text{y como} \quad [COOH] = [OH]$$

$$v = k \cdot C^3 \quad \text{combinando y reordenando podemos integrar:}$$

$$\int \frac{-dC}{C^3} = \int k \cdot dt \quad \text{y de aquí} \quad \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k t$$

dado que $N = N_0 \cdot (1 - p)$ y $\frac{N}{V} = \frac{N_0}{V} \cdot (1 - p)$ luego $C = C_0(1 - p)$ sustituyendo resulta:

$$\frac{1}{C_0^2 \cdot (1-p)^2} - \frac{1}{C_0^2} = \frac{1}{C_0^2} \cdot \left[\frac{1}{(1-p)^2} - 1 \right] = 2k t \quad \text{y reordenando:}$$

$$\left[\frac{1}{(1-p)^2} - 1 \right] = 2k C_0^2 t \quad \text{de donde} \quad \frac{1}{(1-p)^2} = 2k C_0^2 t + 1 = \bar{X}_n^2$$

El objetivo de esta práctica es evaluar la cinética de polimerización del nylon 11, aprender como hacer el seguimiento del avance de la reacción mediante espectroscopía infrarroja y determinar la resistencia química del nylon 11 por ensayos de solubilidad.

Materiales:

Agitador magnético con control de temperatura
 Baño de aceite de silicona
 Termómetro
 Papel de aluminio
 Embudo para sólidos
 Espátula metálica para pesar el monómero
 16 Tubos de ensayo
 Gradilla para tubos de ensayo
 Pinzas de madera para sujetar los tubos
 Cronómetro
 Pipetas de Pasteur (cortas)
 Varilla de vidrio fina
 8 viales de vidrio con tapa de 5-10 mL de capacidad
 Rotulador permanente para marcar los tubos de ensayo

Reactivos y formulación:

Nº	Reactivos y disolventes	Cantidad	Rol en la reacción
1	Ácido 11-aminoundecanoico	8-10 g	Monómero
2	Agua destilada	2-3 mL	Disolvente
3	Etanol (EtOH)	2-3 mL	Disolvente
4	Acetona	2-3 mL	Disolvente
5	Cloroformo (CHCl ₃) ²⁾	2-3 mL	Disolvente
6	Tetrahidrofurano (THF)	2-3 mL	Disolvente
7	Ácido fórmico (FA)	2-3 mL	Disolvente
8	Ácido dichloroacético (DCA)	2-3 mL	Disolvente

¹⁾ El ácido fórmico (FA) y el ácido dicloroacético (DCA) son sustancias corrosivas e irritantes de la piel, habrá que emplear guantes y protección adecuada para su manipulación. ²⁾ Los disolventes clorados son tóxicos y deben utilizarse con suma precaución, evitando la inhalación de vapores y el contacto con la piel.

Procedimiento experimental:

- 1) Montar el agitador magnético en campana extractora y poner el baño de silicona a calentar a 190°C controlando la temperatura con un termómetro y tapando parcialmente el conjunto con papel de aluminio. Comprobar que el baño de aceite se encuentra estabilizado a 190 °C antes de añadir los tubos de ensayo con el monómero (apartado 2, abajo). Tened en cuenta que, por debajo de esta temperatura el monómero no funde totalmente, y los resultados obtenidos no son coherentes.
- 2) Pesar cuidadosamente, en balanza de precisión, 8 muestras de aproximadamente 1,000 g de ácido 11-aminoundecanoico. Anotar cuidadosamente el peso (con al menos tres cifras decimales) y verter el sólido, con ayuda de un embudo largo, en el fondo de ocho tubos de ensayo previamente rotulados. Procurar que quede el menor sólido posible en las paredes. Volver a pesar el tubo con su contenido y anotar el peso obtenido.
- 3) Colocar los tubos en el baño a 190 °C, y cuando el contenido comienza a fundir, poner en marcha el cronómetro. Para evitar la oxidación de la muestra fundida hacer pasar una suave corriente de nitrógeno por el interior del tubo. Se observará la condensación del vapor de agua desprendido en la policondensación, en las paredes del tubo. Con ayuda de la corriente de nitrógeno, eliminar el agua condensada.
- 4) Sacar los tubos del baño a intervalos de 1, 2, 3, 5, 10, 15, 25, 30 minutos, dejar enfriar y pesarlos de nuevo cuidadosamente para evaluar la cantidad de agua desprendida que es el dato que se utilizará para evaluar el avance de la policondensación.

Algunos datos sobre el nylon 11 para la práctica:

Fórmula molecular: $[\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}]_n$

M_w (UCR): 183,29 g/mol

Densidad: 1.04-1.05 g/cm³

Punto de fusión: 186-187 °C

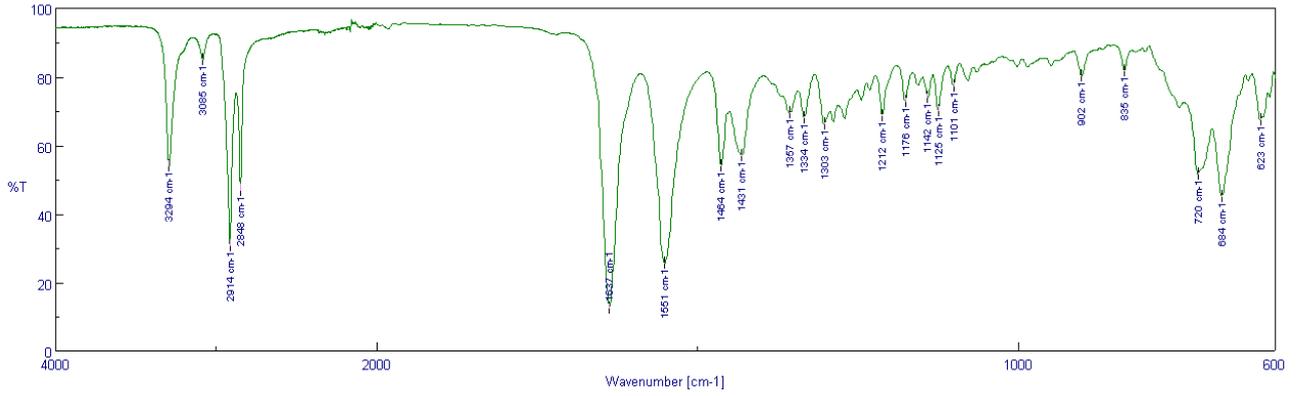
Cuestiones para el informe de prácticas:

1. Con los moles de monómero inicial [$M = 201$ g/mol], los gramos de agua desprendida ($M = 18$ g/mol), construir una tabla que permita calcular X_n , X_n^2 y p en cada tubo de policondensación.
2. Determinar el orden de la reacción representando X_n y X_n^2 frente al tiempo, y verificar cual de las dos representaciones se ajusta mejor a una recta.
3. ¿Cuál es el valor de la constante k en la ecuación que corresponda al orden hallado:
$$X_n = k \cdot [M_0] \cdot t + 1 \quad \text{ó} \quad X_n^2 = 2 \cdot k \cdot [M_0]^2 \cdot t + 1$$
4. La evolución del proceso de policondensación puede seguirse mediante **espectroscopía infrarroja** (FTIR). Aunque las estructuras del monómero y de la unidad repetitiva (UCR) son muy parecidas, existen diferencias entre ellas. En el monómero, los grupos funcionales de los extremos están en forma de sal, en cambio en el polímero, los grupos citados forman un enlace de amida. Describe cuales son las principales bandas de absorción del nylon 11. Utilice las tablas de relación de número de onda (cm⁻¹) y grupos funcionales en el apartado de anexos para la identificación de dichas bandas.
5. ¿Qué conclusiones sacas de los espectros de infrarrojo del nylon 11 generado a diferentes tiempos de polimerización? Observe las bandas que aparecen y desaparecen en los espectros de IR.
6. Identifique los desplazamientos químicos de los espectros de H-RMN del monómero y del nylon 11 con la ayuda de las tablas incorporadas en el apartado de anexos. Con ayuda del profesor, asignar las señales del espectro de ¹³C-RMN del monómero y del nylon 11. Utilizar las tablas adjuntas para calcular los desplazamientos químicos.
7. ¿Se podría obtener el nylon 11 por polimerización interfacial? Explique.

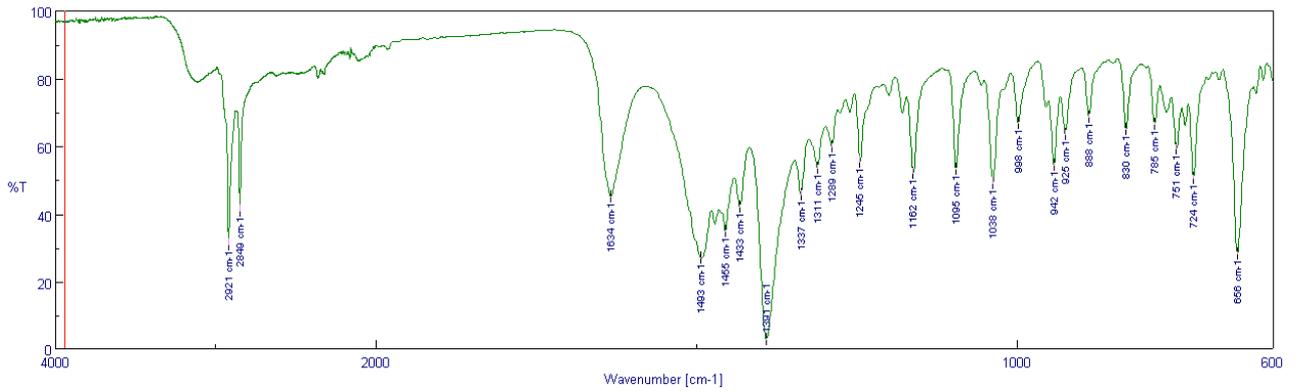
Referencia:

[1] Xia, Y.; Larock, R.C., Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. Green Chem., 12 (2010) 1893.

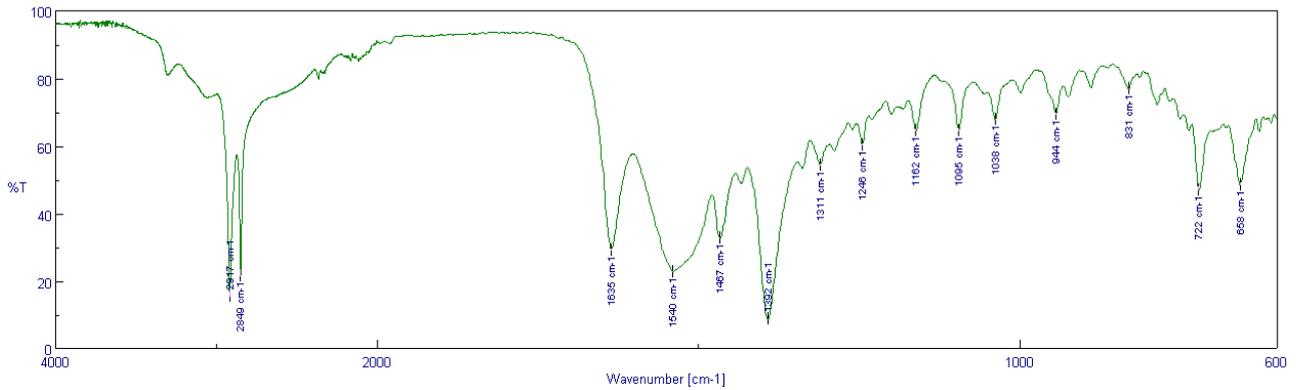
Espectros de infrarrojo (FTIR) de la polimerización en masa del Nylon 11



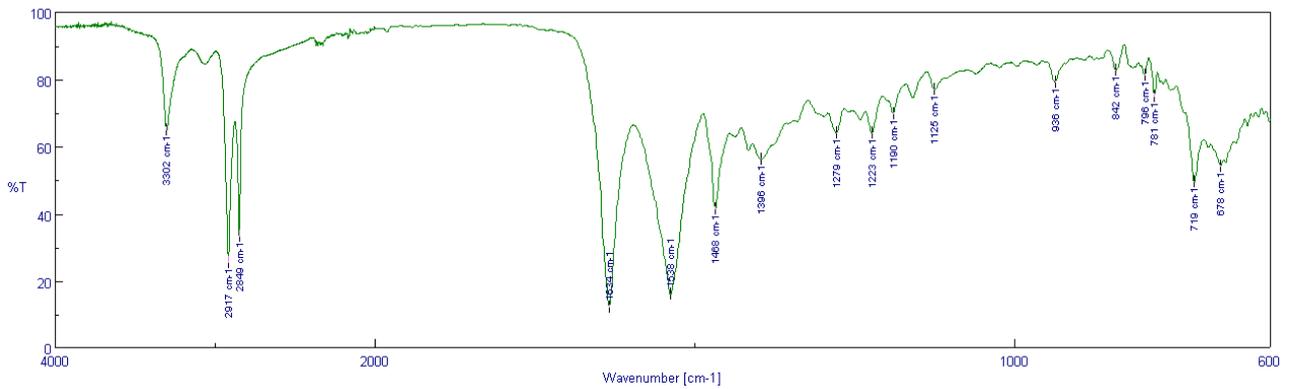
Nylon 11 comercial



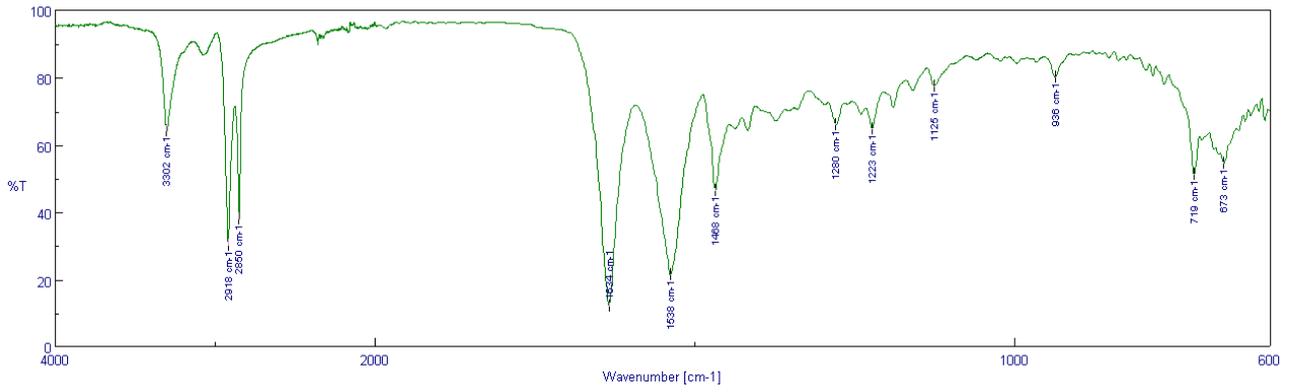
Ácido 11-aminoundecanoico



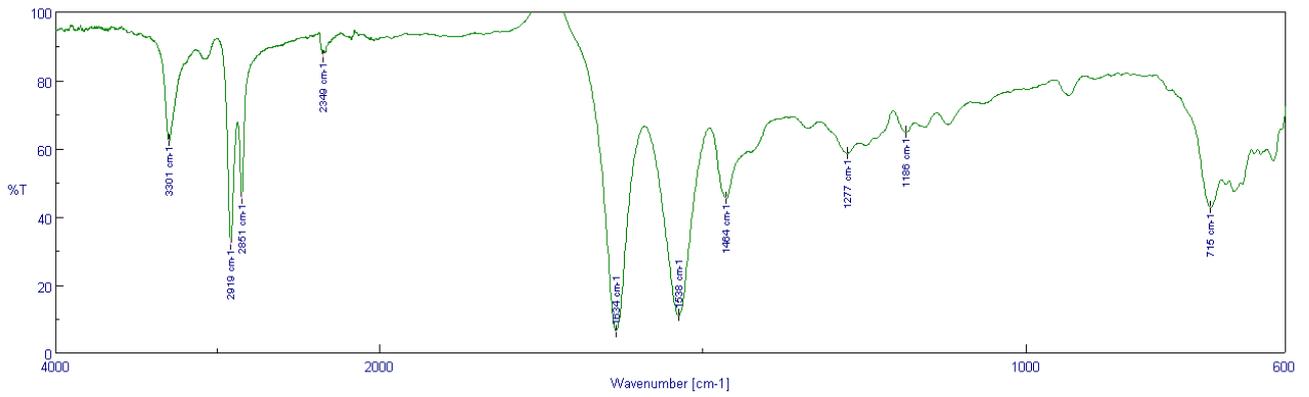
Polimerización 5 minutos



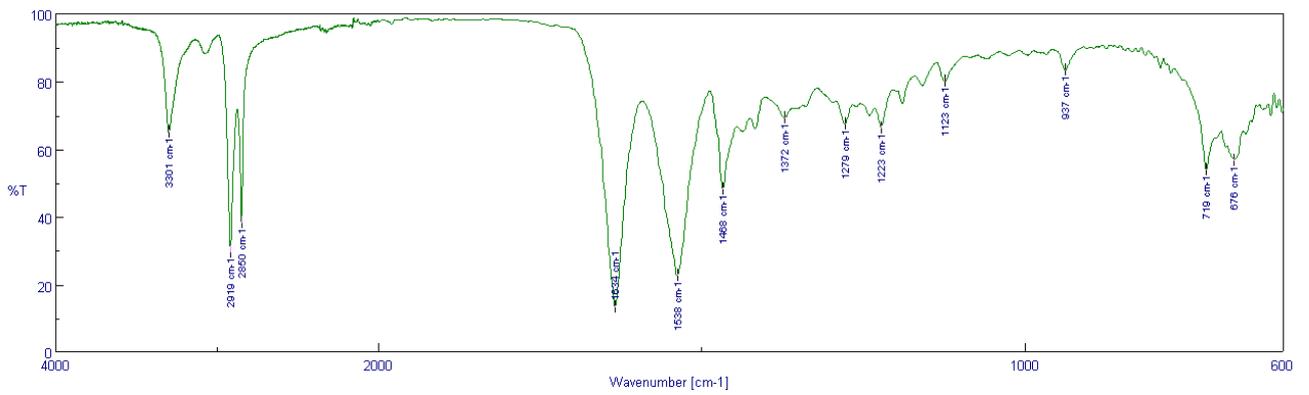
Polimerización 10 minutos



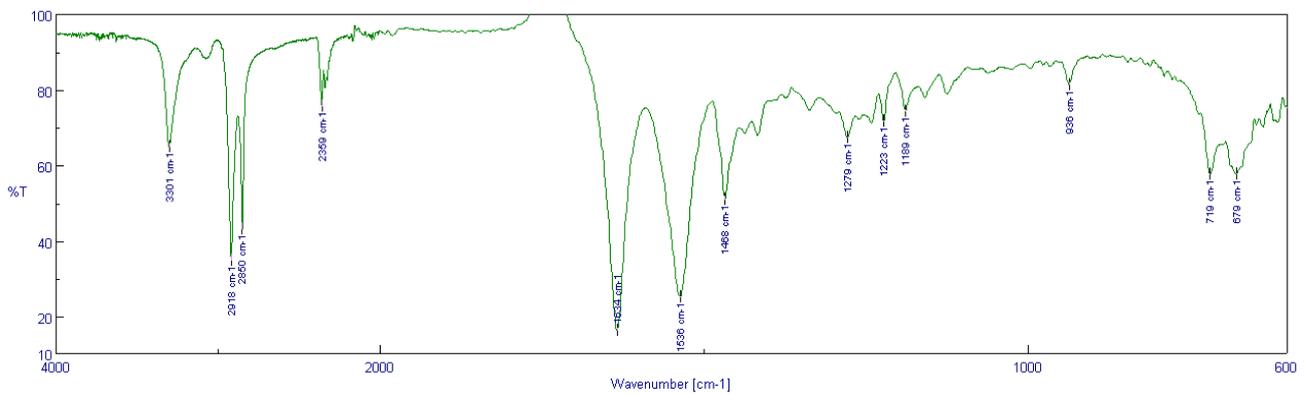
Polimerización 15 minutos



Polimerización 25 minutos

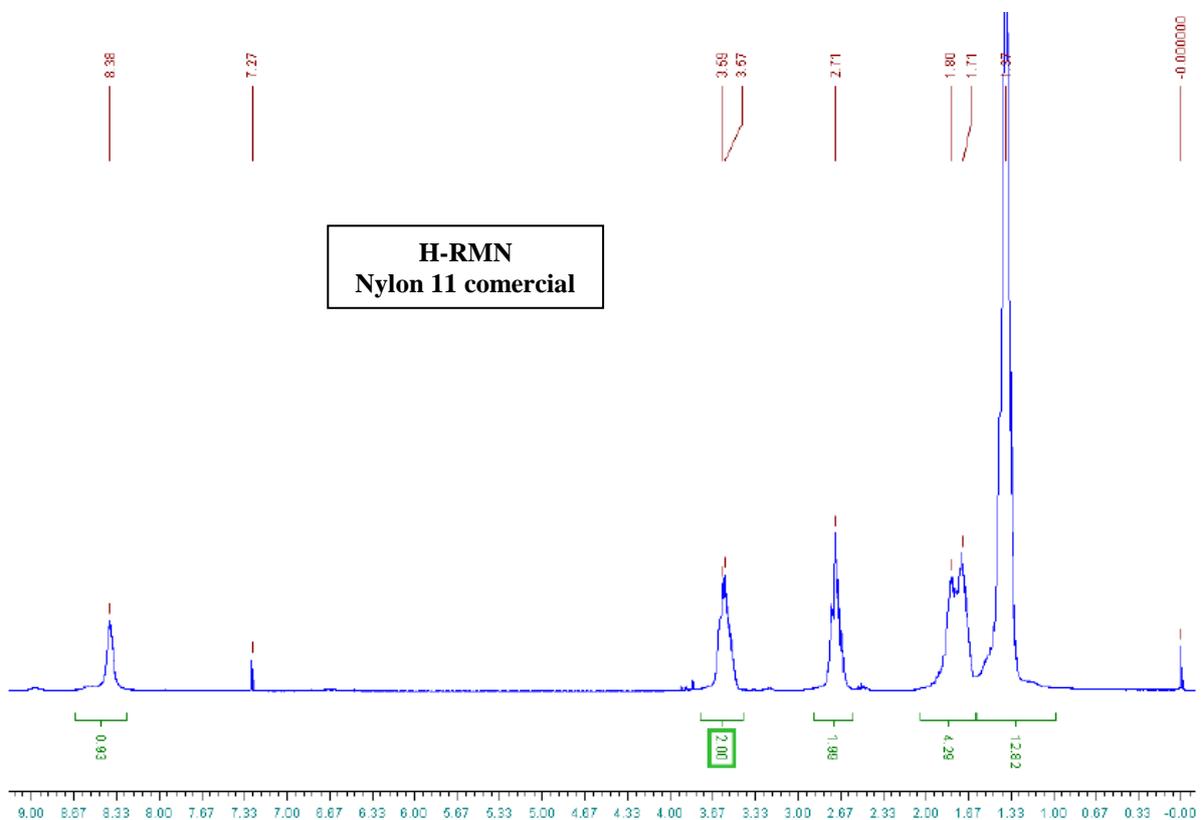
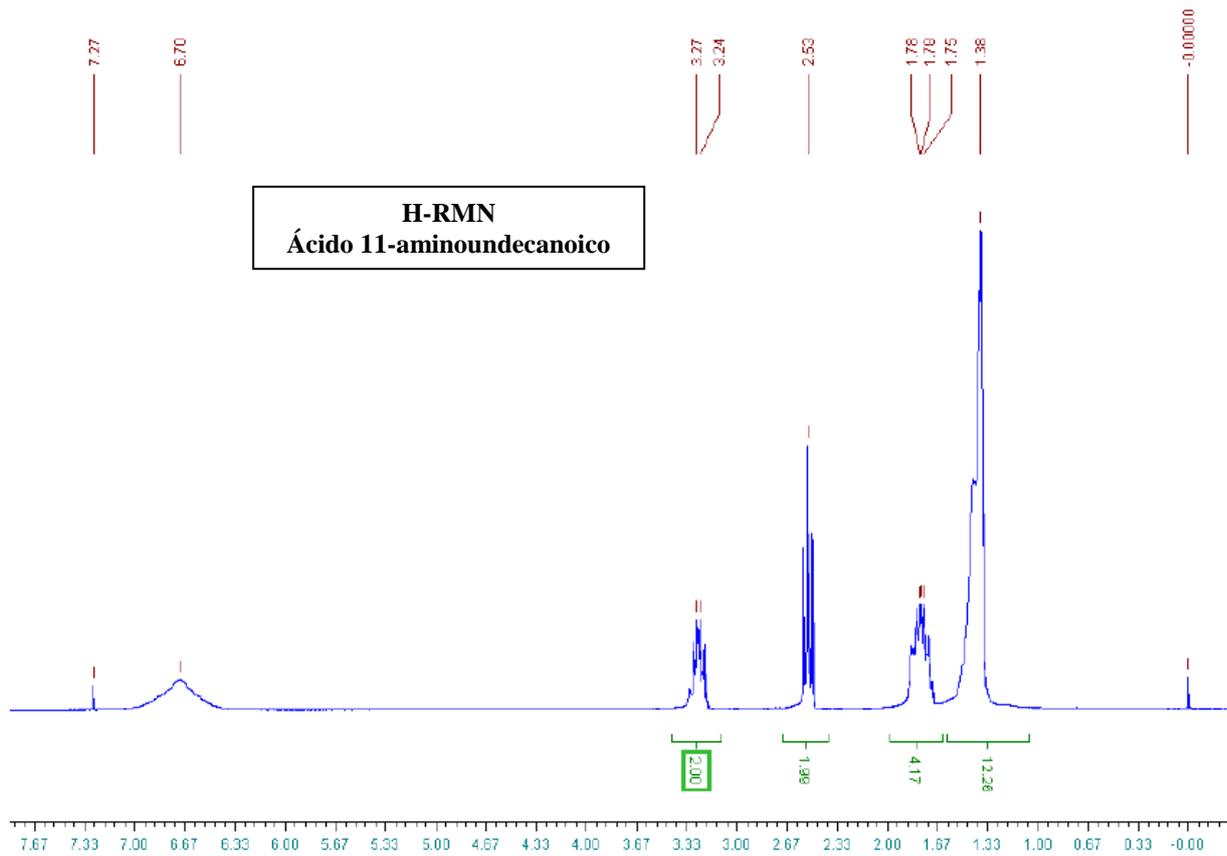


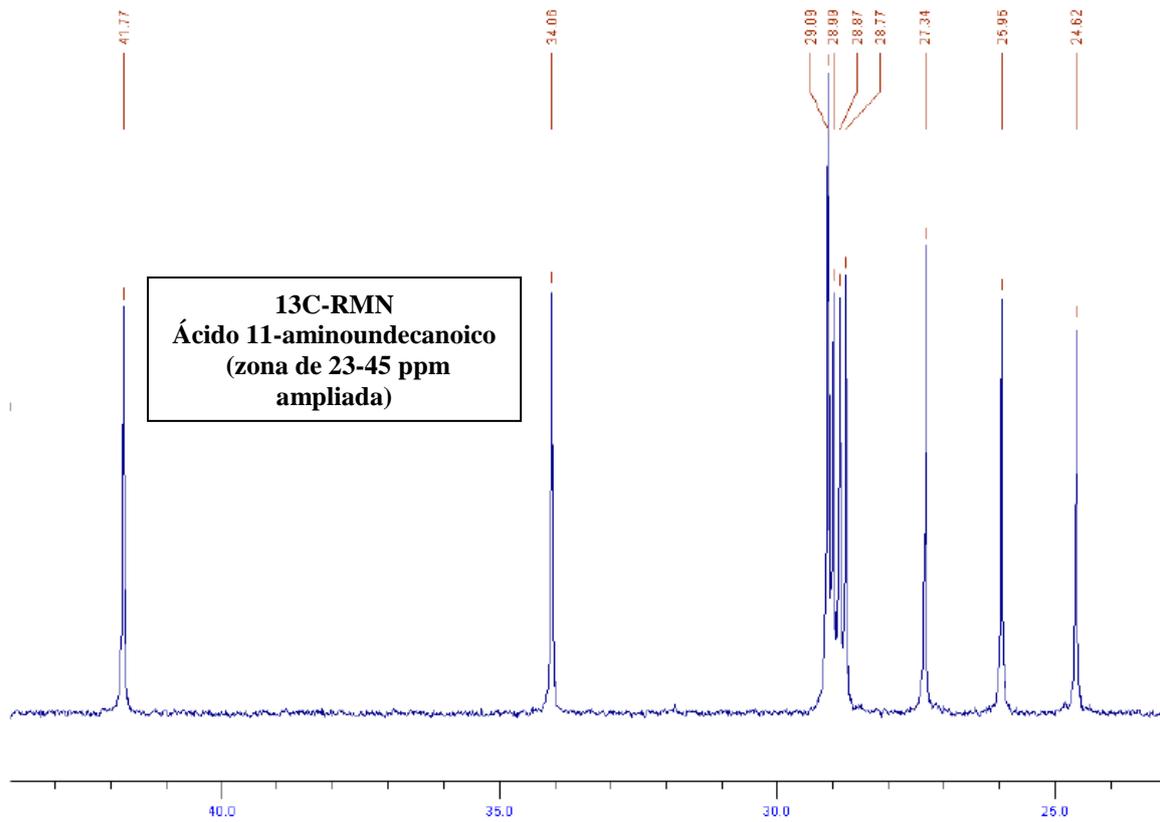
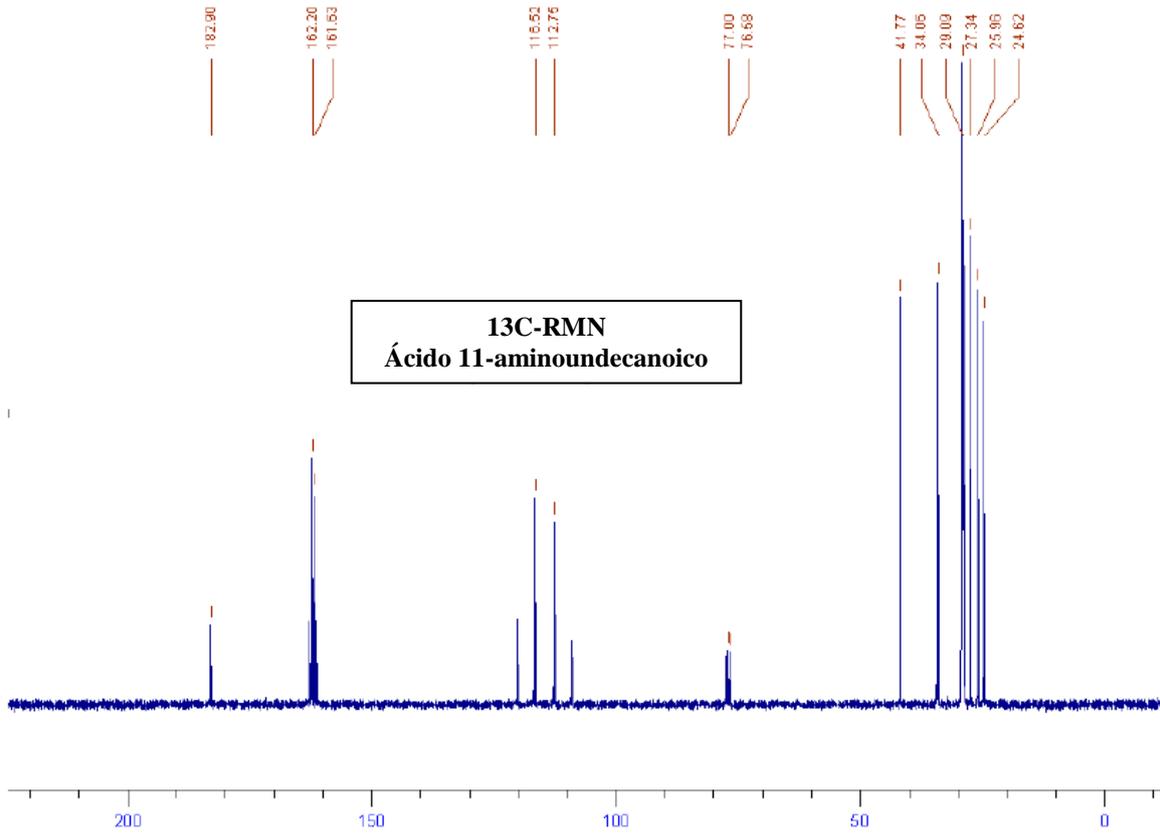
Polimerización 30 minutos



Polimerización 40 minutos

Espectros de RMN (de ^1H y de ^{13}C) del monómero y del Nylon 11





1C) Síntesis de termoplástico poliuretano (TPU)

Teoría:

La reacción de isocianatos con alcoholes proporciona la formación de enlaces uretanos (también llamados carbamatos. –O-CO-NH-). Estos grupos funcionales son muy similares al grupo amida (–CO–NH–), y, por tanto, son capaces, como éste, de establecer puentes de hidrógeno con otros grupos contiguos, proporcionando un alto grado de cristalinidad.

Las resinas de poliuretano son productos de poliadición (poliaductos) de los di o triisocianatos con alcoholes multifuncionales, di o trioles, en los que al menos uno de estos componentes debe ser polifuncional, para permitir la reticulación (enlace covalente entre cadenas poliméricas). Por tanto, los poliuretanos son formados por reacciones de policondensación entre diisocianatos y polioles poliéteres, polioles poliésteres o polioles acrílicos. Pueden ser lineales (termoplásticos) o reticulados (termoestables), flexibles o rígidos. Por tanto, son polímeros tremendamente versátiles. Las resinas de poliuretano tienen aplicaciones en recubrimientos, en espumas de polímero flexibles o rígidas, como elastómeros, fibras, etc.

Existen diferentes métodos de síntesis de poliuretanos. Los más comunes se clasifican: según el medio en el que se produce la reacción del poliuretano (en disolución o en masa) o según el orden de adición de los reactivos (*one-shot* o método del prepolímero).

- 1) **POLIMERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN:** La síntesis se puede llevar a cabo en disolución, tanto en disolventes orgánicos como en medio acuoso. Los reactivos se mezclan, previamente disueltos en el disolvente orgánico o en el agua, de tal manera que la reacción tiene lugar en disolución, y así la disipación del calor de reacción está más favorecida respecto a la síntesis en masa.
- 2) **POLIMERIZACIÓN EN MASA:** La síntesis en masa tiene lugar en ausencia de disolvente, de tal manera que se mezclan todos los reactivos en masa, y mediante prensado en prensa hidráulica se obtienen placas de poliuretano de la forma y del espesor deseado.

Según el orden de adición de los reactivos, la polimerización puede realizarse mediante:

- 1) **MÉTODO “ONE-SHOT”** (o método de una etapa): La reacción de policondensación se lleva a cabo cargando el reactor con todos los componentes de la formulación al mismo tiempo, es decir, el macrodiol, el diisocianato y el extendedor de cadena (y el catalizador, si hiciera falta). La síntesis *one-shot* es la más utilizada a nivel industrial, ya que no requiere la síntesis preliminar del prepolímero, lo que implica un ahorro en los costes de producción y de energía.
- 2) **MÉTODO DEL PREPOLÍMERO:** Es el método más empleado para la síntesis de poliuretanos. Mediante este procedimiento el isocianato se hace reaccionar con el macrodiol (o macroglicol), total o parcialmente, formándose un “prepolímero”; que, posteriormente, se hace reaccionar con el extendedor de cadena.

Reacción global:

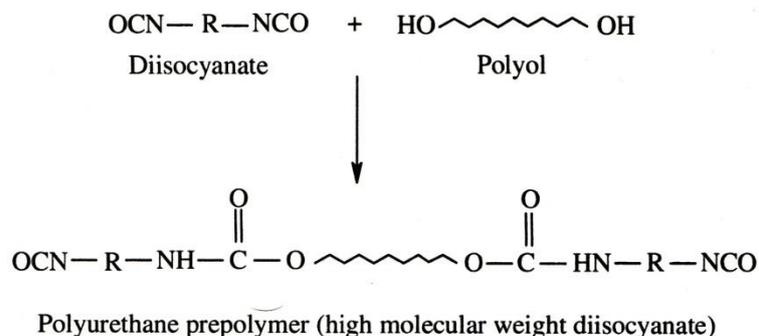


Figura 1C.1. Esquema de la reacción de poliadición del diisocianato con el poliol para obtención de un “prepolímero” de poliuretano. ^[2]

El principal inconveniente de la síntesis es el empleo de isocianatos, actualmente muy controlados debido a su elevada toxicidad. En esta práctica habrá que trabajar rigurosamente dentro de campana extractora de gases y el uso de mascarilla para solvente orgánicos es altamente recomendable.

Materiales:

- Manta calefactora de 500 mL
- Agitador Heidolph (modelo RZR2000) de velocidad regulable
- Embudo de adición
- 1 Reactor de 500mL de capacidad
- 1 Tapa con cinco bocas para:
 - 1) termómetro/tapón
 - 2) tapón
 - 3) tapón
 - 4) refrigerante de reflujo
 - 5) ajuste agitación de silicona +guía (boca central)
- 2 Probetas de 25 mL y 50 mL
- 1 Varilla de vidrio gruesa
- 2 Erlenmeyers de 250 mL
- 1 bureta graduada de 50 mL
- 1 molde de acero recubierto con teflón antiadherente
- Agitador magnético con calefacción y sonda de control de temperatura
- 1 sartén antiadherente
- Estufa de secado

Reactivos y formulación:

Nº	Reactivos	Cantidad	Rol en la reacción
1	Tolylene-2,4-diisocyanate (TDI) ¹⁾	26,4 g	Monómero (isocianato)
2	4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI) ¹⁾	37,9 g	Monómero (isocianato)
3	Polypropylene glicol (PPG)	100 g	Monómero (macrodiol)
4	1,4-Butanodiol (BD)	1.24 g	Extensor de cadena
5	Dibutilamina (DBA 0,1N)	25 mL	Reactivo para determinación de NCO%
6	Alcohol isopropílico	100 mL	Disolvente
7	Tolueno ²⁾	25 mL	Disolvente para DBA
8	Ácido clorhídrico (HCl 0,1N)	50 mL	Valorante
9	Azul de bromofenol (0.1%)	gotas	Indicador

¹⁾ Los diisocianatos son sustancias tóxicas. Su manipulación y pesada deben realizarse estrictamente dentro de campana extractora. **Los isocianatos son sustancias carcinogénicas y pueden causar irritación del sistema respiratorio (nariz, garganta y pulmones).** El alumno debe ser sumamente cuidadoso en esta etapa para evitar cualquier contacto y exposición prolongada con estos reactivos. ²⁾ Los disolventes aromáticos son tóxicos y deben utilizarse con suma precaución, evitando la inhalación de vapores y el contacto con la piel.

Procedimiento experimental:

Método del prepolímero:

- 1) Montar el reactor de 5 bocas y poner todos los adaptadores descritos en la **Figura 1C.2**.
- 2) La primera etapa es la preparación del **prepolímero**. La proporción NCO/OH puede variar dependiendo de la cantidad de segmentos rígidos que se pretende obtener. En esta práctica algunos grupos pueden usar la relación NCO/OH=1 y otros la NCO/OH = 2 y comparar sus resultados. Las cantidades de la tabla de formulación es para una relación 1.1:1 (NCO:OH).
- 3) **(Para un relación NCO/OH 1.1/1, pequeño exceso de isocianato)** Pesar 100 g de polipropileno glicol (PPG), 37.9 g de diisocianato de difenilmetano (MDI) y añadir al reactor de 500 mL. Agitar a 70 °C durante 1h, bajo atmósfera de argón para evitar la degradación del diisocianato. En este punto hay

que vigilar la temperatura dado que es una reacción exotérmica y esta puede aumentar rápidamente. En esta etapa, otro aspecto a tener en cuenta es en el caso de que el isocianato sea sólido. En este caso, se añade primero el isocianato y se procede a calentar previamente el reactor a unos 50°C para que se funda y después se añade el macrodiol.***

***Observación: Proceder al análisis de determinación de % de NCO libre (método de la dibutilamina).

- 4) Una vez detenida la reacción (temperatura por debajo de 50°C), volcar la mezcla en un frasco de plástico de tapa roscada (resistente al calor) y añadir el extensor de cadena, 1,4-butanodiol (BD, 0.027g). Volver a calentar la mezcla de prepolímero y butanodiol a 100 °C (en baño maría), agitando durante 2-3 minutos vigorosamente con una varilla de vidrio o con el agitador mecánico. Intentar que la mezcla esté homogénea y libre de burbujas de gases. No dejar demasiado tiempo porque la reacción es rápida y puede empezar a solidificar dentro del frasco de plástico.
- 5) Volcar cuidadosamente el líquido en los moldes de teflón antiadherentes preparados previamente y dejarlos curar en estufa a 120°C por 24h. Las probetas que se obtienen son las que se muestran en la **Figura 1C.3**.
- 6) Transcurridas las 24 horas se saca la placa del molde, y se miden los espesores en la zona central de la probeta, así como la anchura para posteriores ensayos de tracción-deformación.
- 7) Si se dispone de tiempo, repetir la síntesis con el diisocianato TDI para comparar la rigidiz de la cadena y los cambios en las propiedades mecánicas (ensayos de tracción). En este caso habría que recalcular la cantidad de TDI necesaria para reaccionar con el macrodiol en la obtención del prepolímero.

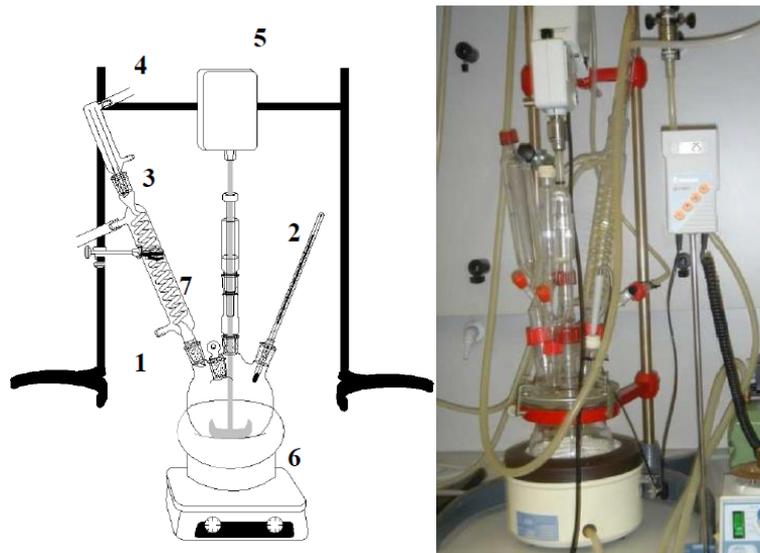


Figura 1C.2. Montaje de la reacción de la síntesis de poliuretanos. 1. Reactor cinco bocas; 2. Control temperatura; 3. Refrigerante; 4. Entrada atmósfera inerte; 5. Agitador; 6. Manta calefactora y 7. Boca adición reactivos. ^[1]

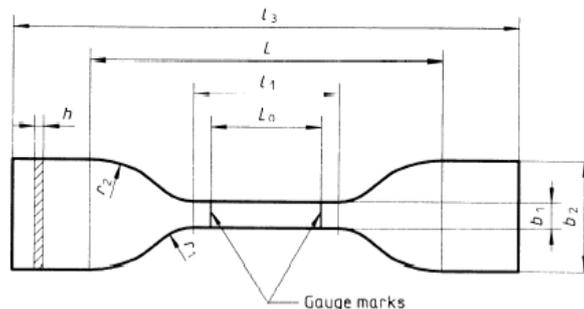


Figura 1C.3. Forma y dimensiones de la probeta empleada para ensayos de tracción.

Método de la dibutilamina (DBA) para determinación del contenido de grupos NCO libres en el prepolímero.

Se toma 1 g de muestra de prepolímero en disolución y se coloca en un erlenmeyer, que se tapa para evitar el contacto con el aire, y se disuelve en 25 mL de tolueno seco utilizando un agitador magnético hasta la disolución completa de la muestra. Se agregan 25 mL de una disolución 0.1N de DBA en tolueno seco y se deja la mezcla en agitación durante 15 min, para que reaccionen completamente los grupos isocianatos y la dibutilamina en exceso.

A continuación, se procede a la valoración de la DBA en exceso con ácido clorhídrico. Para ello, se añaden 100 mL de alcohol isopropílico a la muestra y azul de bromofenol al 0.1 % en peso como indicador y se valora el exceso de DBA con una disolución de ácido clorhídrico 0.1N.

El porcentaje de isocianato libre se determina según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ NCO libre} = (V_{\text{blanco}} - V_{\text{mezcla}}) \times N_{\text{HCl}} \times P_{\text{eq NCO}} / \text{g muestra}$$

Donde V_{blanco} y V_{mezcla} son los volúmenes en litros de HCl consumidos en la valoración del blanco y de la muestra, respectivamente; N_{HCl} es la concentración de HCl expresada en equivalente/litro y $P_{\text{eq NCO}}$ es el peso equivalente del grupo NCO (igual a 42 g/eq).^[2]

Procedimiento experimental “One-shot”:

Materiales:

- Recipiente metálico antiadherente de 200 mL
- Agitador Heidolph (modelo RZR2000) de velocidad regulable
- Imán magnético
- 1 Varilla de vidrio
- 1 Termómetro
- Pipetas graduadas de 25 mL y 1 mL
- Placa de Petri de vidrio de 20 cm de diámetro
- Lámina de silicona
- Estufa de secado

Método de síntesis “one-shot”: [Relación NCO:OH, 1.1:1]

- 1) Pesar 25 g de polipropileno glicol (PPG) y 0,31 g de 1,4-butanodiol (BD) y añadirlos al recipiente antiadherente agitando con una varilla de vidrio. Calentar a 70°C y controlar la temperatura con un termómetro durante 1h.
- 2) A continuación, aumentar la temperatura a 120-130 °C y esperar que se estabilice. Añadir 9.48 g de diisocianato de difenilmetano (MDI) agitando con la varilla de vidrio para eliminar las burbujas de gas que se forman. La reacción es muy rápida (**menos de 5-8 minutos**) y cuando el polímero empiece a endurecerse (viscosidad muy elevada) volcar la masa en la placa de Petri, previamente recubierta con la lámina de silicona; o volcar la masa en un molde, previamente preparado con teflón antiadherente, para la realización de probetas de propiedades mecánicas.
- 3) El resto de polímero que se quede en el recipiente antiadherente hay que desecharlo sobre una lámina de silicona y limpiar INMEDIATAMENTE la sartén con ACETONA, para evitar la adhesión del TPU en la sartén. Desechar el líquido en bidones de recuperación de residuos clasificados como DISOLVENTES ORGÁNICOS NO-CLORADOS.
- 4) Llevar la placa de Petri o el molde a la estufa y dejar acabar de reaccionar durante 3h a 130°C. No extender mucho el tiempo de curado en estufa para evitar la degradación del polímero (amarillamiento).
- 5) Retirar de la estufa y dejar enfriar. Una vez frío, desmoldear el polímero obtenido y proceder (junto con la ayuda del profesor) a la realización de las medidas de propiedades mecánicas, si necesario.

Cuestiones para el informe de prácticas:

1. Escriba las fórmulas de cadena de los dos poliuretanos preparados en la práctica (con TDI y MDI), indicando las unidades estructurales repetitivas (UCR), diferenciando entre los segmentos rígidos y flexibles de la cadena.
2. ¿Qué diferencias macroscópicas (color, transparencia, flexibilidad, etc) observas entre los dos TPUs sintetizados?. ¿Y en la velocidad de reacción (tiempo transcurrido hasta empezar a solidificarse)? [En el caso de no haber hecho la práctica con TDI, indicar qué diferencias pueden haber en la coloración si se emplean isocianatos lineales o aromáticos.]
3. Calcular el porcentaje de segmento rígido (% S.R.), que se define como el porcentaje del MDI y BD en el polímero. Este se determina a partir de la ecuación:

$$\% \text{ S.R.} = \frac{\text{peso (MDI)} + \text{peso (BD)}}{\text{peso (MDI)} + \text{peso (BD)} + \text{peso (Macrodiol)}}$$

4. ¿Qué reacciones tienen lugar entre la dibutilamina y el isocianato a la hora de hacer la valoración de % NCO libre con el método de la DBA?.
5. ¿Por qué es necesario realizar periódicamente un control del contenido de isocianato en resinas de poliuretano?
6. Buscar información sobre la técnica de procesado "Reaction Injection Moulding" (RIM), ampliamente empleada para preparar perfiles rígidos de TPU.

Referencias:

- [1] Félix de Castro, P. Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos basados en policarbonato dioles. Relación estructura/propiedades. Tesis doctoral, Universidad de València, 2012, Cap. 3.
- [2] Aran, F. Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación como adhesivos. Tesis doctoral, Universitat d'Alacant, 2000, Cap. II.2.3, pp. 63.
- [2] <https://www.youtube.com/watch?v=R721OL1GYIg> [video en Youtube. Autoría: BASF Chemicals, BASF Basics of Polyurethanes. Consultado el 20/02/2017]

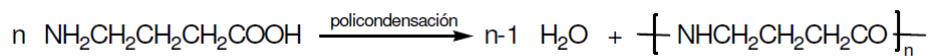
Tema 2: Síntesis de polímeros termoestables

2A) Síntesis de un poliéster insaturado

Teoría:

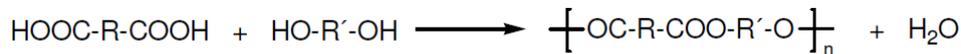
Los poliésteres se pueden preparar por diferentes métodos de polimerización tal y como se ha visto en el ejemplo de la síntesis del poliestireno. En esta práctica se realizará la síntesis por el método en disolución. El mecanismo de reacción, al contrario que para el caso del poliestireno, es un mecanismo de POLICONDENSACIÓN, similar a lo que ocurre con la síntesis del nylon 6,10 (práctica 1B_1) o con el nylon 4.

Los polímeros de condensación son aquellos en los que la composición química del monómero no coincide con la de la unidad repetitiva del esqueleto. Véase la reacción de preparación del nylon 4 a partir de ácido 4-aminobutírico:



Podemos observar que se desprende una molécula de agua (subproducto) por cada enlace de amida (-CO-NH-) que se forma. En consecuencia, la composición de la unidad repetitiva y del monómero se diferencian en una molécula de agua y, el nylon 4 es por lo tanto, un polímero de condensación. Son también polímeros de condensación los poliésteres, las poliamidas, los poliuretanos, la celulosa, el almidón, entre otros.

La preparación de un poliéster a partir de un dialcohol y un diácido (monómeros difuncionales) sigue un esquema similar al del nylon 4, se desprende una molécula de agua por cada enlace éster (-CO-O-) que se forma.



Por tanto, es una reacción de esterificación de un diácido (o de poliácidos) con un diol (o con polialcoholes). Se distinguen de los poliésteres lineales, termoplásticos, como el PET (polietilentereftalato) por la formación de retículos, es decir, formación de enlaces entre cadenas. El entrecruzamiento se logra ya sea por el uso de polioles como el glicerol (que es trifuncional), en el caso de las resinas poliéster saturadas, como el gliptal (**Figura 2A.1**), o por el uso de ácidos dicarboxílicos insaturados, como el anhídrido maléico en el caso de las resinas de poliéster insaturadas.

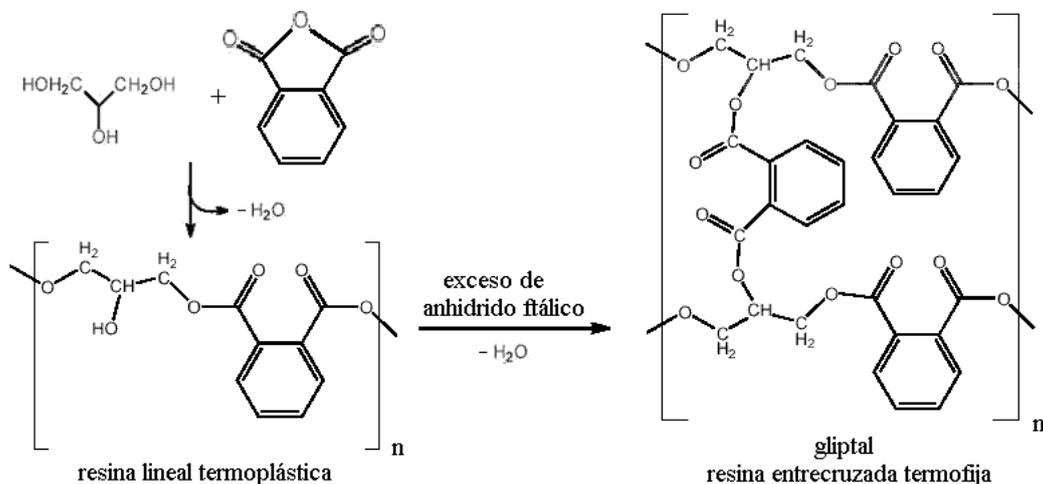


Figura 2A.1. Esquema de síntesis de un poliéster insaturado termoestable (gliptal).

Con relación a la velocidad de reacción y pesos moleculares del polímero, obtenido por el método de policondensación, una característica importante es que hay una relación entre el avance del proceso (el rendimiento de la reacción) y el tamaño del polímero que se obtiene. Esta relación es conocida como ecuación de Carothers:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad \bar{X}_n : \text{es el grado de polimerización} \quad p : \text{es el rendimiento expresado en tanto por uno}$$

La ecuación anterior indica que es preciso conseguir conversiones (rendimientos) muy elevados (> 95%) si queremos obtener pesos moleculares considerables. Como en las reacciones de esterificación las constantes de equilibrio tienen un valor entre 1-10, es absolutamente necesario utilizar alguna estrategia para **desplazar el equilibrio** hacia la formación del éster. Esto se consigue habitualmente por eliminación del agua formada. En esta práctica utilizaremos la formación de un azeótropo agua-tolueno y la ayuda de un **refrigerante Dean-Stark** para eliminar el agua de la reacción. Este equipo se utiliza, por ejemplo, en la eliminación del agua formada durante una reacción en tolueno a ebullición. Una mezcla de tolueno y agua destilada de la reacción llega al condensador, pero sólo el tolueno ($d = 0,865 \text{ g/mL}$) vuelve al matraz de reacción, puesto que queda por encima del agua ($d = 0,998 \text{ g/mL}$), que es recogida en la trampa.

Los procesos de policondensación o polimerizaciones por etapas son muy diferentes de las polimerizaciones en las que se obtienen polímeros vinílicos, como el caso del poliestireno (mecanismo de polimerización radicalaria). En su realización son importantes las siguientes consideraciones:

1. Para alcanzar grados de polimerización elevados es preciso que los monómeros se encuentren en cantidades estequiométricas.
2. El monómero se consume mayoritariamente al comienzo del proceso. Cuando el grado de polimerización es 10 queda solo un 1,1 % del monómero inicial.
3. El peso molecular del polímero aumenta de forma continua y progresiva durante el proceso.
4. Son necesarios largos tiempos de reacción para obtener pesos moleculares elevados.

En esta práctica prepararemos un poliéster termoestable a partir de un diol y un anhídrido de ácido, empleando anhídrido maleíco como agente reticulador de cadena.

Materiales:

- Matraz de 250 mL de 2/3 bocas
- 1 Refrigerante Dean-Stark
- 1 Refrigerante de reflujo pequeño
- 1 Termómetro que mida hasta 200°C
- 1 Agitador magnético con placa calefactora
- 1 Baño de aceite de silicona
- Imanes magnéticos
- 2 Probetas graduadas: 100 y 50 mL
- Espátulas para pesar
- 1 frasco de vidrio con tapa para guardar el producto

Reactivos y formulación:

Nº	Reactivos	Cantidad	Rol en la reacción
1	1,2-propilenglicol	34.0 g	Monómero
2	Anhídrido ftálico	37.0 g	Monómero
3	Anhídrido maleico	12.5 g	Agente de reticulación
4	Tolueno	60 mL	Disolvente orgánico

NOTA IMPORTANTE: En esta práctica se utilizan baños de aceite de silicona a elevada temperatura (120 °C y 210 °C) que pueden producir quemaduras graves. Proceder con CUIDADO en la manipulación del montaje y al bajar y subir el baño de silicona.

Procedimiento experimental:

- 9) Montar el reactor de síntesis como en la **Figura 2A.2**.
- 10) En un matraz de 250 mL se pesan 34 g de propilenglicol. A continuación y en un papel, se pesan 37 g de anhídrido ftálico que se trituran y se vierten poco a poco en el matraz con la ayuda de un embudo de papel.
- 11) En el matraz se introduce un imán de agitación, se coloca el refrigerante de reflujo y se calienta en un baño de aceite a 120 °C.
- 12) La pasta blanca inicialmente formada va perdiendo consistencia y convirtiéndose en un líquido claro y transparente que se mantiene calentando y en agitación otros cinco minutos adicionales. Se deja enfriar el matraz hasta unos 80 °C y se añaden poco a poco los 60 mL de tolueno.
- 13) Al matraz se acopla un refrigerante Dean-Stark y el conjunto se calienta durante 60 minutos a 180 °C de manera que tenga lugar la policondensación.
- 14) La eliminación del agua ocurre por arrastre con el tolueno. El agua formada en la esterificación forma un azeótropo con el tolueno, que sube hacia el refrigerante donde se enfría y condensa. Entonces, la mezcla líquida cae en el receptáculo del Dean-Stark en el que se separan agua y tolueno.
- 15) Finalizada esta fase de la policondensación, se levanta el matraz del baño de aceite y se enfría hasta unos 70-80 °C.
- 16) Se añaden con precaución 12,5 g de anhídrido maléico y se calienta de nuevo a 190 °C, durante 50 minutos, seguidos de 10 minutos a 210 °C.
- 17) Finalmente, **SIN DEJAR DE CALENTAR**, se abre la llave de la bureta para permitir que se evapore todo el disolvente de la mezcla de reacción.
- 18) Se detiene el proceso, se deja enfriar hasta unos 100 °C, y **el polímero obtenido se vierte aún caliente**, en un recipiente de vidrio para guardarlo, así se evita que quede adherido en el matraz.
- 19) Una vez sacado el polímero del matraz, éste se limpia con acetona y las soluciones de lavado se depositan en los bidones de residuos **ORGÁNICOS NO-CLORADOS**.

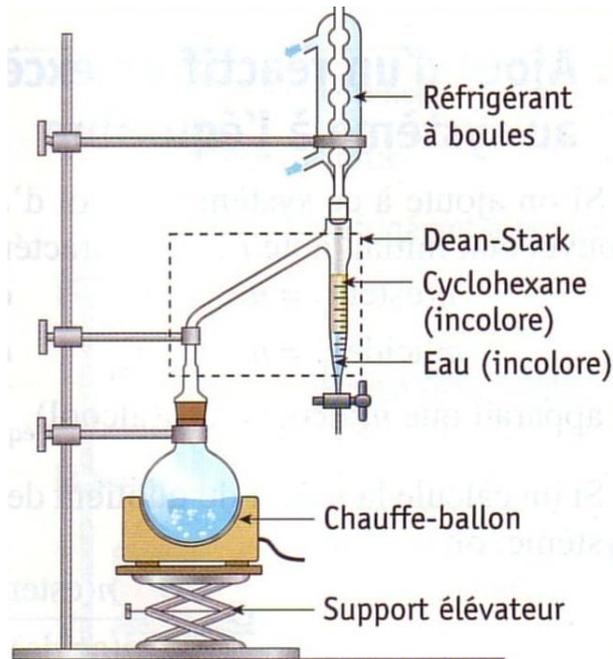


Figura 2A.2. Esquema del montaje de reactor y accesorios para la reacción de polimerización del poliéster insaturado.

Cuestiones para el informe de prácticas:

7. Dibuje la fórmula del polímero obtenido e identifique la unidad constitucional repetitiva (UCR).
8. ¿Qué materiales de partida son necesarios para la fabricación del PET? ¿Qué tipo de polimerización se suele emplear industrialmente? ¿El PET es un polímero termoestable al igual que el poliéster insaturado preparado en esta práctica?
9. Ejemplifique diferentes rutas de poliesterificación con otros tipos de polímeros.
10. ¿Por qué es necesario remover el agua desde el inicio de la reacción?
11. ¿Cómo podrías determinar la pérdida de glicol a partir de la reacción de esterificación?
12. ¿Cuáles son las ventajas de este método de polimerización en disolución?

Referencia [1]: Hundiwale, D.G.; Athawale, V.D.; Kapadi, U.R.; Gite, V.V. Experiments in polymer science. New Delhi: New Age International Publishers, Delhi, 2009, Chapter 3.12, pp. 48-53.

2B) Preparación de resinas epoxi y determinación del peso equivalente de epoxi

Teoría:

Las resinas epoxi están constituidas por macromoléculas de mayor o menor peso molecular que tienen 2 o más grupos reactivos epoxi (u oxiranos) susceptibles de reaccionar con hidrógenos activos de cualquier otra molécula, polimerizando con ellas y formando estructuras reticulares tridimensionales sólidas e infusibles. Las resinas epoxi poseen propiedades muy apreciables en el mundo de los adhesivos, las pinturas o recubrimientos orgánicos; como pueden ser:

- Muy buena adherencia a diferentes sustratos, sobretodo metálicos
- Gran tenacidad
- Elevada dureza superficial y en profundidad
- Elevada resistencia química
- Gran impermeabilidad y resistencia a la penetración de agua dulce y de mar.

Las resinas epoxi más ampliamente comercializadas son las que se obtienen a partir del Bisfenol A y de la Epiclohidrina en proporciones que varían, según la ratio relativa de los constituyentes y del grado de polimerización. De la reacción se obtiene una molécula de diglicil éter de Bisfenol A (DGEBA), cuya obtención puede verse en la **Figura 2B.1**. Las resinas obtenidas son líquidos más o menos viscosos e incluso pueden llegar a ser sólidos dependiendo del peso molecular, es decir, del número de unidades constitucionales repetitivas (n). La mayoría de las resinas epoxi contienen también grupos –OH susceptibles de tomar parte en las reacciones de polimerización formando enlaces cruzados que refuerzan la redícula^[1].

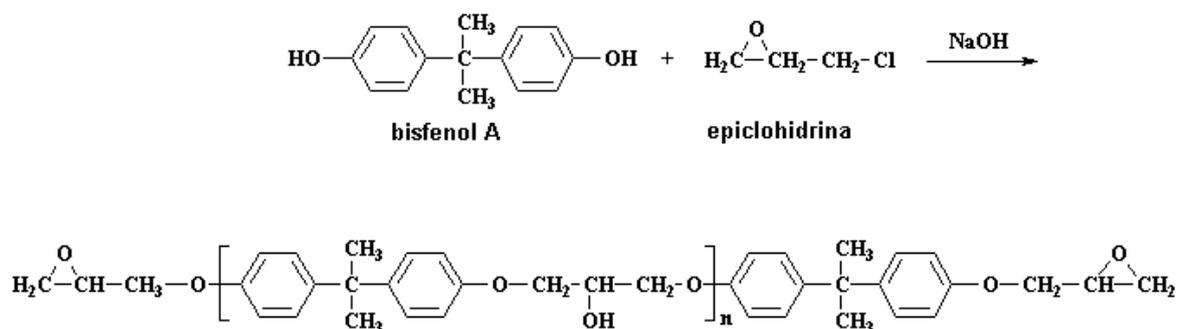


Figura 2B.1. Esquema de la reacción de bisfenol A con epiclohidrina para obtención de la resina epoxi conocida como DGEBA. Los grupos terminales son los grupos epoxi (u oxirano).

Las propiedades generales de un termoestable fabricado con resinas epoxi dependen del peso molecular y de la reactividad de la resina empleada, así como de la naturaleza del agente de curado o endurecedor utilizado para polimerizar con ella. **El proceso de polimerización entre las dos resinas recibe habitualmente el nombre de curado (Figura 2B.2)**. Según el tipo de agente de curado empleado, la reacción puede producirse a temperatura ambiente o bien a temperatura del orden de 170-200°C en el interior de hornos adecuados.

Como agente de entrecruzamiento (o agente de curado), en general, se suele emplear: aminas, amidas, ácidos orgánicos, anhídridos, resinas fenólicas, isocianatos, etc.

Los termoestables tipo epoxi de curado a temperatura ambiente se presentan en dos envases, uno con la resina epoxi (conocido como parte A) y otro con el endurecedor (parte B), constituyendo un producto de dos componentes que hay que mezclar íntimamente antes de proceder a su aplicación.

La mayoría de productos de curado a temperatura ambiente precisan de una temperatura mínima para desarrollar correctamente las reacciones de reticulación, que se sitúa en unos 5-10°C, aunque en la actualidad es posible encontrar productos que curan a 0°C e incluso a bajo cero grado.

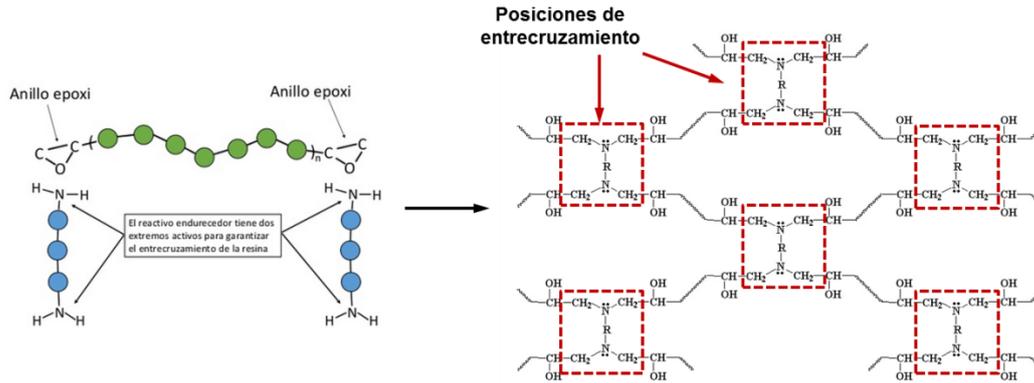
Reacción global:


Figura 2B.2. Representación esquemática de la reacción de entrecruzamiento o curado de una resina epoxi con un endurecedor de amina.

En esta práctica observaremos el proceso de curado de una resina epoxi y evaluaremos sus propiedades adhesivas en sustratos de acero y de aluminio.

Materiales:

- 2 Jeringas de plástico de 10 y 5 mL
- Frascos de yogurt
- Espátulas de plástico
- Chapas de aluminio y de acero
- Lija abrasiva
- Guantes de látex
- Secador de pelo
- Matraz de fondo plano de 50 mL
- Erlenmeyer de 50-100 mL
- Pipeta aforada de 25 mL
- Bureta graduada de 25 mL

Reactivos y formulación:

Nº	Reactivos	Cantidad	Rol en la reacción
1	Araldite® 506 ($M_w \sim 800$ g/mol)	12 mL	Resina epoxi
2	Poli aminoamida	3 mL	Endurecedor
3	Piridina	200 mL	Reactivo para EEW
4	Ácido clorhídrico concentrado	16 mL	Reactivo para EEW
5	Hidróxido de potasio alcohólico (0.5 N)	50 mL	Valorante
6	Azul de bromotimol	gotas	Indicador

Procedimiento experimental:

- 1) Limpiar las chapas metálicas con acetona, lijarlas hasta conseguir una rugosidad adecuada y lavarlas nuevamente con acetona o agua. Secar las probetas con un flujo de aire caliente (secador de pelo).
- 2) Coger 12 mL de la resina epoxi y mezclar con los 3 mL del endurecedor, con la ayuda de una espátula de plástico. Cuando la mezcla empieza a reaccionar, *i.e.* cuando haya un aumento considerable de la viscosidad, aplicar la epoxi sobre las chapas con la ayuda de la espátula.
- 3) Dejar secar 24 h y realizar el ensayo de adherencia con un medidor de adherencias y la ayuda del profesor.

Determinación del peso equivalente de epoxi (EEW, epoxy equivalent weight)

El **peso equivalente en epoxi** es el peso de resina que contiene un equivalente-gramo de epoxi.

Si se conoce la composición de la resina, el EEW es fácil de calcular dividiendo el peso molecular de la resina por el número de grupos epoxídicos. Por ejemplo, la resina epoxi más sencilla, el diglicidil éter del Bisfenol A, tiene un peso molecular de 340 y dos grupos epoxi, con lo que el EEW será 170.

Al no conocer exactamente la composición real de las resinas epoxi comerciales, ya que se trata de mezclas de distintos pesos moleculares y distinta funcionalidad, el EEW de una resina debe determinarse experimentalmente por métodos analíticos.

Otro dato de interés es el **índice de epoxi (Epoxy Value)**, que se define como el número de grupos epoxi en 100 g de resina y que se calcula fácilmente dividiendo 100 por el EEW. Así, si el EEW de una resina es 312, el índice de epoxi será $100/312=0.32$, es decir, cada 100 g de resina contendrán 0.32 equivalentes de grupo epoxi.

Estos dos valores son importantes a la hora de realizar los cálculos estequiométricos a fin de determinar la relación de mezcla entre una resina epoxi dada y un endurecedor determinado. En general, son datos que el propio fabricante facilita en su ficha técnica.

Para determinar el EEW se procederá de la siguiente manera:^[2]

- 1) Pesar en una balanza analítica 0.5 g de la resina epoxi líquida en un matraz de fondo plano.
- 2) Pipetear 25 ml de una solución de piridina hidrocloreuro y transferirlo para el mismo frasco, taparlo con un tubo condensador y dejar reaccionar por media hora bajo reflujo (en baño maría). Agitar ocasionalmente.
- 3) Dejar el matraz enfriar a temperatura ambiente y lavar el aparato condensador con etanol.
- 4) Valorar el contenido del matraz con una solución estándar de hidróxido de potasio alcohólico (0.5 N) adicionando unas gotas del indicador.
- 5) Cerca del punto de virada, el color de la solución cambia de amarillo a verde y finalmente a azul intenso.
- 6) Hacer la misma valoración con el blanco, este no contiene la resina epoxi.

Emplear la tabla abajo para anotar los resultados.

Weight of the resin taken (W)	=	_____	g
Volume of standard alcoholic KOH required for sample (A)	=	_____	mL
Volume of standard alcoholic KOH required for blank (B)	=	_____	mL
Exact normality of alcoholic KOH solution (N)	=	_____	N

$$\text{Epoxy equivalent} = \frac{W \times 1000}{(B - A) \times N}$$

$$\text{Epoxy value} = \frac{100}{\text{Epoxy equivalent}}$$

Referencias:

- [1] Montiel, J. Desarrollo y aplicación de un recubrimiento orgánico anticorrosivo eco-friendly. Trabajo final de grado. Universitat Politècnica de Catalunya, 2010.
- [2] Hundiwale, D.G.; Athawale, V.D.; Kapadi, U.R.; Gite, V.V. Experiments in polymer science. New Delhi: New Age International Publishers, Delhi, 2009, Capther 4.6, pp. 76-78.

Tema 3: Preparación de elastómeros

3A) Síntesis de caucho vulcanizado por polimerización en emulsión

Teoría:

El caucho natural es una resina que se obtiene de ciertas plantas que crecen en zonas tropicales. La planta más conocida es la *Hevea brasiliensis*, un árbol originario de Brasil. El caucho es un polímero constituido de unidades de isopreno con dobles enlaces *cis* (**Figura 3A.1a**). Al calentar el caucho natural con la cantidad correcta de un agente que permita la formación de enlaces entrecruzados entre cadenas, como por ejemplo el azufre, tiene lugar un proceso que se denomina **vulcanización** y convierte el caucho en un material sólido, adhesivo y de elevada elasticidad. Por tanto, el caucho vulcanizado es una matriz polimérica con las cadenas reticuladas (**Figura 3A.2**), similar a lo que ocurre con los termoestables pero con un grado de reticulación menor.

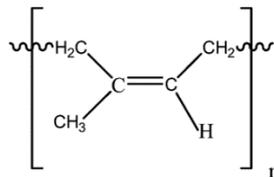


Figura 3A.1. Esquema de la unidad monomérica repetitiva del *cis*-1,4-poli(isopreno).

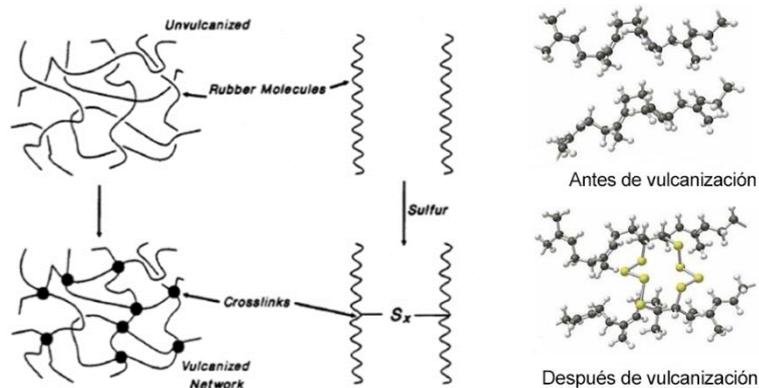


Figura 3A.2. Esquema de la reticulación por puentes covalentes de azufre.

El caucho vulcanizado se emplea sobretodo en la producción de guantes cirúrgicos, guantes aislantes, balones, en la producción de neumáticos, tubos flexibles, correas, entre otras numerosas aplicaciones. A parte de los agentes de vulcanización, muchos otros ingredientes están presente en el producto comercial, incluyendo material de relleno, pigmentos, plastificantes, resinas de refuerzo, entre otros. Por tanto, en la polimerización en emulsión la homogenización de la mezcla es un factor clave, la humectación e impregnación de las partículas sólidas por el látex sin vulcanizar determinará las propiedades del producto final. Por regla general, menor tamaño de partícula, mejores prestaciones mecánicas y eléctricas del caucho vulcanizado.

La vulcanización es un proceso ampliamente empleado en la industria del caucho y afecta directamente al grado de cross-linking (o reticulación). El módulo elástico aumenta con el aumento del grado de cross-linking mientras que la elongación a ruptura disminuye. Observe las diferencias entre un caucho sin vulcanizar y uno vulcanizado con relación a las propiedades mecánicas en la **Figura 3A.3**.

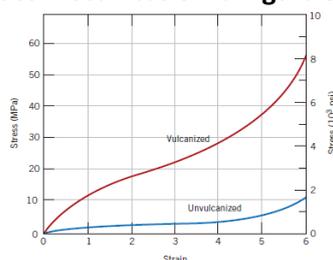


Figura 3A.3. Curvas de tensión-deformación del caucho natural sin vulcanizar (azul) y vulcanizado (roja).

El objetivo de la práctica es que el alumno se familiarice con esta clase de elastómero y conozca los conceptos de vulcanización, cross-linking y técnicas de procesado del caucho vulcanizado.

Materiales:

- 1 Agitador magnético con calefacción y sonda de control de temperatura
- 1 Termómetro o sonda de temperatura para baño maría
- 2 Vasos de precipitados de 200-250 mL (altos)
- 1 Vaso de precipitado de 2L
- 3 Frascos de plástico tipo duquesa con tapa (PP, 200 mL)
- 2 Varillas de vidrio
- 1 Imán magnético para
- Pipeta graduada de 5 y 10 mL
- 5-6 Pipetas de Pasteur de 2 mL (pueden ser de plástico)
- 1 Cristalizador Pyrex para baño maría
- 6 Tubos de ensayo
- Gradilla metálica para sujetar tubos de ensayo
- Tela especial para filtrar (desechable) o un colador metálico (reutilizable)
- Goma elástica para sujetar tela de filtrado
- Estufa de secado a 75°C
- Placas de Petri grandes y pequeñas
- Pinzas metálicas
- Tijeras

Reactivos y formulación:¹⁾

Nº	Reactivos	Cantidad	Rol en la reacción
1	Látex virgen	200 g	Monómero
2	Azufre	1,20 g	Agente vulcanizantes
3	Óxido de zinc (ZnO)	1,50 g	Agente acelerante de vulcanización
4	Óxido de titanio (TiO ₂)	0,60 g	Antioxidante
5	Ácido oleico	5 g	Dispersante
6	Formaldehído	2 mL + 6 mL	Agente reológico y fijador
7	Tolueno	50 mL	Disolvente
8	Agua destilada	15 mL	Disolvente

¹⁾ Todos los reactivos vienen dispersados en medio acuoso, a excepción del látex y los aditivos dispersantes y reológicos. El tolueno es un hidrocarburo aromático, por lo tanto, hay que trabajar bajo campana extractora y debe mantenerse alejado del calor o de chispas eléctricas.

Procedimiento experimental:

- 1) Antes de empezar la formulación, poner la estufa en marcha a 75°C para la etapa de pre-vulcanización [LA ESTUFA DEBE ESTAR LIBRE DE OTROS MATERIALES y DE PAPEL ABSORBENTE].
- 2) A pesar de que los reactivos vienen dispersados en agua, es una práctica en la que es necesario el uso de guantes y es necesario forrar la balanza y alrededores con papel absorbente debido a que pueden mancharse con tales compuestos.
- 3) Una vez esté acondicionada la balanza, pesar en un frasco tipo duquesa 200 g de latex, volcando directamente el contenido del frasco original con cuidado dentro del frasco duquesa hasta alcanzar la masa.
- 4) A continuación pesar los siguientes compuestos en el orden que se indica y entre un compuesto y otro ir tarando la balanza y agitando con una varilla de vidrio la mezcla para homogeneizar:
 1. Azufre= 1,2 g
 2. Óxido de zinc= 1,5 g
 3. Óxido de titanio = 0,6 g
 4. Ácido Oleico= 5g

- 5) Paralelamente se prepara el baño maría para acondicionar los tubos de ensayo (que serán nuestros moldes) a la temperatura de inmersión de los mismos en la suspensión de látex. Llenar un vaso de precipitados de 2L de agua destilada, añadir un poco de agua también dentro de los tubos de ensayo para que la pared interior también se caliente (pero sin llenarlos del todo para que se puedan sujetar después) y calentar todo el conjunto a 70-75°C.
- 6) Una vez acabado de adicionar el ácido oleico de la etapa 4, llevar el frasco duquesa a la mesa de trabajo y añadir una pipeta de Pasteur (2 mL) **muy gradualmente gota a gota** agitando la formulación con la varilla de vidrio. **CUIDADO:** Si se añade de golpe el látex se coagula y se obtienen grumos que ya no vuelven a dispersarse.
- 7) Una vez agitado con la varilla de vidrio, probar de sumergir la punta del tubo de ensayo caliente (secarlos antes con un papel absorbente) y observar si gotea o si el látex tiene la viscosidad adecuada para mantenerse adherido. Si no gotea, la formulación está lista para filtrar, si gotea habrá que añadir **poco a poco** más formaldehído hasta un máximo de 8 mL (4-5 pipetas de Pasteur llenas).
*Esta etapa es delicada ya que un **EXCESO** de formaldehído hará con que la mezcla se solidifique muy rápido y una **DEFICIENCIA** de formaldehído hará con que la probeta no se adhiera al tubo de vidrio.*
- 8) Es imprescindible filtrar la solución, con un tamiz (tela blanca) o un colador (tela metálica), a otro frasco tipo duquesa para poder sumergir los tubos que darán forma a las probetas de látex definitivas.
- 9) Dejar la mezcla reposar durante 1/2 o 1h para eliminar las burbujas formadas durante el filtrado. Sumergir uno a uno los tubos precalentados a 70-75°C en la formulación.
Extremar la precaución para no quemarse en esta etapa.
- 10) Etapa de PRE-VULCANIZADO: Dejar los tubos boca arriba en una gradilla de sujeción de tubos de ensayo y llevarlos a la estufa a 75°C para pre-vulcanizar durante 3h.
El látex sobrante se volca en una placa de Petri grande y también se lleva a pre-vulcanización, además de los pasos 11 y 12 posteriores. Este film se empleará para cortar las probetas para el test de swelling (determinación del grado de reticulación).
- 11) Al cabo de 3h retirar las probetas del molde, una vez frías, sumergirlas en agua destilada, poner la agitación en marcha e ir aumentando la temperatura gradualmente de 30 a 70°C (lavado gradual).
- 12) Luego las muestras se secan a temperatura ambiente y se colocan nuevamente en el horno para la vulcanización completa a 70°C por 24h.

Observaciones:

- 1) En esta práctica aunque el látex y los demás componentes no sean sustancias tóxicas, el papel contaminado se depositará en el contenedor azul de reciclado, debidamente clasificado para tal fin, disponible en el laboratorio.
- 2) Todo el material de vidrio y de plástico son reutilizables y se pueden lavar con agua y etanol.
- 3) Los tubos de ensayo y las placas de Petri se pueden recuperar después de la etapa de pre-vulcanización, retirando la película de plástico formada, ya que esta no se encontrará muy adherida tras el proceso de vulcanización.

Determinación del grado de hinchamiento (swelling) de un polímero reticulado.

El grado de hinchamiento se define como la razón de incremento de masa de una muestra debido a la absorción de líquido con respecto a su masa inicial.

En los elastómeros, el grado de hinchamiento está relacionado con el grado de reticulación, el cual afecta muchas propiedades del polímero tales como el módulo de elasticidad y el porcentaje de elongación.

El hinchamiento es el primer paso para la disolución de un polímero. Los polímeros reticulados no se disuelven, pero sin embargo suelen hincharse en presencia de un disolvente. En este caso se alcanza un equilibrio y no una disolución del polímero. El grado de hinchamiento (α) depende de la interacción polímero-

solvente y del peso molecular del polímero o peso molecular de reticulaciones. Se puede medir por medidas gravimétricas o métodos volumétricos.^[1]

En esta práctica mediremos el grado de swelling por el método gravimétrico:^[2]

- 1) Cortar 2 discos de caucho de 20 mm de diámetro aproximadamente y menor que 0.5 mm de grosor y pesarlos en una balanza analítica anotando los 4 decimales. Hay que elegir una zona del film depositado en la placa de Petri grande que sea muy fino porque cuanto más grueso más tardará la muestra en alcanzar el equilibrio de hinchamiento en tolueno.

Sample 1 (W_1) = _____ g Sample 2 (W_1) = _____ g

- 2) Transferirlos a una placa de Petri o un frasco de vidrio de boca ancha, añadir aproximadamente 10 mL de tolueno (ver observación 1 de la Tabla de formulación) hasta cubrirlos y tapar la placa o el frasco. [Con disolventes aromáticos se debe trabajar dentro de las campanas extractoras.]
- 3) Extraer la muestra (el ensayo se hace por duplicado, pero hay que tener en cuenta un tiempo de margen entre una muestra y otra para la extracción), secar superficialmente con un papel absorbente y pesar RÁPIDAMENTE. Devolverla al frasco inmediatamente para evitar la evaporación del tolueno absorbido.
- 4) Repetir el procedimiento hasta que la masa después de swelling no varíe (es decir, ningún cambio en la masa en como mínimo dos pesadas sucesivas).
- 5) Complete la Tabla siguiente:

Nº pesada	Tiempo / s	Sample 1 (W_2) / g	Sample 2 (W_2) / g
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

- 6) Calcule el índice de swelling (α) según la fórmula siguiente:^[1,2]

$$\text{Swelling index} = \frac{W_2 - W_1}{W_1}$$

donde W_1 es el peso inicial y W_2 es el peso de la muestra tras el hinchamiento en tolueno.

- 7) La densidad de cross-linking de un caucho vulcanizado convencional en tolueno puede ser descrito según la clasificación siguiente:^[2]

Swelling index > 15 (no vulcanizado)

Swelling index entre 7-15 (ligeramente vulcanizado)

Swelling index entre 5-7 (moderadamente vulcanizado)

Swelling index < 5 (completamente vulcanizado)

Esta caracterización parcial y cualitativa del grado de hinchamiento es la herramienta utilizada tradicionalmente para relacionar la estructura del material con sus propiedades finales tanto a nivel académico como a nivel industrial.

Cuestiones para el informe de prácticas:

1. ¿Cuál es la diferencia principal entre un elastómero y un polímero termoestable con relación a la estructura? ¿Qué otras composiciones químicas de elastómeros son empleados y cuales son sus aplicaciones principales?
2. ¿Qué diferencias hay entre un elastómero fabricado con caucho natural y uno sintético?.
3. ¿Qué índice de hinchamiento has obtenido en la práctica?
4. ¿Por qué es necesario realizar una etapa de pós-vulcanización?
5. Buscar información sobre las principales técnicas de caracterización de caucho natural vulcanizado.

Referencias:

[1] Hundiwale, D.G.; Athawale, V.D.; Kapadi, U.R.; Gite, V.V. Experiments in polymer science. New Delhi: New Age International Publishers, Delhi, 2009, Chapter 5.13, pp. 122-123.

[2]. Sasidharan, K. K.; Joseph, R.; Palaty, S.; Gopalakrishnan, K. S., Rajammal, G.; Pillai, P.V.; Effect of the Vulcanization Time and Storage on the Stability and Physical Properties of Sulfur-Prevulcanized Natural Rubber Latex, J. Appl. Polym. Sci., 97 (2005) 1804–1811.

Tema 4: Obtención de polímeros reforzados con fibra de vidrio

4A) Preparación de un polímero *composite* con fibra de vidrio

Teoría:

Un *composite* es un material hecho con más de un componente. Un número considerable de los materiales que nos rodean son composites, como por ejemplo la madera. Otro ejemplo muy común de composite es el hormigón, compuesto de cemento grava, arena y habitualmente barras de hierro. La particularidad más importante de los composites es que conservan, sumadas, las propiedades de sus componentes.

En el campo de los polímeros son también habituales los *composites*. El propio caucho vulcanizado que preparamos en la práctica anterior es un material compuesto ya que suele llevar distintas cargas de relleno en producción a escala industrial. Los más empleados son los materiales poliméricos reforzados con fibras. Constan de dos componentes: la fibra y la matriz. Las fibras más utilizadas son de Kevlar, de vidrio, de carbono e incluso de polietileno. Las matrices en las que se incluyen las fibras anteriores se fabrican de resinas epoxi, policiclopentadieno o poliimidas.

El objetivo de introducir una fibra en un material polimérico es mejorar sus propiedades mecánicas, por esta razón son conocidos como material de refuerzo. Dependiendo del porcentaje de carga de refuerzo, estos composites pueden ser tan resistentes como el acero, pero mucho más ligeros, su peso es algo superior al del propio material polimérico. Actualmente, la mayor parte de los plásticos que necesitan aguantar carga o aumentar su resistencia al impacto, son materiales compuestos. Una aplicación típica de estos composites es por ejemplo en la fabricación de parachoques de coches con polipropileno o poliuretano, que deben estar aditivados con fibra de vidrio para resistir al impacto; o en sistemas de transporte como barcos de recreo, mountainbikes o automóviles de competición; en los cuales se suelen emplear más la fibra de carbono.

Un composite polimérico bien conocido es el denominado Fiberglass™, que se prepara a partir de una mezcla de estireno con un copolímero de tipo copoliéster que lleva un determinado número de dobles enlaces en su esqueleto. En esta mezcla se introduce una determinada cantidad de fibra de vidrio. El estireno polimeriza mediante un proceso vinílico en que se implican los dobles enlaces del poliéster. En consecuencia, se obtiene una resina tridimensional (**entrecruzada**) en la que quedan atrapadas las fibras de vidrio.

Las resinas poliéster constituyen una de las familias más importantes de **resinas termoestables** usadas en la fabricación de materiales compuestos.

En esta práctica utilizaremos una resina comercial Synolyte® (Euroresins S.A.), pero se podría emplear cualquier otro poliéster de la familia de resinas de ésteres vinílicos (vinyl ester resins). Synolyte® es una resina de poliéster insaturado basada en ácido ortoftálico (**Figura 4A.1**) de baja viscosidad y preacelerada, disuelta en estireno. Por tanto, contiene el prepolímero y el disolvente. Posee una reactividad y viscosidad media y bajo calor exotérmico de reacción. Se pueden elaborar tanto laminados gruesos como finos, y la resina muestra un buen curado a través del laminado. Synolyte® además muestra muy buena humectación de fibra y propiedades de impregnación, requisitos indispensables para una buena homogenización de las fibras de vidrio en la matriz polimérica.

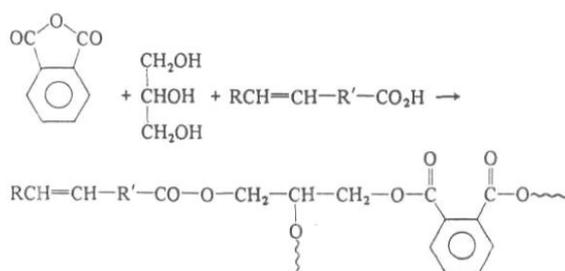


Figura 4A.1. Reacción de obtención del prepolímero de una resina de poliéster.^[1]

El proceso de curado de la resina es el proceso de unión de las cadenas poliméricas debido a reacción de monómeros u oligómeros que ocurre por un mecanismo de adición o condensación. Esta reacción puede activarse tanto térmicamente, calentando la resina, como químicamente, por la adición de un agente catalizador (o iniciador de reacción). El catalizador solamente es necesario en el caso de que la reacción sea demasiado lenta, se suele aplicar sobretodo para fines productivos. Existen diferentes tipos de catalizadores (o iniciadores) dependiendo de la temperatura de curado de la resina^[2].

Ya hemos mencionado que la misión de las fibras es reforzar el material. La matriz asimismo cumple varias funciones. La principal es mantener juntas las fibras. Además, también contribuye a las propiedades del composite, y para entender ésto hay que recordar que las fibras de vidrio son quebradizas. Cuando el composite se somete a una tensión, es la matriz la que se deforma absorbiendo esa energía, así la matriz aporta elasticidad al material. Por último, es bien conocido que las fibras de vidrio apenas tienen resistencia a los esfuerzos de compresión, en cambio la resina absorbe esas energías y proporciona resistencia a la compresión al composite. Por esta razón, son materiales muy empleados en el sector de automoción, aeronáutico, naval; y de la construcción.

Materialles:

- 1 Frasco tipo duquesa de 250 mL
- 1 Placa de Petri de vidrio de 20 cm de diámetro
- 1 Varilla de vidrio gruesa
- 2 láminas de silicona
- Tijeras
- Guantes de látex

Reactivos y formulación:

Nº	Reactivos	Cantidad	Rol en la reacción
1	Synolite 0328-A-1 F (contiene estireno)	30 g	Resina de poliéster insaturado
2	Peróxido de metiletilcetona (MEKP)	- - -	Iniciador (frasco pequeño)
3	Fibras de vidrio largas ¹⁾	1 g	Material de refuerzo

¹⁾ Manipular la fibra de vidrio con guantes.

Procedimiento experimental:

- 1) Coger una placa de Petri (la parte que corresponde a la tapa, invertida) y cubrirla con una lámina de silicona *** limpia, sobre ésta, repartir la fibra de vidrio (previamente cortada con tijeras). La placa de Petri se empleará como molde para la solidificación de la resina.
- 2) En una cápsula pesar 30 g de resina Synolite. Añadir una medida de iniciador (el frasquito está marcado con rayas que corresponden a una medida en volumen), peróxido de metil- etilcetona (MEKP). La medida viene determinada por la relación prepolímero:iniciador dada por el fabricante, marcada en el propio frasco.
- 3) Con una varilla de vidrio homogeneizar bien la mezcla resina-iniciador. Tras unos minutos de agitación, verter la mezcla en el molde sobre la fibra de vidrio.
- 4) Cubrir con otra lámina de silicona, colocar la base de la placa de Petri y un peso para forzar que el laminado no sea muy grueso. Dejar polimerizar varias horas.

*** En ausencia de láminas de silicona, se pueden usar del LDPE flexibles o un spray desmoldeante aplicado directamente sobre el vidrio.

Referencias:

- [1] Tiravanti, G. J., Síntesis, caracterización y propiedades mecánicas de resinas de poliéster insaturado a partir del reciclaje químico del poli (Teraftalato de Etileno). Trabajo final de carrera, Pontificia Universidad Católica de Perú, 2011.
- [2] Guillem, C. Mejora de las propiedades mecánicas de piezas de mármol crema marfil mediante la incorporación de recubrimientos de resina de poliéster insaturado. Tesis doctoral, Universidad de Alicante, 2001, Cap. 1.5, pp. 29-43.

Tema 5: Caracterización de polímeros empleando técnicas de espectroscopía infrarroja (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN)

5A) Análisis cuantitativo e identificación química de polímeros mediante FTIR

Teoría:

El espectro infrarrojo de un compuesto proporciona gran información sobre sus propiedades-composición química, interacción entre sustituyentes, análisis de grupos funcionales, lo que es de gran importancia en un análisis cualitativo.

Las utilidades son múltiples: análisis de polímeros, pigmentos, aditivos, estudios forenses, contaminantes ambientales, plásticos, pinturas, fibras, cintas adhesivas, etc.

El espectro IR nos indicará las bandas correspondientes a los grupos funcionales. Es decir, la espectroscopia IR detecta las características de vibración de los enlaces de los grupos funcionales de las moléculas. Los diferentes grupos funcionales absorben radiación infrarroja IR en una gama específica de número de onda; por ejemplo el grupo CO (carbonilo) absorbe a $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ dando un pico intenso y agudo. Analizar cada una de las bandas de absorción nos ayuda a conocer la estructura química de la molécula y, por tanto, de la muestra analizada.

En nuestro laboratorio utilizamos un espectrómetro FTIR modelo Jasco-4100 con transformada de Fourier que posee un accesorio ATR acoplado. La radiación infrarroja utilizada varía entre 4000 y 400 cm^{-1} y corresponde al infrarrojo medio, región de absorción de la mayor parte de los compuestos orgánicos.

Los átomos en las moléculas vibran en función de su masa atómica y fuerza de sus enlaces. Para que absorba radiación infrarroja la molécula debe variar su momento dipolar.

Previamente a la clase el alumno debe familiarizarse con la **teoría de la técnica** abriendo un vídeo de libre acceso (formato mp4) disponible en UPCommons:

<http://upcommons.upc.edu/handle/2099.2/3231> [consultado el 20/2/2017]

El vídeo solo dura unos minutos pero contiene información útil sobre las principales bandas de absorción y modos de vibración.

Medición por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con un accesorio de ATR.

Para el análisis por infrarrojo utilizamos un accesorio ATR (Reflexión total atenuada) con disponibilidad de calentamiento (modelo Golden Gate Specac) (**Figura 5A.1**). Es un accesorio versátil utilizado en análisis cualitativo para muestras sólidas, líquidas, pellets de polímeros y micromuestras. Dicho sistema consiste en un soporte ATR con una fuente de haz infrarrojo y un detector. El ATR tiene una llave especial que consigue que la muestra esté en perfecto contacto con el cristal por presión, obteniéndose resultados muy reproducibles. La unidad de condensación de haz infrarrojo es una combinación de espejos y lentes diseñados para lograr la máxima intensidad del haz infrarrojo.

Esta parte de la práctica será asesorada por el personal docente investigador, ya que el ATR lleva un cristal de selenuro de zinc (ZnSe), que es la parte más delicada del equipo, juntamente con el sistema de espejos internos. Por tanto, la manipulación del equipo estará a cargo de personal con experiencia.

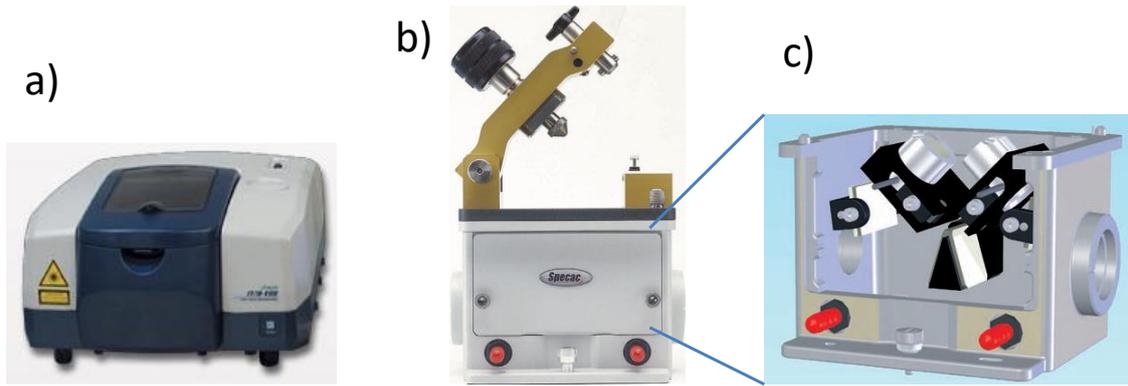
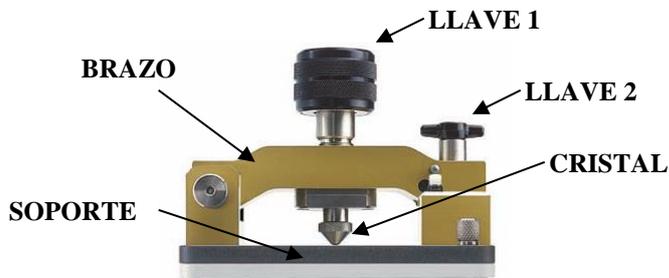


Figura 5A.1. a) Espectrofotómetro Jasco 4100, b) Accesorio ATR, c) Detalle de la parte interna del ATR con su juego de espejos para difusión del haz de infrarrojo.

(A) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA MANIPULACIÓN DEL EQUIPO

1. Encendido y realización de espectros:

1. Antes de empezar, comprobar que la luz RESUME del aparato esté encendida.
2. Poner en marcha el espectrofotómetro en POWER ON y esperar que suene una señal acústica como un pitido (10 segundos).
3. Encender el ordenador (**IMPORTANTE:** hace falta una contraseña para trabajar con el software).
4. Abrir el software: *SPECTRA MANAGER* y la aplicación: *SPECTRA MEASUREMENT*.
5. En *Parameters Advanced* observar que la fuente sea la "Standard", que la acumulación de espectros sea "32" y que el *Gain* sea "Auto". (**IMPORTANTE:** no cambiar los parámetros).
6. Abrir el ATR en el siguiente orden:
 - A. Aflojar la llave 1 en sentido anti-horario.
 - B. Girar 90° la llave 2 en sentido anti-horario (sin forzar).
 - C. El tornillo se suelta (sube) y se puede abrir el brazo.



7. Observar que soporte (diamante) y cristal (zafiro) estén limpios (se pueden limpiar con acetona o etanol) y hacer un **Background** con el ATR abierto (*Spectra measurement* → *Measure* → *Background*).
8. Poner la muestra (entre el diamante y el zafiro) y **cerrar el ATR** en el siguiente orden:
 - D. Cerrar el brazo asegurándose que la llave 1 esté aflojada. Bajar y girar 90° la llave 2 en sentido horario.
 - E. Girar la llave 1 en sentido horario asegurándose que haya un buen contacto entre la muestra, soporte y el cristal de la llave 1. (NO HAY UN TOPE PARA GIRAR LA LLAVE 1).
9. Software: *Spectra measurement* → *Measure* → *Sample*
10. Cuando acaba de acumular 32 barridos, se abre otra ventana de SPECTRA ANALYSIS y aparece el espectro.

2. Como procesar la gráfica:

1. En *Spectra analysis* → *Processing* → *Smoothing* se puede eliminar ruido de fondo y suavizar la gráfica.
2. En *Spectra analysis* → *Processing* → *IR Options* se puede aplicar *ATR correction* para pasar del modo de detección de reflectancia a transmitancia (OBS: es opcional, las bandas empeoran).
3. Corregir la línea base si necesario en *Spectra analysis* → *Processing* → *IR Options* → *Auto Baseline*.
4. Corregir interferencias de bandas de CO₂ en *Spectra analysis* → *Processing* → *IR Options* → *CO₂ correction*.
5. Para asignar los números de onda de las bandas de absorción se puede hacer: *Spectra analysis* → *Peak process* → *Peak find*.

3. Como guardar y exportar los datos:

- 5.1. Guardar el espectro (*Save as...*) en una carpeta o directorio local (tendrá la extensión: **.jws**), es una copia de seguridad que se podría volver a abrir y manipular con el programa de Jasco.
- 5.2. Exportar (*Export to...*) con formato ASCII (tendrá formato de texto y se podrá abrir y procesar la gráfica en un programa gráfico como *Excel* o *Origin*).
- 5.3. Se puede copiar directamente la gráfica en el Word con *Copy Bitmap*.

4. Cerrar el equipo:

Limpia el accesorio ATR con acetona, poner un plástico tipo poliespam entre el soporte y el cristal del brazo dejando la llave 1 aflojada pero la llave 2 cerrada. Cerrar el software, ordenador y el aparato FTIR (POWER OFF). NO CERRAR LA LÁMPARA.

(B) ANÁLISIS CUANTITATIVO DE UN COPOLÍMERO

Además de su uso cualitativo para la determinación de grupos funcionales y a partir de ellos la identificación de sustancias orgánicas, la espectroscopía de IR puede ser usada para el análisis cuantitativo de compuestos químicos. En el campo de los polímeros, el IR cuantitativo es una técnica muy utilizada en el análisis de mezclas y en la determinación de aditivos.

Su uso es habitual en la pequeña y mediana industria en la que los aparatos de RMN no suelen ser utilizados dado su elevado coste, necesidad de personal especializado y mantenimiento prácticamente diario. En estas industrias, con unas necesidades de análisis moderadas no es rentable la compra de un equipo de RMN. Un ejemplo representativo es la determinación rutinaria de la composición del quitosano en factorías donde obtienen este biopolímero a partir de la cáscara de crustáceos.

La determinación cuantitativa de un componente de una mezcla de compuestos por IR se lleva a cabo por comparación de la intensidad de una banda en la mezcla con la intensidad de la misma banda en el componente puro, o bien en mezclas de concentración conocida. Para que el análisis proporcione resultados coherentes, la banda representativa de cada componente debe solapar lo menos posible con otras que aparezcan en frecuencia próximas.

En la técnica de infrarrojo, como en otros métodos fotométricos, se registra la intensidad de la luz que llega al detector tras atravesar la muestra. Más exactamente, se mide la cantidad de luz absorbida por la muestra o el porcentaje de transmisión de la muestra.

Si llamamos I_0 a la intensidad del haz infrarrojo que incide sobre la muestra, e I a la intensidad que sale de la muestra, se cumple que $I < I_0$ cuando el compuesto absorbe radiación. Así habitualmente, en la escala vertical de los espectros de IR se representa la transmitancia T (%) que es el cociente I/I_0 expresado en tanto por ciento. También es posible cambiar esta escala a Absorbancia A (unidades arbitrarias, a.u), siendo la relación entre ellas:

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad A = -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg T = \lg \frac{1}{T}$$

Para usar el infrarrojo en un análisis cuantitativo necesitamos relacionar la intensidad de luz absorbida con la cantidad de muestra que atraviesa la luz. Esta relación viene expresada mediante la ley de Beer-Lambert que pone de manifiesto que la intensidad de luz absorbida (expresada como absorbancia) es proporcional a la cantidad de muestra atravesada.

$$A = a \cdot c \cdot l$$

En la fórmula anterior, expresada para una muestra disuelta en un líquido, a es una constante llamada absorptividad que depende de la sustancia y de la longitud de onda utilizada en el análisis. Los otros dos parámetros son c la concentración de muestra y l la longitud de muestra que atraviesa el haz.

La ley de Beer-Lambert nos indica que hay una relación directa entre la absorbancia y la cantidad de muestra que atraviesa la luz. En cambio, la relación entre transmitancia y cantidad de muestra es mucho más compleja. Por esta razón, en los IR cuantitativos es conveniente cambiar la escala vertical por defecto del aparato y trabajar con absorbancias. Es decir veremos el espectro de una forma no habitual, concretamente con el origen en la base y con las bandas dirigidas hacia arriba (**Figura 5A.2**).

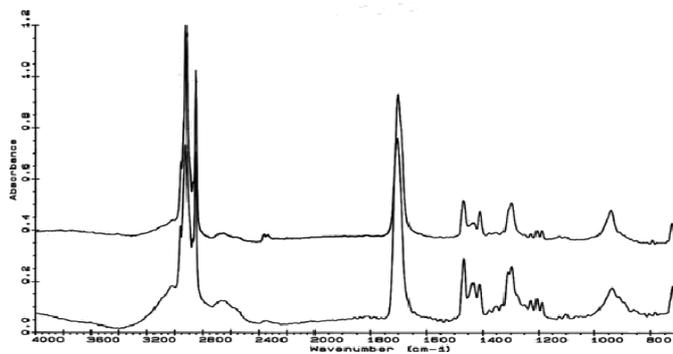


Figura 5A.2. Espectro de IR en el que la escala vertical (eje Y) se representa en unidades de absorbancia y la horizontal (eje X) en número de onda.

Para medir la absorbancia de una determinada banda se utiliza el “método de la línea base” consistente en trazar una línea base en el origen de la banda. Esta línea, que puede trazarse de varias formas, permita calcular la intensidad de la banda determinada a partir de la altura ó el área de la banda. Los espectrofotómetros de IR actuales disponen de un ordenador con herramientas informáticas que permiten calcular de una forma relativamente sencilla la altura y el área de las bandas.

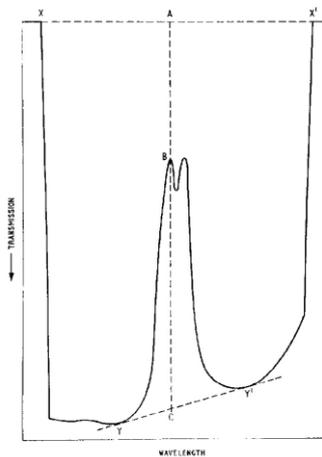


Fig. 10.4. Estimation of oleamide in polythene extract

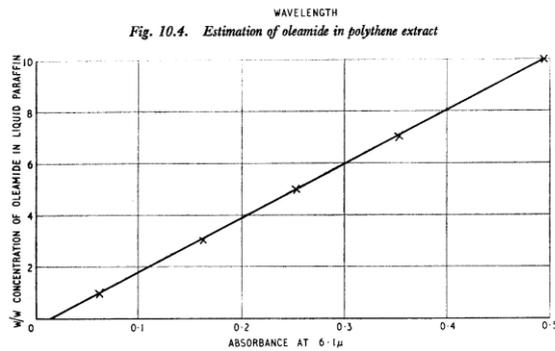
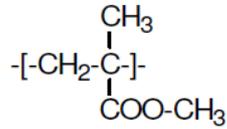


Fig. 10.5. Calibration curve for estimation of oleamide in polythene extracts

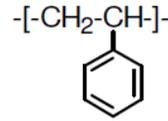
Figura 5A.3. Trazado de la línea base en la determinación de absorbancias (izquierda) y recta de calibrado (derecha) en una determinación cuantitativa por IR.

Determinación de la composición de una aleación PS-PMMA

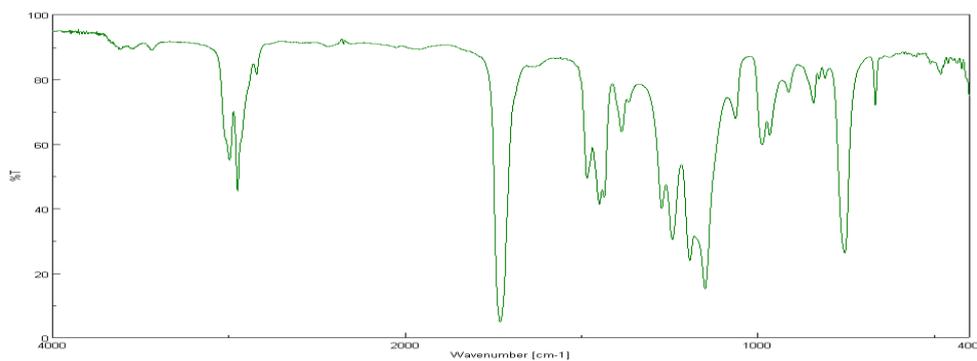
En esta parte de la práctica se utilizará el IR para determinar cuantitativamente la composición de una aleación PS-PMMA. Para poder realizar la determinación anterior se ha de disponer de varias aleaciones PS-PMMA de composición conocida, a las que les hemos obtenido sus correspondientes espectros de IR. Los tres espectros mostrados a continuación ilustran la conveniencia de escoger la banda a 1730 cm⁻¹ como herramienta para el cálculo de la concentración de PMMA en tanto que la de 1600 cm⁻¹ se utilizará para cuantificar el PS.



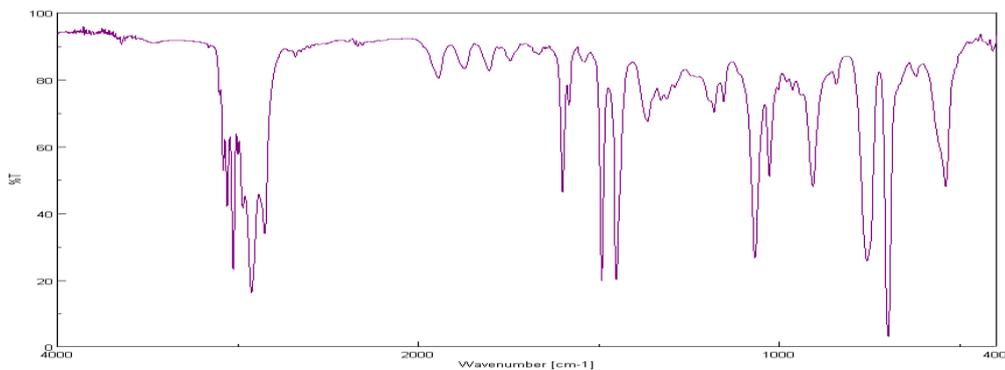
Poli(metacrilato de metilo), PMMA



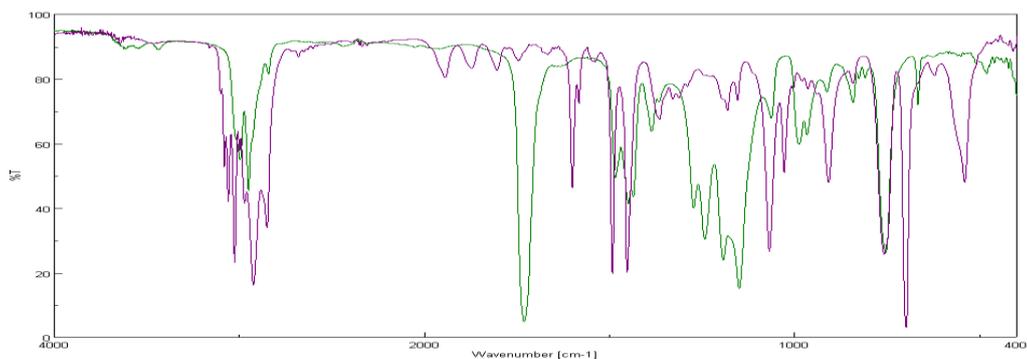
Poliestireno, PS



IR de una película de PMMA sobre KBr.



IR de una película de PS sobre KBr.



IR superpuestos de PMMA y PS.

En la figura en la que se superponen los espectros del PS y PMMA, se observa que el solapamiento de las bandas a 1730 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} entre sí o con otras, no es muy importante. Por tanto, la intensidad relativa de estas bandas es un parámetro útil para determinar la composición de las mezclas. No obstante, para minimizar errores, daremos validez a los resultados cuando la concentración de uno de los dos polímeros no sea excesivamente baja.

Cuando preparamos una muestra para IR por evaporación de una mezcla de polímeros se obtiene una película transparente que en el aparato será atravesada por el haz de infrarrojos. Dado que ambos polímeros están distribuidos homogéneamente en la película, el espesor que atraviesa el haz es el mismo para ambos polímeros. En consecuencia, la cantidad de cada polímetro que interacciona con la luz solo depende de su concentración en la película. Por tanto a partir de la ley de Beer-Lambert:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{a_1}{a_2} \cdot \frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{l}{l} \quad \text{que queda reducido a} \quad \frac{A_1}{A_2} = k \cdot \frac{c_1}{c_2}$$

a relación entre las absorbancias de dos bandas representativas es proporcional a la relación de concentraciones. En consecuencia a partir de un solo espectro de composición conocida podemos calcular k y con ella calcular la composición de nuestra mezcla “problema”. Sin embargo, para mayor precisión es conveniente trabajar con varias muestras de composición conocida y a partir de ellas trazar una recta de calibrado.

Para realizar la práctica, al alumno se le entregan ocho espectros de IR. Siete de ellos corresponden a mezclas de composición conocida y servirán para trazar la recta de calibrado. A cada uno de estos ocho espectros se les debe medir el área y la altura de las bandas a 1730 y 1600 cm^{-1} ya que para determinar la composición de las mezclas se pueden usar tanto la altura como el área de las señales. En esta práctica usaremos ambos parámetros y compararemos los resultados obtenidos.

Procedimiento experimental:

- 1) Se utilizará el programa Spectra Analysis y empezaremos por cargar el espectro a analizar (open).
- 2) Posteriormente con la herramienta zoom seleccionaremos la zona de trabajo, entre $2000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente.
- 3) A continuación debe cambiarse la escala vertical de espectro y pasarlo a absorbancia.
- 4) Una vez el espectro esté en este formato, ya pueden calcularse las áreas y alturas de las señales seleccionadas.
- 5) Dada las diversas posibilidades que ofrece el programa informático para la determinación de intensidades de bandas, se aconseja seguir los siguientes pasos concretos en la medida de cada una de las bandas. De esta forma, se homogeniza el método de trabajo y los resultados obtenidos por los distintos grupos de alumnos son similares.

Altura señal 1730 cm^{-1} : Utilizar la herramienta 2 point base (auto). Al estar esta banda aislada, se traza la línea base y el programa mide la altura automáticamente sin dificultad

Altura señal 1600 cm^{-1} : Esta señal va acompañada de otra más pequeña muy próxima. Usar 2 point base (auto). Se traza una línea base que abarque a ambas señales. El aparato indica la altura correspondiente al pico más intenso.

Area señal 1730 cm^{-1} : Utilizar la herramienta 2 point base-Ignore under base line. Trazar la línea base y considerar el área de la señal por encima de la línea base.

Area señal 1600 cm^{-1} : Utilizamos la herramienta Arbitrary base-Ignore under base line. La banda principal esta parcialmente solapada por otra más pequeña cuya contribución debemos eliminar. Trazaremos la línea base correspondiente a las dos señales, pero mediremos el área de la señal a 1600 cm^{-1} trazando una línea vertical que separa ambas señales. Para ello, se utiliza la herramienta con los dos cursores internos que delimitan la lectura del área sobre la línea base.

- 6) Con los resultados obtenidos rellenar la siguiente tabla y representar las rectas H_{1730}/H_{1600} y S_{1730}/S_{1600} frente a la composición de PS.

Mezcla	Composición % PS	Altura 1730	Altura 1600	H_{1730}/H_{1600}	Área 1730	Área 1600	S_{1730}/S_{1600}
1	22,0						
2	36,0						
3	49,8						
4	66,6						
5	79,7						
6	86,5						
7	94,2						

- 7) Una vez realizadas las operaciones anteriores, medir las alturas y áreas de los picos representativos en el espectro de IR de la mezcla problema y con ayuda de la recta de calibrado obtenida, determinar su composición.

En esta práctica hay que utilizar las tablas de IR del apartado de Anexos para estudiar y asignar las principales bandas de absorción.

5B) Identificación química de polímeros mediante espectroscopía de RMN

Objetivos

1. Procesar espectros de polímeros con el programa MestReC.
2. Identificación de poliésteres.
3. Determinación de peso molecular en polímeros.
4. Composición de copolímeros.
5. Determinación de tacticidad en PMMA.

1) PROCESADO DE UN ESPECTRO DE RMN MEDIANTE EL PROGRAMA MestReC

El archivo que suministra un aparato de RMN no está en la forma en la que habitualmente observamos el espectro, es necesario tratarlo y manipularlo mediante un ordenador que dispone de un programa informático adecuado.

En esta práctica se utilizará el programa **MestReC** que está disponible gratuitamente en Internet en la web: <http://mestrelab.com/publications/mestrec/> [accesado el 20/02/2017]

Para familiarizarse con el programa **MestReC** procederemos a abrir y manipular un espectro sencillo como puede ser el del policaprolactona, un poliéster del tipo –AB-AB-AB-AB-. El espectro de este polímero se encuentra en la carpeta PCL que contiene 7 archivos, de ellos, el denominado 001001.FID es el que contiene los datos a transformar que es la FID obtenida por el aparato de RMN, los otros seis archivos contienen datos auxiliares para el procesado del espectro,.

La primera operación a realizar es importar el espectro. Desde el archivo 001001.FID , importamos y transformamos la FID desde el formato del aparato marca Bruker (UXNMR), en el que se ha obtenido el espectro, al formato del programa **MestReC**. La siguiente operación es realizar la transformada de Fourier, mediante esta operación matemática convertimos la FID en una gráfica en la que se han separado todas las frecuencias medidas y las absorciones obtenidas en cada una de las frecuencias

En la hoja de instrucciones que se facilita están descritas las operaciones que siguen y que deben hacerse en el siguiente orden:

- 1) Fase automática
- 2) Corrección de la fase (si es necesario)
- 3) Integración
- 4) Desplazamientos químicos (Peak-picking)

Resumen de las herramientas más utilizadas en el programa MestReC

Importar un espectro

Un espectro que viene directamente del aparato de RMN no puede “abrirse”, sino que hay que procesarlo, y para ello hay que ir a File y clicar en import spectra. Se abre una ventana en la que marcaremos el archivo cuyas siglas acaban en FID, y en la parte de de abajo de la ventana indicaremos la marca del aparato y el formato en que nos suministra la FID. En nuestro caso debemos escoger Bruker UXNMR / XWIN-NMR. Finalmente pulsamos la tecla Abrir de la ventana y obtendremos una imagen con la FID de nuestro espectro.

Abrir un espectro

Un espectro ya procesado y guardado, se lleva a la pantalla clicando en open.

Procesar un espectro

Para dar al espectro la forma habitual, necesitamos aplicarle a la FID la transformada de Fourier. Clicar en uno de los botones de arriba a la derecha, concretamente el señalado con FT. El espectro aparece en pantalla.

Manipulación del espectro.

La intensidad de las señales puede aumentarse o disminuirse con la rueda del ratón. Con el botón izquierdo del ratón, se puede subir o bajar el espectro, arrastrándolo en la pantalla. Mediante el botón [⊗] pueden fijarse numéricamente los dos límites de la escala horizontal del espectro. Con los dos botones situados a la derecha del botón [⊗], puede expandirse y contraerse el espectro horizontalmente. Con el botón en forma de lupa situado a su izquierda se amplía la parte marcada con el ratón.

El botón con la A mayúscula te permite insertar comentarios en el espectro.

Corrección de fase.

Se realiza automáticamente con el botón de la derecha que pone AUTO. El espectro obtenido puede mejorarse interactivamente si en Process clicamos en Phase correction y luego en el cuadro que se abre volvemos a escoger de nuevo: Phase correction

Corrección de la línea base

Con el objetivo de mejorar la integración de los picos que aparecen en el espectro se ha de corregir previamente la línea base. Se puede hacer automáticamente con el botón que lleva BL y luego Full auto. Para mejorarla manualmente entrar en Multipoint baseline correction.

Incluir desplazamientos químicos (Peaks picking).

Con la ayuda del penúltimo botón de la derecha, picar en él, seleccionar Peak picking, y luego ir trazando un cuadrado en la base de los picos cuyos desplazamientos queremos que aparezcan en la parte superior del espectro.

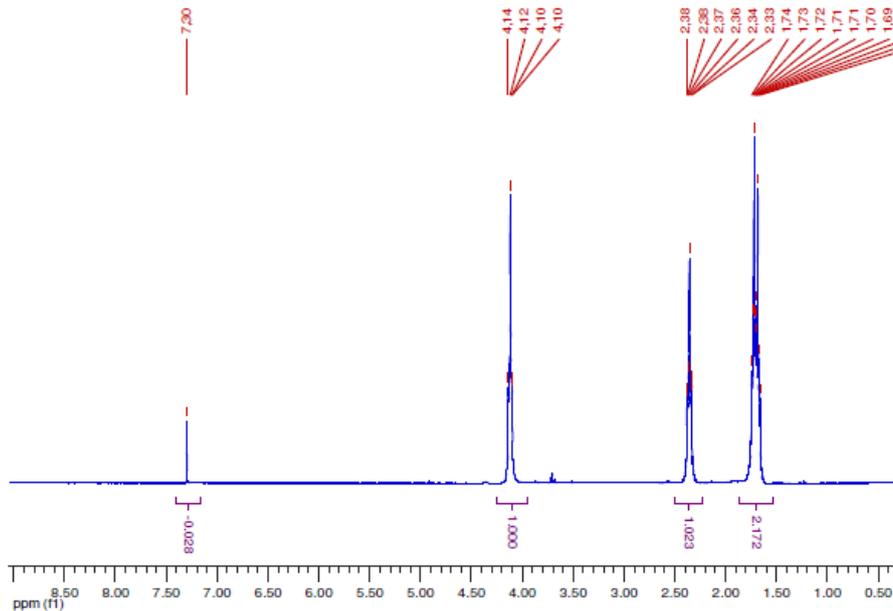
Integración.

Con el último botón de la derecha y tras clicar en Integrate, arrastrar el ratón por la línea del espectro, desde que comienza hasta que acaba un pico. Aparecerá debajo el área del pico. Al primer pico integrado le asigna área unidad.

Con ese mismo botón, pero clicando en Integration manager se abre una ventana que permite hacer una corrección interactiva del área seleccionada. También permite cambiar el pico a cuya área le asigna el valor unidad.

Para llevar el espectro a una hoja de Word.

Una vez que el espectro se da por definitivo, pasarlo a una hoja de Word. Para copiarlo en formato Metafile clicar el botón de la parte izquierda que tienen una M sobre dos hojas de texto y hacer un pegado especial en la hoja de Word seleccionando la opción: Imagen (metaarchivo mejorado).

Ejemplo de presentación de un espectro de ¹H-RMN:

2) IDENTIFICACIÓN DE POLIÉSTERES

Una vez familiarizados con la forma de trabajar el programa **MestReC**, pasaremos a abrir y comparar una serie de espectros de poliésteres alifáticos. El objetivo perseguido es verificar que hay una cierta correlación entre los desplazamientos de los hidrógenos de los $-\text{CH}_2-$ con entorno químico análogo.

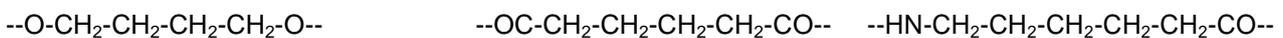
3) DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES

Con una poliesteramida de bajo peso molecular se relacionan las áreas de los residuos terminales con la originada por los residuos interiores de las moléculas. Es factible estimar de una manera bastante aproximada el peso molecular del polímero.

4) DETERMINACIÓN MEDIANTE RMN DE LA COMPOSICION DEL BAK-1095[®]

El polímero BAK-1095[®] es un material biodegradable comercializado por Bayer. Es una copoliesteramida no regular preparada a partir de 1,4-butanodiol, ácido adípico y caprolactama (amida cíclica del ac. 6-aminohexanoico). La estructura química de esta copolímero es compleja debida a una serie de consideraciones que se detallan a continuación.

Dada la estructura química de los monómeros que se polimerizan, en la cadena de esta poliesteramida aparecerán los siguientes residuos:



El copolímero no es regular, por lo tanto estos residuos están dispuestos al azar, aunque lógicamente su disposición en el polímero se atiene a las reacciones químicas que permiten uniones entre sus grupos funcionales. Bajo este el punto de vista, un residuo de 1,4-butanodiol no puede unirse consigo mismo, e igual ocurre con el de ácido adípico. En cambio, esto si es posible para el residuo del ácido 6-aminohexanoico. El residuo de 1,4-butanodiol puede ser vecino de uno de adípico o de un 6-aminohexanoico, en ambos caso se une formando enlaces éster. El adípico puede unirse a un 1,4-butanodiol mediante un enlace éster ó a un 6-aminohexanoico formando un enlace amida.

Debido a las anteriores consideraciones químicas, los residuos de 1,4-butanodiol y adípico tienen que estar presentes en el copolímero en las mismas cantidades molares. Por el contrario, la proporción de ácido 6-aminohexanoico puede ser cualquiera, y la cantidad de residuos de esta sustancia presente en el polímero depende de la alimentación en el reactor de polimerización.



Estructura del BAK-1095[®]

La espectroscopía de ^1H -RMN es una herramienta útil para calcular la composición del BAK-1095[®]. A partir de las áreas de las señales del espectro, podemos determinar la relación en la que aparecen los residuos de 1,4-butanodiol, ácido adípico y ac. 6-aminohexanoico en la cadena polimérica. Una vez conocidos estos datos, también se puede determinar la relación entre los grupos funcionales éster y amida presentes en su esqueleto.

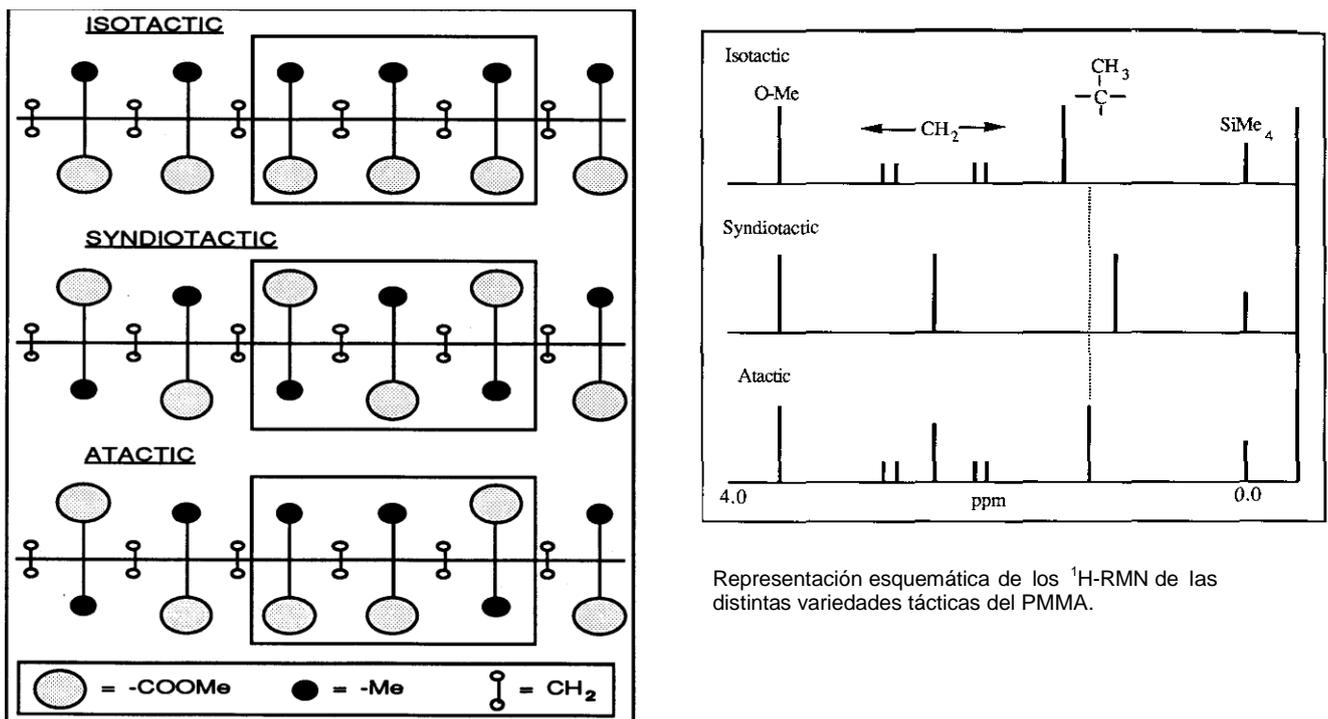
En esta práctica vamos a llevar a cabo este análisis, pero dada el carácter de copolímero desordenado del BAK-1095[®], es conveniente familiarizarse con este tipo de análisis utilizando un copolímero menos complejo.

5) DETERMINACIÓN DE LA ESTEREOREGULARIDAD DE UN POLIMETACRILATO

La observación y medida de la tacticidad de un polímero es un campo donde la espectroscopía de RMN es una herramienta de mucha utilidad. Actualmente se lleva a cabo a partir de los espectros de ^{13}C -RMN, sin embargo, en algunos ejemplos sencillos es factible utilizar también para este fin la técnica de ^1H -RMN.

El polimetacrilato de metilo, PMMA, se obtiene industrialmente por una polimerización mediante radicales libres, en estas condiciones el material comercial suele ser atáctico. No obstante, también es factible obtener muestras de las variedades sindiotácticas e isotácticas. Por lo tanto, es posible disponer de espectros de las tres variedades consideradas.

Para asimilar las diferencias entre los tres espectros, y relacionarlas con las estructuras estereoquímicas de las tres variedades de PMMA es conveniente la ayuda de los esquemas siguientes:



Representación esquemática de las diferentes tacticidades del PMMA.

Consideremos el esquema de la izquierda, que muestra las tres variedades estereoquímicas del PMMA. En este esquema las esferas grandes de color gris representan los grupos COOCH_3 , las esferas negras los grupos CH_3 y las esferas pequeñas son los hidrógenos de los grupos CH_2 del esqueleto.

La parte superior del esquema corresponde al iso-PMMA, en el que los dos hidrógenos de los grupos CH_2 no son equivalentes ya que uno está en el entorno de dos CH_3 , en tanto que el otro está próximo a dos COOCH_3 . Por lo tanto, no son equivalentes, se acoplan, y aparecen como un doblete alrededor de 1,55 y 2,17 ppm (ver esquema de la derecha). Cuando analizamos el esquema del *syn*-PMMA observamos que el entorno químico de los dos protones es el mismo, son equivalentes y por ello, aparecen

como señal única a 1,85 ppm, que es el punto intermedio entre las dos señales del *iso*-PMMA. Para el *at*-PMMA una parte de sus metilenos tienen sus hidrógenos equivalentes y otra parte no los tiene, así veremos una mezcla de los dos espectros anteriores.

También es posible usar el esquema anterior para comprender la posición en la que aparece el grupo CH₃, en función de la tacticidad de la muestra de PMMA analizada. En este análisis sacaremos información sobre las triadas, es decir sobre la disposición en el espacio de los CH₃ de tres UCR consecutivas.

Los tres hidrógenos de este grupo CH₃ son siempre equivalentes, y aparecen como un singulete pero su posición depende del entorno químico ocasionado por la configuración de las dos UCR vecinas.

En el *iso*-PMMA, todos los CH₃ están en las proximidades de los dos CH₃ de las UCR vecinas, por lo tanto generan una señal única que aparece a 1,24 ppm. En el *syn*-PMMA, todos los CH₃ están entre los dos COOCH₃ de las UCR vecinas, su entorno químico es diferente del anterior y por ello la señal única aparece a 0,90 ppm. Para el *at*-PMMA, existen grupos CH₃ entre dos CH₃, y también grupos CH₃ entre dos COOCH₃, por lo tanto aparecerán dos singuletes a 1,24 y 0,90 ppm. Pero además, existe una tercera posibilidad que no coincide con ninguna de las anteriores. En efecto, también hay CH₃ entre un CH₃ y un COOCH₃ de los dos UCR vecinas. En este caso, el pico generado aparece a 1,05 ppm. **Por lo tanto en un PMMA comercial aparecerán tres picos cuyas áreas permiten calcular la tacticidad de la muestra.**

Procederemos a abrir y procesar los espectros de las tres variedades de PMMA disponibles que se encuentran en la carpeta correspondiente. A continuación, se determinará los desplazamientos de los picos, se asignarán a los protones correspondientes y finalmente se imprimirán los tres espectros. A partir de las áreas de los picos seleccionados (es recomendable trabajar con las señales de los grupos CH₃) se calculará la tacticidad de la muestra del PMMA comercial suministrado.

En esta práctica hay que utilizar las tablas de RMN del apartado de Anexos para estudiar y asignar los principales desplazamientos químicos.

Referencias:

Para buscar los desplazamientos por tipo de grupos químicos hay algunas páginas webs que se pueden consultar:

<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/>

<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/h-data/hdata.htm>

Tema 6: Preparación de un polímero hidrogel basado en alginatos: aplicación como biocatalizador

TAREA PRÉ-LABORATORIO: El alumno deberá llevar al laboratorio una tabla (impresa) con los principales reactivos empleados en la práctica y su clasificación a la hora de desecharlos como residuos y, finalmente, tras la realización de la práctica, desecharlos adecuadamente.

6A) Levaduras inmovilizadas en alginatos

Teoría:

La palabra alginato está relacionada con el término “algina”, que a su vez deriva de algas. La algina es el nombre con el que en 1883 el químico E. C. Stanford denominó la masa gelatinosa que obtuvo a partir de unas algas pardas de la familia de las "feofíceas". Los alginatos continúan extrayéndose de las algas, que son actualmente la fuente principal de materia para la producción de este biopolímero.

Los alginatos son sales del ácido algínico, un polisacárido natural formado por cadenas lineales constituidas por dos unidades repetitivas que derivan de los ácidos β -D-manurónico (M) y α -L-gulurónico (G) (**Figura 6A.1**). Las fórmulas clásicas de Haworth de los monómeros y las de silla de las dos unidades constituyentes son:

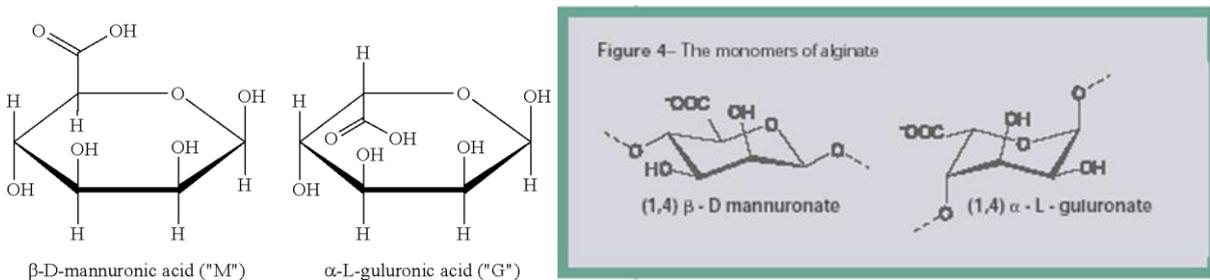


Figura 6A.1. Unidades monoméricas repetitivas de: ácido β -D-manurónico (M) y α -L-gulurónico (G).

Estas unidades repetitivas no se disponen completamente al azar en el polisacárido, sino que se agrupan en bloques de secuencias MM, MG, unidos por enlaces glucosídicos $\beta(1\rightarrow4)$; y bloques GG, GM, unidos por enlaces glucosídicos $\alpha(1\rightarrow4)$.

El contenido relativo de cada uno de estos bloques depende del tipo de alga y, en menor medida, de las condiciones de su crecimiento. Mientras que el bloque formado por gulurónico y manurónico dispuestos al azar representa siempre alrededor de 1/3, el contenido en bloques de poligulurónico y polimanurónico es muy variable. En la tabla siguiente se recogen algunas composiciones de algas típicas:

Tabla 6A.1. Composición de diferentes algas, determinado por RMN.

Tipo de alga	% MM	% MG+GM	% GG
Laminaria hyperborea (tallo)	17	26	57
Laminaria hyperborea (hojas)	36	38	26
Lessonia trabeculata	25	26	49
Laminaria digitata	43	32	25
Eclonia maxima	38	34	28
Ascophyllum nosodun	44	40	16

La forma que adopta la macromolécula depende de su composición, los bloques de ácido manurónico originan zonas casi planas, con estructura semejante a una cinta, mientras que las de ácido gulurónico presentan una estructura con entrantes y salientes (**Figura 6A.2**).

El alginato es uno de los componentes de la pared celular de las algas. Allí se encuentra formando complejos insolubles de ácido alginico y sus sales de calcio, magnesio y de otros metales alcalinos, en varias proporciones.

La importancia de los alginatos viene dada por su capacidad para formar hidrocoloides, es decir la capacidad de hidratarse en agua caliente o fría dando lugar a soluciones viscosas, dispersiones o geles. Los alginatos son, de esta manera, modificadores del comportamiento de una masa de agua y por tanto útiles como espesantes, estabilizantes, gelificantes y formadores de películas. El resultado es un elevado número de aplicaciones en la industria química, farmacéutica y alimentaria.

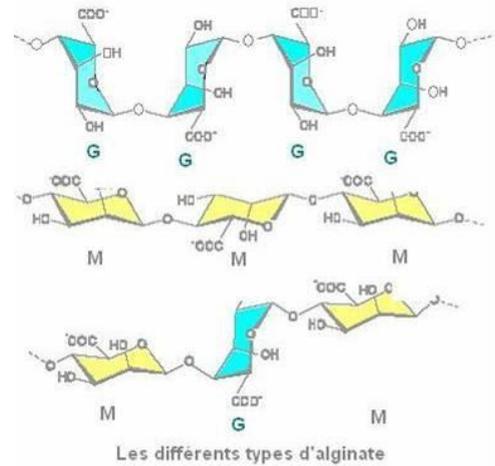


Figura 6A.2. Los diferentes tipos de enlaces según los bloques que se unen de ácido manurónico y gulurónico en el alginato.

El alginato, en forma de sal sódica, potásica o magnésica, es soluble en soluciones acuosas a pH superiores a 3,5. También es soluble en mezclas de agua y algunos solventes orgánicos como el alcohol, pero es insoluble en leche, por la presencia de calcio. La viscosidad de las soluciones de alginato depende de la concentración, elevándose mucho a partir del 2%, y de la temperatura, disminuyendo al aumentar ésta. Las soluciones de alginato tienen un comportamiento no newtoniano, con una viscosidad que disminuye mucho al aumentar la velocidad del movimiento.

En ausencia de calcio, el alginato se pliega formando hélices mantenidas por puentes de hidrógeno. En presencia de calcio u otros iones divalentes, el alginato forma una solución espesa que normalmente presenta el aspecto de gel. Inicialmente se pensó que el gel se formaba cuando el calcio desplazaba hidrógenos de dos grupos carboxilos de cadenas vecinas, formando un “puente de calcio” que mantenía unidas dos macromoléculas.

Experiencias posteriores demuestran que el fenómeno es más complejo y en él están implicados la forma y el tamaño del plegamiento en los bloques de gulurónico. El gel se forma por la acción coordinada de varias cadenas que se sitúan paralelas, alojándose en los huecos entre ellas varios iones calcio. La estructura se denomina "caja de huevos" (**Figura 6A.3**) y su estabilidad y resistencia se relaciona con lo bien que el catión encaja en los huecos que se forman entre los bloques de gulurónico. Así el estroncio, más voluminoso, forma estructuras aún más resistentes que el calcio y por el contrario el magnesio, más pequeño, no queda firmemente unido y, las soluciones de alginato de magnesio no forman geles.

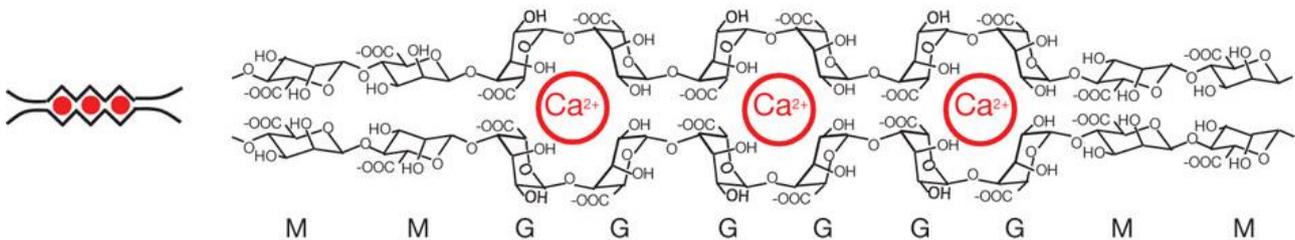
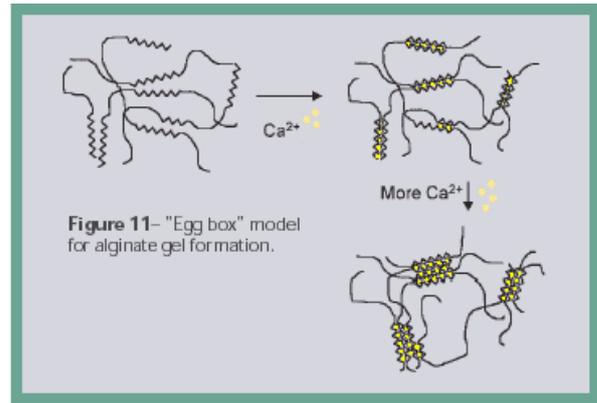


Figura 6A.3. Estructura en “caja de huevos” del alginato de calcio.

Las propiedades físicas de los alginatos dependen de las cantidades relativas de bloques G, M y MG que contienen. Por ejemplo, la formación de geles con Ca^{2+} depende de la proporción de bloques G, a mayor proporción de éstos, mayor es la consistencia del gel. La solubilidad del alginato en ácidos aumenta con el aumento de la proporción de bloques MG.

Los geles de alginato con calcio son irreversibles térmicamente, por lo que se utilizan mucho en materiales reestructurados que van a ser calentados posteriormente, para su conservación o procesado posterior.

La industria alimentaria hace un amplio uso de los alginatos, ya que son polímeros comestibles que prácticamente carecen de sabor. Por ejemplo, se utilizan para obtener "piezas de fruta" para su uso en repostería, o incluso piezas con forma definida como "aros de cebolla" o "guindas". Las esferas de alginato, denominadas "perlas" se preparan a partir de una solución de alginato sódico en el zumo o salsa cuyo sabor queramos incorporar a las perlas. La solución se vierte gota a gota sobre una solución acuosa de Ca^{2+} . Y esto es lo que haremos al principio de la práctica, es decir, preparar perlas de alginato.



La fluidez de una solución acuosa de alginato sódico antes de que se produzca la gelificación, combinada con la irreversibilidad térmica, se utiliza en la fabricación de aceitunas rellenas "de anchoa" o "de pimiento". El relleno consiste en una pasta formada por el componente básico triturado, los saborizantes que procedan, alginato, y un compuesto que aporte calcio para la formación del gel. Después de la solidificación las aceitunas pueden procesarse térmicamente al ponerlas en conserva, sin que el relleno se licúe y salga al exterior.



Figura 6A.4. Tres ejemplos de utilización de alginatos: a) moldes en odontología, b) perlas con sabor de cerezas; c) relleno para aceitunas.

Tabla 6A.2. Aplicaciones típicas de alginatos

Cerveza	Mantiene y mejora la calidad de la espuma
Cremas en pastelería	Instant gelling and thickening; heat stability; range of different textures; good mouthfeel and flavor release
Jugos de fruta	Stabilizing, emulsifying
Yogurt	Stabilizing; good mouthfeel, texture and flavor release
Soldadura	Lubricant stabilizer and "green strength" agent in the extrusion of high quality welding rods
Papel	Enhance greaseproof properties, oil resistance, and solvent holdout; improves rheology, water-retention, runability, ink holdout, and printability
Impresión en tejidos	Gives the desired rheology to print pastes; is inert to dyes and fibers; has excellent wash-out properties

En resumen, en esta práctica:

- 1) Vamos a utilizar un gel de alginato para englobar, inmovilizar, un biocatalizador. La ventaja de esta metodología consiste en que, acabada la reacción, el catalizador biológico es fácilmente eliminable del medio de reacción sin tener que proceder a separaciones complicadas. La reacción que vamos a efectuar es la “clásica” hidrólisis de la sacarosa, el azúcar común, en sus dos componentes glucosa y fructosa (**Figura 6A.5**).

Reacción global:

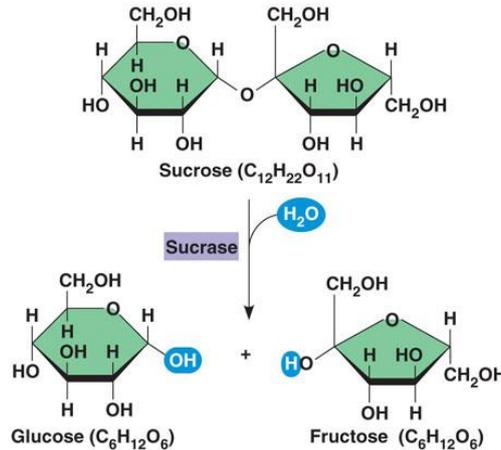


Figura 6A.5. Reacción de hidrólisis de la sacarosa.

- 2) Para seguir el progreso de la reacción mediremos la cantidad de glucosa producida en la hidrólisis en dos experimentos distintos: En el primero determinaremos la cantidad de glucosa producida, y en el segundo la temperatura idónea de actividad enzimática.
- 3) El método de la neocuproína (**Figura 6A.6**) será el utilizado para calcular con un espectrofotómetro la cantidad de D- glucosa producida en cada experiencia de hidrólisis (apartado 6 del procedimiento experimental). Esta técnica cuantitativa se basa en la reducción del Cu(II) a Cu(I) por la molécula de D-glucosa. La función aldehído se oxida a ácido. Por tanto, la molécula de D-glucosa es el único azúcar reductor en esta mezcla de los tres carbohidratos (sacarosa, glucosa y fructosa).

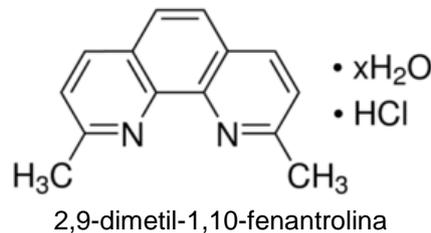


Figura 6A.6. Molécula de neocuproína [2,9-dimetil-1,10-fenantrolina].

- 4) El Cu(I) originado en la reducción es inmediatamente convertido en un complejo de Cu(II) con la neocuproína [2,9-dimetil-1,10-fenantrolina]. El complejo tiene color naranja y su concentración se mide cuantitativamente con un espectrofotómetro UV-visible a 450 nm.

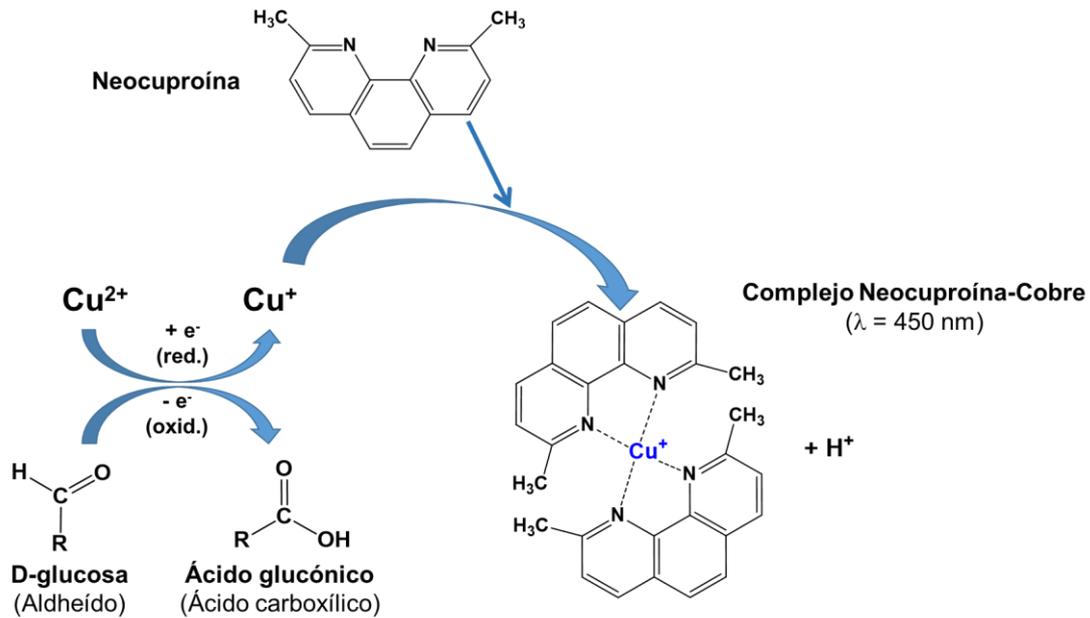


Figura 6A.7. Reacción de reducción del Cu(II) a Cu (I) por efecto de la neocuproína, el agente reductor.

Reactivos:

1. Levadura fresca o fermento fresco (Levanova, 25 g)
2. Sacarosa para análisis (ACS, Panreac 1 kg)
3. Alginate solution salt (A3249,0250-Panreac, 250 g)
4. Solución tampón de acetado (0.1M, pH 4.75)
5. Solución de cloruro de calcio (0.1M)
6. Solución de ácido etilendiaminotetracético (EDTA, 0.05M, pH 7.4, ajustar con NaOH)
7. Solución de sacarosa al 20%
8. REACTIVO A: Solución de CuSO_4 pentahidratado (Para 1L de disolución, 40g de carbonato de sodio anhidro, 16g de glicina y 0.45g de sulfato de cobre pentahidratado)
9. REACTIVO B: Solución de neocuproína (Para 100mL de disolución 0.13 g de neocuproína hidrocloreto monohidrato)

Material por grupo:

- 2 soportes metálicos
- 4 pinzas con nuez, para aguantar las jeringas de plástico
- 2 elevadores
- 4 filtros redondos para poner dentro de las las jeringas (cortados del papel de filtro)
- Cronómetro
- 4 jeringas de plástico de 10 mL con goma + tubos finos de silicona (4.5cm de largo), que actuarán de embudo
- Jeringas de 10mL para pipetear agua para rellenar las jeringas de plástico que hacen de embudo
- 4 pinzas de Morh (pinzas metálicas con tornillo para el tubo de silicona de las jeringas)
- 3 vasos de yogurt de vidrio para la etapa de hidrólisis de la sacarosa con temperatura
- Probeta 100mL
- Probeta 50 mL
- 5 probetas de 25 mL

- 4 Vasos de precipitados de 50 mL
- 5 Vasos de precipitados de 100 mL
- 1 Vaso de precipitados de 150 mL
- 1 Vaso de precipitados de 250mL
- Vaso de precipitados de 100mL
- Vial + tapa
- Vial largo
- Gradilla metálica para tubos
- 5 tubos de ensayo graduados de 10 mL
- Espátula en forma de cuchara para recoger las perlas de alginato
- Pera gris para pipetas de Pasteur
- Rotuladores permanentes de vidrio
- Cubeta para baño de hielo/agua fría

Aparatos:

- Baños de agua a 60º (colocar soporte con pinza para termómetro)
- Estufas a diferentes temperaturas, una a 30ºC y otra a 37ºC
- Microscopio óptico
- Espectrofotómetro de UV-visible

Procedimiento experimental:

1. Preparación de una solución de alginato

Verter con una probeta, 50 mL de solución tampón acetato 0,1M / pH 4,75 en un vaso de 100 mL y precalentar a 60ºC. *** Añadir poco a poco y con agitación manual 0,75 g de alginato de sodio a la solución caliente. La solución debe agitarse unos minutos hasta que se disuelven todos los grumos y queda perfectamente homogénea. Enfriar la solución con agua fría hasta alcanzar la temperatura ambiente.

*****Observación:** El baño debe estar a la temperatura indicada, el alginato tarda unos 20 min en disolverse.

2. Preparación de la solución de sacarosa

Preparar una solución de sacarosa (azúcar común) al 20 %. Pesar 2 g de azúcar en un vaso pequeño (25 mL) y añadir 10 mL de agua destilada. Agitar suavemente hasta disolución total.

3. Inmovilización de la levadura en las esferas de alginato

3.1- Pesar 1,60 g de levadura de panadería en balanza analítica y añadir a los 50 mL de solución de alginato al 1,5 % anteriormente preparada en el apartado 1, agitar durante unos minutos hasta homogeneizar. *** Con una jeringa (sin aguja, pero acoplada a un tubo de silicona de 4.5 cm de largo), coger 40 mL de la suspensión de levadura y añadirla gota a gota sobre el vaso que contiene los 100 mL de una solución de CaCl₂ 0,1 M. Dejar caer la gotas lo más cerca posible de la superficie de la solución de Ca²⁺ para obtener esferas perfectas. Mantener las perlas de alginato en el interior de la solución de CaCl₂ como mínimo unos 20 min para completar la gelificación de las esferas.

*****Observación:** La levadura cuesta de disolver, hay que ayudar a deshacer las piedras y grumos con una varilla de vidrio. Otros 20 min son necesarios en esta etapa. Si la levadura no está totalmente disuelta, no se quedará atrapada dentro de las perlas de alginato.

3.2- Observación microscópica de las células de enzimas de la levadura, inmovilizadas: Durante el tiempo de gelificación, se observará en un microscopio óptico las diferencias entre las células libres (vaso de precipitados con solución tampón + levadura) y las inmovilizadas en la solución de CaCl₂, es decir, dentro de

las esferas. Es importante observar las inmovilizadas inmediatamente después de añadir la levadura con tampón en a la solución de CaCl_2 , es decir, antes de que se gelifiquen. Sobre un portaobjetos se depositará una gota de suspensión de levadura en el tampón y, en otro portaobjetos, una única perla de alginato ligeramente aplastada con otro portaobjetos de vidrio.

Para enfocar las esferas, se emplea primero la lente objetiva de 10 aumentos (10X) y después se cambia a la de 40X o la de 100X y se ajusta con el enfoque más pequeño.

3.3.- Por otra parte, suspender tres o cuatro perlas en 5 mL de una disolución acuosa de EDTA (0.05M, pH 7.4). Agitar a intervalos de 10 min y observar al final de la práctica los cambios ocurridos (si se disuelve, si se enturbia la disolución, si quedan grumos, si hay esferas más pequeñas que las que estaban inmovilizadas). Con la ayuda del microscopio óptico y una gota, es posible observa más cambios. **Explique en el informe porque se observan estos cambios en base a las reacciones que pueden ocurrir con el EDTA.**

4.- Preparación de los biorreactores (o mini-reactores)

En esta etapa y en las posteriores es muy importante que las esferas/perlas de alginato no se sequen, es importante mantenerlas humedecidas siempre para poder realizar la reacción de hidrólisis de la sacarosa y para que las medidas fotométricas salgan coherentes.

4.1.- Montar el mini-reactor/embudo con las 4 jeringas de plástico de 10 mL, acopladas a un tubo de silicona a su salida y una pinza de Mohr, para controlar el flujo de líquido (abrir y cerrar el embudo/mini-reactor). Colocar un filtro de papel en la parte inferior de la jeringa para evitar que las esferas taponen la salida.

4.2.- Añadir cuidadosamente con una espátula, las esferas de alginato de la solución de CaCl_2 a las jeringas, de forma que cada una de ellas contenga 6 mL de esferas. Lavar las jeringas para eliminar el exceso de Ca^{2+} , pasando pequeños volúmenes de tampón acetato (aproximadamente 2x) y, por último, varias pasadas de agua destilada. Finalmente, enrasar con agua destilada hasta aproximadamente el volumen de 5-6 mL. Es decir, hasta cubrir las esferas de líquido.***

*****Observación:** Es importante que todas las jeringas tengan el mismo volumen de perlas de alginato y mismo volumen de líquido.

5A.- Hidrólisis de la sacarosa: Influencia del tiempo

En esta etapa habrá que preparar muchas diluciones, es conveniente hacer un esquema, tipo *diagrama de flujo*, para esta parte del experimento.

5A.1.- Con una micropipeta verter cuidadosamente, en cada una de las jeringas mini-reactores, 0,1 mL (100 μL) de solución de sacarosa al 20 %. Comenzar a contar los tiempos de contacto entre esferas y la solución de carbohidrato (sacarosa) que serán respectivamente 5, 10, 15 y 20 min. ***

*****Observación:** Agitar con una espátula o una varilla de vidrio, cuidadosamente, la mezcla de perlas y disolución diluida de sacarosa cada cierto tiempo. Si no se tiene cuidado al agitar, el filtro de papel puede desplazarse y podemos perder algunas perlas de alginato.

Identificar con un rotulador permanente de vidrio, 4 probetas de vidrio de 25 mL, marcando los diferentes tiempos de reacción.

5A.2.- Finalizado el tiempo previsto para cada jeringa (debidamente marcada), abrir la llave de la misma y recoger el líquido en la probeta de 25 mL. Cerrar la llave, y añadir agua destilada hasta el nivel de 5 mL para lavar la superficie de las esferas de alginato. Abrir nuevamente la llave y volver a recoger el agua en la misma probeta de 25 mL. En esta parte, hemos iniciado el proceso de diluciones. Repetir la operación hasta que el volumen recogido en la probeta sea exactamente 25 mL. Homogeneizar el contenido de la probeta por agitación (tapando con un tapón de vidrio o con la mano. No son tóxicos los componentes de la probeta).

Por tanto, para cada jeringa y TIEMPO, deberíamos tener 4 probetas con diluciones a 25mL.

5A.3.- Preparar una solución de referencia utilizando 0,1 mL (100 µL) de solución de sacarosa sin hidrolizar, que diluiremos en la misma proporción que las muestras hidrolizadas (hasta 25 mL). Esta disolución es la misma que se emplearía en la etapa 5B.4, cada grupo debe tener su propia solución de referencia.

5B.- Hidrólisis de la sacarosa. Temperatura idónea de catálisis.

5B.1.- Prepararemos 4 jeringas minireactores/embudos exactamente de la misma manera que en el apartado 4. Dejar las esferas con unos 5 mL de agua destilada para proceder a la etapa siguiente.

5B.2.- Pondremos las cuatro jeringas a atemperarse/estabilizarse durante 5-10 minutos a las siguientes temperaturas:

T = 7 °C (poner en nevera);

T = 20-22 °C (temperatura del laboratorio, dejarla en el soporte);

T = 30°C (una estufa ajustada a esta temperatura); y

T = 37 °C (otra estufa ajustada a esta temperatura).

Taparlas con un parafilm antes de ponerlas a estabilizarse a una T predeterminada. Vigilar que la pinza de Mohr esté cerrada.

5B.2.- Transcurridos los 5-10 minutos, verteremos en cada una de las jeringas bioreactores 0,1 mL (100 µL) de solución de sacarosa al 20 % y las volveremos a estabilizar a la temperatura correspondiente.*** Tras dejar reaccionar el enzima durante 15 min, procederemos a colocar de nuevo las jeringas en los soportes correspondientes.

*****Observación:** Llevar la disolución de sacarosa al 20% cerca del lugar donde se encuentre la jeringa para añadir los 100 µL y así evitar errores por pérdida de calor y reactividad, en los análisis cuantitativos (UV-visible).

5B.3.- Abrir la llave de la jeringa y recoger el líquido en una probeta de 25 mL. *** Cerrar la llave, y añadir agua destilada hasta el nivel de 5 mL de la jeringa, para lavar la superficie de las esferas de alginato. Abrir nuevamente la llave y volver a recoger el agua en la misma probeta de 25 mL. En esta parte, hemos iniciado el proceso de diluciones. Repetir la operación hasta que el volumen recogido sea exactamente 25 mL. Homogeneizar el contenido de la probeta de 25 mL por agitación (tapando con un tapón de vidrio o con la mano. No son tóxicos los componentes de la probeta).

*****Observación:** Identificar con un rotulador permanente de vidrio, 4 probetas de vidrio de 25 mL, marcando los diferentes tiempos de reacción.

Por tanto, para cada jeringa y TEMPERATURA, deberíamos tener 4 probetas con diluciones a 25mL.

5B.4.- Preparar una solución de referencia utilizando 0,1 mL (100 µL) de solución de sacarosa sin hidrolizar, que diluiremos en la misma proporción que las muestras hidrolizadas (hasta 25 mL). Esta disolución es la misma que se habrá preparado en la etapa 5A.3, cada grupo debe tener su propia solución de referencia.

6.- Determinación fotométrica de las concentraciones de glucosa en las soluciones de hidrólisis.

Emplearemos el método de la neocuproína, explicado anteriormente, que implica la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ (amarillo-naranja).

6.1.- Preparar 5 tubos de ensayo graduados de 10 mL para las cuatro muestras hidrolizadas en el apartado 5A y para la solución de referencia (5A.3 o 5B.4).

6.2.- Añadir 20 µL del contenido de la correspondiente probeta (con su tiempo específico y dilución a 25mL), 1 mL de agua destilada, 1 mL del reactivo A (CuSO_4) y 1 mL del reactivo B (Neocuproína hidrocloreto). Homogeneizar el contenido de los tubos y sumergir en un baño de agua hirviendo durante 8-12 min. Enfriar inmediatamente después en agua con hielo, y finalmente completar/enrasar hasta 10 mL con agua destilada.

6.3.- Con la ayuda del profesor, analizar las muestras en el espectrofotómetro de UV-visible, leyendo los valores de las absorbancias a **450 nm**. Convertir estos valores de Abs. en masa (μg) para encontrar la concentración de glucosa tras la hidrólisis. Para ello, el alumno deberá emplear la curva de calibrado de glucosa mediante una recta patrón, cuyos datos son:

$$Y = 0.0081 \cdot X + 0,0247$$

Siendo Y la absorbancia y X la masa de glucosa en μg

6.4.- Realizar el mismo procedimiento con las muestras hidrolizadas en el apartado 5B.

De vuelta a las mesas de trabajo, dejad todo limpio, lavado y recogido, y los residuos desechados adecuadamente.

Informe de la práctica 6A:

El informe debe constar de la tabla de reactivos clasificada en función del tipo de residuos químicos y como desecharlos en el laboratorio (**actividad pré-laboratorio**).

El informe debe constar de un diagrama de flujo describiendo todas las etapas llevadas a cabo en la práctica (preparación de disoluciones, preparación de diluciones, observaciones en el microscopio, etc.), incluido el apartado de hidrólisis de la sacarosa de las dos formas: con tiempo y con temperatura.

Deberán representar una gráfica con la concentración de glucosa frente al tiempo de hidrólisis (**apartado 5A**) y otra con la concentración de glucosa en función de la hidrólisis a diferentes temperaturas (**apartado 5B**), así como la explicación de los resultados observados en dichas gráficas.

Buscar en la literatura, cuáles serían los comportamientos ideales de los azúcares reducidos (μg) frente a tiempo y temperatura; y compararlo con el resultado experimental.

Razonar los resultados obtenidos al introducir 3-4 esferas/perlas de alginato en la solución de EDTA (**apartado 3.3**), describiendo las reacciones que ocurren.

Es conveniente hacer una tabla para facilitar la clasificación de los residuos y desecharlos adecuadamente.

Tema 7: Determinación de la presencia de enzimas en un detergente comercial

7A) Aplicaciones de enzimas en los detergentes industriales

Teoría:

Los enzimas son proteínas que actúan como catalizadores bioquímicos. Es decir, los enzimas catalizan la práctica totalidad de las reacciones químicas que tienen lugar en las células vivas y aceleran en varios órdenes de magnitud ($\geq 10^6$) la velocidad de dichas reacciones. Las células no podrían funcionar sin la presencia de enzimas. Sin embargo, bajo condiciones controladas, los enzimas son capaces de desarrollar su actividad catalítica fuera de las células. La constatación de este hecho ha llevado al desarrollo de un número creciente de aplicaciones de los enzimas en procesos industriales.

Como todas las proteínas, los enzimas están constituidos por aminoácidos. Un aminoácido consta de un átomo de carbono central (carbono α) unido a cuatro grupos: un grupo amino básico ($-\text{NH}_2$), un grupo carboxilo ácido ($-\text{COOH}$), un átomo de hidrógeno, y un grupo denominado cadena lateral ($-\text{R}$) que es característico para cada aminoácido (**Figura 7A.1**). Se pueden encontrar hasta 20 tipos distintos de aminoácidos en una proteína, los cuales se clasifican en función de la naturaleza de la cadena lateral R (**Figura 7A.2**).



Figura 7A.1. Forma no-ionizada e ionizada de un α -aminoácido.

Los aminoácidos se unen entre sí mediante enlace peptídico. Éste se forma porque el grupo α -carboxilato de un aminoácido se condensa con un grupo α -amino de otro aminoácido, perdiéndose una molécula de agua. Los grupos amino y carboxilo libres en los extremos opuestos de la cadena polipeptídica se denominan N-terminal (amino-terminal) y C-terminal (carboxilo terminal), respectivamente (**Figura 7A.3**).

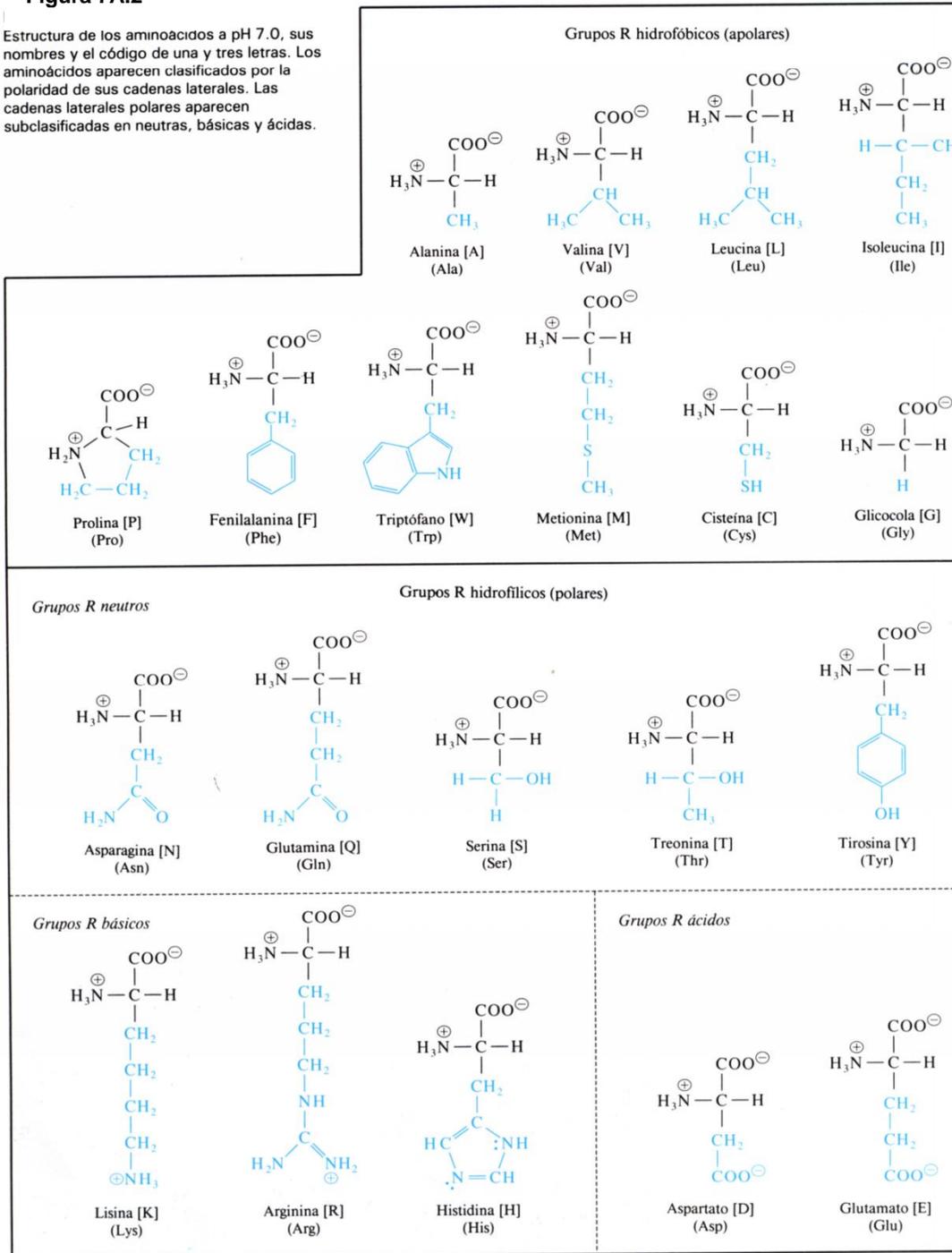
Una propiedad muy importante de los enzimas es su especificidad respecto al tipo de reacción catalizada y al sustrato empleado. Así, por ejemplo, los enzimas llamados proteasas son enzimas que hidrolizan los enlaces peptídicos presentes en las proteínas. Por otro lado entre las proteasas existen ejemplos con distintos grados de especificidad. Así, mientras que la subtilisina hidroliza cualquier enlace peptídico, otras proteasas sólo hidrolizan aquéllos enlaces peptídicos en los que participan determinados aminoácidos (Tabla 1). Por ejemplo, la tripsina rompe los enlaces peptídicos del extremo C-terminal de los aminoácidos lisina y arginina.

Tabla 1. Especificidad de algunos enzimas proteolíticos.

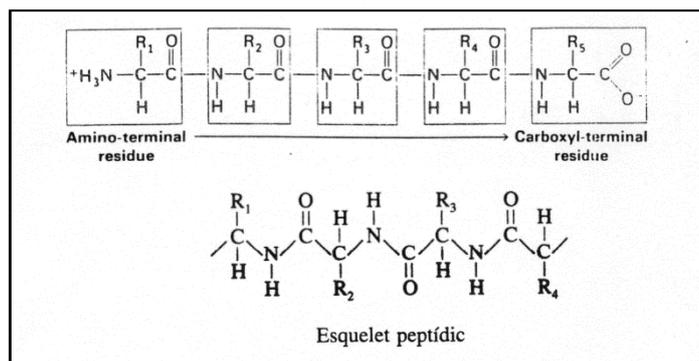
Proteasa	Localización de la rotura
Tripsina	C-terminal de Lys y Arg
Quimotripsina	C-terminal de Tyr, Phe, Trp, Leu, Met, Asn y Gln
Pepsina	N-terminal de Tyr, Phe y Trp
Termolisina	N-terminal de Ile, Leu y Val

Figura 7A.2

Estructura de los aminoácidos a pH 7.0, sus nombres y el código de una y tres letras. Los aminoácidos aparecen clasificados por la polaridad de sus cadenas laterales. Las cadenas laterales polares aparecen subclasificadas en neutras, básicas y ácidas.


Figura 7A.3

Cadena de aminoácidos unidos por enlace peptídico.



Utilización de enzimas en los detergentes

Los detergentes constituyen una de las principales áreas de aplicación industrial de enzimas. Así, tanto en la formulación de los detergentes para la ropa como para lavavajillas se incluyen enzimas para facilitar la eliminación de determinados restos de suciedad. Actualmente también se utilizan enzimas en algunos productos para la limpieza de las lentes de contacto o para la limpieza de dentaduras.

Los primeros enzimas utilizados en detergentes fueron enzimas proteolíticos para ayudar eliminar manchas de tipo proteico (restos de comida, manchas de sangre, etc.). La primera patente data de 1913, aunque hay que esperar hasta los años 60 para que el uso de enzimas en los detergentes se generalice. No obstante, en 1969-70 las ventas de enzimas disminuyeron drásticamente. La razón fue el desarrollo de reacciones alérgicas por parte de algunos trabajadores de las fábricas de detergentes causadas por las preparaciones de enzimas en polvo. El problema fue rápidamente solucionado mediante el desarrollo de preparaciones granuladas de enzimas. Generalmente, dichas preparaciones consisten en un núcleo central de enzimas rodeado de una cubierta de material inerte a la que se adiciona algún pigmento.

La proteasa más ampliamente utilizada es la subtilisina, que puede obtenerse a partir del cultivo de la bacteria *Bacillus subtilis*. Actualmente, además de proteasas, también se han introducido amilasas, lipasas y celulasas en el campo de los detergentes.

Tabla 2. Composición del detergente industrial marca Colon.

COLON contiene, entre otros, los siguientes ingredientes:	
Menos del 5%	Tensioactivos no iónicos, Jabón, Policarboxilatos.
Del 5 al 15%	Tensioactivos aniónicos Blanqueantes basados en oxígeno
Del 15 al 30 %	Fosfatos
ENZIMAS	



Procedimiento experimental:

PARTE 1. Determinación de la presencia de enzimas en un detergente.

Objetivo: Identificar la presencia de los enzimas de un detergente comercial mediante electroforesis (ver anexo 1 de este apartado).

Reactivos:

- Calgonit lavavajillas (en polvo)
- Subtilisina (10 µg/µl en agua)
- Tampón de muestras para electroforesis (ácido acético 5%, urea 8 M, β-mercaptoetanol 20 mM)

Procedimiento experimental:

- 1) A partir de una muestra del detergente, separar de 5-10 gránulos de cada color y disolverlos en tampón de muestras para electroforesis.
- 2) Disolver 20 µg (2 µl) de subtilisina en tampón de muestras de electroforesis (35 µl).
- 3) Cargar las distintas muestras en el gel y proceder según se indica en el anexo 1 de este temario.

PARTE 2A. Evidenciación de la actividad de los enzimas proteolíticos del detergente.

Objetivo: Constatar la degradación producida por los enzimas proteolíticos presentes en el detergente ensayado sobre una proteína dada.

Reactivos:

- Finish (lavavajillas en polvo).
- Sustrato (proteína): Salmina (1,54 µg/µl en 25 mM Tris, pH 7,5)
- 25 mM Tris, pH 7,5
- Tampón de muestras para electroforesis (ácido acético 5%, urea 8 M, β-mercaptoetanol 20 mM, colorante verde de metilo)

Desarrollo:

Tomar 3 de los gránulos coloreados presentes en el detergente y disolverlos con ayuda del vórtex en 30 µl de Tris 25 mM, pH 7,5.

Centrifugar durante 3 min a 10000 rpm en la microcentrífuga. Reservar el sobrenadante y descartar el sedimento (pasta).

Este sobrenadante se utilizará para comprobar si es capaz de digerir o no una muestra de salmina.

La reacción se controlará a los siguientes tiempos: 2 min, 10 min y 1 hora.

Preparación de la mezcla de digestión:

Para cada tiempo de reacción:

- Cantidad de proteína a digerir: 8,5 µg de salmina
- Volumen del sobrenadante anterior: 0,5 µl
- Volumen final de reacción: 6 µl

A cada uno de los tiempos de digestión, se parará la reacción mediante acidificación del medio. Para ello se añadirán 6 µl de tampón de muestras para electroforesis.

Igualmente se preparará un control de la proteína sin digerir: 8,5 µg de salmina disuelta en tampón de muestras.

El control así como el resultado obtenido a los diferentes tiempos de digestión se visualizará mediante electroforesis (ver anexo 1).

PARTE 2B. Evidenciación de la actividad de los enzimas proteolíticos del detergente.

Objetivo: Constatar la degradación producida por los enzimas proteolíticos presentes en el detergente ensayado sobre una proteína dada.

Reactivos:

- Calgonit lavavajillas (en polvo).
- Sustrato (proteína): Histona H1 (5 µg/µl en 2 M NaCl, 25 mM Tris, pH 7,5)
- 25 mM Tris, pH 7,5
- Tampón de muestras para electroforesis (ácido acético 5%, urea 8 M, β-mercaptoetanol 20 mM, colorante verde de metilo)

Desarrollo:

Tomar 3 de los gránulos coloreados presentes en el detergente y disolverlos con ayuda del vórtex en 45 µl de Tris 25 mM, pH 7,5.

Centrifugar durante 3 min a 10000 rpm en la microcentrífuga. Reservar el sobrenadante y descartar el sedimento (pasta).

Este sobrenadante se utilizará para comprobar si es capaz de digerir o no una muestra de histona H1.

La reacción se controlará a los siguientes tiempos: 2 min, 20 min y 3 horas.

Preparación de la mezcla de digestión:

Para cada tiempo de reacción:

- Cantidad de proteína a digerir: 20 µg de histona H1
- Volumen de reacción: 7 µl

Tomar la cantidad de proteína (H1) necesaria para el total de tiempos de reacción y añadir el volumen necesario del sobrenadante anterior (0,3 µl para cada tiempo de reacción). El volumen final de reacción se ajustará con Tris 25 mM pH 7.5. A cada uno de los tiempos de digestión se tomará una alícuota de 7 µl y se parará la reacción mediante acidificación del medio. Para ello se añadirán 7 µl de tampón de muestras a las alícuotas separadas. Igualmente se preparará un control de la proteína sin digerir: 15 µg de histona H1 disuelta en tampón de muestras. El control, así como el resultado obtenido a los diferentes tiempos de digestión, se visualizará mediante electroforesis (ver anexo 1).

PARTE 3. Digestión de una proteína mediante dos enzimas proteolíticas distintos.

Objetivo: Constatar la actividad proteolítica de dos proteasas distintas.

Reactivos:

- 2 M NaCl, 25 mM Tris, pH 7,5
- Enzimas proteolíticas: Subtilisina y tripsina (0,05 µg/µl en 2 M NaCl, 25 mM Tris, pH 7,5)
- Sustrato (proteína): Histona H1 (5 µg/µl en 2 M NaCl, 25 mM Tris, pH 7,5)
- Tampón de muestras para electroforesis (ácido acético 5%, urea 8 M, β-mercaptoetanol 20 mM)

Condiciones de digestión:

- Tiempos de reacción: 2 min, 20 min y 3 horas.
Para cada enzima y tiempo de reacción:
- Medio de digestión: 2 M NaCl, 25 mM Tris, pH 7,5
 - Cantidad de proteína a digerir: 20 µg de histona H1
 - Relación enzima:proteína: 1:400 (w:w)
 - Volumen de reacción: 7 µl

Desarrollo:

Preparar la mezcla de digestión y dejar incubando a temperatura ambiente. A los tiempos de reacción escogidos, se procederá a parar la reacción mediante acidificación del medio. Para ello se adicionarán 7 µl de tampón de muestras a las alícuotas separadas.

Igualmente se preparará un control de la proteína sin digerir: 15 µg de histona H1 (3 µl) disuelta en tampón de muestras (35 µl).

El control así como el resultado obtenido a los diferentes tiempos de digestión se visualizará mediante electroforesis (ver **anexo 1**).

Anexo 1: Preparación y desarrollo de una electroforesis en gel de poliacrilamida/acético/urea

En función de los grupos ionizables presentes en sus aminoácidos y del pH del medio, las distintas proteínas presentarán diferencias en su carga neta que repercutirán en una diferente movilidad cuando son sometidas a un campo eléctrico. Ésta es la base de las técnicas de electroforesis.

I. Preparación de un gel de acrilamida al 15%

(Precaución: **¡USAR GUANTES!** El monómero de acrilamida es neurotóxico).

Para 12 ml:	6 ml	acrilamida 30% / bisacrilamida 0.2%
	1,5 ml	acético 43%
	3 ml	urea 10 M
	1,5 ml	agua
	10,5 mg	tiourea
	67,5 µl	agua oxigenada 30%

Dejar polimerizar.

II. Preparación de las muestras

Disolver cada muestra en una cantidad adecuada de tampón de muestras (ácido acético 5%, urea 8 M, β-mercaptoetanol 20 mM).

III. Electroforesis

Cargar las muestras en el gel y desarrollar la electroforesis a una intensidad constante de 20 mA hasta que el colorante de migración llegue al final del gel.

IV. Detección de las proteínas

Teñir el gel con Coomassie blue.
Eliminar el exceso de colorante con solución desteñidora.

V. Conservación del gel

Secar el gel entre dos hojas de celofan.

Tema 8: Determinación de las propiedades mecánicas de polímeros termoplásticos

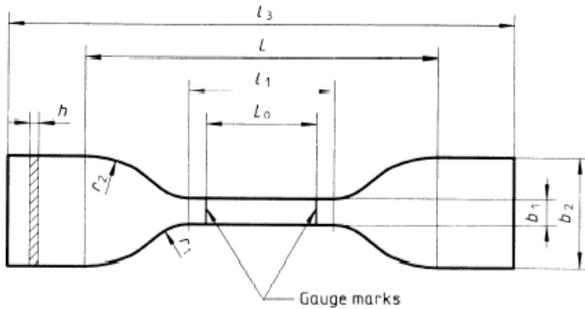
A) Preparación de probetas para ensayos mecánicos

El objetivo de la práctica es que el alumno se familiarice con la máquina de propiedades mecánicas y conozca el método de determinación del módulo de Young, fuerza máxima de ruptura, elongación a ruptura, etc.

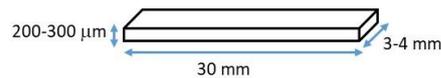
Materiales:

- Prensa para preparar probetas a partir de pellets de polímeros
- Poliestireno homopolímero (PS, pellets, comercial)
- Poliestireno/HIPS copolímero (PS/HIPS, pellets, comercial)
- Termoplástico poliuretano (TPU, preparado en la práctica 1C)
- Látex (NR, natural rubber, preparado en la práctica 3A)
- Pinzas metálicas
- Tijeras
- Regla
- Pie de rey
- Medidor de espesores

Formato de las probetas:



Modelo dumbbell



Modelo rectangular

Tablas con medidas de espesores y anchura de las probetas: dejar aquí las probetas cortadas, marcadas y medidas.

Poliestireno (PS)

Probetas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ancho (mm)										
Espesor (μm)										
Observaciones:										

Poliestireno/Poliestireno de alto impacto (PS/HIPS)

Probeta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ancho (mm) Espesor (μm)										
Observaciones:										

Poliuretano (PUR)

Probeta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ancho (mm) Espesor (μm)										
Observaciones:										

Látex (NR)

Probeta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ancho (mm) Espesor (μm)										
Observaciones:										

B) Máquina de propiedades mecánicas Zwick

- 1) Encender el compresor y la máquina (profesor)
- 2) Abrir el software
- 3) Configurar los parámetros de ensayo
- 4) Posicionar las probetas (alumnos)
- 5) Realizar las medidas y salvar los datos obtenidos

C) Reportar los datos obtenidos en formato de tabla y graficar los resultados, teniendo en cuenta la elongación a ruptura (%) en el eje X y la fuerza (σ) en MPa en el eje Y



ANEXOS



ABREVIATURAS, NOMBRES Y ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

Termoplásticos

Abbreviation	Name	Density kg/dm ³			
LDPE	Low density polyethene	0.92	PETP	Polyethylene terephthalate	1.37
HDPE	Highdensity polyethylene	0.95	PBTP	Polybutylene terephthalate	1.29
PP	Polypropylene	0.90	PPE/PS	Polyphenyleneether + polystyrene	1.06
PVC	Polyvinylchloride	1.38	PSU	Polysulfone	1.24
PS	Polystyrene	1.05	PPS	Polyphenylenesulfide	1.34
TPS	High impact polystyrene	1.05	PI	Polyimide	1.43
SAN	Styrene-acrylonitril copolymer	1.08	PTFE	Polytetrafluorethylene	2.17
ABS	Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer	1.05	FEP	Hexafluorpropylene-tetrafluorethylene copolymer	2.15
ASA	Acrylonitrile-styrene-acrylate copolymer	1.07	PVDF	Polyvinylidene fluoride	1.78
PMMA	Polymethylmethacrylate	1.18	ETFE	Tetrafluorethylene-ethylene copolymer	1.70
PA 6	Polyamide-6 (nylon-6)	1.13	CA	Celluloseacetate	1.30
PA 6.6	Polyamide-6.6 (nylon-6.6)	1.13	CAB	Celluloseacetate-butyrate	1.20
PA 11	Polyamide-11 (nylon-11)	1.04	PB	Polybutylene	0.92
PA 12	Polyamide-12 (nylon-12)	1.02	PMP	Polymethylpentene	0.83
POM	Polyoxymethylene	1.42	PEEK	Polyether-ether-ketone	1.30
PC	Polycarbonate	1.22	PES	Polyethersulphone	1.37
			PK	Polyketone	1.24

Termoestables

	<i>d</i> kg/dm ³	<i>E</i> GPa	tensile strength MPa	notched impact strength kJ/m ²	ISO/A °C
PF phenolformaldehyde					
+ anorg. filler	1.8–2.1	6–15	15–25	2–10	120–170
+ org. filler	1.4–1.5	4–8	25–30	2–10	120–150
UF ureumformaldehyde					
+ org. filler	1.5	6–10	30	6–8	110–140
MF melamineformaldehyde					
+ anorg. filler	1.8–2	8–13	25	2	150–200
+ org. filler	1.5	6–10	30	2	140–180
UP polyester (normal)	1.2	3.5	30		70
id (high T)	1.2	3.5	55		120
+ short glass fibres	2.0	12–15	30–50	10–20	100–200
EP epoxy (solid)	1.2	4	60	2	90
+ filler	1.8	12	40	2–15	100–200
+ short glass fibres	1.9	15	30–60	10–20	150–220
(fluid resin)	1.2	4	55	2	110–160
+ filler	1.8	12	45	2–10	130–200
(cold-curing)	1.2	4	50	2	40–60
+ filler	1.6	12	35	2	45–90

Elastómeros

Abbr.	Name	density kg/dm ³	price class see p. 185	min. temp. °C	max. temp. °C	tensile strength	
						unfilled MPa	filled MPa
NR	natural rubber	0.92	2	-50	80	18–30	25–35
SBR	styrene-butadiene rubber	0.91	2	-45	100	1–2	18–25
BR	butadiene rubber	0.91	2	-70	100	8	17
IR	isoprene rubber	0.91	2	-50	80	27	29
IIR	butyl rubber	0.92	3	-45	150	18–21	18–21
CR	chloroprene rubber	1.23	3	-40	115	21–29	21–29
NBR	nitrile rubber	1.00	3	-40	130	4–7	21–32
EPR	ethylene-propylene rubber	0.86	3	-50	120	2	14–23
SI	silicone rubber	1.10	6	-75	270	2	10–14
SBS	thermoplastic rubber	0.95	3	-70	60	20–25	20–25
PUR	polyurethane rubber	1.07	4	-20	110	20–40	
Fl.R.	fluor rubbers	1.85	7	-30	280	15–25	15–25

TABLAS DE BANDAS DE ABSORCIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS EN EL INFRARROJO (FTIR)

Todas las tablas de este apartado fueron extraídas de la referencia: Barbara H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamental and Applications*, John Wiley & Sons, 2004 - ISBN: 9780470854280.

Table 4.1 Characteristic infrared bands of aliphatic hydrocarbons

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
<i>Alkanes</i>	
2960	Methyl symmetric C–H stretching
2930	Methylene asymmetric C–H stretching
2870	Methyl asymmetric C–H stretching
2850	Methylene symmetric C–H stretching
1470	Methyl asymmetrical C–H bending
1465	Methylene scissoring
1380	Methyl symmetrical C–H bending
1305	Methylene wagging
1300	Methylene twisting
720	Methylene rocking
<i>Alkenes</i>	
3100–3000	=C–H stretching
1680–1600	C=C stretching
1400	=C–H in-plane bending
1000–600	=C–H out-of-plane bending
<i>Alkynes</i>	
3300–3250	=C–H stretching
2260–2100	C≡C stretching
700–600	=C–H bending

Table 4.2 Characteristic infrared bands of aromatic compounds. From Stuart, B., *Modern Infrared Spectroscopy*, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 1996. © University of Greenwich, and reproduced by permission of the University of Greenwich

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
3100–3000	C–H stretching
2000–1700	Overtone and combination bands
1600–1430	C=C stretching
1275–1000	In-plane C–H bending
900–690	Out-of-plane C–H bending

Table 4.3 Characteristic infrared bands of oxygen-containing compounds

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
<i>Alcohol and phenols</i>	
3600	Alcohol O–H stretching
3550–3500	Phenol O–H stretching
1300–1000	C–O stretching
<i>Ethers</i>	
1100	C–O–C stretching
<i>Aldehydes and ketones</i>	
2900–2700	Aldehyde C–H stretching
1740–1720	Aliphatic aldehyde C=O stretching
1730–1700	Aliphatic ketone C=O stretching
1720–1680	Aromatic aldehyde C=O stretching
1700–1680	Aromatic ketone C=O stretching
<i>Esters</i>	
1750–1730	Aliphatic C=O stretching
1730–1705	Aromatic C=O stretching
1310–1250	Aromatic C–O stretching
1300–1100	Aliphatic C–O stretching
<i>Carboxylic acids</i>	
3300–2500	O–H stretching
1700	C=O stretching
1430	C–O–H in-plane bending
1240	C–O stretching
930	C–O–H out-of-plane bending
<i>Anhydrides</i>	
1840–1800	C=O stretching
1780–1740	C=O stretching
1300–1100	C–O stretching

Table 4.4 Characteristic infrared bands of amines

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
3335	N–H stretching (doublet for primary amines; singlet for secondary amines)
2780	N–CH ₂ stretching
1615	NH ₂ scissoring, N–H bending
1360–1250	Aromatic C–N stretching
1220–1020	Aliphatic C–N stretching
850–750	NH ₂ wagging and twisting
715	N–H wagging

Table 4.6 Characteristic infrared bands of various nitrogen-containing compounds

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
2260–2240	Aliphatic nitrile C≡N stretching
2240–2220	Aromatic nitrile C≡N stretching
2180–2110	Aliphatic isonitrile –N≡C stretching
2160–2120	Azide N≡N stretching
2130–2100	Aromatic isonitrile –N≡C stretching
1690–1620	Oxime C=N–OH stretching
1680–1650	Nitrite N=O stretching
1660–1620	Nitrate NO ₂ asymmetric stretching
1615–1565	Pyridine C=N stretching, C=C stretching
1560–1530	Aliphatic nitro compound NO ₂ asymmetric stretching
1540–1500	Aromatic nitro compound NO ₂ asymmetric stretching
1450–1400	Azo compound N=N stretching
1390–1370	Aliphatic nitro compound NO ₂ symmetric stretching
1370–1330	Aromatic nitro compound NO ₂ symmetric stretching
1300–1270	Nitrate NO ₂ symmetric stretching
965–930	Oxime N–O stretching
870–840	Nitrate N–O stretching
710–690	Nitrate NO ₂ bending

Table 4.8 Characteristic infrared bands of boron compounds. From Stuart, B., *Modern Infrared Spectroscopy*, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 1996. © University of Greenwich, and reproduced by permission of the University of Greenwich

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
3300–3200	B–O–H stretching
2650–2350	B–H stretching
1465–1330	B–N stretching
1380–1310	B–O stretching
1205–1140	B–H bending
980–920	B–H wagging

Table 4.10 Characteristic infrared bands of phosphorus compounds

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
2425–2325	Phosphorus acid and ester P–H stretching
2320–2270	Phosphine P–H stretching
1090–1080	Phosphine PH ₂ bending
990–910	Phosphine P–H wagging
2700–2100	Phosphorus acid and ester O–H stretching
1040–930	Phosphorus ester P–OH stretching
1050–950	Aliphatic asymmetric P–O–C stretching
830–750	Aliphatic symmetric P–O–C stretching
1250–1160	Aromatic P–O stretching
1050–870	Aromatic P–O stretching
1450–1430	Aromatic P–C stretching
1260–1240	Aliphatic P=O stretching
1350–1300	Aromatic P=O stretching
1050–700	P–F stretching
850–500	P=S stretching
600–300	P–Cl stretching
500–200	P–Br stretching
500–200	P–S stretching

Table 4.5 Characteristic infrared bands of amides

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
3360–3340	Primary amide NH ₂ asymmetric stretching
3300–3250	Secondary amide N–H stretching
3190–3170	Primary amide NH ₂ symmetric stretching
3100–3060	Secondary amide amide II overtone
1680–1660	Primary amide C=O stretching
1680–1640	Secondary amide C=O stretching
1650–1620	Primary amide NH ₂ bending
1560–1530	Secondary amide N–H bending, C–N stretching
750–650	Secondary amide N–H wagging

Table 4.7 Characteristic infrared bands of organic halogen compounds

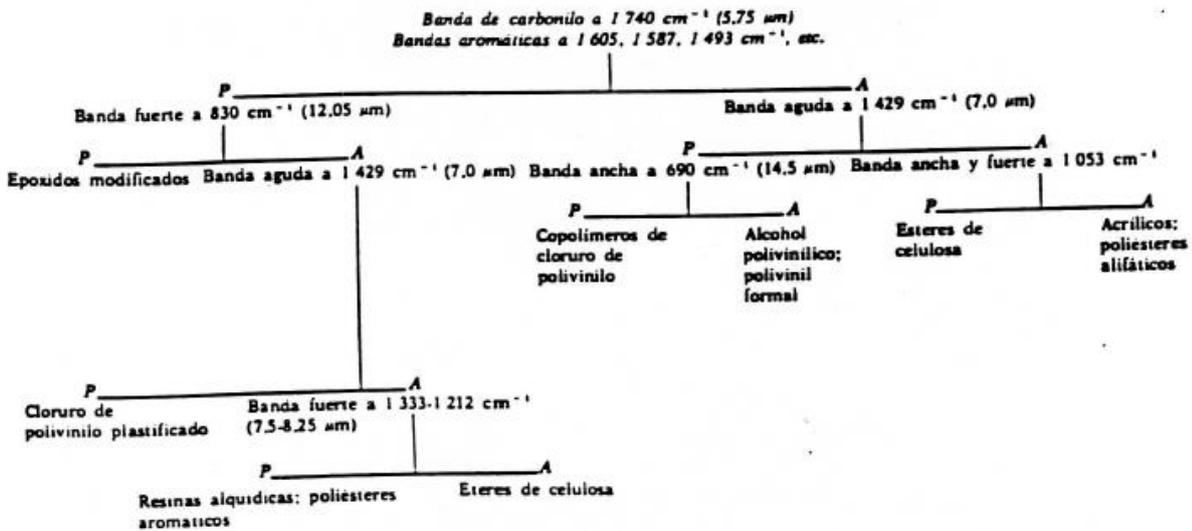
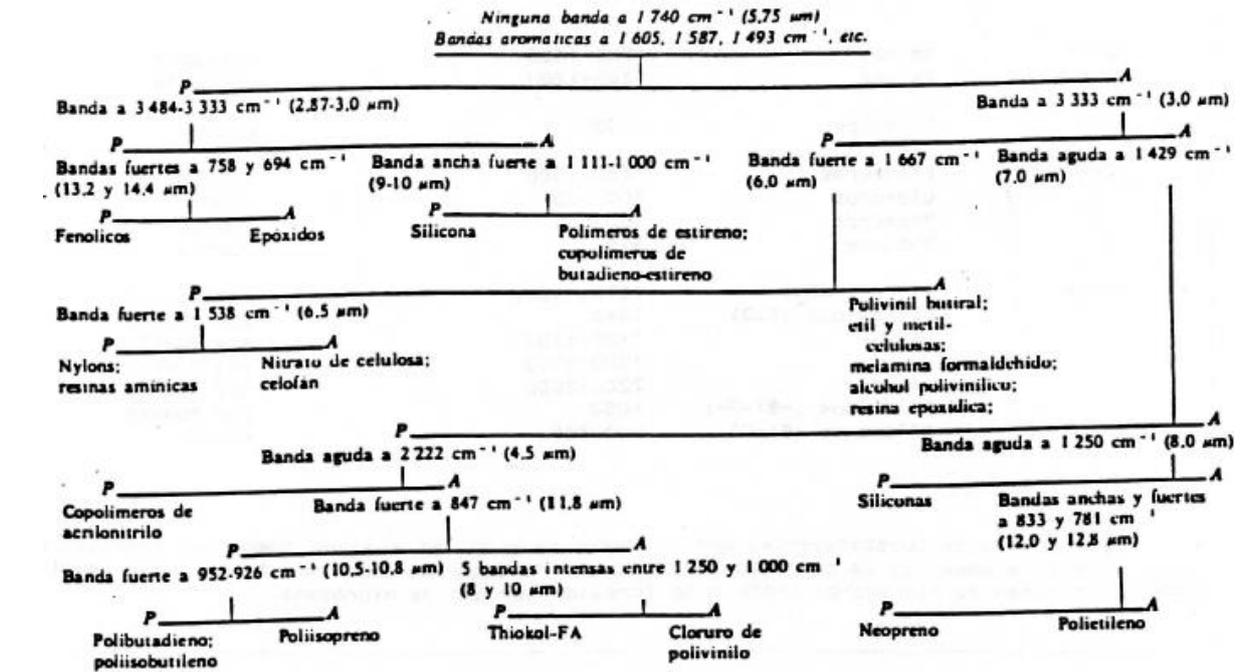
Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
1300–1000	C–F stretching
800–400	C–X stretching (X = F, Cl, Br or I)

Table 4.9 Characteristic infrared bands of silicon compounds

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
3700–3200	Si–OH stretching
2250–2100	Si–H stretching
1280–1250	Si–CH ₃ symmetric bending
1430, 1110	Si–C ₆ H ₅ stretching
1130–1000	Si–O–Si asymmetric stretching
1110–1050	Si–O–C stretching

Table 4.11 Characteristic infrared bands of sulfur compounds

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
700–600	C–S stretching
550–450	S–S stretching
2500	S–H stretching
1390–1290	SO ₂ asymmetric stretching
1190–1120	SO ₂ symmetric stretching
1060–1020	S=O stretching

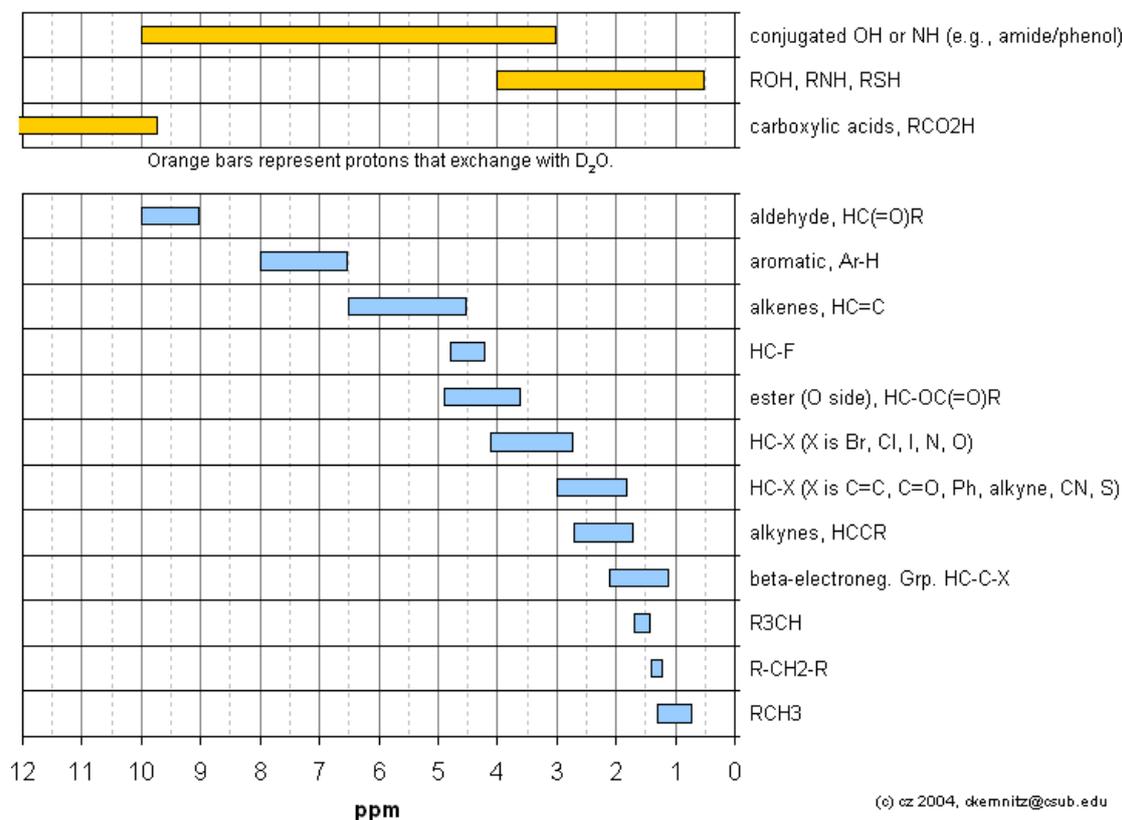


Un esquema sistemático para la identificación de polímeros a partir de sus espectros infrarrojos. A = banda ausente; P = banda presente.

TABLAS DE DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS EN RMN

La mayor parte de las tablas de este apartado fueron extraídas de la web de University of Wisconsin [http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/] y serán empleadas con fines puramente didácticos.

Autoría y copyright: Hans J. Reich, 2016.

Proton NMR, typical chemical shifts

Table of Characteristic Proton NMR Shifts (¹H-NMR)

<i>type of proton</i>	<i>type of compound</i>	<i>chemical shift range, ppm</i>
RCH ₃	1. aliphatic	0.9
R ₂ CH ₂	2° aliphatic	1.3
R ₃ CH	3. aliphatic	1.5
C=C-H	vinyllic	4.6-5.9
C=C-H	vinyllic, conjugated	5.5-7.5
C≡C-H	acetylenic	2-3
Ar-H	aromatic	6-8.5
Ar-C-H	benzylic	2.2-3
C=C-CH ₃	allylic	1.7
HC-F	fluorides	4-4.5
HC-Cl	chlorides	3-4
HC-Br	bromides	2.5-4
HC-I	iodides	2-4
HC-OH	alcohols	3.4-4
HC-OR	ethers	3.3-4
RCOO-CH	esters	3.7-4.1

HC-COOR	esters	2-2.2
HC-COOH	acids	2-2.6
HC-C=O	carbonyl compounds	2-2.7
RCHO	aldehydic	9-10
ROH	hydroxylic	2-4
ArOH	phenolic	4-12
C=C-OH	enolic	15-17
RCOOH	carboxylic	10.0-13.2
RNH ₂	ammo	1-5

Cálculo teórico de desplazamientos químicos: Proton NMR Shifts (¹H-NMR)

9.5 Curphy-Morrison Additivity Constants for Proton NMR

Substituent Effects on: $\begin{matrix} \text{C}-\text{C}-\text{R} \\ | \\ \text{H}_\beta \text{H}_\alpha \end{matrix}$

Standard Shift Positions: Methyl 0.90 δ ; Methylene 1.20 δ ; Methine 1.55 δ

Substituent R	Alpha Shift	Beta Shift	Substituent R	Alpha Shift	Beta Shift			
Chlorine	-CH ₃	2.30	0.60	-N(H)Alkyl	-CH ₃	1.25	0.20	
	-CH ₂ -	2.30	0.55		-N(Alkyl) ₂	-CH ₂ -	1.40	0.15
	-CH-	2.55	0.15		-CH-	1.35	---	
Bromine	-CH ₃	1.80	0.80	-N(H)Aryl	-CH ₃	2.08(8)	0.28(10)	
	-CH ₂ -	2.15	0.80		-N(Alkyl)(Aryl)	-CH ₂ -	2.03(12)	0.34(2)
	-CH-	2.20	0.25		-CH-	2.33(2)	?	
Iodine	-CH ₃	1.30	1.10		-CH ₃	2.14(1)	0.30(1)	
	-CH ₂ -	1.95	0.60		-CH ₂ -	2.25(10)	0.51(2)	
	-CH-	2.70	0.35		-CH-	?	?	
Aryl	-CH ₃	1.45	0.35	-NO ₂	-CH ₃	3.50	0.65	
	-CH ₂ -	1.45	0.55		-CH ₂ -	3.15	0.85	
	-CH-	1.35	---		-CH-	3.05	---	
	-CH ₃	1.25	0.25	-N ₃	-CH ₃	2.08(1)	0.45(1)	
	-CH ₂ -	1.10	0.30		-CH ₂ -	1.45(3)	-0.46(1)	
	-CH-	0.95	---		-CH-	1.46(2)	-0.22(1)	
	-CH ₃	1.70(6)	0.28(4)	-SH	-CH ₃	1.20	0.40	
	-CH ₂ -	1.64(10)	0.50(3)		-S-Alkyl	-CH ₂ -	1.30	0.30
	-CH-	1.76(2)	0.76(1)		-CH-	1.30	---	
	-CH ₃	1.20	0.25	-S-Ar	-CH ₃	1.47(2)	0.35(2)	
	-CH ₂ -	1.00	0.30		-CH ₂ -	1.45(8)	0.31(2)	
	-CH-	0.95	---		-CH-	1.60(4)	0.01(4)	
-C≡N	-CH ₃	1.10	0.45		-CH ₃	1.73(1)	0.23(2)	
	-CH ₂ -	1.10	0.40		-S-Ar	-CH ₂ -	1.54(1)	0.63(1)
	-CH-	0.95	---		-CH-	1.47(2)	?	
-C=C-	-CH ₃	0.90	0.05		-CH ₃	2.13(1)	0.37(4)	
	-CH ₂ -	0.75	0.10		-S-Ar	-CH ₂ -	1.75(9)	0.50(2)
	-CH-	0.65	---		-CH-	1.53(3)	?	
-C≡C-	-CH ₃	0.90	0.15	-Se-Ar	-CH ₃	1.55(1)	0.45(8)	
	-CH ₂ -	0.80	0.05		-CH ₂ -	1.55(2)	0.36(5)	
	-CH-	0.35	---		-CH-	1.62(9)	0.32(2)	
-OH	-CH ₃	2.45	0.40		CH ₃	1.72(1)	?	
	-CH ₂ -	2.30	0.20		-Se-Ar	-CH ₂ -	1.48(2)	?
	-CH-	2.10	---		-CH-	?	?	
-O-Alkyl	-CH ₃	2.45	0.30		-CH ₃	2.10(1)	?	
	-CH ₂ -	2.30	0.15		-Se-Ar	-CH ₂ -	?	?
	-CH-	2.10	---		-CH-	?	?	
-O-Aryl	-CH ₃	2.95	0.40	-Te-Ph	-CH ₃	1.20(1)	?	
	-CH ₂ -	2.65(11)	0.45		-CH ₂ -	1.40(1)	?	
	-CH-	3.06(2)	---		-CH-	?	?	
	-CH ₃	2.90	0.40		-CH ₃	0.58(1)	0.22(3)	
	-CH ₂ -	2.95	0.45		-P(OR) ₂	-CH ₂ -	0.59(7)	0.34(3)
	-CH-	3.45	---		-CH-	0.44(4)	?	
-O-SO ₂ Ar	-CH ₃	2.84	0.39(1)	-SiMe ₃	-CH ₃	-0.90(1)	0.06(2)	
	-CH ₂ -	2.66(6)	0.28(5)		-CH ₂ -	-0.39(2)	?	
	-CH-	3.16(3)	0.32(2)		-CH-	-0.83(8)	?	
-O-SO ₂ Me	-CH ₃	3.01(1)	0.47(2)	-SnMe ₃	-CH ₃	-0.81	?	
	-CH ₂ -	2.90(5)	0.43(2)		-CH ₂ -	?	?	
	-CH-	2.64(1)	0.61(1)		-CH-	?	?	

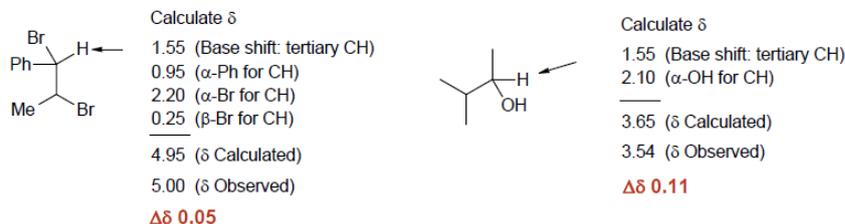
From: P. L. Fuchs and C. A. Bunnell, "Carbon-13 NMR Based Spectral Problems," John Wiley, New York, 1979. Data with numbers in parentheses were added by HJR with limited number of examples (number is sample size)

Autoría y copyright: Hans J. Reich, 2016.

Ejemplo de cálculo teórico de desplazamiento químico

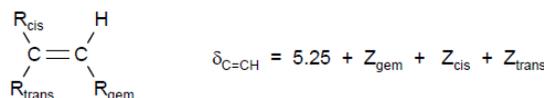
Using the Curphy-Morrison Parameters

The Curphy-Morrison table is used to calculate the chemical shift of protons bonded to sp^3 carbons. Determine the type of proton to be calculated (CH_3 , CH_2 , or CH) and use the appropriate base shift. Then add to corrections for all substituents at the α and β carbons: e.g. for a CH_2 group use δ 1.2 as base shift, and select parameters from the middle row (labelled CH_2) of all substituents at the α and β carbon of the molecule.



Autoría y copyright: Hans J. Reich, 2016.

9.61 Parameters for Calculating Vinyl Chemical Shifts



Substituent R	Zi for R (ppm)			Substituent R	Zi for R (ppm)		
	Zgem	Zcis	Ztrans		Zgem	Zcis	Ztrans
H	0.0	0.0	0.0	F	1.54	-0.40	-1.02
Alkyl	0.45	-0.22	-0.28	Cl	1.08	0.18	0.13
Alkyl (cyclic)	0.69	-0.25	-0.28	Br	1.07	0.45	0.55
CH_2OH	0.64	-0.01	-0.02	I	1.14	0.81	0.88
CH_2SH	0.71	-0.13	-0.22	OR (R, aliphatic)	1.22	-1.07	-1.21
CH_2X (X = F, Cl, Br)	0.70	0.11	-0.04	OR (R, conjugated)	1.21	-0.60	-1.00
CH_2NR_2	0.58	-0.10	-0.08	O-C(O)-R	2.11	-0.35	-0.64
CF_3	0.66	0.61	0.32	O-P(O)(OEt) ₂	0.66	0.88	0.67
C=CR ₂ (isolated)	1.00	-0.09	-0.23	SR	1.11	-0.29	-0.13
C=CR ₂ (conjugated)	1.24	0.02	-0.05	S(O)R	1.27	0.67	0.41
C≡C-R	0.47	0.38	0.12	S(O) ₂ R	1.55	1.16	0.93
C≡N	0.27	0.75	0.55	S-C N	0.80	1.17	1.11
COOH (isolated)	0.97	1.41	0.71	SF ₅	1.68	0.61	0.49
C≡C-R	0.47	0.38	0.12	S(O) ₂ R	1.55	1.16	0.93
C≡N	0.27	0.75	0.55	S-C N	0.80	1.17	1.11
COOH (isolated)	0.97	1.41	0.71	SF ₅	1.68	0.61	0.49
COOH (conjugated)	0.80	0.98	0.32	SePh (5)	1.36	0.17	0.24
COOR (isolated)	0.80	1.18	0.55	Se(O)Ph (1)	1.86	0.97	0.63
COOR (conjugated)	0.78	1.01	0.46	Se(O) ₂ Ph (1)	1.76	1.49	1.21
C(O)H	1.02	0.95	1.17	NR ₂ (R, aliphatic)	0.80	-1.26	-1.21
C(O)NR ₂	1.37	0.98	0.46	NR ₂ (R, conjugated)	1.17	-0.53	-0.99
C(O)Cl	1.11	1.46	1.01	N=N-Ph	2.39	1.11	0.67
C=O (isolated)	1.10	1.12	0.87	NO ₂	1.87	1.30	0.62
C=O (conjugated)	1.06	0.91	0.74	N-C(O)R	2.08	-0.57	-0.72
$CH_2-C(O)R$; CH_2-CN	0.69	-0.08	-0.06	N ₃	1.21	-0.35	-0.71 ^[2]
CH_2Ar	1.05	-0.29	-0.32	P(O)(OEt) ₂	0.66	0.88	0.67
Ar	1.38	0.36	-0.07	SiMe ₃ (1)	0.77	0.37	0.62
Ar (o-subst)	1.65	0.19	0.09	GeMe ₃ (1)	1.28	0.35	0.67

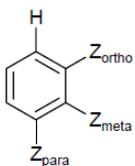
The increments 'R conjugated' are to be used instead of 'R isolated' when either the substituent or the double bond is conjugated with further substituents. The increment alkyl (cyclic) is to be used when both the substituent and the double bond form part of a ring. (Data for compounds containing 3- and 4-membered rings have not been considered.) Numbers in parentheses represent the number of examples used to calculate the parameters.

^[1] Pascual, C. *Helv. Chem. Acta* **1966**, *49*, 164.

^[2] L'Abbe, G. *Chem. & Ind. (London)* **1971**, 278

Autoría y copyright: Hans J. Reich, 2016.

9.62 Parameters for Calculating Benzene Chemical Shifts



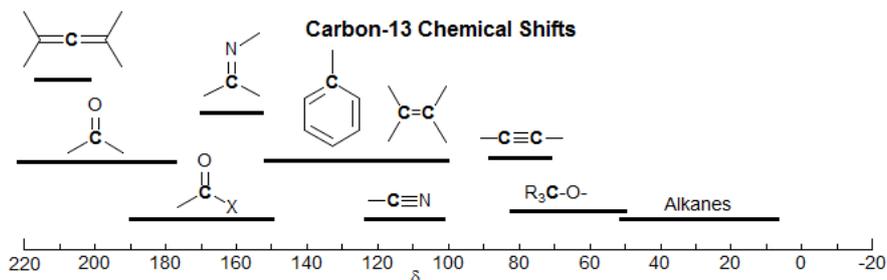
$$\delta_{\text{Ar-H}} = 7.36 + Z_{\text{ortho}} + Z_{\text{meta}} + Z_{\text{para}}$$

Zi for R (ppm)				Zi for R (ppm)			
Substituent R	Zortho	Zmeta	Zpara	Substituent R	Zortho	Zmeta ^[a]	Zpara
H	0.0	0.0	0.0	OPh ^[a]	-0.36	-0.04	-0.28
CH ₃ ^[a]	-0.18	-0.11	-0.21	O-C(O)CH ₃ ^[a]	-0.27	-0.02	-0.13
C(CH ₃) ₃	0.02	-0.08	-0.21	O-C(O)Ph ^[a]	-0.14	0.07	-0.09
CH ₂ Cl	0.02	-0.01	-0.04	O-SO ₂ Me	-0.05	0.07	-0.01
CH ₂ OH	-0.07	-0.07	-0.07	SH	-0.08	-0.16	-0.22
CF ₃	0.32	0.14	0.20	SMe	-0.08	-0.10	-0.24
CCl ₃	0.64	0.13	0.10	SPh	0.06	-0.09	-0.15
CH=CH ₂	0.04	-0.04	-0.12	SO ₂ Cl	0.76	0.35	0.45
CH=CHCOOH ^[a]	0.19	0.04	0.05	NH ₂ ^[a]	-0.71	-0.22	-0.62
C-C-H	0.15	-0.02	-0.01	NMe ₂	-0.66	-0.18	-0.67
C-C-Ph ^[a]	0.17	-0.02	-0.03	NEt ₂ ^[a]	-0.68	-0.15	-0.73
Ph ^[a]	0.23	0.07	-0.02	NMe ₃ +I-	0.69	0.36	0.31
COOH ^[a]	0.77	0.11	0.25	NHC(O)CH ₃ ^[a]	0.14	-0.07	-0.27
C(O)OCH ₃ ^[a]	0.68	0.08	0.19	NH-NH ₂	-0.60	-0.08	-0.55
C(O)OPh ^[a]	0.85	0.14	0.27	N=N-Ph	0.67	0.20	0.20
C(O)NH ₂ ^[a]	0.46	0.09	0.17	N=O	0.58	0.31	0.37
C(O)Cl ^[a]	0.76	0.16	0.33	NO ₂ ^[a]	0.87	0.20	0.35
C(O)CH ₃ ^[a]	0.60	0.10	0.20	P(O)(OMe) ₂	0.48	0.16	0.24
C(O)C(CH ₃) ₃	0.44	0.05	0.05	SiMe ₃	0.22	-0.02	-0.02
C(O)H ^[a]	0.53	0.18	0.28	BPh ₃ ⁻	-0.16	-0.42	-0.56
C(NPh)H	0.6	0.2	0.2				
C(O)Ph ^[a]	0.45	0.12	0.23				
C(O)C(O)Ph ^[a]	0.62	0.15	0.30				
CN ^[a]	0.29	0.12	0.25				
F	-0.29	-0.02	-0.23				
Cl ^[a]	-0.02	-0.07	-0.13				
Br ^[a]	0.13	-0.13	-0.08				
I	0.39	-0.21	0.00				
OH ^[a]	-0.53	-0.14	-0.43				
OCH ₃ ^[a]	-0.45	-0.07	-0.41				

^[a]Data in dilute CDCl₃ by Paul Schatz, University of Wisconsin, Madison. Original data from *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 3043 at 30 MHz with 50% solutions in cyclohexane.

Autoría y copyright: Hans J. Reich, 2016.

¹³C-NMR



Autoría y copyright: Hans J. Reich, 2016.

Cálculo teórico de desplazamientos químicos: Carbon NMR Shifts (¹³C-NMR)

¹³C Chemical Shift Effects on sp³ Carbons

Estimación de los desplazamientos químicos de ¹³C en compuestos alifáticos

(δ en partes por millón relativas a tetrametilsilano)

$$\delta = -2,3 + \sum_i Z_i + S + K$$

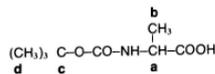
Sustituyente	Incrementos Z _i para sustituyentes en posición				Otros datos: página
	α	β	γ	δ	
-H	0,0	0,0	0,0	0,0	
-C≡	9,1	9,4	-2,5	0,3	C5
-C≡	21,4	2,8	-2,5	0,3	C40
-C=C-	19,5	6,9	-2,1	0,4	C85-C95
-C=C-	4,4	5,6	-3,4	-0,6	C110
-fenil	22,1	9,3	-2,6	0,3	C115
-F	70,1	7,8	-6,8	0,0	C40,C240
-Cl	31,0	10,0	-5,1	-0,5	C40
-Br	18,9	11,0	-3,8	-0,7	C40
-I	-7,2	10,9	-1,5	-0,9	C40
-O-	49,0	10,1	-6,2	0,0	C40
-O-CO-	56,5	6,5	-6,0	0,0	C175
-O-NO	54,3	6,1	-6,5	-0,5	
-N<	28,3	11,3	-5,1	0,0	C45
-N≡	30,7	5,4	-7,2	-1,4	
-NH ₃ ⁺	26,0	7,5	-4,6	0,0	
-NO ₂	61,6	3,1	-4,6	-1,0	
-NC	31,5	7,6	-3,0	0,0	C190
-S-	10,6	11,4	-3,6	-0,4	
-S-CO-	17,0	6,5	-3,1	0,0	C200
-SO-	31,1	9,0	-3,5	v.u	
-SO ₂ Cl	54,5	3,4	-3,0	0,0	
-SCN	23,0	9,7	-3,0	0,0	
-CHO	29,9	-0,6	-2,7	0,0	C170
-CO-	22,5	3,0	-3,0	0,0	C170
-COOH	20,1	2,0	-2,8	0,0	C170
-COO-	24,5	3,5	-2,5	0,0	C170
-COO-	22,6	2,0	-2,8	0,0	C170
-CON<	22,0	2,6	-3,2	-0,4	C170
-COCl	33,1	2,3	-3,6	0,0	C170
-C=NOH sin	11,7	0,6	-1,8	0,0	C195
-C=NOH anti	16,1	4,3	-1,5	0,0	C195
-CN	3,1	2,4	-3,3	-0,5	C190
-Sn<	-5,2	4,0	-0,3	0,0	

Correcciones estéricas S

Centro ¹³ C considerado	Número de sustituyentes no H en los sustituyentes en posición α más ramificados (sólo para los sustituyentes en α, que se indican con (*) en la página C10)			
	1	2	3	4
Primario	0,0	0,0	-1,1	-3,4
Secundario	0,0	0,0	-2,5	-7,5
Terciario	0,0	-3,7	-9,5	-15,0
Cuaternario	-1,5	-8,4	-15,0	-25,0

Ejemplo de cálculo teórico de desplazamiento químico de ¹³C-RMN

EJEMPLO: Estimación de los desplazamientos químicos de ¹³C de N-t-butoxicarbonilalanina:



a) Valor básico:	-2,3	b) Valor básico:	-2,3
1αC	9,1	1αC	9,1
1αCOOH	20,1	1βCOOH	2,0
1αNH	28,3	1βNH	11,3
1βCOO	2,0	γCOO	-2,8
1δC	0,3	S(p,3)	-1,1
S(f,2)	-3,7	Estimado:	16,2
Estimado:	53,8	Experimental:	17,3
Experimental:	49,0	d) Valor básico:	-2,3
c) Valor básico:	-2,3	1αC	9,1
3αC	27,3	2βC	18,8
1αOCO	56,5	1βOCO	6,5
γNH	-5,1	1βNH	0,0
δC	0,3	S(p,4)	-3,4
S(q,1)	-1,5	Estimado:	28,7
Estimado:	75,2	Experimental:	28,1
Experimental:	78,1		

Los valores calculados con la ayuda de la regla de aditividad para la estimación de los desplazamientos químicos de ¹³C de hidrocarburos alifáticos generalmente se desvían menos de 5 ppm de los valores experimentales. Han de esperarse desviaciones mayores para sistemas muy ramificados (especialmente para hidrocarburos cuaternarios). Para desplazamientos químicos por encima de unas 90 ppm y para hidrocarburos polihalogenados las desviaciones a menudo son tan grandes que para estos casos la regla carece de utilidad.

