



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE QUIMICA E INGENIERIA QUIMICA

ESCUELA ACADEMICO PROFESIONAL DE QUIMICA (0,71)

DEPARTAMENTO ACADEMICO DE QUIMICA ORGANICA

SILABO

“FISICOQUIMICA DE LOS POLIMEROS”

Q07643

CONTENIDO

1. SUMILLA
2. OBJETIVOS
3. PERSONAL DOCENTE
4. METODOLOGIA
5. ORGANIZACIÓN
6. SISTEMA DE EVALUACION
7. PROGRAMA CALENDARIZADO
8. BIBLIOGRAFIA

CIUDAD UNIVERSITARIA
2014

1. **SUMILLA:** Generalidades – Policondensación lineal y no lineal – Poliadicción radicalica – Polimerización catiónica – Polimerización aniónica - Polimerización estereoespecífica – Copolimerización – Estados físicos y transiciones en los polímeros – Disoluciones poliméricas – Masas moleculares y su distribución – Utilización de los polímeros – Polímeros naturales – Degradación de los polímeros.

2. OBJETIVOS:

Objetivo General.- El objetivo general del curso es que los estudiantes sean capaces de explicar los fenómenos que suceden en los materiales poliméricos y aplicar estos conocimientos en las nuevas situaciones a las que se enfrenten.

Objetivos específicos.- Al finalizar el curso los alumnos deben ser capaces de:

Enumerar, describir y discutir los procesos químicos que se utilizan comúnmente en la obtención de polímeros sintéticos y en el aislamiento y modificación de los polímeros naturales.

Enumerar y explicar las distintas propiedades físico-químicas y los procesos de degradación de los polímeros y, sobre esta base, analizar y diseñar la posibilidad de aplicaciones de los mismos.

Explicar los distintos fenómenos físico-químicos que ocurren en la disolución de los polímeros y seleccionar los disolventes y las condiciones más adecuadas para este proceso.

Enumerar y explicar los distintos métodos para la determinación de masas moleculares de los polímeros y comparar los distintos tipos de valores promedios de masas moleculares entre sí, así como describir los cálculos y el procedimiento experimental -incluyendo las precauciones a tener- para la determinación viscosimétrica de masas moleculares de los polímeros.

3. PERSONAL DOCENTE

Profesor responsable: Dr. Juan D. Sabatier Cadalso.

4. METODOLOGIA DE LA ENSEÑANZA

El curso es de carácter teórico y se desarrollará mediante exposiciones teóricas con la participación activa del alumnado. Al final del curso, los alumnos presentarán una valoración crítica de un trabajo de esta especialidad -tomado de la literatura científica- mediante una exposición oral que discuta la planificación, los métodos experimentales, los resultados y las conclusiones del trabajo.

5. ORGANIZACION

5.1 Duración del curso: 17 semanas

5.2 N° de créditos: 4

5.3 Fecha de inicio: 20 de marzo del 2014

5.4 Fecha de término: 18 de julio del 2014

5.5 Número de horas semanales: 4

5.6 Horario: Martes y jueves de 6-8 pm.

6. SISTEMA DE EVALUACION

Se evaluará de acuerdo al sistema de evaluación vigente, teniendo en cuenta la puntualidad, asistencia y participación activa en clase. El trabajo oral será evaluado y promediado con el tercer examen. La tolerancia de entrada a las evaluaciones es de 10 minutos, pasada la hora de inicio.

7. PROGRAMA CALENDARIZADO

Semana	Temario por Capítulo
1	I. GENERALIDADES I.1. Propiedades características de las sustancias poliméricas. I.2. Conceptos básicos: Polímero, unidad estructural, monómero(s), grado de polimerización, masa molecular. I.3. Clasificación de los polímeros. I.4. Policondensación y poliadicción: mecanismos generales y diferencias.
1-2	II. POLICONDENSACIÓN II.1. Reactividad de los grupos funcionales. Efecto de la viscosidad. II.2. Policondensación lineal. Catálisis ácida y catálisis interna o autocatálisis. Masa molecular de los policondensados lineales. Factores de que depende. II.3. Policondensación no lineal. Funcionalidad y gelificación. Teoría de Carothers. Teoría de Flory-Stockmayer. Masas moleculares de la fracción sol y la fracción gel. Teoría de los procesos de cascada y grafos estadísticos.
3	EJERCITACIÓN. Capítulos I y II

- 3-4 **III. POLIADICIÓN RADICALICA**
III.1. Radicales libres y sus reacciones características.
III.2. Cinética de la polimerización radicalica. Iniciación. Propagación. Terminación. Velocidad de polimerización. Estado estacionario. Retardación e inhibición. Grado de polimerización y reacciones de transferencia. Variación de la velocidad y el grado de polimerización con la temperatura.
III.3. Polimerizaciones heterogéneas: suspensión y emulsión.
III.4. Aplicaciones de la polimerización radicalica.
- 5-6 **IV. POLIADICIÓN IONICA**
IV.1. Reactividad y densidad electrónica.
IV.2. Polimerización catiónica. Centros activos. Monómeros típicos. Iniciación. Propagación. Terminación y reacciones de transferencia. Cinética. Influencia del disolvente y la temperatura. Ejemplos de polímeros catiónicos.
IV.3. Polimerización aniónica. Centros activos. Monómeros típicos. Iniciación. Propagación. Terminación y transferencia. Polímeros vivos, polímeros isomoleculares y polímeros con estructuras prefijadas. Efecto del disolvente y la temperatura en la polimerización viva. Aplicaciones.
IV.4. Polimerización estereoespecífica. Estereorregularidad en los polímeros. Sistemas Ziegler-Natta.
- 6 **V. COPOLIMERIZACIÓN**
V.1. Ecuación de composición del copolímero. Relaciones de reactividad.
V.2. Tipos de copolimerización y copolímeros.
V.3. Variación de la composición del copolímero con la conversión.
V.4. Rango de aplicación de la ecuación de composición del copolímero. Limitaciones.
V.5. Evaluación de las relaciones de reactividad de los monómeros.
- 7 **EJERCITACIÓN.** Capítulos III al V
- 7 **PRIMER EXAMEN PARCIAL (13 de Mayo)**
- 8-9 **VI. ESTADOS FÍSICOS Y TRANSICIONES EN LOS POLÍMEROS**
VI.1. Estados físicos y transiciones en los polímeros. Diagramas temperatura-masa molecular.
VI.2. La transición vítrea. Factores que afectan la T_g. La T_g en los polímeros cristalinos.
VI.3. La elasticidad de la goma. Características y requisitos de los elastómeros.
VI.4. Líquido viscoelástico. Flujo viscoso: Modelo de Maxwell, Kelvin o Voigt y otros. Equivalencia y principio de superposición tiempo-temperatura.
VI.5. La cristalinidad en los polímeros. Factores que determinan la cristalinidad e influencia sobre las propiedades de los polímeros. Distintos tipos de unidades cristalinas. Cristalización y fusión.
- 9 **VII. DISOLUCIONES POLIMÉRICAS**
VII.1. Proceso de disolución de los polímeros. Factores que influyen en su solubilidad. Parámetro de solubilidad.
VII.2. Conformaciones de las cadenas poliméricas. Cadena articulada libremente, rotación libre y rotación restringida. Polímeros no lineales.
VII.3. Conformaciones de las macromoléculas en disoluciones diluidas. Interacciones de corto y largo alcance. Volumen excluido. Temperatura de Flory ó temperatura θ . Teoría de Flory-Huggins y de Flory-Krigbaum. Separación de fases.
- 10-11 **VIII. MASAS MOLECULARES Y SU DISTRIBUCIÓN**
VIII.1. Distribución de masas moleculares y distintos tipos de promedio: numérico (M_n), másico o en peso (M_w) y viscosimétrico (M_v). Relación de dispersión).
VIII.2. Distintos tipos de distribución: más probable o Schulz-Flory, Poisson, Schulz, exponencial generalizada, normal y logarítmica normal.

VIII.3. Determinación de masas moleculares. Promedio numérico (Mn): Propiedades coligativas. Promedio másico o en peso (Mw): dispersión de la luz y ultracentrifugación (velocidad y equilibrio de sedimentación). Promedio viscosimétrico (Mv): Viscosidad relativa, específica, reducida e intrínseca. Relación de la viscosidad intrínseca con la masa molecular. Determinación del grado de ramificación.

VIII.4. Fraccionamiento de polímeros por precipitación y por disolución.

VIII.5. Determinación de la distribución de masas moleculares.

11 **EJERCITACIÓN.** Capítulos VI al VIII

12 **SEGUNDO EXAMEN PARCIAL (12 de Junio)**

12 **IX. UTILIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS**

IX.1. Propiedades y utilización de los polímeros.

IX.2. Principales aplicaciones industriales de los biopolímeros.

IX.3. Principales aplicaciones médico-farmacéuticas de los biopolímeros.

Biomateriales poliméricos. Requisitos y evaluación. Ejemplos.

13-14 **X. POLÍMEROS NATURALES**

X.1. Distintos tipos de polímeros naturales. Factores que influyen sobre las propiedades de los polímeros naturales aislados. Principales polímeros naturales y sus aplicaciones.

X.2. Celulosa y sus derivados. Estructura de la celulosa. Procesos de obtención de las pulpas celulósicas. Procesos de obtención de los derivados de la celulosa. Aplicaciones industriales y médico-farmacéuticas de la celulosa y sus derivados.

X.3. Almidón. Estructura del almidón. Procesos de obtención del almidón y sus derivados. Aplicaciones industriales y médico-farmacéuticas del almidón y sus derivados.

X.4. Alginatos y quitosanas. Estructura de los alginatos. Procesos de obtención de alginatos. Aplicaciones industriales y médico-farmacéuticas de los alginatos. Estructura de la quitina y quitosanas. Procesos de obtención de la quitina y quitosanas. Aplicaciones industriales y médico-farmacéuticas de las quitosanas.

X.5. Otros biopolímeros. Otros polisacáridos: Dextrana, ácido hialurónico, pectinas y otros. Ácidos nucleicos y proteínas. Lignina, polifenoles y resinas naturales.

14 **XI. DEGRADACIÓN DE LOS POLÍMEROS**

XI.1. Agentes degradativos: calor, humedad, oxígeno, luz, otras radiaciones, esfuerzos mecánicos, reactivos químicos y agentes biológicos.

XI.2. Influencia de la estructura química y física sobre la degradación. Estabilización.

XI.3. Distintos tipos de degradación. Oxidación térmica o autooxidación. Fotodegradación oxidativa. Degradación térmica no oxidativa. Hidrólisis y acción de otros agentes químicos. Otros tipos de degradación: agentes biológicos, esfuerzos mecánicos y ultrasonido.

15 **EJERCITACIÓN FINAL**

15 **EXAMEN FINAL (8 de Julio) y PRESENTACION DE EXPOSICION (10 de Julio)**

16 EXAMEN SUSTITUTORIO (15 de Julio)

17 ENTREGA DE ACTAS

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Billmeyer, F.W., "Ciencia de los Polímeros", Ed. Reverté, Barcelona, España, 2004, 591 p.
2. Universidad de Valencia, "Materiales Poliméricos", Curso de Postgrado, La Habana, Cuba, 2002.
3. Galego, N. y Peniche, C., "Introducción a la Química Física de los Polímeros", Ed. Universidad de La Habana, La Habana, Cuba, 1990, 551 p.
4. Galego, N. y colab., "Química-Física de los Polímeros", Ed. Científico-Técnica, La Habana, Cuba, 1987, 373 p.
5. Strepikheyev, A., Drevitskaya, V. y Slonimsky, G., "A first course in Polymer Chemistry", Ed. Mir, Moscú, URSS, 1971, 448 p.
6. Guzmán, G.M., "Introducción a la Química-Física de las Macromoléculas", Ed. Ciencia y Técnica, La Habana, Cuba, 1970, 222 p.
7. Bischof, K., "Introducción a la Química y Tecnología de los Plásticos", Ed. Ciencia y Técnica, La Habana, Cuba, 1970, 385 p.