

Pol Bladé Costa

**DESENVOLUPAMENT DE MÈTODES PER DETERMINAR PROPIETATS DE
PRODUCTES PROPIS MITJANÇANT TÈCNIQUES ANALÍTQUES**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit per la Sra. Teresa Camarasa

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2015

ÍNDEX DE CONTINGUTS

ABSTRACT.....	1
1. INTRODUCCIÓ.....	1
2. DESENVOLUPAMENT D'UN MÈTODE PER DETERMINAR L'EXOTÈRMIA DE LA REACCIÓ DE CURAT I L'ESTABILITAT DE DIFERENTS MOSTRES DE POLS DE MOLDEIG MITJANÇANT DSC.....	3
2.1 INTRODUCCIÓ.....	3
2.2 OBJECTIU.....	3
2.3 FONAMENTS.....	3
2.3.1 Pols de moldeig.....	3
2.3.2 DSC.....	8
2.4 PART EXPERIMENTAL.....	10
2.5 RESULTATS I DISCUSSIONS.....	10
2.5.1 Mètode isotèrmic.....	10
2.5.1.1 Optimització del mètode.....	10
2.5.1.2 Discussió de resultats.....	12
2.5.2 Mètode dinàmic.....	15
2.5.2.1 Optimització del mètode.....	15
2.5.2.2 Discussió de resultats.....	18
2.5.3 Interpretació de mostres desconegudes.....	19
2.6 CONCLUSIONS.....	20
2.6.1 Mètode isotèrmic.....	20
2.6.2 Mètode dinàmic.....	21
2.7 PROPOSTES DE MILLORA.....	21
3. DESENVOLUPAMENT D'UN MÈTODE PER LA DETERMINACIÓ DE PESOS MOLECULARS DE RESINES MITJANÇANT GPC.....	22
3.1 INTRODUCCIÓ.....	22
3.2 OBJECTIU.....	22
3.3 FONAMENTS.....	22
3.3.1 Amino resines.....	22
3.3.2 GPC.....	23
3.4 PART EXPERIMENTAL.....	25
3.5 ANTECEDENTS.....	26
3.6 RESULTATS I DISCUSSIONS.....	28
3.7 CONCLUSIONS.....	37
3.8 PROPOSTES DE MILLORA.....	38
4. CONCLUSIONS.....	39
5. BIBLIOGRAFIA.....	40
ANNEXES	

ABSTRACT

This work has been done in the center of R&D of the Chemical Intermediate Division of ERCROS. It consists of two parts completely different, but the aim of both projects is to determine properties of own products using analytical techniques.

The first project involves the development of a method to determine the curing reaction exothermic and stability of different molding powder samples using a thermal analysis technique, the Differential Scanning Calorimetry (DSC). The molding powder are the product itself and are thermosetting polymers with a wide field of application.

In the second project, the developed method is using a chromatographic technique, the gel permeation chromatography (GPC). In this technique, the separation occurs based on the size of the analytes. The product itself are resins and purpose of the project is to determine the molecular weight distribution of these.

In both projects have been proposed some improvements which could achieve better results.

1. INTRODUCCIÓ

En motiu de l'assignatura Treball Fi de Grau corresponent al quart curs del grau de Química de la Universitat Rovira i Virgili, s'ha realitzat el següent treball al centre R+D situat a Tortosa de l'empresa Ercros.

Ercros és un grup industrial de tradició centenària diversificat en quatre àrees d'activitat (figura 1): Química bàsica y Plàstics, que formen el grup de Negocis Associats al Clor, i les divisions de Química Intermèdia i Farmàcia. Manté una posició de lideratge als principals mercats en els que està present i exporta casi la mitat de les seves ventes a més de 128 països, principalment de la UE.

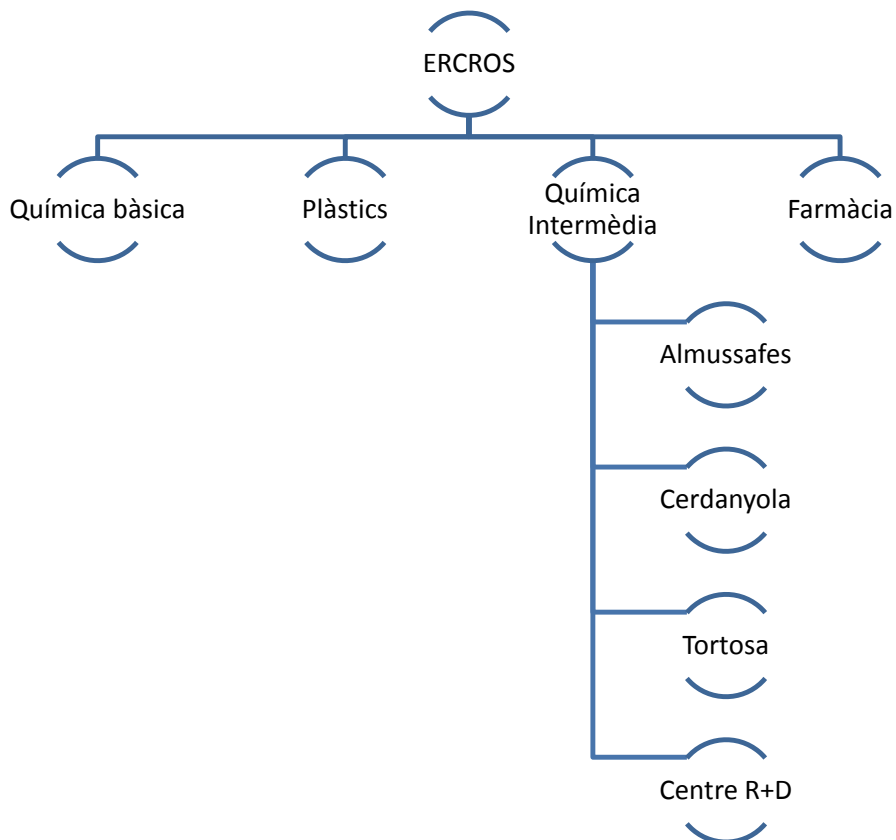


Figura 1. Organigrama de l'empresa Ercros, amb únicament la divisió de Química Intermèdia desenvolupada.

El centre R+D de la divisió de Química Intermèdia està situat a la fàbrica de Tortosa.

El formaldehid és el producte vertebrador d'aquesta divisió i aquesta línia de negoci representa el 29% de les ventes totals del grup.

Els productes d'aquesta divisió són: coles i resines, formaldehid, formiat sòdic, paraformaldehid, pentaeritritol, dipentaeritritol i pols de moldeig.^[1]

En aquest treball, s'han realitzat dos projectes diferents. En els dos es desenvolupen varis mètodes per tal d'analitzar productes propis de l'empresa mitjançant tècniques analítiques. En el primer, el producte propi són les pols de moldeig i la tècnica analítica DSC. En el segon, el producte propi són les resines i la tècnica analítica GPC.

2. DESENVOLUPAMENT D'UN MÈTODE PER DETERMINAR L'EXOTÈRMIA DE LA REACCIÓ DE CURAT I L'ESTABILITAT DE DIFERENTS MOSTRES DE POLS DE MOLDEIG MITJANÇANT DSC.

2.1 Introducció

Les pols de moldeig són polímers entrecreuats que tenen un ampli camp d'aplicació. Són un dels productes propis de l'empresa ERCROS i és important poder obtenir informació d'alguns dels seus paràmetres mitjançant tècniques d'anàlisi tèrmic.

En general, els paràmetres més restrictius a l'hora d'estudiar l'aplicació d'un polímer, són l'estabilitat química i la estructural. Pel primer criteri és important conèixer les temperatures a les quals transcorren les transicions físiques, i pel segon és necessari precisar l'entalpia de la reacció química.^[2]

En aquest projecte, s'han desenvolupat i optimitzat varis mètodes per a determinar aquests paràmetres, tan l'estabilitat química com la estructural mitjançant una tècnica d'anàlisi tèrmic, DSC.

També s'han conclòs algunes propostes de millora amb les quals es podria obtenir uns resultats més desenvolupats.

2.2 Objectiu

Determinar l'exotèrmia de la reacció de curat i l'estabilitat de diferents mostres de pols de moldeig mitjançant DSC.

2.3 Fonaments

2.3.1 Les pols de moldeig

Les pols de moldeig són polímers termoestables que posseeixen una estructura complexa d'enllaços en forma de xarxa entrecreuada tridimensional amb un alt pes molecular. Aquesta conformació li dona a aquest tipus de productes la propietat de no poder tornar a fondre ni a dissoldre's després del seu curat.

L'obtenció de pols de moldeig es realitza a la fàbrica d'Ercros situada a Cerdanyola mitjançant un procés productiu en instal·lacions de fabricació per batch (discontinu) a partir d'un precondensat d'urea-formol al que se li afegeix un estabilitzant per retardar el procés de degradació. A aquesta matèria prima se li afegeix catalitzador, cel·lulosa com a suport, pigments i altres additius. Les propietats finals de les pols de moldeig venen donades pel tipus d'additius afegits.

El producte sòlid obtingut és homogeneïtzat i densificat fins obtenir un producte final granulat homogeni, amb les propietats químiques i mecàniques desitjades per l'aplicació concreta. La figura 2 mostra un esquema del procés d'obtenció de les pols de moldeig.

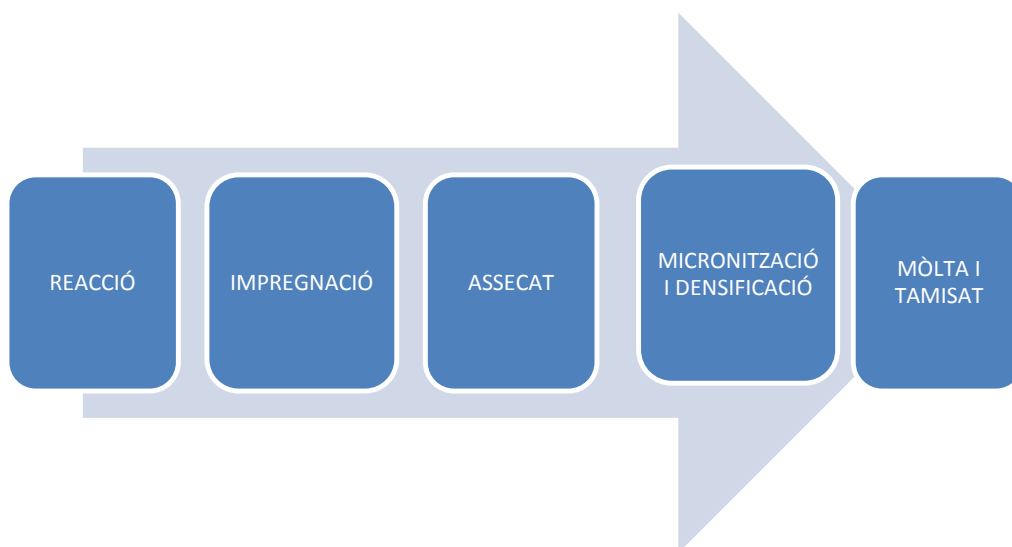


Figura 2. Procés d'obtenció de les pols de moldeig.

- a) Reacció: La primera etapa de la síntesi de la resina consisteix en la condensació alcalina entre la molècula d'urea i formaldehid, generant diferents espècies hidroximetilurea (figura 3). El propòsit ideal en aquesta etapa seria l'obtenció de 1,3-dihidroximetilurea, ja que com a espècie monomèrica és idònia per a l'obtenció de molècules polimèriques lineals de baix pes molecular en l'etapa de condensació.

S'aconsegueix l'optimització d'aquesta etapa amb el control de dues variables: el pH i la relació molar de formaldehid/urea.

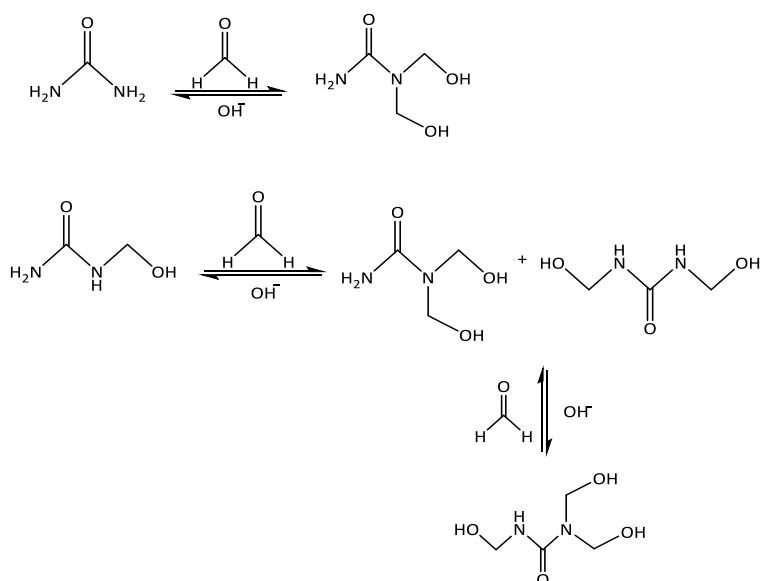


Figura 3. Reacció d'hidroximetilació.

La reacció de condensació té lloc entre les espècies hidroximetilurea originant les molècules polimèriques mitjançant la formació d'enllaços amino-metil. Cal evitar afavorir la formació d'enllaços èter respecte als amino-metil i també controlar el grau de condensació.

A les següents figures (4, 5 i 6) es mostren els tipus de ponts que es poden produir:

- Entrecreuament per formació de ponts metilè.

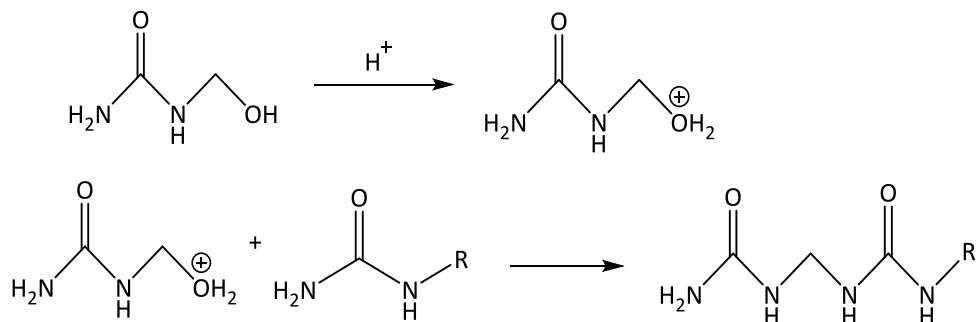


Figura 4. Reacció d'entrecreuament per formació de ponts metilè.

- Entrecreuament per formació de ponts d'èter metílic (tipus a evitar per la inestabilitat de l'enllaç i formació de resines de baix pes molecular).

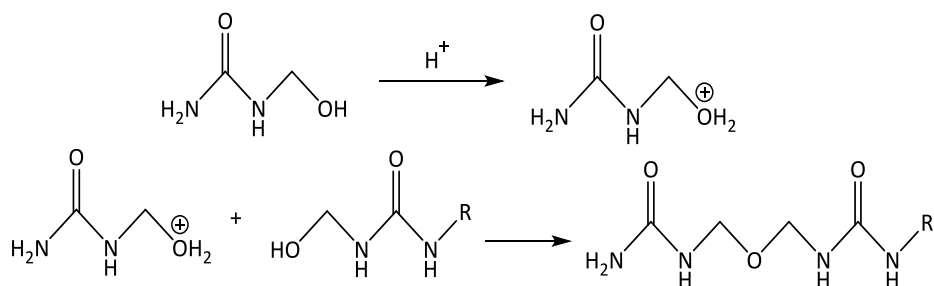


Figura 5. Reacció d'entrecreuament per formació de ponts d'èter metílic.

- Entrecreuament per formació de ponts cíclics.

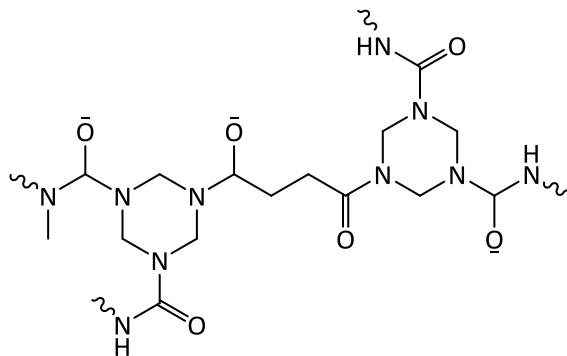


Figura 6. Reacció d'entrecreuament per formació de ponts cíclics

Després de la condensació que es produeix en la segona etapa es realitza la segona addició d'urea per disminuir la relació molar F/U i obtenir una resina amb un contingut en formaldehid menor (figura 7).^[3]

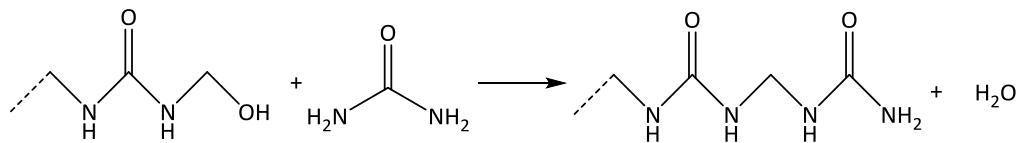


Figura 7. Condensació entre els grups amida i metil-ol.

També s'addiciona un estabilitzant al precondensat d'urea-formol per controlar el grau de condensació del polímer i estabilitzar la resina.

- b) Impregnació: el precondensat obtingut en l'etapa anterior és mesclat amb el suport, catalitzador i altres additius fins aconseguir una completa homogeneïtzació.
- c) Assecat: en aquesta etapa el producte és sotmès a una segona fase de polimerització. El producte està a unes condicions predeterminades de temperatura i temps de residència dins d'una cambra d'assecat.
- d) Micronització i densificació: en aquestes etapes el producte es sotmet a un procés d'homogeneïtzació. Es densifica mitjançant una extrusora.
- e) Mòlta i tamisat: finalment, el producte obtingut es passa per un molí i es sotmet a un procés de tamisatge per aconseguir obtenir la mida de partícula desitjada per cada especificació del client.

El producte final és un sòlid granulat que el client manipula en premses especials fins l'obtenció del producte final desitjat.

Les pols de moldeig tenen aplicacions en camps molt diferents com: material elèctric, interruptors i endolls; tapes i seients sanitaris i altres accessoris; taps per a la indústria cosmètica i de perfumeria; botons; boles de billar...

Hi ha diferents propietats que s'analitzen en les pols de moldeig, com la humitat, la cocció o la fluïdesa.

El percentatge d'humitat present a una mostra es determina per diferència de pes (equació 1), 10 g de mostra es sotmeten a 110°C en una estufa durant 4 hores. Posteriorment, es manté al dessecador fins temperatura ambient.

$$\% H = \frac{Pes, i - Pes, f}{Pes, i} \times 100$$

Equació 1. Càlcul del percentatge d'humitat.

La fluïdesa es determina mitjançant un plastògraf i ve donada en m·g. El plastògraf té dues funcions importants: predir la fluïdesa i característiques del curat (per exemple, la reactivitat). La fluïdesa es representa en el plastograma (figura 8) des del pic de carga fins al mínim esforç de torsió (torque). Com més alt és el valor de fluïdesa, més dur és el material. Una mostra d'un material termoestable s'introdueix en la cel·la de mesura (amb control de temperatura), on el material es compacta, es fon, es reticula, s'endureix i es deforma amb una força constant de cisalla. L'enregistrament de la temperatura i la força de torsió mentre la mostra passa pels anteriors estats s'utilitza per predir el comportament durant el processat.^[4]

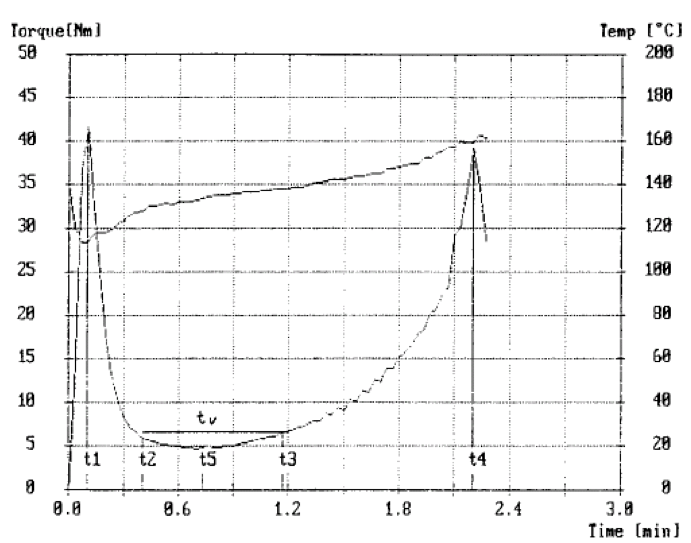


Figura 8. Corba de reòmetre de torsió. Corba superior associada amb l'eix de temperatura; corba inferior associada amb l'eix de torsió.^[4]

La cocció (reactivitat) es determina mitjançant uns discs de dimensions controlades (figura 9). Aquest disc és premsat durant uns segons, i s'observa la presència o absència de bombolles. Quan el disc no té bombolles, indica que el producte ha curat completament. Les unitats de la cocció són segons i fan referència al temps que el disc ha estat premsat. Com més temps de cocció, menys reactiu és la pols de moldeig.



Figura 9. Discs amb bombolles (esquerra) o sense (dreta).

2.3.2 DSC

Els mètodes d'anàlisi tèrmic poden definir-se com un conjunt de tècniques dinàmiques de detecció de canvis físics o químics d'una substància, en funció de la temperatura o el temps, quan s'escalfa o es refreda a una velocitat programada de forma ideal.

L'anàlisi calorimètric d'escorbrat diferencial (DSC) és una tècnica d'anàlisi tèrmic basada en la determinació del flux calorífic diferencial necessari per mantenir una mostra d'un material i una referència inert a la mateixa temperatura. Aquests anàlisis es poden realitzar isotèrmicament o dinàmicament.

Els termogrames obtinguts isotèrmicament o dinàmicament (figures 10 i 11), representen el calor diferencial aportat a una mostra (respecte del aportat per la referència), expressat com a flux de calor.

Al tractament isotèrmic, la temperatura es manté constant durant tota la mesura. S'obté la variació del flux de calor en funció del temps.^[5] En la figura 10 s'observen dues etapes característiques, la primera corresponent a la reacció de curat, i la segona el procés de degradació. A l'inici del termograma, es pot observar inestabilitat que és deguda a la introducció de les càpsules quan l'equip ja està registrant.

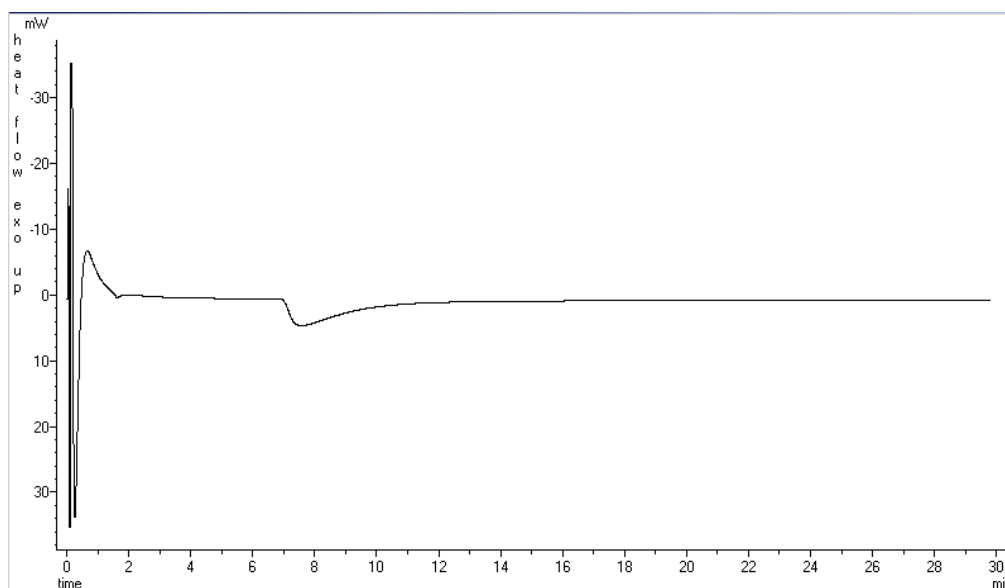


Figura 10. Perfil d'un termograma amb tractament isotèrmic.

Al tractament dinàmic, la mostra es sotmet a processos d'escalfament constant. S'obté la variació del flux de calor en funció de la temperatura. La figura 11 presenta tres etapes característiques. Una exotèrmia molt clara i definida a la zona entre 100°C i 135°C corresponent a reaccions d'entrecreuament inicials amb formació de ponts metilèns i unions èters intermoleculars. Al continuar l'escalfament, es produeixen reaccions endotèrmiques entre 140°C i 160°C degudes a descomposicions de ponts metilènics i alliberació de formaldehid i d'unions èters C-O-C. Part d'aquestes endotèrmies també es deuen a bombolles de formaldehid o d'aigua atrapades a la matriu polimèrica, que s'alliberen durant el procés. A partir dels 225°C, es produeixen una sèrie d'exotèrmies i endotèrmies corresponents a reaccions de descomposició del polímer.^[6]

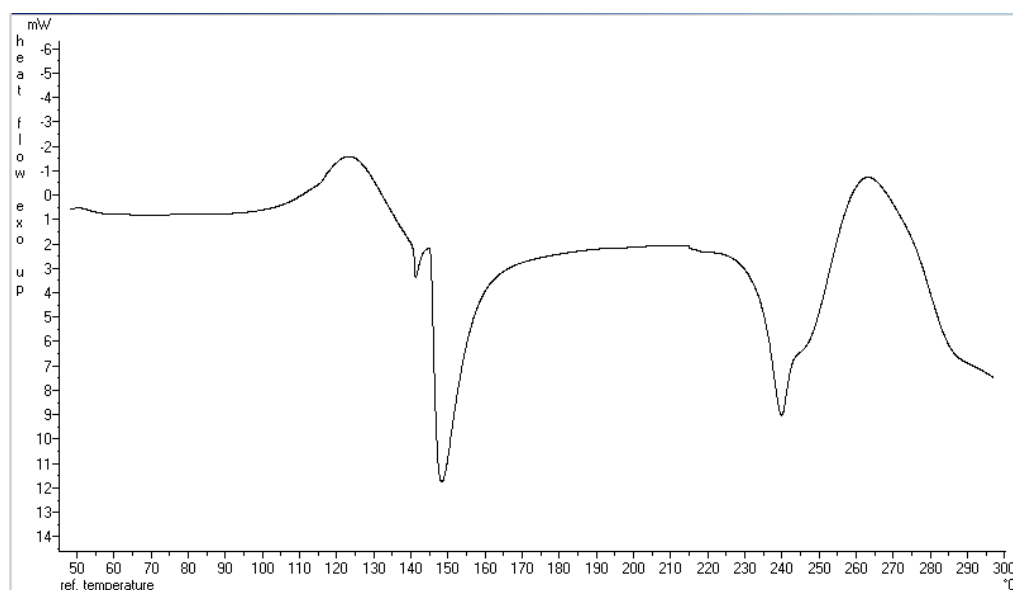


Figura 11. Perfil d'un termograma amb tractament dinàmic.

L'absorció o despreniment de calor en els processos es veu reflectit en pics endotèrmics o exotèrmics, respectivament.

2.4 Part experimental

Les mesures de DSC es van realitzar amb l'equip DSC 6 (PerkinElmer). Es van realitzar mesures tant dinàmiques com isotèrmiques. Les mesures van ser sota atmosfera de nitrogen.

Les pesades de mostra es van realitzar amb una microbalança (AD 6 AutobalanceController, PerkinElmer). La pesada de la mostra va ser de 7 a 11 mg.^{[7][8]} Es van utilitzar càpsules estàndard de 50 µL, tancades amb tapes tancades o perforades. L'encapsuladora utilitzada va ser el 139005, de PerkinElmer. Com a càpsula de referència, es va utilitzar una càpsula estàndard buida tancada amb tapa tancada o perforada segons el cas.

Al mètode dinàmic, les càpsules es van introduir abans de que l'equip comencés la rampa de temperatura. En canvi, al mètode isotèrmic, les càpsules es van introduir al segon 1, quan l'equip ja havia iniciat la mesura. Això és degut a què l'equip està un temps estabilitzant-se a la temperatura a la qual ha de fer la mesura, sense registrar, i durant aquest temps, la mostra podria curar sense quedar enregistat.

L'origen de les mostres de pols de moldeig analitzades fou: fàbrica de Cerdanyola, centre R+D situat a Tortosa i mostres incògnita. Com a mostres de referència, se'n van utilitzar tres (1, 2 i 3). La taula 1 mostra les propietats d'aquestes mostres.

Taula 1. Taula de propietats de cada mostra.

Mostra	Catalitzador	Estabilitzant	Humitat (%)	Cocció (s)	Fluïdesa (m·g)
1	1	2	4.7	55	500
2	1	1	5.0	60	600
3	2	2	4.5	40	550

Les pols de moldeig són substàncies no classificades com a perilloses segons la directiva 67/548/CEE.

2.5 Resultats i discussions

2.5.1 Mètode isotèrmic

2.5.1.1 Optimització del mètode

Optimització del temps d'anàlisi:

Es va començar amb un temps d'anàlisi (a diferents temperatures) de 60 minuts en una mostra de referència.

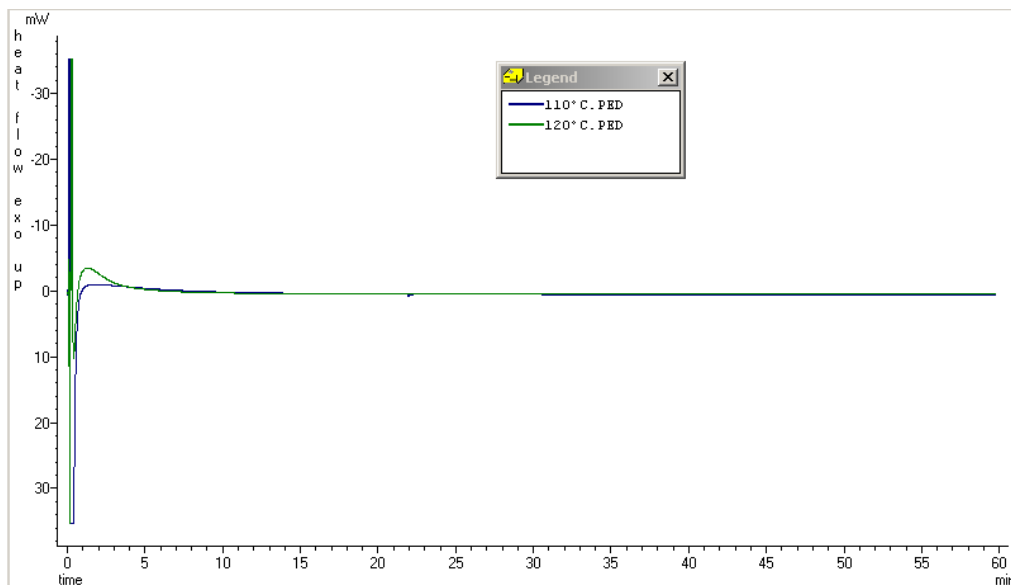


Figura 12. Termogrames isotèrmics de la mostra 1 a diferents temperatures.

En la figura 12, s'observa com a partir del minut 20 aproximadament, el termograma ja es manté estable i constant. Per tant, es va optimitzar un temps d'anàlisi de 30 minuts.

Optimització de l'estat de la mostra al fer la mesura:

Per detectar com afecta l'estat de la mostra al mètode isotèrmic, es van fer dues proves en una mostra de referència: una amb la mostra granulada, i l'altra amb la mostra en pols (molturada amb un morter manual).

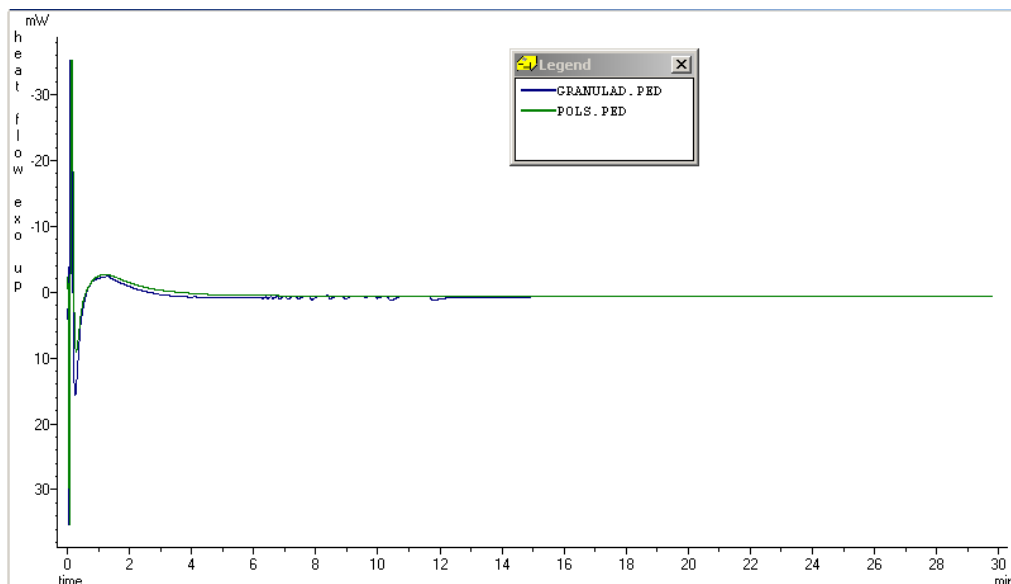


Figura 13. Termogrames isotèrmics de la mostra 3 amb diferent estat.

Al termograma de la mostra en estat granulat (figura 13), s'observen petites oscil·lacions en la línia base des del minut 6 fins al minut 13 aproximadament. Quan la mostra està molturada és més homogènia, i per tant, és l'estat de la mostra més adequat per analitzar.

2.5.1.2 Discussió de resultats

En la figura 14, es pot veure la comparació de la exotèrmia en les 3 mostres de referència. Es pot observar un temps del pic de curat molt similar, però una entalpia diferent. Podria ser un bon mètode per a determinar l'exotèrmia de la reacció de curat. Ara bé, l'exotèrmia podria ser contrarestada per la endotèrmia de l'aigua, i l'entalpia obtinguda integrant, no seria correcta.

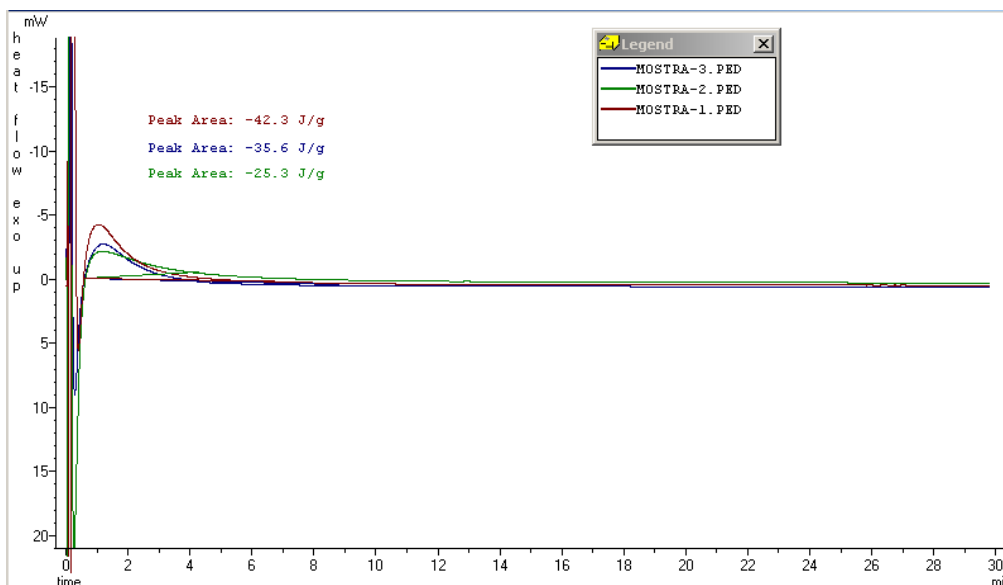


Figura 14. Termogrames isotèrmics de diferents mostres a 120°C.

Es van observar diferències entre els valors d'entalpia de les diferents mostres però no es van diferenciar els temps dels pics.

A les mostres de major fluïdesa (menor grau de curat del polímer), es va observar que el valor d'entalpia era menor. Llavors, es van comparar dos mostres més de referència amb valors de fluïdesa coneguts: la mostra 4 i la 5 (figura 15).

Taula 2. Taula comparativa de la fluïdesa i entalpia.

Mostra	Humitat (%)	Fluïdesa (m·g)	Entalpia pic exotèrmic (J/g)
1	4.5	500	-42.3
3	4.7	550	-35.6
2	5.0	600	-25.3
4	4.5	900	-21.7
5	6.2	300	-25.6

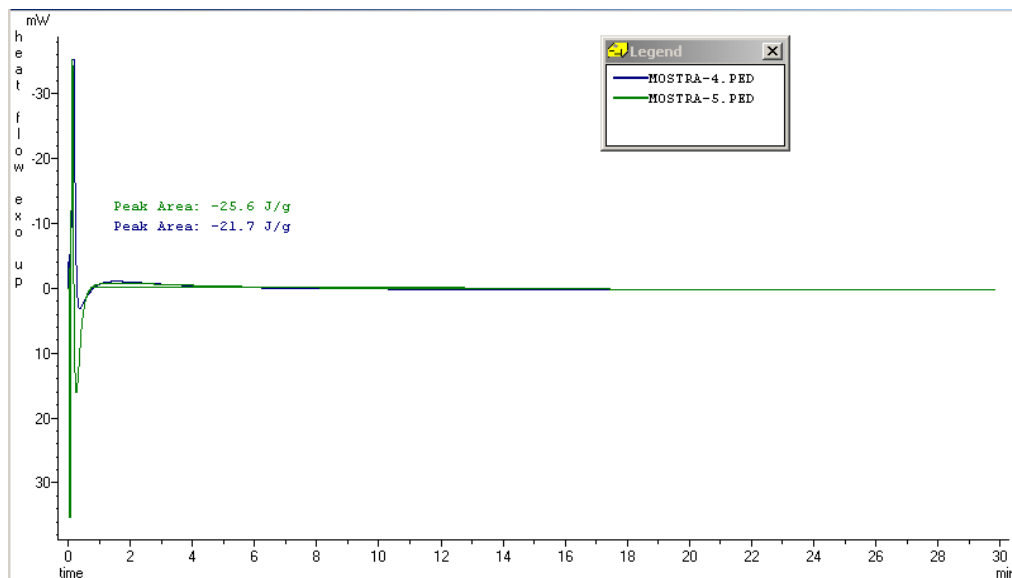


Figura 15. Termogrames isotèrmics de les mostres 4 i 5 a 120°C

La mostra 5 no segueix la relació, ja que hauria de ser la mostra amb un valor d'entalpia més negatiu. Aquesta mostra té un valor més alt d'humitat que les altres, tal i com es pot veure a la taula 2, i provoca que l'evaporació de l'aigua, contraresti amb diferent proporció.

Per tant, al tenir un valor d'humitat més alt, ja no es pot fer la relació fluïdesa/entalpia. Aquesta relació serà només vàlida per a mostres de pols de moldeig amb humitats similars (entre 4.5% i 5.0%).

Quan s'augmenta la temperatura de les mesures, arriba una temperatura a la qual apareix un pic endotèrmic (figura 16).

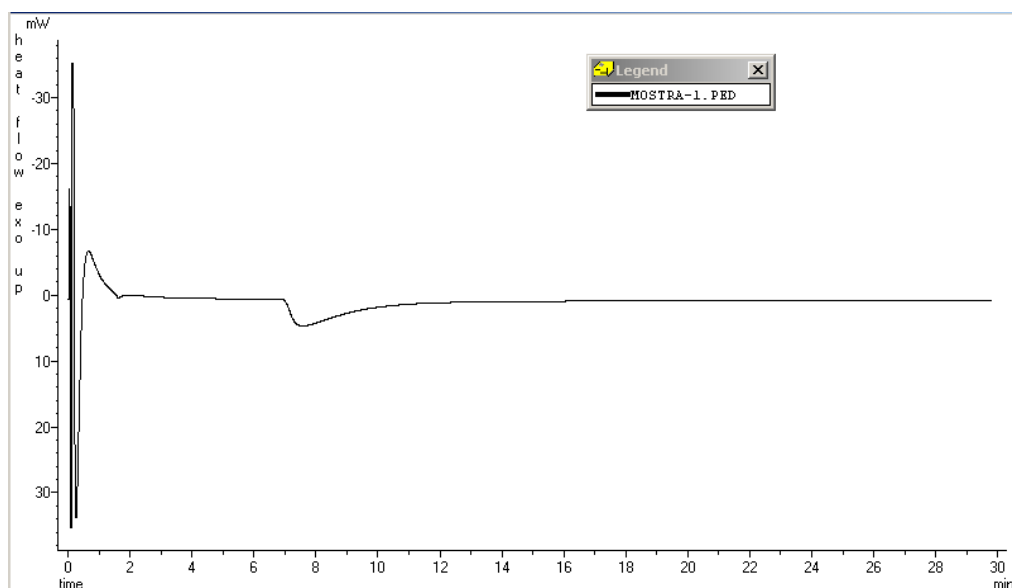


Figura 16. Termograma isotèrmic de la mostra 1 a 140°C.

Aquest pic podia ser de degradació, per a comprovar-ho, es van fer més mesures isotèrmiques a diferent temperatura (figura 17), i si aquest pic apareixia a un altre temps, es podria associar a la degradació.

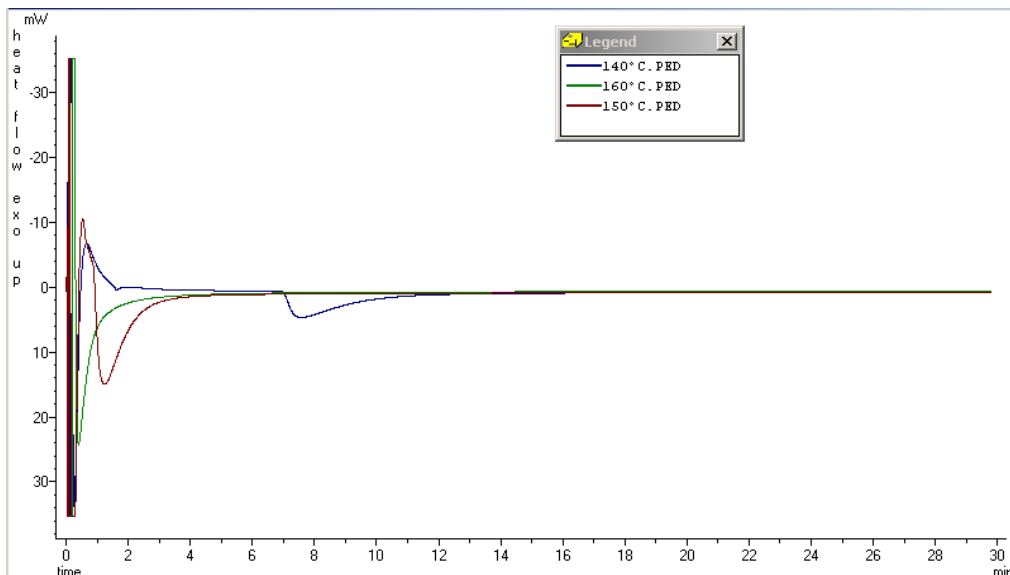


Figura 17. Termogrames de la mostra 1 a diferents temperatures.

Es va repetir la mesura de la mostra 1 a 140°C per avaluar la repetibilitat (figura 18), ja que a aquesta temperatura, la mostra es degradava.

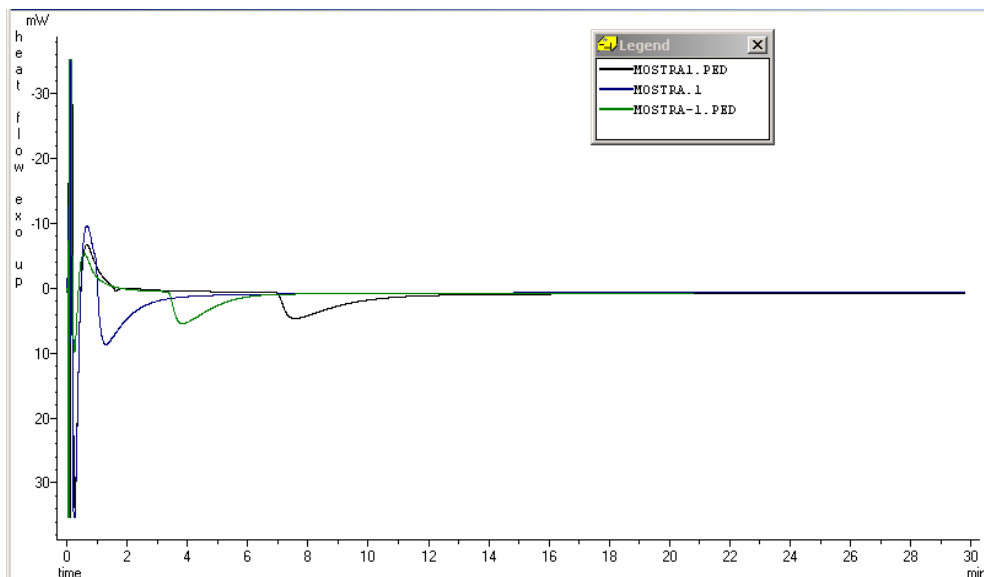


Figura 18. Termogrames de la mostra 1 a 140°C.

Es va veure que la degradació sortia a temps diferents, això és degut a la naturalesa irregular dels sistemes polimèrics.^[9] Per tant, no és un bon mètode per a comparar l'estabilitat (temps en què apareix la degradació) de diferents mostres.

2.5.2 Mètode dinàmic:

2.5.2.1 Optimització del mètode

Optimització de l'estat de la mostra al fer la mesura:

Per a mirar com afectava l'estat de la mostra al mètode dinàmic, es van fer dues proves en una mostra de referència, una amb la mostra granulada, i l'altra amb la mostra en pols (molturada amb un morter manual). (Figura 19).

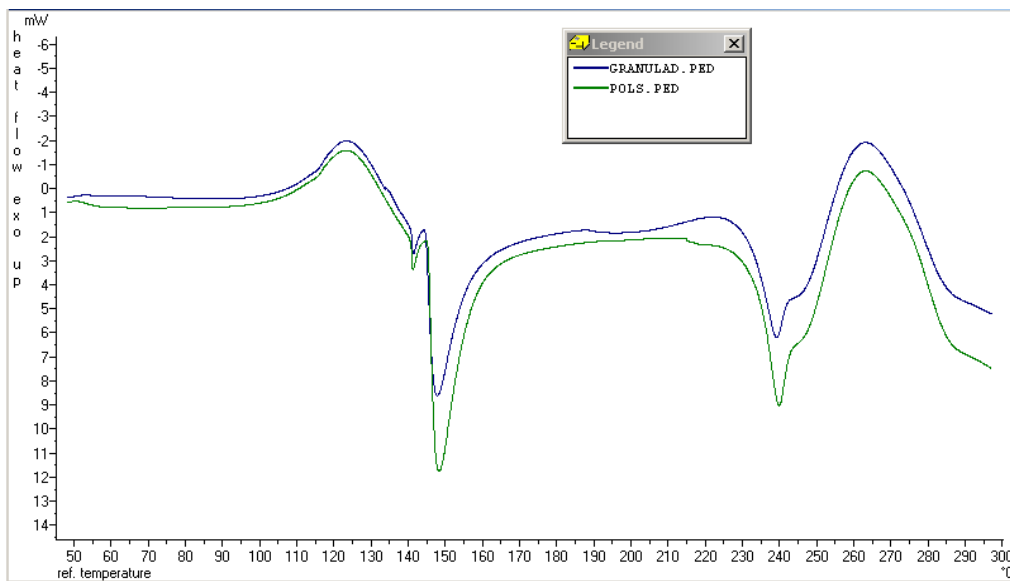


Figura 19. Termogrames dinàmics de la mostra 3 en diferent estat.

No es van observar pràcticament diferències entre els dos termogrames. La mostra en pols va ser la optimitzada, ja que quan la mostra està molturada, aquesta està més homogènia i no hi ha la irregularitat present en la mostra granulada.

Optimització de la rampa del mètode dinàmic:

Per a la optimització de la rampa del mètode dinàmic, es van fer mesures d'una mostra de referència a diferents rampes (5°C/min, 10°C/min i 20°C/min).

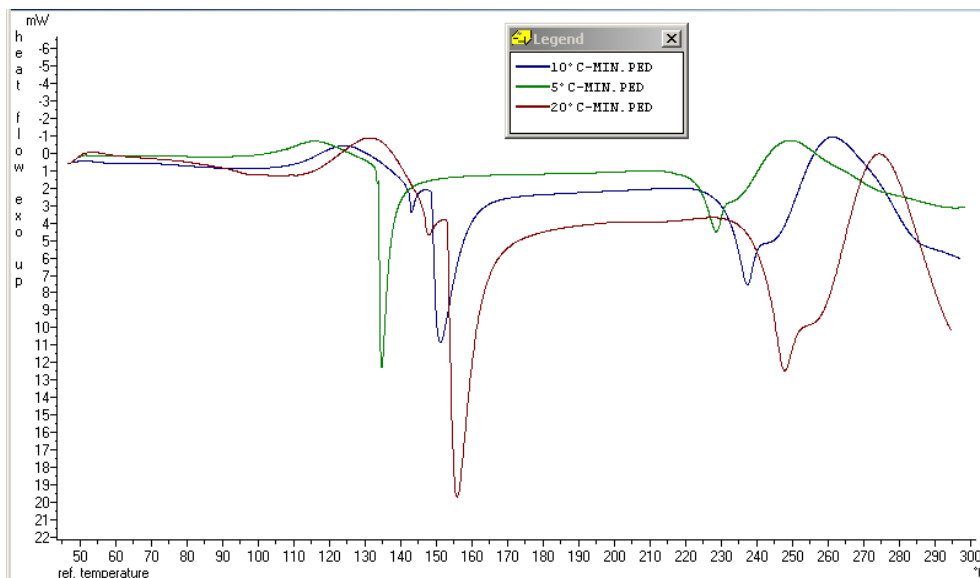


Figura 20. Termogrames dinàmics de la mostra 1 amb diferents rampes de temperatura.

Tal i com mostra la figura 20, com més alta és la rampa, els pics surten a més temperatura perquè el tractament de temperatura rebut és diferent. Als termogrames de la rampa de 20°C/min, no hi ha una bona recuperació de la línia base. Entre els termogrames de la rampa de 10°C/min i la de 5°C/min, no hi ha una diferència significativa en quan a la recuperació de la línia base. Ara bé, el pic de trencaments d'enllaços de 140°C aproximadament, no es veu tan diferenciat en la rampa de 5°C/min. Per tant, la rampa de 10°C/min va ser l'optimitzada.

Optimització de la temperatura d'inici i final del mètode dinàmic:

Per a optimitzar la temperatura d'inici del mètode dinàmic, es va provar començant la mesura a 50°C i començant-la a 100°C, tal i com mostra la figura 21.

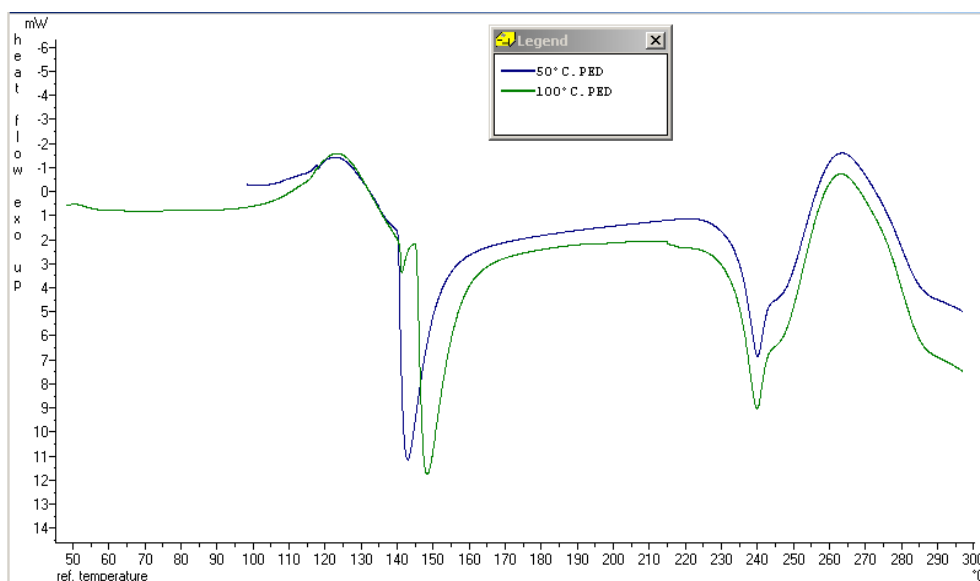


Figura 21. Termogrames dinàmics de la mostra 3 amb diferent temperatura d'inici.

S'observa que el pic endotèrmic de 140°C aproximadament, es veu més diferenciat al termograma en el què la temperatura d'inici és 50°C. Per tant, la temperatura d'inici es va optimitzar a 50°C.

S'observa que a partir de 225°C aproximadament, comença el procés de degradació. Per tant, que la mesura acabi a 300°C és òptim.

Optimització tapes càpsules:

Com a tapa per a les càpsules, es podia utilitzar una tapa perforada, o una tapa tancada. Per a la optimització, es van fer mesures amb les dues.

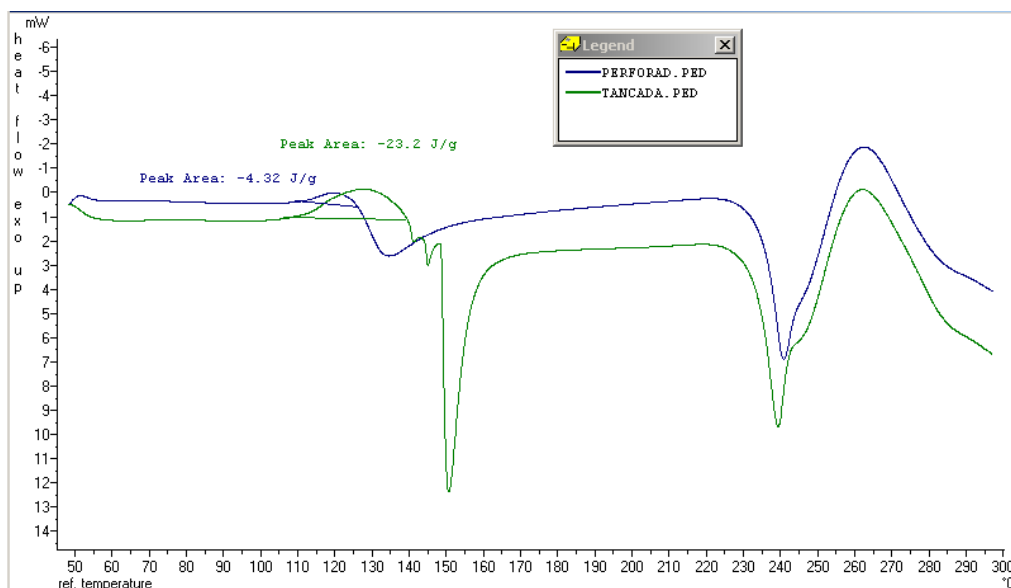


Figura 22. Termogrames dinàmics de la mostra 2 amb diferent tapa de la càpsula.

Es van observar dos termogrames força diferents (figura 22). Al termograma de la càpsula perforada, apareix l'endotèrmia deguda a l'evaporació de l'aigua, contrarestant clarament a l'exotèrmia de la reacció de curat fent disminuir el valor d'aquesta. Per tant no es pot determinar tant bé com al termograma de càpsula tancada. A la mesura amb càpsula tancada, no hi ha pèrdua de pes per evaporació de l'aigua i el que s'observa és l'aparició de pics endotèrmics, associats a trencaments d'enllaços.^[8] Es decideix utilitzar càpsula tancada ja que s'evita el solapament de pics.

2.5.2.2 Discussió de resultats

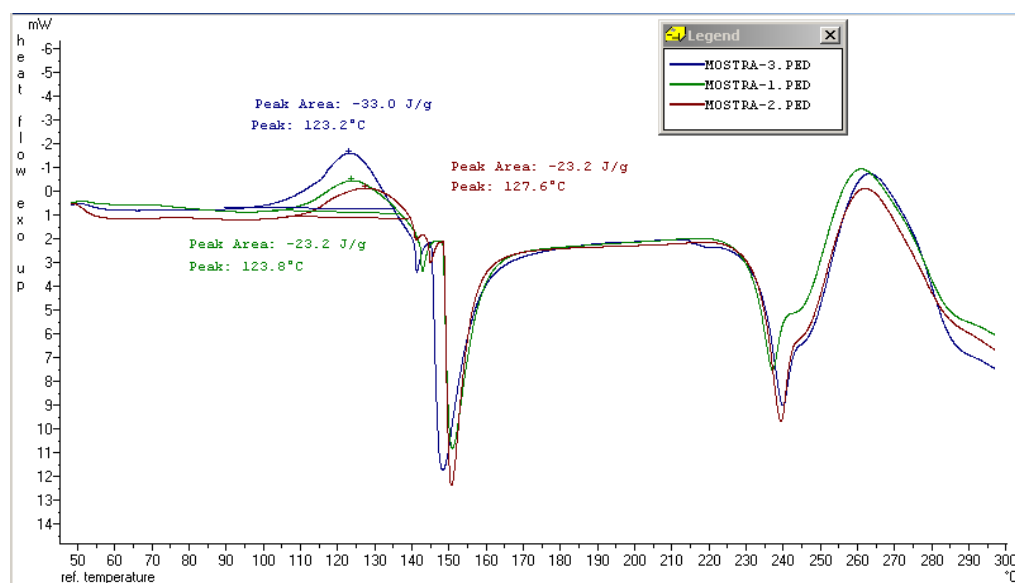


Figura 23. Termogrames dinàmics de diferents mostres.

En la figura 23, es van observar diferències entre la temperatura dels pics, i entre els valors de les entalpies.

L'estabilitat de diferents mostres no es pot determinar perquè la degradació surt sempre a temperatures molt similars en igualtat de condicions.

Es va veure que la mostra 1 i la mostra 2, que tenen el mateix catalitzador i quantitat d'aquest, tenen un valor d'entalpia molt similar i el mateix perfil.

Com major és el temps de cocció (menys reactivitat), a més temperatura surt el pic de curat (taula 3). Per acabar de comprovar-ho, es van analitzar dos mostres més en les que la cocció era coneguda: la mostra 4 i la 5. (Figura 24)

Taula 3. Taula comparativa de la cocció de les mostres amb altres propietats.

Mostra	Cocció (s)	Catalitzador	Estabilitzant	Temperatura pic exotèrmic (°C)
3	40	2	2	123.2
1	55	1	2	123.8
2	60	1	1	127.6
4	70	1	1	130.1
5	105	1	1	134.5

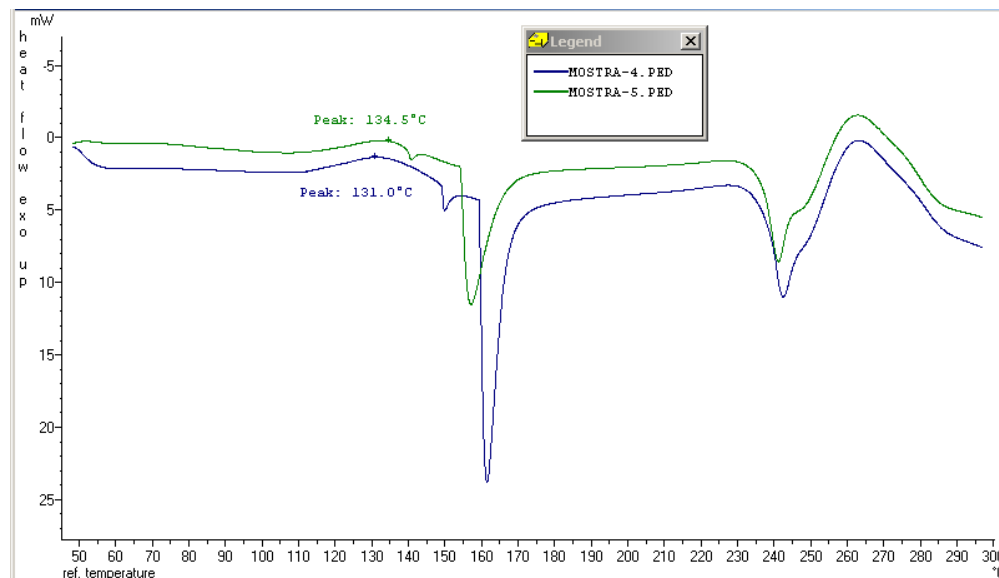


Figura 24. Termogrames dinàmics de les mostres 4 i 5.

La mostra 4 i 5 només difereixen amb la reactivitat (mateix estabilitzant i mateix catalitzador), per tant, amb la temperatura del pic de curat no es podria determinar si una mostra conté l'estabilitzant 1 i 2.

Finalment, mitjançant el termograma d'una mostra es podria interpretar si es tracta d'un catalitzador diferent, o bé si aquest està en concentracions superiors.

2.5.3 Interpretació de mostres desconegudes

A partir dels mètodes establerts anteriorment, l'objectiu d'aquest apartat és poder interpretar el termograma d'una mostra incògnita (que es desconeix el catalitzador i la quantitat) comparant-ho amb mostres de referència.

Tal com s'ha justificat anteriorment, el mètode utilitzat serà el dinàmic amb les condicions de treball optimitzades.

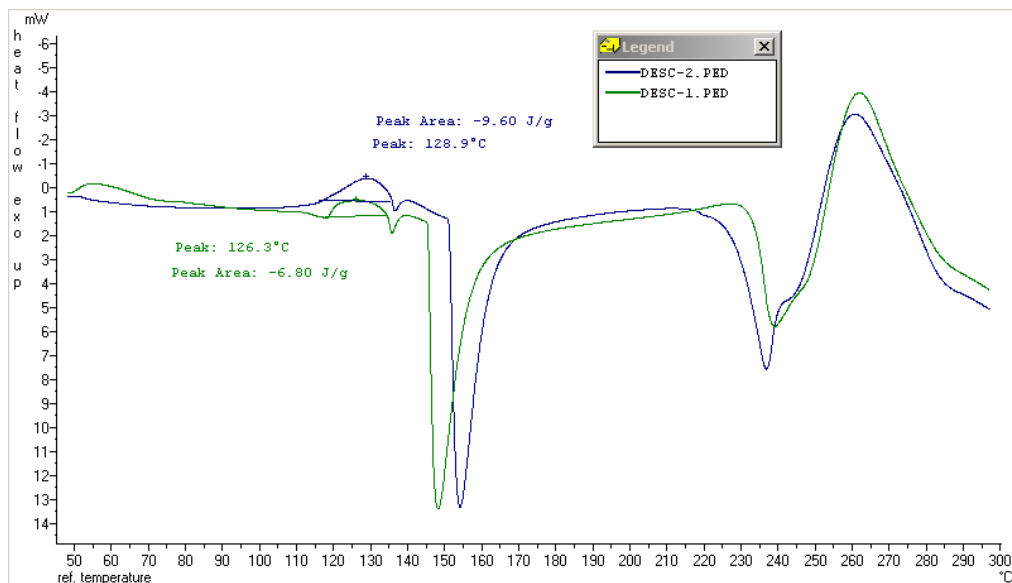


Figura 25. Termogrames dinàmics de dues mostres incògnita.

El perfil del pic de curat d'aquestes mostres són lleugerament diferents a les de referència, així doncs, es podria pensar en la possibilitat de què es tractés d'un catalitzador diferent als anteriors. També s'observa una entalpia superior que indicaria un major grau de curat de les mostres. (Figura 25)

Comparant la temperatura on apareix el pic de curat s'assimilaria a coccions entre 55 i 60 segons de les mostres de referència.

2.6 Conclusions

Hi ha moltes variables en una mostra de pols de moldeig com la humitat, tipus de catalitzador o estabilitzant, additius, etc. És per aquest motiu, que a l'hora d'interpretar un termograma, tots aquests aspectes s'han de tenir presents i valorar totes les possibilitats al comparar mostres desconegudes.

Els dos mètodes permeten diferenciar l'exotèrmia de la reacció de curat de les mostres. Ara bé, el mètode isotèrmic està limitat només per a la comparació de mostres amb humitats similars.

Cap dels dos mètodes permet comparar l'estabilitat de les mostres de pols de moldeig.

2.6.1 Mètode isotèrmic

L'optimització del mètode isotèrmic es mostra en la taula 4:

Taula 4. Condicions òptimes del mètode isotèrmic.

Temps d'anàlisi	30 min
Estat de la mostra	Pols
Tapa de la càpsula estàndard	Tancada
Limitació	Només vàlid per mostres d'humitat similars.

Hi ha una relació entre el valor obtingut d'entalpia del pic exotèrmic i el valor de fluïdesa de les mostres que tenen. Com major és l'entalpia del pic exotèrmic, menor és la fluïdesa de la mostra (més grau de curat de la mostra).

No es poden comparar els temps dels pics de degradació de diferents mostres, ja que la repetibilitat del termograma d'una mateixa mostra no és correcta.

2.6.2 Mètode dinàmic

La optimització del mètode dinàmic es mostra en la taula 5:

Taula 5. Condicions òptimes del mètode dinàmic.

Temperatura d'inici	50°C
Temperatura final	300°C
Increment de temperatura	10°C/minut
Temps d'anàlisi	25 minuts
Estat de la mostra	Pols
Tapa de la càpsula estàndard	Tancada

Permet determinar l'entalpia de la reacció de curat de les mostres de pols de moldeig. No es pot determinar l'estabilitat perquè les degradacions surten a temperatures molt similars.

Es pot diferenciar la temperatura del pic de la reacció de curat de diferents mostres. Per tant, el tractament dinàmic, és un bon mètode per a comparar la reactivitat de diferents mostres.

2.7 Propostes de millora

Amb un software més actualitzat, amb el qual es pogués mesurar l'entalpia a un temps determinat, es podria estudiar el grau de conversió experimental (α , equació 2), i relacionar-lo amb el temps o la temperatura utilitzant determinats models teòrics, tant en mètode dinàmic com isotèrmic. Desenvolupant aquests models, es podrien realitzar estudis cinètics de les pols de moldeig.^{[10][11]}

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{total}}$$

Equació 2.

3. DESENVOLUPAMENT D'UN MÈTODE PER LA DETERMINACIÓ DE PESOS MOLECULARS DE RESINES MITJANÇANT GPC.

3.1 Introducció

Les resines són productes finals que l'empresa ERCROS produeix, aquestes són condensats que es formen quan compostos carbonílics reaccionen amb compostos que contenen grups amino, imina o amida, alliberant aigua. Tenen un ampli camp d'aplicació, majoritàriament en el camp de la fabricació de diferents tipus de taulers de fusta (aglomerats, contraplacats, etc.).

En aquest projecte, es desenvolupa un mètode per a determinar la distribució de pesos moleculars d'aquestes resines mitjançant GPC, una tècnica analítica de cromatografia líquida que separa els analits en base a la seva mida.

S'han optimitzat les millors condicions cromatogràfiques per tal d'aconseguir una bona separació dels analits valorant aspectes analítics, econòmics i ambientals.

Per acabar, s'han conclòs algunes propostes de millora amb les quals el mètode obtindria millors resultats.

3.2 Objectiu

Desenvolupament d'un mètode per a determinar la distribució de pesos moleculars de resines mitjançant GPC.

3.3 Fonaments

3.3.1 Amino resines

Les amino resines són condensats que es formen quan compostos carbonílics reaccionen amb compostos que contenen grups amino, imina o amida, alliberant aigua. Abans de que aquests productes siguin endurits, estan constituïts principalment d'oligòmers, també anomenats prepolímers.

Aquests prepolímers s'han format perquè compostos que contenen grups carbonil- i nitrogen- han reaccionat donant condensats de pes molecular relativament baix. Els monòmers més habituals que formen les amino resines són el formaldehid, la urea i la melamina i s'han convertit en els compostos més importants, especialment pel seu relatiu baix cost. Les amino resines ofereixen avantatges tècniques en moltes aplicacions i es troben en molts sectors com són les coles per a la indústria de la fusta, les resines d'impregnació, en materials de moldeig, com a matèria prima per a recobriments de superfícies, etc.

Estan disponibles comercialment en forma sòlida o en solucions generalment aquoses. Tenen una viscositat major que l'aigua, en general de 200 a 2000 mPa·s, mesurada a 20°C. Solen ser incolores o blanquinoses en funció de la seva composició.

Encara que les resines estiguin preparades a partir de dos o tres monòmers, el prepolímer format són mescles de varies cadenes de diferents mides. Per exemple, en el cas de les resines d'urea-formol, el component majoritari de la mescla són varis compostos hidroximetilol i oligòmers compostats de diferents combinacions d'unitats monomèriques.

La producció d'amino resines, consisteix en dues etapes: hidroximetilació i condensació. Depenent de les condicions de reacció, la hidroximetilació està acompanyada de més o menys grau de condensació. Les següents reaccions (figures 26, 27 i 28) il·lustren el procés de reacció que té lloc entre el formol i la urea.^[12]

Hidroximetilació:

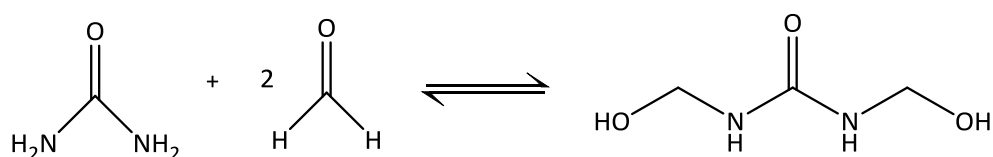


Figura 26. Reacció d'hidroximetilació

Condensació:

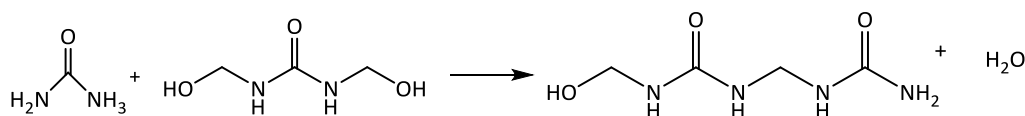


Figura 27. Reacció de condensació.

La condensació produeix cadenes més llargues de la següent unitat bàsica:

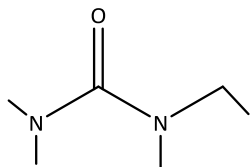


Figura 28. Unitat bàsica.

3.3.2 GPC

La cromatografia de permeabilitat per gel (GPC) és un tipus de cromatografia líquida que separa els analits en base a la seva mida. Difereix d'altres tècniques cromatogràfiques que depenen d'interaccions químiques per separar els analits. La separació es produeix mitjançant l'ús de cavitats poroses en la columna.

Els analits més petits poden entrar més fàcilment als porus incrementant així el temps de retenció. En canvi, els analits més grans no poden entrar als porus de mida més petita i són eluïts més ràpidament. La figura 29 mostra un esquema de com es produeix aquesta separació cromatogràfica.

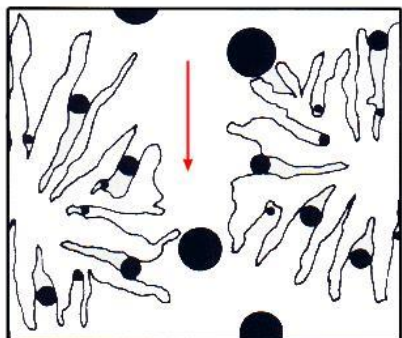


Figura 29. Representació gràfica de la separació dels analits en una columna de GPC.

Hi ha un rang limitat de pesos moleculars que poden separar-se en cada columna i per tant la mida dels porus de la columna ha de ser elegida d'acord al rang de pesos moleculars dels analits a ser separats. Si una mostra té un ampli rang de pesos moleculars, es pot utilitzar més d'una columna de diferent mida de porua en sèrie per abastir un nombre més gran de pesos moleculars.

Hi ha dos tipus de columnes: les basades en polímers i les basades en sílice.

- Les columnes basades en polímers es diferencien en dos, les que utilitzen fase mòbil aquosa i les que utilitzen fase mòbil orgànica. Les primeres solen tenir una fase estacionària de polivinil alcohol o polihidroximetacrilat i són recomanades per compostos pòlidispersos, en canvi les segones la solen tenir d'un copolímer d'estirè divinil benzè i només poden tolerar un 5% d'aigua com a màxim.
- En les columnes basades en sílice, els silans lliures poden interaccionar amb les mostres.

Generalment, les columnes amb una mida de partícules més petites tenen eficiències majors.

La fase mòbil a utilitzar ha de ser compatible amb la columna, soluble amb les mostres i estable en les condicions d'operació.

El detector més utilitzat avui en dia en GPC és el refractòmetre diferencial. És un detector sensible a la concentració que simplement mesura la diferència d'índex de refracció (RID) entre l'eluent i la mostra. Es tracta d'un detector universal que obtindrà una resposta per a qualsevol polímer que té una diferència significativa en l'índex de refracció, en comparació amb l'eluent.

Un altre detector que s'utilitza sovint per GPC és el detector d'UV. Òbviament, hem de tenir compostos cromòfors presents que absorbeixin a la llum ultraviolada per aconseguir senyal.

Hi ha dos detectors més que es solen utilitzar en GPC: un viscosímetre i un detector de dispersió de la llum. Aquests detectors es solen utilitzar conjuntament amb el detector d'índex de refracció.

L'ús de les dues senyals del viscosímetre i el refractòmetre en conjunt ens proporcionarà la viscositat intrínseca en cada lectura a través del perfil d'elució del polímer. Llavors podem utilitzar conceptes de calibratge universal per obtenir el pes molecular absolut de la mostra de polímer.

El detector de dispersió de la llum, juntament amb el refractòmetre, és una altra manera de gran abast de detecció avançada per a l'anàlisi de GPC. Essencialment, un feix làser s'enfoca en una cèl·lula (en línia en aquest cas) que conté la solució de mostra. El feix incident serà dispersat per les partícules de polímer que es troben en solució. Depenent del disseny del detector de dispersió de llum, el pes molecular mitjà en pes, M_w , es pot mesurar amb precisió amb o sense el radi de gir resultant del polímer en solució.

En ambdós casos, el viscosímetre i el detector de dispersió de la llum en tàndem amb el RID, s'obté una gran quantitat d'informació molt útil. Utilitzant un enfocament de triple detector proporciona dades molt significatives.

Amb una calibració apropiada, es possible determinar la distribució de pesos moleculars:

- Pes molecular (M_p)
- Pes molecular mitjà en nombre (M_n)
- Pes molecular mitjà en pes (M_w)
- Polidispersitat (M_w/M_n)

Hi ha altres tècniques per a la detecció avançada de polímers i additius, com ara l'espectrometria de masses, però els detectors comuns utilitzats en l'actualitat per a l'anàlisi de GPC són la RID, UV, viscosímetre i dispersió de llum.^{[13][14]}

3.4 Part experimental

L'equip utilitzat va ser un sistema Agilent Technologies HPLC amb un detector d'índex de refracció 1100 Series, un desgasificador 1200 Series, una bomba quaternària 1200 Series i un injector automàtic 1200 Series. Es va treballar amb dos tipus de columnes de GPC: la Phenogel 5 μm 50 Å, LC column 300 x 7.8 mm (Phenomenex); i la Phenogel 5 μm 100 Å, LC column 300 x 7.8 mm (Phenomenex). Totes dues amb un suport sòlid entrecreuat d'estirè divinil benzè. La temperatura del forn de la columna, sempre va estar 5°C per sobre de la temperatura del detector. El detector va treballar sempre amb mode positiu (+). Com a fase mòbil es va utilitzar dimetilsulfòxid (DMSO) o N-metil-pirrolidona (NMP).

La recta de calibratge es va fer amb patrons de polietilenglicol (PEG) de POLYMER LABORATORIES LTD.

Les mostres van ser obtingudes de la fàbrica d'ERCROS situada a Almussafes (València).

Tant les mostres com els patrons, van ser dissolts en N-metil-pirrolidona o dimetilsulfòxid.

El dimetilsulfòxid és una substància no perillosa i té un cost de 108,93€/L.^[15]

La N-metil-pirrolidona és tòxica, cancerígena i mutagènica. Té un cost de 126,82€/L.^[16] (Consultar fitxes de seguretat als annexes).

3.5 Antecedents

S'havia fet una primera prova amb la utilització d'una sola columna, Phenogel 5 µm 50 Å, LC column 300 x 7.8 mm (Phenomenex).

Taula 6. Condicions cromatogràfiques de la figura 30.

Flux	1.0 mL/min
Temperatura detector	35°C
Temperatura forn columna	40°C
Fase mòbil	DMSO
Dissolvent patrons	DMSO
Temps d'anàlisi	30 min

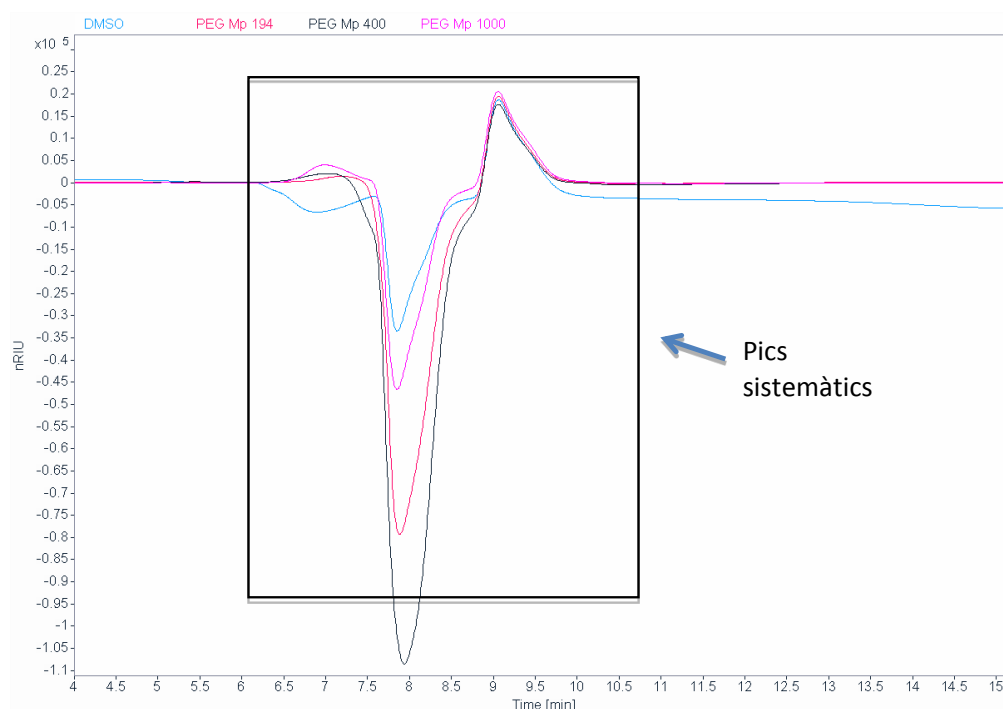


Figura 30. Cromatogrames amb les condicions cromatogràfiques de la taula 6.

Es va observar que la injecció del dissolvent i dels patrons donaven com a senyal uns pics sistemàtics que no es poden evitar encara que es faci un blanc abans de l'anàlisi. Els pics sistemàtics surten als 6 minuts de l'anàlisi aproximadament, temps en que els patrons teòricament començarien a donar senyal i que, per tant, estarien interferits en la resposta del

detector. Les intensitats de cada un dels pics sistemàtics és aleatòria i el cromatograma no és fiable a partir del començament d'aquests pics.

Es va procedir a introduir una altra columna en sèrie, de major mida dels porus, Phenogel 5 μm 100 Å, LC column 300 x 7.8 mm (Phenomenex).

Taula 7. Condicions cromatogràfiques de la figura 31.

Flux	1.0 mL/min
Temperatura detector	35°C
Temperatura forn columna	40°C
Fase mòbil	DMSO
Dissolvent patrons	DMSO
Temps d'anàlisi	30 min

El fet d'introduir la segona columna s'havia fet per tal de veure si s'aconseguia allargar el temps on apareixia el pic del sistema que es degut a molècules de baix pes molecular, com aigua, monòmers lliures, aire... i sortien abans d'aquesta zona els patrons de PEG.

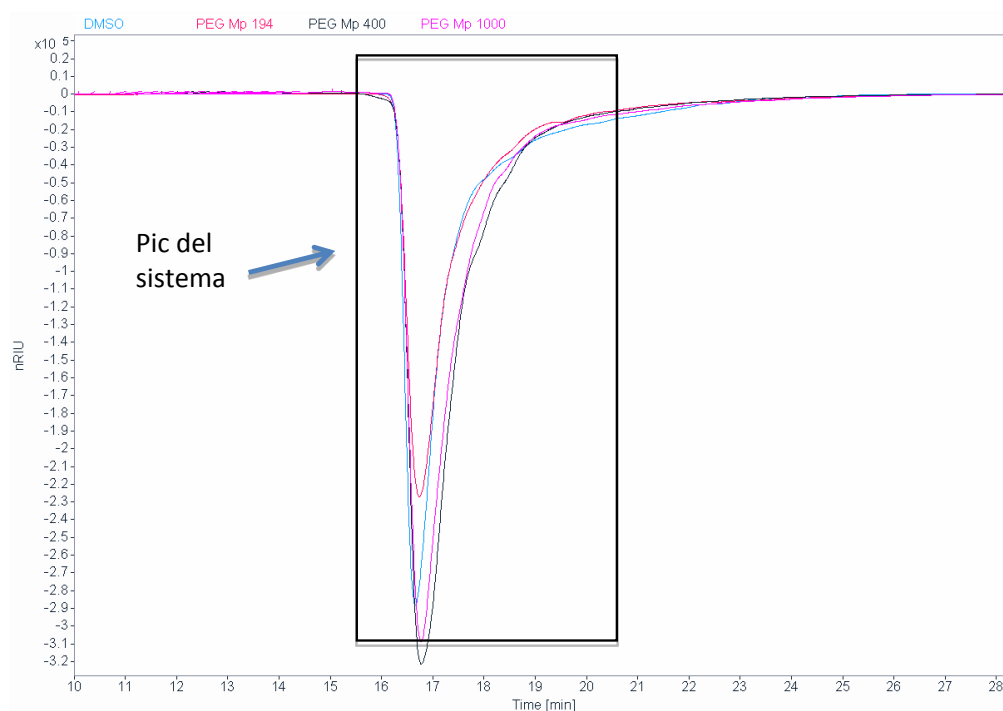


Figura 31. Cromatogrames amb les condicions cromatogràfiques de la taula 7.

El pic sistemàtic sortia més tard, però els cromatogrames tampoc mostraven pics corresponents als patrons injectats.

Van decidir comprar una altra columna igual que la de mida més petita ja que els resultats obtinguts fins ara indicaven que amb una sola columna no hi havia prou recorregut i el fet d'introduir una segona columna de porus més grans no havia donat bon resultat.

3.6 Resultats i discussions

Es van posar les dues columnes de mida dels porus més petits en sèrie. Una consulta bibliogràfica va concloure que la N-metil-pirrolidona podia ser utilitzada com a fase mòbil per aquest tipus de resines.^[17]

Taula 8. Condicions cromatogràfiques de la figura 32.

Flux	1.0 mL/min
Temperatura detector	45°C
Temperatura forn columna	50°C
Fase mòbil	NMP
Dissolvent patrons	NMP
Temps d'anàlisi	30 min

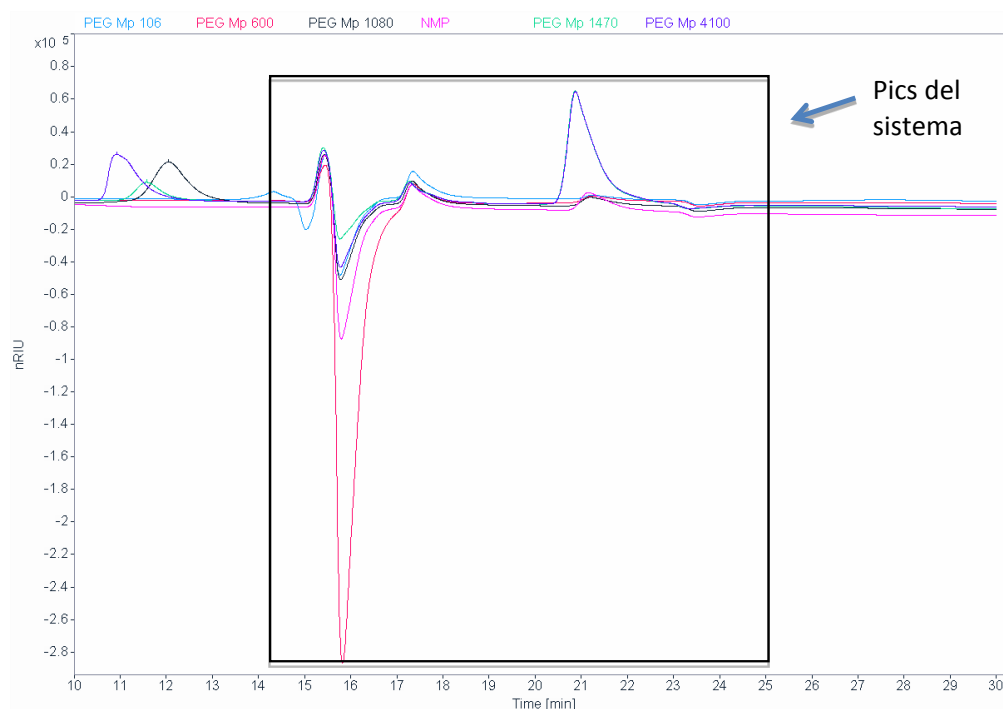


Figura X. Cromatogrames amb les condicions cromatogràfiques de la taula 8.

Com era d'esperar, els pics sistemàtics van sortir més tard i els patrons de major pes molecular ja es diferenciaven, encara que els de menor pes molecular no.

La variable del tipus de columna a utilitzar ja no es podia modificar més ja que no hi ha columnes comercials de mides de porus més petit. Llavors, es va provar de separar els pics modificant altres variables com la fase mòbil, el flux, la temperatura o el dissolvent dels patrons.

Es va procedir a baixar el flux de la fase mòbil a 0.6 mL/min, per tal d'aconseguir una millor separació dels pics i així poder veure la senyal dels patrons de pes molecular més baix.

La baixada del flux, va provocar un augment del temps d'anàlisi, ja que els pics sistemàtics no finalitzaven fins als 40 minuts.

Taula 9. Condicions cromatogràfiques de la figura 33.

Flux	0.6 mL/min
Temperatura detector	45°C
Temperatura forn columna	50°C
Fase mòbil	NMP
Dissolvent patrons	NMP
Temps d'anàlisi	40 min

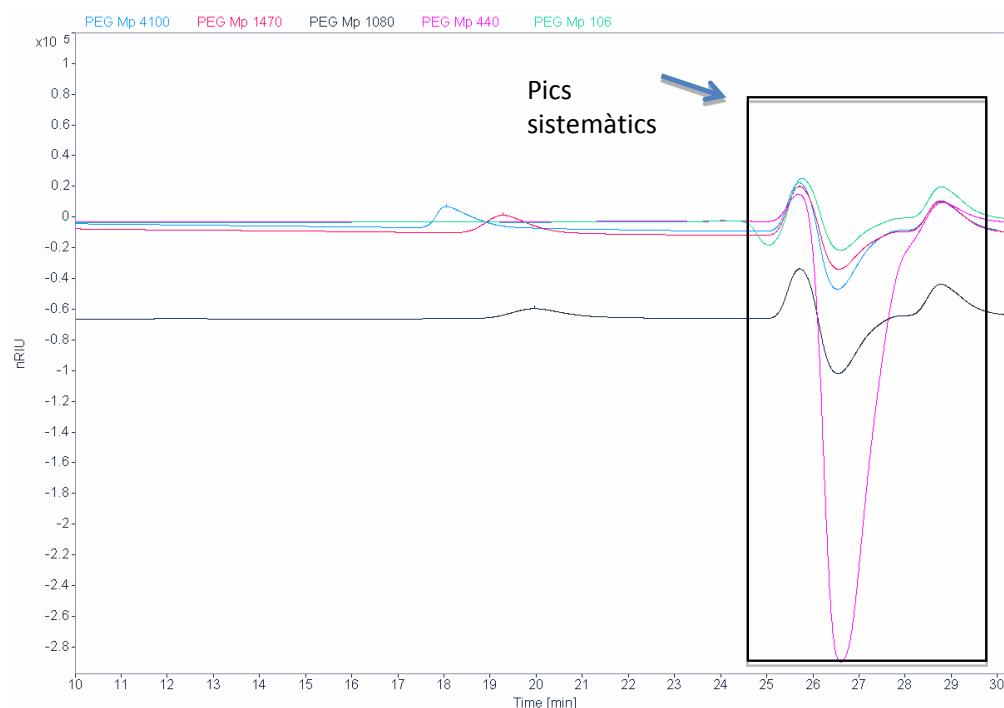


Figura 33. Cromatogrames amb les condicions cromatogràfiques de la taula 9.

Lògicament, els pics sistemàtics van sortir més tard, però continuàvem sense veure els pics dels patrons de menor pes molecular que devien aparèixer en la zona dels pics del sistema.

Amb la N-metil-pirrolidona com a fase mòbil, s'havia aconseguit identificar alguns patrons, però degut al major cost econòmic i major toxicitat d'aquest dissolvent, es va mirar d'utilitzar un altre dissolvent com és el dimetilsulfòxid, ja que aquest encara no s'havia provat amb les dues columnes de menor mida dels porus en sèrie.

Taula 10. Condicions cromatogràfiques de la figura 34.

Flux	0.6 mL/min
Temperatura detector	45°C
Temperatura forn columna	50°C
Fase mòbil	DMSO
Dissolvent patrons	NMP
Temps d'anàlisi	40 min

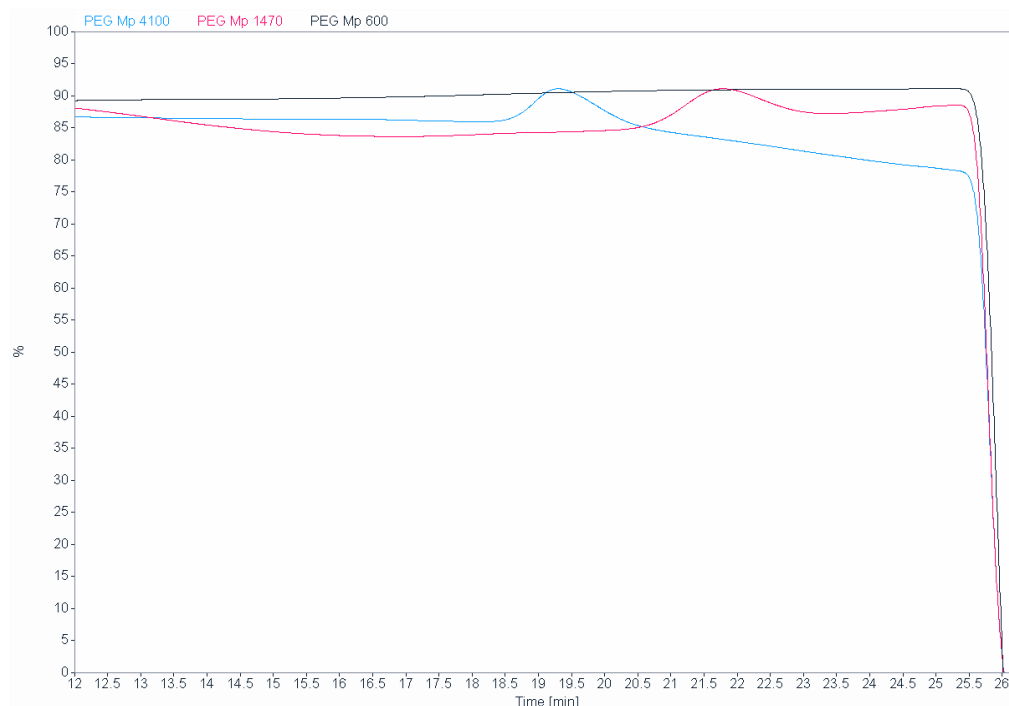


Figura 34. Cromatogrames amb les condicions cromatogràfiques de la taula 10.

Els pics sistemàtics van sortir al mateix temps que als cromatogrames en que la N-metil-pirrolidona era utilitzada com a fase mòbil, al minut 25 aproximadament, però aquests van donar resposta amb més intensitat. Els patrons de pes molecular majors o iguals a 1000 g/mol es van poder identificar, tal i com succeïa amb la N-metil-pirrolidona. Però els de menys pes molecular, van seguir sense donar senyal.

Es va provar de baixar el flux de la fase mòbil encara més, a 0.4 mL/min.

Taula 11. Condicions cromatogràfiques de la figura 35.

Flux	0.4 mL/min
Temperatura detector	45°C
Temperatura forn columna	50°C
Fase mòbil	DMSO
Dissolvent patrons	NMP
Temps d'anàlisi	40 min

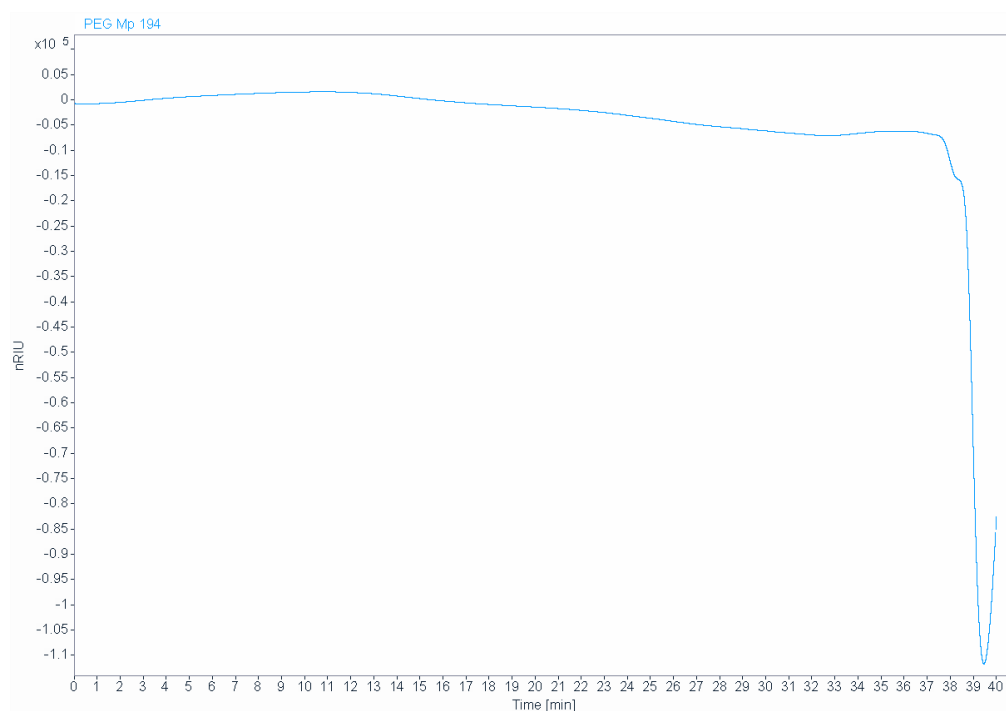


Figura 35. Cromatograma amb les condicions cromatogràfiques de la taula 11.

A l'injectar un dels patrons de baix pes molecular amb aquestes condicions no es va observar cap senyal, per la qual cosa es va descartar treballar amb aquest flux ja que no aportava millora i allargava molt el temps d'anàlisi.

Es va provar de modificar la variable de la temperatura. Es va baixar tant la temperatura de la columna com la del detector per a veure si els pics dels patrons es separaven més del sistemàtic.

Taula 12. Condicions cromatogràfiques de la figura 36.

Flux	0.6 mL/min
Temperatura detector	35°C
Temperatura forn columna	40°C
Fase mòbil	DMSO
Dissolvent patrons	NMP
Temps d'anàlisi	40 min

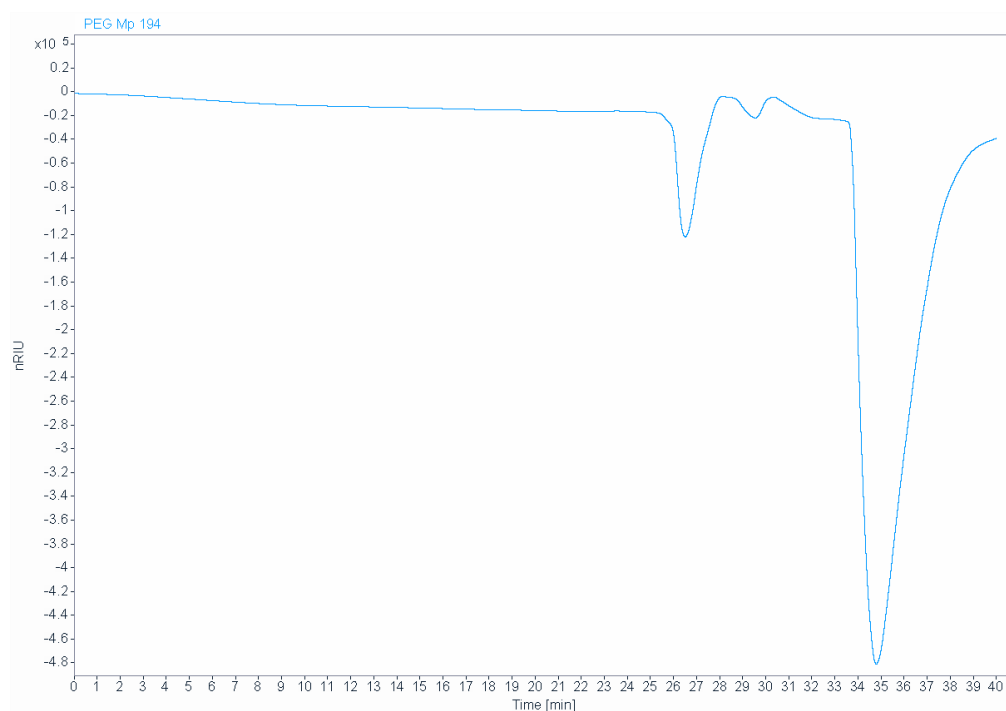


Figura 36. Cromatograma amb les condicions cromatogràfiques de la taula 12.

A l'injectar un dels patrons de baix pes molecular no es va observar senyal. L'única observació d'aquesta variació va ser que els pics sistemàtics van canviar el seu perfil sense aportar cap millora al mètode.

Es va mirar de canviar el dissolvent dels patrons, per tal d'observar on sortien els pics sistemàtics.

Taula 13. Condicions cromatogràfiques de la figura 37.

Flux	0.6 mL/min
Temperatura detector	45°C
Temperatura forn columna	50°C
Fase mòbil	DMSO
Dissolvent patrons	DMSO
Temps d'anàlisi	40 min

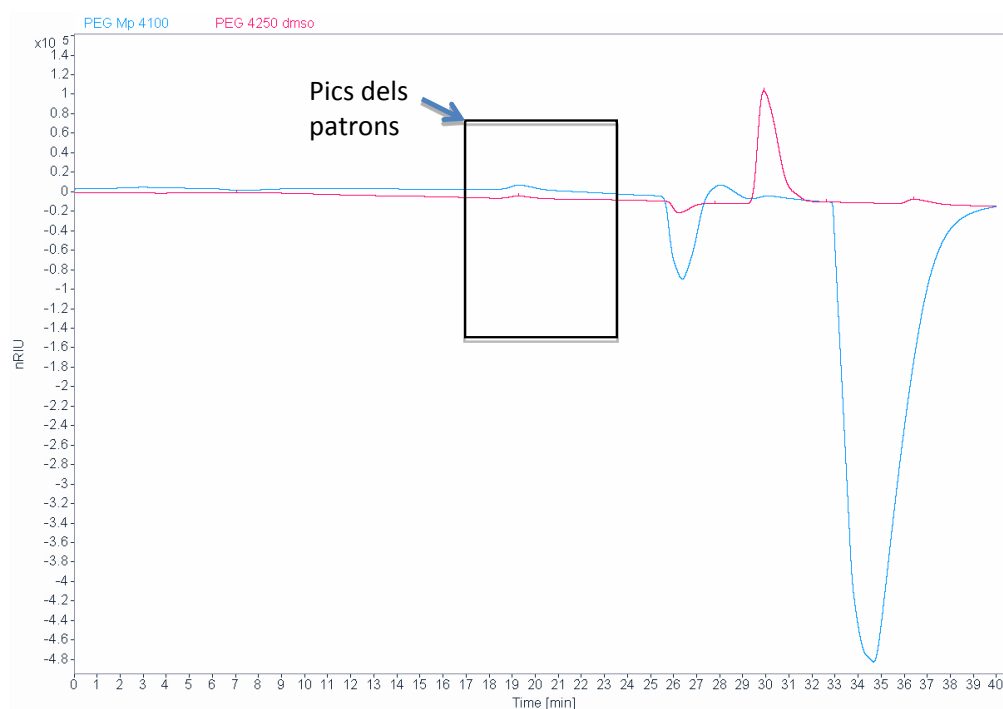


Figura 37. Cromatogrames amb les condicions cromatogràfiques de la taula 13.

En la figura 37 s'observa com els temps de retenció no varien al canviar el dissolvent dels patrons, ni els temps de retenció del patró ni el temps d'inici del pic sistemàtic.

Es van estudiar els cromatogrames i es va concloure quines condicions cromatogràfiques havien donat millors separacions (taula 14).

Taula 14. Condicions cromatogràfiques òptimes del mètode valorant l'aspecte analític.

Flux	1.0 mL/min
Temperatura detector	45°C
Temperatura forn columna	50°C
Fase mòbil	NMP
Dissolvent patrons	NMP
Temps d'anàlisi	30 min

Nota: es gasta menys fase mòbil amb el flux de 0.6 mL/min que amb el flux de 1.0 mL/min. Ja que amb el flux de 1 mL/min, el temps d'anàlisi són 30 minuts i per tant, 30 mL. En canvi, quan el flux és de 0.6 mL/min, el temps d'anàlisi és de 40 minuts perquè els pics sistemàtics donen senyal fins aquest minut, gastant un total de 24 mL de fase mòbil. A més, amb el flux de 0.6 mL/min, hi ha més temps entre els pics dels patrons.

Degut al més baix preu del DMSO i a la més baixa toxicitat que presenta front la N-metil-pirrolidona, sumat a que no hi ha una diferència significativa en quan a eficiència i resolució dels pics, es va decidir utilitzar dimetilsulfòxid com a fase mòbil.

El dissolvent dels patrons s'ha vist que tampoc influïa, i com que els dos són miscibles i solubilitzen les resines, es pot utilitzar qualsevol dels dos.

Per tant, les condicions optimitzades pel mètode van ser les de la taula 15:

Taula 15. Condicions cromatogràfiques òptimes del mètode valorant aspectes analítics, econòmics i ambientals.

Flux	0.6 mL/min
Temperatura detector	45°C
Temperatura forn columna	50°C
Fase mòbil	DSMO
Dissolvent patrons	DMSO O NMP
Temps d'anàlisi	40 min

Un cop les condicions cromatogràfiques del mètode van estar optimitzades, es va realitzar la recta de calibratge amb aquells patrons que havien donat resposta (Mp 8650, Mp 7100, Mp 4100 i Mp 1400). Amb un software específic de GPC, es van importar els cromatogrames i va calcular la recta de calibratge de la figura 38.

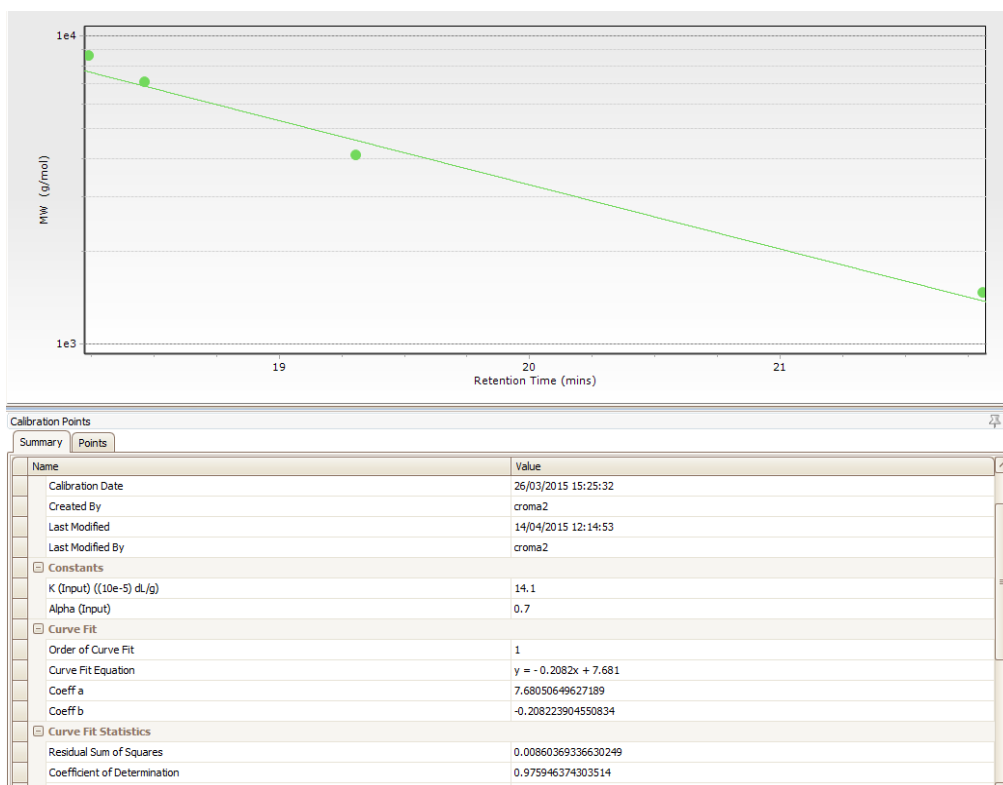


Figura 38. Recta de calibratge

S'observa un coeficient de determinació de 0.98. Eliminant algun dels punts de la recta de calibratge, s'obtenia un coeficient de determinació de 0.99 però la recta no és tan representativa.

Amb el mètode posat en marxa, es van injectar tres mostres diferents de resines: una de melamina-formol (MF), una de melamina-urea-formol (MUF) i una de urea-formol (UF) (figura 39). Aquestes mostres donaven part de senyal en un temps de retenció fora del rang de la recta de calibratge. Per aquest motiu els càlculs dels M_n i M_w tenen associat un cert error. A més aquests valors s'han obtingut utilitzant polietilenglicols com a patrons per la semblança que poden tenir amb les cadenes polioxometilèniques que es formen en les resines degudes a la polimerització de formol. Aquest fet també porta un error associat ja que no es disposa de patrons comercials amb una naturalesa igual o més similar a la de les resines d'urea-formol, melamina-formol o melamina-urea-formol.

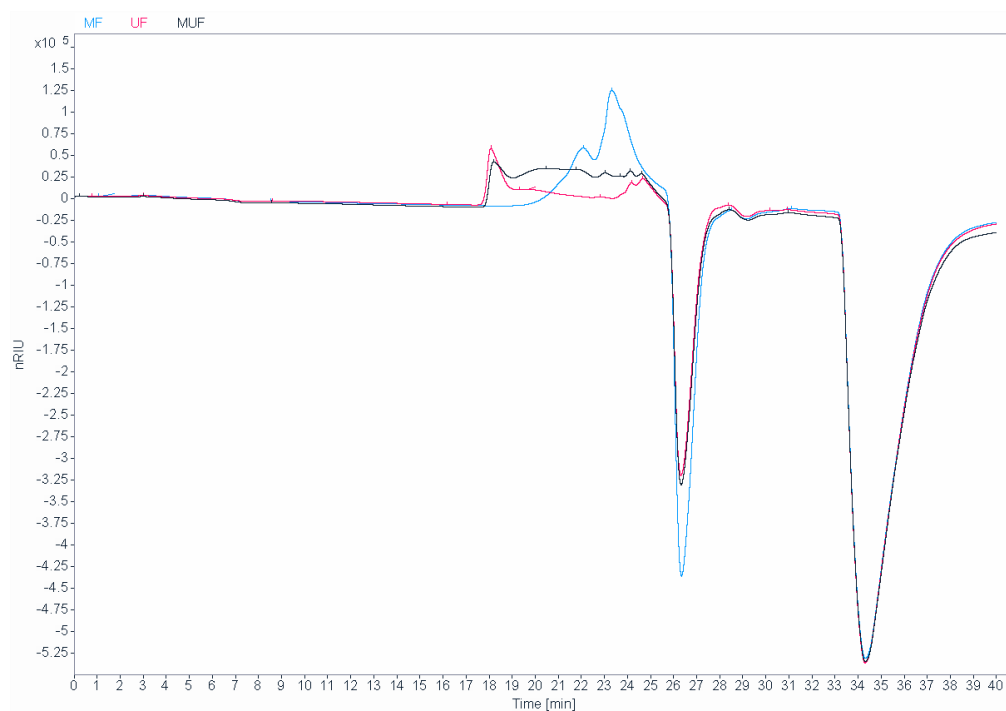


Figura 39. Cromatogrames de les tres mostres.

Suposant aquest error, es van calcular els paràmetres típics de GPC per cadascuna de les resines de UF, MUF i MF mitjançant la recta de calibratge amb el software de GPC.

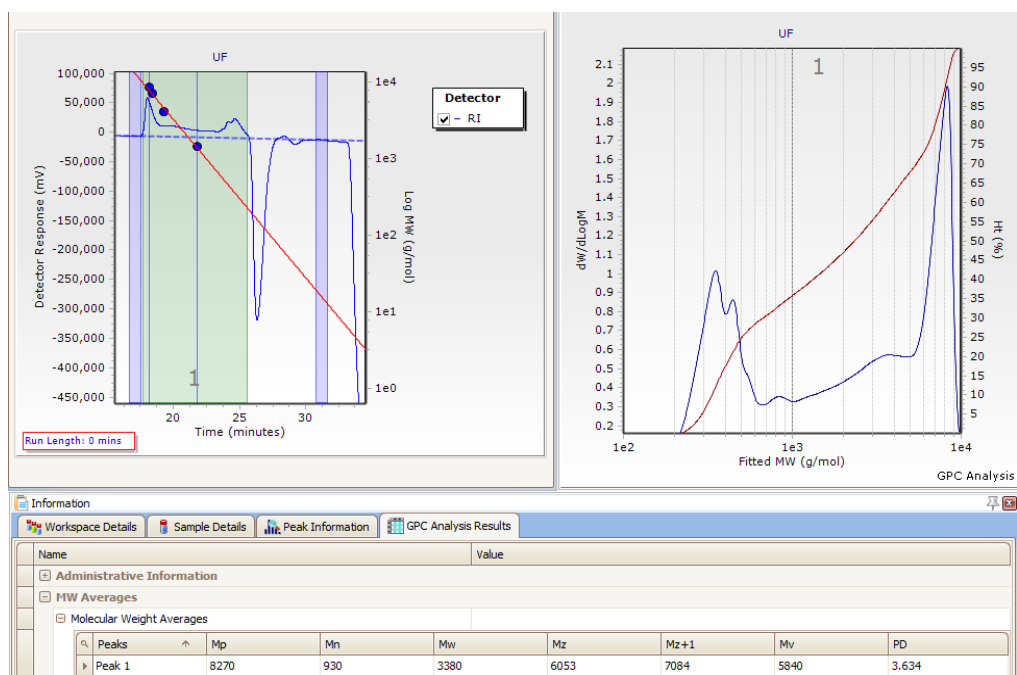


Figura 40. Distribució de pesos moleculars de la resina d'urea-formol.

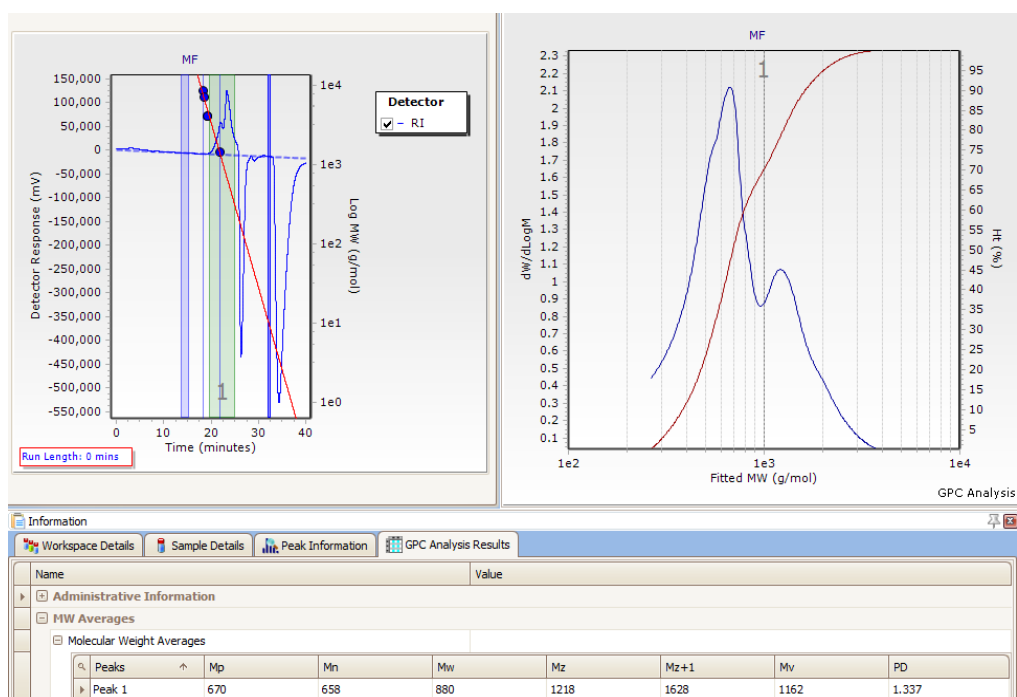


Figura 41. Distribució de pesos moleculars de la resina de melamina-formol.

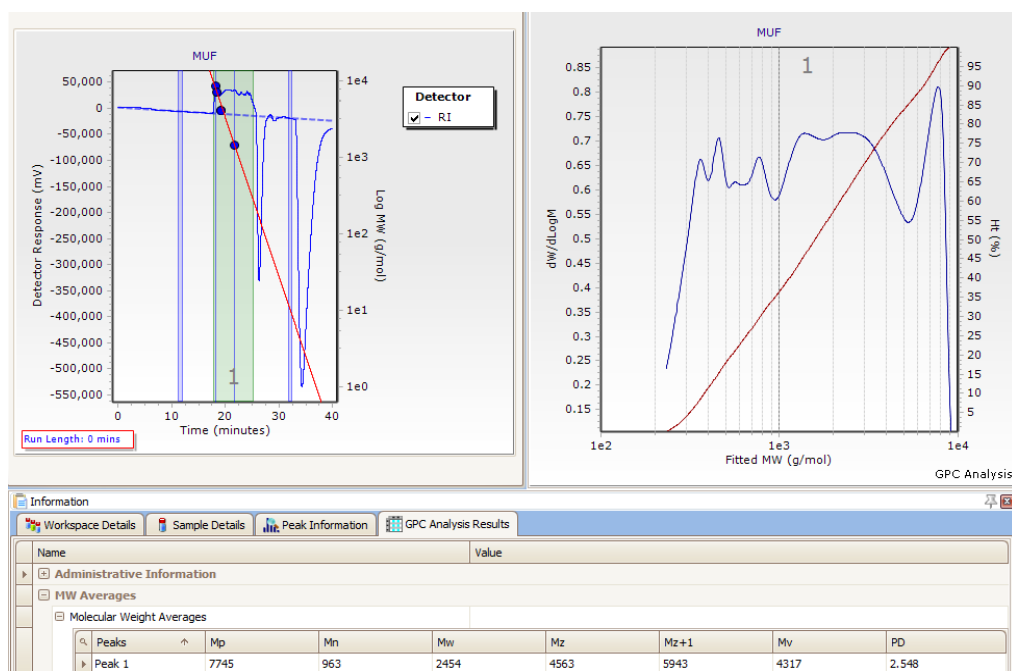


Figura 42. Distribució de pesos moleculars de la resina de melamina-urea-formol.

Les figures 40, 41 i 42 mostren la distribució de pesos moleculars calculada, així com gràfics distributius.

La taula 16 il·lustra la distribució de pesos moleculars de les tres mostres injectades.

Taula 16. Taula comparativa de les tres mostres de resines.

Mostra	Mp	Mn	Mw	Polidispersitat
UF	8270	930	3380	3.6
MF	670	658	880	1.3
MUF	7745	963	2454	2.6

Es nota força diferència en quan als valors calculats de la mostra de melamina-formol respecte a les altres dues de melamina-urea-formol i urea-formol. Els obtinguts per la resina de MUF i UF són més elevats que els de la MF, fet que es podria explicar que quan es realitza la seva fabricació de les MUF i UF es déu arribar a un grau de curat superior que al que s'arriba amb la resina de MF.

3.7 Conclusions

La taula 14 mostra les condicions cromatogràfiques òptimes valorant varis aspectes com l'anàlitic, l'econòmic i l'ambiental. En canvi, la taula 15 mostra les condicions cromatogràfiques òptimes tenint en conte tan sols l'aspecte analític.

No s'ha aconseguit veure cap senyal d'un patró de polietilenglicol amb una massa molecular inferior a 1000 g/mol, tot i variant les condicions cromatogràfiques que es podien

modificar. Cabria la possibilitat de provar amb una tercera columna en sèrie de les mateixes característiques.

Tot i que la recta de calibratge no cobreix tot el rang on les resines donen senyal i s'està fent un error a l'hora de calcular el M_n i el M_w , el mètode és vàlid per poder tractar els resultats comparativament entre resines.

El procediment lògic seria la utilització de patrons amb una estructura més semblant a la de les resines. El problema és la no disponibilitat comercial d'aquests patrons, i no ho estan degut al seu difícil procés de síntesi, i posterior fraccionament ja que cada fracció només hauria de contenir un tipus de cadena d'una determinada massa molecular.

3.8 Propostes de millora

Dels detectors més utilitzats en GPC, el detector UV no es podria utilitzar per la naturalesa no cromòfor de les resines (les de melamina sí que es veurien però les d'urea no). Però els altres dos, el viscosímetre i el de dispersió de llum sí que es podrien utilitzar, inclús formant el triple detector (RID-viscosímetre-dispersió de llum), o la combinació de dos d'aquests com per exemple RID-viscosímetre, en que sí que s'han aconseguit resultats satisfactoris en patrons de baix pes molecular.^[18]

4. CONCLUSIONS

La realització del treball de fi de grau a una empresa, la considero una experiència molt positiva. Poder posar en pràctica els coneixements adquirits durant el grau, haver de prendre decisions importants, viure el dia a dia d'una recerca química o haver de superar situacions adverses han fet que aquesta experiència hagi estat satisfactòria.

Ja per acabar i a nivell personal, m'agradaria agrair al centre R+D de la divisió de Química Intermedica d'Ercros l'oportunitat que m'han donat de realitzar el meu treball de fi de grau al seu equip. El tracte i l'ajuda han estat immillorables, tan la directora del treball, la Sra. Teresa Camarasa, com tot el col·lectiu humà del centre. Moltes gràcies.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1]Ercros. (s.f.). Recuperat el 21 d'abril de 2015, de <http://www.ercros.es/index.php?lang=es>
- [2]Fraga Grueiro, Libertad **(2001)**. "Estudio cinético, dinamomecánico y termogravimétrico del sistema epoxídico BADGE (n=0)/m-XDA mediante las técnicas de análisis térmico: DSC, DMA y TGA. Construcción de un diagrama TTT". Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela.
- [3]Estévez Bolívar, Pedro Antonio **(2012)**. "Desarrollo, caracterización y optimización de resinas base urea-formol (UF), como adhesivos para tableros aglomerados con baja emisión de formaldehído." Tesis doctoral. Universidad de Burgos.
- [4]ASTM D3795-00a(2012), Standard Test Method for Thermal Flow, Cure, and Behavior Properties of Pourable Thermosetting Materials by Torque Rheometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2012**, www.astm.org
- [5]Warrington, S. B. and Höhne, G. W. H. **2007**. Thermal Analysis and Calorimetry. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [6]Lispeguer, Justo i Droguett, Cynthia. Caracterización del curado de resinas urea formaldehído por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Bol. Soc. Chil. Quím. [online]. **2002**, vol.47, pp. 33-38.
- [7]Z. Gao, X-M. Wang, H. Wan, Zhi-Ming Liu **(2009)** DSC characterisation of urea-formaldehyde (UF) resin curing, Pigment & Resin Technology, 38/1, 3-9.
- [8]M. Szesztay, Z. László-Hedvig, E. Kovacsóvics i F. Tüdös **(1993)** DSC application for characterization of Urea/formaldehyde condensates. Holz als Roh und Werkstoff, 51, 297-300.
- [9]Métodos de análisis térmico. (s.f.). Recuperat el 21 d'abril de 2015, de http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf
- [10]A. Kandelbauer, G. Wuzella, A. Mahendran, I. Taudes, P. Widsten **(2009)** Using Isoconversional Kinetic Analysis of Liquid Melamine-Formaldehyde Resin Curing to Predict Laminate Surface Properties. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 113, 2649-2660.
- [11]D. Menczel, Joseph i Prime, R. Bruce. Thermal analysis of polymers. Wiley, **2009**, Canada.
- [12]Diem, H., Matthias, G. and Wagner, R. A. **2010**. Amino Resins. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [13]Manfred J.R. Cantow. Polymer Fractionation. Elsevier, **2013**, USA.
- [14]André M. Striegel, Joseph J. Kirkland, Wallace W. Yau i Donald D. Bly. Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography. Wiley, **2009**, Canada.

[15] Dimetilsulfóxico (UV-IR-HPLC-GPC) PAI (s.f.). Recuperat el 22 d'abril de 2015, de <http://www.vidrafoc.com/vidrafoc/Store/Product.aspx?LanguageID=es&ProductID=361954>. 1611

[16] 1-Metil-2-pirrolidona (UV-IR-HPLC-GPC) PAI (s.f.). Recuperat el 22 d'abril de 2015, de <http://www.vidrafoc.com/vidrafoc/Store/Product.aspx?LanguageID=es&ProductID=363080>. 1611

[17] GPC/SEC Columns - Powerful Solutions for Size Separation (s.f.). Recuperat el 22 d'abril de 2015, de <http://www.pss-polymer.com/products/columns-for-gpcsecgfc/>

[18] João M. Ferra, Adélio M. Mendes, Mário Rui N. Costa, Fernão D. Magalhães i Luisa H. Carvalho **(2010)** Characterization of Urea-Formaldehyde Resins by GPC/SEC and HPLC Techniques: Effect of Ageing, Journal of Adhesion Science and Technology, 24:8-10, 1535-1551, DOI: [10.1163/016942410X501070](https://doi.org/10.1163/016942410X501070)