

Tesis de Posgrado

Propiedades termodinámicas de polímeros en solución

Rosenvasser, Daniel

1983

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Rosenvasser, Daniel. (1983). Propiedades termodinámicas de polímeros en solución. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4516_Rosenvasser.pdf

Cita tipo Chicago:

Rosenvasser, Daniel. "Propiedades termodinámicas de polímeros en solución". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1983.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4516_Rosenvasser.pdf

BIBLIOTECA CENTRAL
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Y NATURALES / UBA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Propiedades termodinámicas de polímeros en solución

DANIEL ROSENVASSER

Tesis presentada para optar al título de doctor en Ciencias Químicas

— 1983 —

a Marinés y Ramiro,
a mis padres.-

El presente trabajo ha sido realizado bajo la dirección del Prof. Dr. Rubén V. Figini en la División Macromoléculas del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas, Teóricas y Aplicadas (INIFTA), La Plata. El autor agradece a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires el otorgamiento de una beca de iniciación, y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, de sendas becas de iniciación y perfeccionamiento.

Para la realización del presente trabajo fue decisiva la ayuda recibida de muchas personas quienes, tanto en discusiones científicas como con sus consejos de orientación práctica, así como en el aspecto humano, han hecho más fácil la superación de las dificultades halladas y agradable la labor cotidiana.

Deseo por lo tanto expresar mi especial reconocimiento al

- Prof. Dr. Rubén V. Figini por haberme guiado y alentado a lo largo de todo el trabajo;
- a la Dra. Mariana Marx-Figini, por su contínuo apoyo y sus valiosos consejos de orientación práctica;
- al Dr. Edgardo M. Macchi, por numerosas discusiones de toda índole y el apoyo brindado;
- al Dr. José Luis Alessandrini, quien me introdujo en el campo teórico de soluciones de polímeros;
- Al Prof. Dr. Alejandro J. Arvía, por haberme permitido trabajar en el instituto que dirige;
- a mis compañeros de división, quienes me brindaron ayuda y afecto indispensables. En especial deseo agradecer a Aurelio Sagrario Casas, Argelia Herrera de Mola, Antonio Borágina y Marcelo Tagliabúe, quienes colaboraron estrechamente conmigo en algunos aspectos de esta tesis;
- al personal técnico, mecánico, de vitroplastía, electrónico y de computación cuyo aporte resultó fundamental para este trabajo;
- al Dr. Eduardo J. Bottani y Lic. Roberto Moré, quienes me facilitaron un programa para dibujar los diagramas de Zimm.

A todos ellos y a los que alentaron el trabajo fuera del instituto, muchas gracias.

INDICE

Introducción.

- I.-
 - a) Propiedades y usos de poliésteres alifáticos saturados.
Aplicaciones médicas.
Miscibilidad con PVC.
Copolíuretanos.
Fibras.
Miscibilidad de PECL con otros polímeros.
 - b) Poli- β -propiolactona.
Síntesis.
Degradación.
Propiedades físicas.
 - c) Propósitos de la presente tesis.
- II.- Obtención del polímero.
 - a) Síntesis.
Polimerización en masa: parte experimental.
Equipo de síntesis.
 - b) Purificación.
Precauciones.
 - c) Fraccionamiento por precipitación.
Parte experimental
 - d) Polímeros obtenidos por degradación en solución.
 - e) Degradación y conservación.
- III.- Solubilidad.
 - a) Introducción.
 - b) Parte experimental:
Elección de solventes.
Solventes termodinámicamente buenos.
Solventes termodinámicamente pobres (pseudoideales).
Estudio de un solvente mezcla.
 - c) Solubilidad de otras polilactonas. Comparación con PBPL.
- IV.- Viscosidad intrínseca.
 - a) Introducción
Relación entre $[\eta]$ y las dimensiones de una cadena en solución. Teoría de Einstein.
 - b) Parte experimental.
Efecto del gradiente de velocidades G.
Dependencia de la viscosidad con la concentración:
Extrapolaciones vs. la concentración.
Extrapolaciones vs. η_{sp} .
 - c) Resultados experimentales.
Cloroformo.
2,2,2-trifluoretanol.
Dioxano.
Nitrobenceno.
- V.- Incremento específico del índice de refracción.
 - a) Introducción.
 - b) Parte experimental:
Equipo.

- Alineación.
 - Calibración.
 - Mediciones.
 - c) Determinación de $d\bar{n}/dc$ de PBPL a 25°C , $\lambda_0 = 5461 \text{ \AA}$, en distintos solventes.
 - d) Comparación con datos de la literatura.
- VI.- Osmometría.
- a) Relaciones termodinámicas para soluciones de polímeros.
Expresión de la presión osmótica en el contexto de la teoría de Flory-Huggins.
 - b) Parte experimental.
- VII.- Dispersión de luz.
- a) Introducción.
 - b) Parte experimental:
 - 1.- Descripción del equipo.
 - 2.- Verificación de la alineación óptica.
 - 3.- Calibración.
Medición del peso molecular de una muestra de polimetilmetacrilato de alto peso molecular.
 - 4.- Preparación de soluciones.
 - 5.- Clarificación de soluciones.
 - 6.- Limpieza, depolvoración y alineación de las cubetas.
 - 7.- Adquisición y tratamiento de los datos experimentales.
 - 8.- Explicación de las tablas de datos.
- VIII.- Introducción teórica a las propiedades termodinámicas y conformacionales de polímeros lineales y flexibles en solución.
- a) Propiedades conformacionales de una molécula de polímero en solución.
Cadena de Markoff.
Radio de giro.
Ovillo no perturbado y definición de la temperatura theta.
Efecto del volumen excluido.
Esquema de la teoría de expansión de Flory.
Analogía con fenómenos críticos.
Resultados numéricos de marchas al azar autoexcluyentes.
 - b) Propiedades termodinámicas de soluciones diluidas de polímeros. Cálculo del segundo coeficiente del virial.
- IX.- Análisis de los datos de dispersión de luz.
- a) Errores absolutos en M_w .
 - b) Corrección por polimolecularidad.
 - c) Conclusiones.
- X.- Comparación de datos experimentales con la teoría y determinación de los parámetros no perturbados de la cadena de PBPL.
- a) Introducción.
Sistemas autoconsistentes de ecuaciones teóricas.
 - b) Aplicación del método iterativo de Gauss.
 - 1.- Análisis de datos relevantes de la literatura.
 - 2.- Análisis de los datos propios de PBPL.
Parámetros del volumen excluido calculados.

- c) Extrapolaciones viscosimétricas.
 - 1.- Ecuaciones propuestas.
 - 2.- Análisis de datos propios de PBPL. Observaciones.
- d) Acerca de las propiedades no perturbadas de PBPL.

XI.- Conclusiones

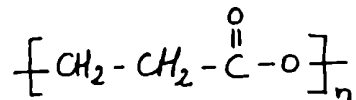
Propiedades en solución.
Corrección por polimolecularidad.
Ajuste de datos experimentales a teorías autoconsistentes
de soluciones de polímeros.

APENDICES

- A.- Tablas de datos experimentales y diagramas de Zimm.
- B.- Promedios sobre la distribución de pesos moleculares.
- C.- Notas esenciales de la teoría de Kirkwood-Riseman.
- D.- Tratamiento estadístico de los datos y cálculo de errores.
- E.- Tratamiento de Mächtle y Fischer para calcular el incremento específico del índice de refracción de un polímero en solución.
- F.- Corrección por polimolecularidad.
- G.- Dispersión de luz.
- H.- Factores de corrección en mediciones de dispersión de luz.
- I.- Método iterativo de Gauss
 - Aplicaciones del método:
 - a) Ecuaciones exponenciales con corrección por polimolecularidad.
 - b) Teorías autoconsistentes de soluciones diluidas de polímeros.

Lista de símbolos.

Poli- β -propiolactona (PBPL)* es un polímero blanco, parcialmente cristalino, de fórmula estructural



que se obtiene por polimerización por abertura del anillo β -propiolactona.

En esta tesis hemos caracterizado PBPL por medición en solución de pesos moleculares, coeficientes del virial, dimensiones, viscosidades intrínsecas e incrementos específicos del índice de refracción. Las magnitudes experimentales fueron correlacionadas entre sí por medio de las así llamadas relaciones empíricas y de distintas expresiones deducidas de las teorías de soluciones de polímeros. En este análisis los datos fueron corregidos sistemáticamente por polidispersidad.

Para ubicar a PBPL dentro del contexto de materiales poliméricos, se describen más abajo usos y propiedades de poliésteres alifáticos, enumerando brevemente investigaciones previas sobre este polímero (principalmente consisten de métodos de síntesis y de cinética de polimerización).

La tesis aparece desglosada en dos partes: la primera es esencialmente experimental; en la segunda se analizan los resultados experimentales y discuten las teorías de soluciones de polímeros. Para no abultar el cuerpo principal de la tesis ciertos aspectos son tratados en apéndices aún cuando se trate de temas originales del trabajo.

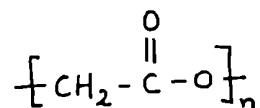
* nombre sistemático IUPAC: Poli(oxi-1-oxotrimetileno); en la literatura también aparece como Poli(oxicarboniletieno) y Poli(2-oxo-1-oxaciclobutano).

CAPITULO I

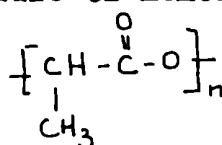
a) Propiedades y usos de poliésteres alifáticos saturados

Las propiedades más interesantes de los poliésteres alifáticos se refieren a su biodegradabilidad a productos no tóxicos y por consiguiente sus posibles aplicaciones médicas.

Poli(ácido glicólico) (PAG)

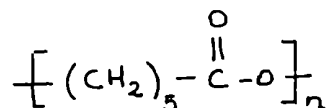


fue desarrollado en 1962 por American Cyanamid Co. como la primera sutura bioabsorbible (Dexon). Dupont estudió el homólogo Poli(ácido láctico) (PAL)



para el mismo fin. El copolímero 92% PAG - 8% PAL (Vicryl) se usa alternativamente^{1,2}. Más reciente es la aplicación de PAG y PAL en usos dentales, ortopédicos y de liberación sostenida subdermal de agentes anticonceptivos³. PAG en combinación con PAL fue estudiado para fijar fracturas de huesos y promover osteosíntesis⁴. PAL fue tolerado por tejidos bucales en sitios de extracción con mínima respuesta inflamatoria⁵. Los implantes en vasos sanguíneos o huesos son reemplazados por los tejidos del cuerpo, requiriéndose estabilidad al polímero durante la curación. Un estudio de la resistencia mecánica de fibras de PAL obtenidas por estirado en caliente o hiladas a partir de solución indican que ésta es fuertemente dependiente del peso molecular así como de las condiciones de hilado⁶.

Poli-ε-caprolactona (PECL)



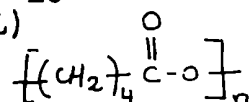
también tiene propiedades favorables para ser usado en sistemas de liberación sostenida de drogas⁷. Recientemente ha sido sugerido su uso para elaborar recipientes degradables por el suelo³.

Para que un elastómero biodegradable tenga uso médico debe degradarse con pérdida de sus propiedades mecánicas a una velocidad predecible, los productos de degradación deben ser no tóxicos y ser excretados del

organismo en menos de seis meses¹.

Miscibilidad con PVC

Productos comerciales basados en Poli(cloruro de vinilo) (PVC) son frecuentemente mezclas con otros polímeros con el fin de obtener mayor resistencia al impacto o una plastificación permanente. Polímeros con grupos carbonilo son en general miscibles con PVC. Uno de los más estudiados es PECL^{8,9}. Poli- δ -valerolactona (PDVL)¹⁰



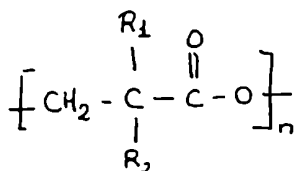
y las polilactonas α, α -disustituidas derivadas de la β -propiolactona, poli(α, α -dimetil- β -propiolactona-, poli(α -metil- α -n-propil- β -propiolactona) y poli(α -metil- α -etil- β -propiolactona) también son miscibles con PVC^{11,12}. Sin embargo PBPL no lo es en todo el intervalo de composiciones, ni en estado sólido ni fundido¹³.

Copoliuretanos

Copoliuretanos en bloque (poliuretanos segmentados) están constituidos por una secuencia alternada de segmentos duros y blandos, químicamente diferentes. Los segmentos duros están compuestos esencialmente por un diisocianato aromático y un extensor de cadena: una diamina (poliuretano-urea) o un diol (poliuretano). Los segmentos blandos son poliéteres o poliésteres alifáticos con grupos hidroxilo terminales, de bajo peso molecular^{14,15,16}. La función del segmento blando es darle al copolímero un alto grado de extensibilidad. El segmento duro, a través de interacciones intercatenarias por puentes de hidrógeno, le confiere puntos de ablandamiento y de recuperación elástica al impedir la movilidad de las cadenas¹⁷.

Fibras

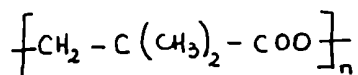
Los poliésteres del tipo



exhiben en estado sólido una transformación cristalina análoga a la transformación α - β de las queratinas. La fase β es una conformación planar

zig-zag que se obtiene por estiramiento en frío y que, bajo templado, se convierte en la forma α , una conformación helicoidal 2_1 . Materiales bien templados muestran completa reversibilidad en sus transformaciones α - β al ser elongados. Estas transformaciones cristalinas confieren a las fibras alta tenacidad a altas elongaciones y buenas propiedades de recuperación^{18,19}.

Un interés especial tuvo poli(pivalolactona) (PPL),



un polímero potencialmente de bajo costo, que podría competir con poli-¹⁹etiléntereftalato o nylon 6 por ser resistente al desgaste, a álcalis, ácidos y solventes.

Estas propiedades condujeron a los grupos de Lenz y Prud'homme a estudiar en conjunto la síntesis, estructura y propiedades físicas de otras poli- β -propiolactonas α, α -disustituidas^{20,21,22}.

Miscibilidad de PECL con otros polímeros

Además de ser miscible con PVC, PECL es compatible con nitrato de celulosa, copolímero estireno-acrilonitrilo, polihidroxiéteres, polietileno y polipropileno. La capacidad de PECL de mezclarse con otros polímeros se aprovecha de diferentes maneras: agregado a polietileno o polipropileno se producen fibras hiladas de fundido que pueden ser teñidas con tinturas en dispersión y con excelentes propiedades físicas. Puede actuar como adhesivo de films poliméricos de la misma o diferente composición. Mejora la resistencia al impacto de ABS y de poliestireno de alto impacto.⁸³ Actúa como plastificante de nitrato de celulosa.

b) Poli- β -propiolactonaSíntesis

β -propiolactona fue sintetizada por Hjalmar Johansson en 1916 a partir de la sal de plata del ácido β -iodopropiónico²³ quien, según un comentario de W. Carothers²⁴, observó que polimerizaba irreversiblemente por acción del calor.

En 1944 Kung patentó la síntesis práctica de β PL a partir de cetena y formaldehído^{25,26}, y pocos años más tarde T.L. Gresham y col. publicaron una serie de trabajos sobre reacciones de β PL comenzando por su polimerización por acción térmica y la de sales, ácidos y bases²⁷. Gresham observó además la depolimerización "anormal" de PBPL a ácido acrílico*.

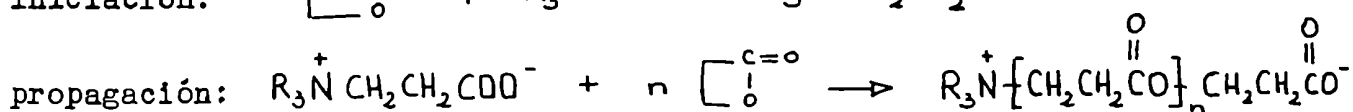
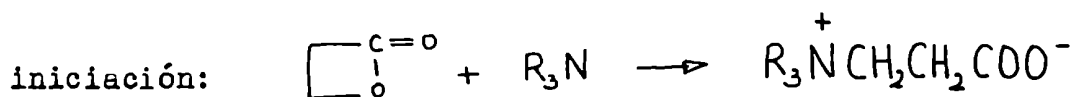
A comienzos de la década del 60 aparecieron numerosos trabajos sobre polimerización de β PL: J. Furukawa y col. estudiaron la factibilidad de compuestos organometálicos de iniciar la reacción de polimerización^{29,30}. Kagiya et al., la de decenas de compuestos inorgánicos y orgánicos nitrogenados (principalmente aminas) midiendo además las viscosidades intrínsecas de los polímeros formados, en general relativamente bajas, salvo cuando utilizaron fosfatos metálicos a temperatura ambiente ($M \approx 600.000$ g/mol con $(PO_4)_2$ Ti calcinado). De los espectros IR deducen la existencia de dos formas cristalinas diferentes, dependiendo de las condiciones de polimerización^{31,32}.

H. Cherdron y col. investigaron sistemáticamente iniciadores de tipo catiónico, aniónico³³ y radical³⁴. Utilizando iniciadores cloroalquil-aluminio con crecientes cantidades de agua obtuvieron aumento de la conversión y del peso molecular hasta lograr una composición óptima ($M \approx 70.000$ g/mol para $[Al(C_2H_5)_3] / [H_2O] = 1.50$ ³⁵). En "Techniques of Polymer Syntheses and Characterization"³⁵, los autores proponen un compuesto

* Polilactonas con número de grupos metilénicos mayor o igual que 3, depolimerizan dando la correspondiente lactona debido a la estabilidad del anillo²⁸.

organocaluminio como iniciador para la polimerización en masa de PBPL. Por vía radical sólo obtuvieron pequeños pesos moleculares ($M \approx 8000$ g/mol con AIBN a 80°C). Aún no está claro si β PL polimeriza efectivamente por esa vía. Di-alquil Zn polimeriza β -lactonas- β -sustituidas. Su afinidad respecto de la lactona es tan específica que aún en los casos en que el sustituyente sea un segundo grupo polimerizable (vinilo o epoxi) la polimerización ocurre vía el grupo lactona. Los autores aseguran haber obtenido con este iniciador un polímero "viviente" usando α,α -dimetil- β -isopropiliden- β -propiolactona como monómero que confirmaría el mecanismo de polimerización aniónica propuesto.

En 1962 Y.Etienne y R.Soulas observaron que el uso de betaínas como iniciadores de β PL da lugar a polímeros de alto peso molecular ($M \approx 170000$ g/mol). Lamentablemente las betaínas no se disuelven ni fácil ni totalmente en el monómero lo que impide el estudio de la cinética de polimerización homogénea. Una betaína puede también obtenerse in situ por reacción de una lactona con una amina terciaria:



formándose así un macrozwitterion.

Y.Yamashita alega que la separación de cargas en cada etapa de la polimerización resulta desfavorable por razones electrostáticas y que en cambio se forma la sal de amonio cuaternario. Recientemente Vogl, Penczek y col. sintetizaron macrozwitteriones de PBPL con fosfinas terciarias ópticamente activas.

β PL polimeriza en estado sólido inducida por rayos γ . La velocidad de polimerización aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo muy próximo a la temperatura de fusión del monómero (-33°C). En estado líquido no polimeriza aún a temperaturas por debajo del punto de fusión. El peso molecular del polímero y la velocidad de polimerización disminuyen con la

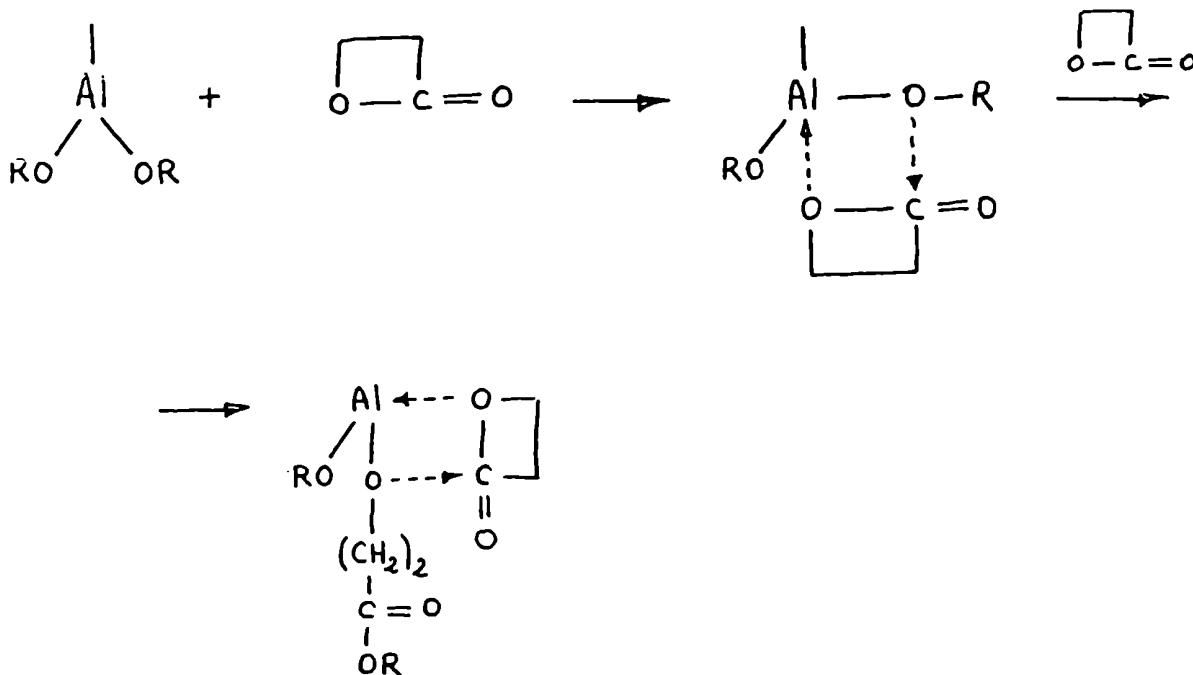
dosis de radiación.^{46,47,48} La influencia de la presión es despreciable.⁴⁹
 Los pesos moleculares obtenidos por esta vía pueden ser muy altos. Si bien en un primer momento se postularon mecanismos de polimerización iónica, trabajos posteriores indican que no pueden descartarse posibles mecanismos radicales.⁵⁰ En un trabajo reciente, Tadokoro estudia el efecto de la red cristalina monomérica en la polimerización en estado sólido de una β -propiolactona ópticamente activa (β -cloroalquil- β PL) inducida por rayos X.⁵¹

Cromato de tert-butilo,⁵² acetilacetatos metálicos solos o en combinación con metallocenos,⁵³ hidrotalcitas (óxidos dobles de Al y Mg) calcinadas,⁵⁴ y compuestos de intercalación binaria y ternaria de Li y K en grafito,⁵⁵ son iniciadores activos en la polimerización de β PL.-

β PL fue homopolimerizada fotoquímicamente utilizando nitrato de uranilo como sensibilizador⁵⁶ y también electroquímicamente en perclorato de litio como electrolito.⁵⁷

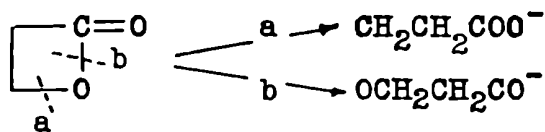
Ph.Teyssié y col. perfeccionaron la síntesis de μ -oxoalcóxidos bi-metálicos, solubles en solventes orgánicos, que demostraron ser sumamente activos en la polimerización de lactonas, oxiranos y tliiranos, para dar los correspondientes poliésteres, poliéteres y politioéteres.⁵⁸ En particular Al_2/Zn μ -oxoisopropóxidos y μ -oxo-n-butóxidos

$$\left[(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \text{Al O} \right]_2 \text{Zn} \quad ; \quad \left[(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_2 \text{Al O} \right]_2 \text{Zn}$$
 resultaron los más eficientes en la polimerización de β PL⁵⁹ y ϵ CL⁶⁰.
 Según los autores, en la propagación, de carácter viviente, cada molécula de lactona se inserta en el enlace Al—OR a través de un mecanismo aniónico coordinativo con clivaje posterior del oxígeno acílico. El número de grupos Al—OR activos depende de la estructura del iniciador en la solución, función de su composición, solvente y del agregado de ciertos ligandos orgánicos como alcoholes:



El uso de estos iniciadores permite preparar poliésteres telechélidos de composición bien definida porque por hidrólisis cada molécula hidroxiterminada tendrá en el otro extremo un grupo -OR elegido al preparar el iniciador.⁶¹

En la polimerización aniónica de β PL la abertura del anillo se puede producir de dos modos:^{64,82} agentes nucleofílicos débiles (carboxilatos) atacan el grupo metilénico con clivaje del oxígeno alquílico (a) dando un grupo terminal carboxilato; en cambio agentes nucleofílicos fuertes (alcoholatos) causan la ruptura del oxígeno acílico (b) con formación de grupos terminales alcóxido:



Análogamente la hidrólisis de β -lactonas en medios neutros o ligeramente básicos se produce vía oxígeno alquílico(a), en cambio los medios fuertemente ácidos o básicos inducen exclusivamente la ruptura del enlace (b).

Las otras lactonas, cuyos ciclos tienen menor tensión, sólo pueden abrirse entre el carbonilo y el oxígeno (b) tanto en la hidrólisis como en la polimerización.^{64,82}

Una variante interesante de la polimerización aniónica de β PPL utilizando el ión carboxilato como iniciador, fue estudiada por Penczek y Słomkowski, quienes utilizaron éteres corona para complejar el contraión. En estas condiciones la velocidad de polimerización aumenta hasta unas 100 veces permitiendo disminuir la temperatura y así reducir la velocidad de las reacciones de transferencia para obtener polímeros vivos.^{62,63,*}

Deffieux y Boileau comunicaron el uso de ligandos macroheterobíclicos para complejar el catión (criptantes) en la polimerización aniónica de β PPL.⁶⁴

La cinética de polimerización catiónica de β PPL fue el objeto de estudio, por muchos años, del grupo de E.B. Ludvig y col.,⁶⁵ que incluye la influencia de alcoholes, agua, hidroxiácidos, cetonas, sales de tritilo, etc.⁶⁶ El mecanismo propuesto está claramente explicado en la ref.⁶⁷ y en un trabajo sobre polimerización de ϵ CL.⁶⁸ Del análisis de datos de conductividad y cinéticos postularon recientemente la existencia de tripletes iónicos como centros activos en la polimerización de β PPL iniciada con ácido p-toluensulfónico o hidroxihexafluorantimoniato de dietilo.⁶⁹

Degradación

La degradación térmica de PBPL procede muy rápidamente a 200°C y 80 mm de presión, pese a que los ésteres ordinarios se descomponen a temperaturas muy superiores. En primer lugar se observa una fuerte disminución del peso molecular por escisión al azar de las cadenas de polímero y luego el desprendimiento cuantitativo de ácido acrílico por clivaje de los grupos acídicos terminales. El polímero homólogo α,α -dimetil sustituido, polipivalolactona (PPL), es sumamente estable bajo las mismas condiciones.⁷⁰ Poli- ϵ -caprolactona (PECL) degrada a una velocidad mucho menor

* En este momento se están realizando estudios sistemáticos de síntesis de PBPL por esta vía en este laboratorio. Los resultados (que incluyen medidas de polidispersidad) indican que el mecanismo, aún a temperaturas relativamente bajas, dista de ser tan simple como asegura Penczek.

que PBPL por un mecanismo de cierre relámpago, dando el monómero cíclico.⁷¹
 El agregado de un inhibidor de radicales libres⁷² y la acetilación de los
 grupos hidroxilo terminales⁸⁴ confieren a PECL excelente estabilidad tér-
 mica y oxidativa. Poli- δ -valerolactona depolimeriza a monómero rápida-
 mente por encima de 200°C⁸⁵ pero es estable a esa temperatura si se aceti-
 lan los grupos hidroxilo terminales. Polipivalolactona resiste 800 horas
 a 200°C y más de 5000 horas a 150°C por el agregado de antioxidantes tipo
 amina como fenil- β -naftilamina y fenil-di(β -naftilamina).¹⁹ Lüderwald
 et al. realizaron investigaciones estructurales de PBPL, PECL y PPL por
 degradación directa en el espectrómetro de masas,⁷³ y un estudio de la de-
 gradación de PPL.⁷⁴

Propiedades físicas

Una serie de propiedades físicas y físicoquímicas de PBPL así como
 de otras polilactonas fueron descritas por V. Crescenzi y col. Calcularon
 la constante característica de PBPL, PECL y PPL por el método isomérico
 rotacional desarrollado por Flory,^{75,83} estudiaron la termodinámica de fu-
 sión de PPL,⁷⁶ de PBPL y PECL⁷⁷ y midieron calores de dilución y densidades
 de PBPL y PECL en dioxano.⁷⁸ A lo largo de esta tesis haremos mención de
 sus resultados.

Del análisis por espectroscopía infrarroja de muestras de PBPL obte-
 nidas por vías sintéticas iónicas diferentes,⁷⁹ S. Okamura et al. y Kagi-
 ya et al.³¹ concluyen que este polímero existe al menos en dos formas
 cristalinas. Tadokoro y col. analizaron la estructura de una de ellas,
 una conformación planar zig-zag llamada forma II.^{80,81}

c) Propósitos de la presente tesis

De lo expuesto anteriormente surgen claramente los motivos de este trabajo:

1.- Frente a la gran cantidad de trabajos preparativos y cinéticos de PBPL, no hay estudios de propiedades fisicoquímicas;

2.- Con el reciente auge de los poliésteres alifáticos para usos en medicina aprovechando su biodegradabilidad y absorción *in vivo*, crece la necesidad de su caracterización cuantitativa, máxime que las propiedades requeridas son fuertemente dependientes del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares^{3,6};

3.- Además, desde el punto de vista de la investigación básica, en que el acento fue puesto en el estudio de polímeros vinílicos, resulta imprescindible conocer propiedades de polímeros no vinílicos en un amplio intervalo de pesos moleculares (al respecto, leer las conclusiones).

Bibliografía (capítulo I)

- 1.- D.K.Giding, A.M.Reed, Polymer 20, 1459 (1979)
- 2.- A.M.Reed, D.K.Giding, Polymer 22, 494 (1981)
- 3.- C.G.Pitt, F.I.Chasalow, Y.M.Hibionada, D.M.Klimas y A.Schindler, J.Appl.Pol.Sci. 26, 3779 (1981)
- 4.- P.Christel, F.Chabot, J.L.Leray, C.Morin, M.Vert, Adv.Biomater 3, 271 (1982), (CA 97; 44273 y)
- 5.- R.A.J.Olson, D.L.Roberts, D.B.Osbon, Oral Surg., Oral.Med., Oral Pathol. 53, 441 (1982), (CA 97: 44266y)
- 6.- B.Eling, S.Gogolewski, A.J.Pennings, Polymer 23, 1587 (1982)
- 7.- A.Schindler, Y.M.Hibionada, C.G.Pitt, J.Pol.Sci, Pol.Chem.ed. 20, 319 (1982)
- 8.- C.J.Ong, F.P.Price, J.Pol.Sci., Pol.Symposium 63, 59 (1978)
- 9.- M.M.Coleman, J.Zarian, J.Pol.Sci., Pol.Phys.ed. 17, 837 (1979)
- 10.- M.Aubin, R.E.Prud'homme, Polymer 22, 1223 (1981)
- 11.- M.Aubin, R.E.Prud'homme, Macromolecules 13, 365 (1980)
- 12.- J.J.Ziska, J.W.Barlow, D.R.Paul, Polymer 22, 918 (1981)
- 13.- M.M.Coleman, D.F.Varnell, J.Pol.Sci., Pol.Phys.ed. 18, 1403 (1980)
- 14.- C.B.Hu, R.S.Ward, N.S.Schneider, J.Appl.Pol.Sci. 27, 2167 (1982)
- 15.- L.Simek, Z.Tuzar, M.Bohdanecky, Makromol.Chem., Rapid.Comm. 1, 215 (1980)
- 16.- C.G.Seefried, J.V.Koleske, F.E.Critchfield, C.R.Pfaffenberger, J.Pol.Sci, Pol.PHys.ed. 18, 817 (1980).
- 17.- D.C.Allport y A.A.Mohajer en "Block Copolymers", ed. por D.C.Allport y W.H.Janes, Appl.Science Publ. Ltd, London, 1973, capítulo 5.-
- 18.- R.E.Prud'homme, R.H.Marchessault, Macromolecules 7, 541 (1974)
- 19.- H.A.Oosterhof, Polymer 15, 49 (1974)
- 20.- R.W.Lenz, Documenta Chemica Yugoslavica 39, 395 (1974)
- 21.- C.D.Eisenbach, R.W.Lenz, Makromol.Chem. 177, 2539 (1976)
- 22.- Y.Normand, R.E.Prud'homme, Makromol.Chem. 180, 769 (1979)
- 23.- H.Johannson, Lunds Universitets Arsskrift II, 12 (1916)
- 24.- W.H.Carothers, G.L.Dorough, F.J.van Natta, J.Am.Chem.Soc. 54, 761 (1932)
- 25.- F.E.Küng, US patent 2356459 (1944)

- 26.- H.Kröper, Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl) vol VI, 2a. parte, Georg Thieme, Stuttgart, 1963
- 27.- T.L.Gresham, J.E.Jansen, F.W.Shaver, J.Am.Chem.Soc. 70, 998 (1948)
- 28.- R.D.Lundberg y E.F.Cox, "Lactones" en "Ring Opening Polymerization" ed. por K.C.Frisch y S.L.Reegen, vol.2, capítulo 6, Marcel Dekker, New York, London, 1969
- 29.- S.Inoue, Y.Tomoi, T.Tsuruta, J.Furukawa, Makromol.Chem.48, 229 (1961)
- 30.- N.Mise, T.Saegusa, J.Furukawa, Kogyo Kagaku Zasshi 65, 254 (1962)
- 31.- T.Kagiya, T.Sano, K.Fukui, Kogyo Kagaku Zasshi 67, 951 (1964)
- 32.- T.Kagiya, T.Sano, K.Fukui, Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 1141 y 1144 (1965)
- 33.- H.Cherdron, H.Ohse, F.Korte, Makromol.Chem. 56, 179 y 187 (1962)
- 34.- H.Ohse, H.Cherdron, F.Korte, Makromol.Chem. 86, 312 (1965)
- 35.- D.Braun, H.Cherdron y W.Kern, "Techniques of Polymer Syntheses and Characterization", Wiley Inters., N.Y. 1970, experimento 3-40.-
- 36.- S.Katayama, H.Horikawa, O.Toshima, J.Pol.Sci. A1,9, 2915 (1971)
- 37.- H.Ohse, H.Cherdron, Makromol.Chem. 95, 283 (1966)
- 38.- H.Ohse, H.Cherdron, Makromol.Chem. 97, 139 (1966)
- 39.- Y.Etienne, R.Soulas, comunicación al Segundo Congreso IUPAC de polímeros, París, 1962.
- 40.- ibidem, J.or Pol.Sci. C-4, 1061, (1963)
- 41.- Prof. R.V.Figini, comunicación personal, resultados de este laboratorio.
- 42.- V.Jaacks, N.Mathes, Makromol.Chem. 131, 295 (1970)
- 43.- N.Mathes, V.Jaacks, Makromol.Chem. 142, 209 (1971)
- 44.- Y.Yamashita, K.Ito, F.Nakakita, Makromol.Chem. 127, 292 (1969)
- 45.- L.S.Corley, O.Vogl, T.Biela, S.Penczek, S.Slomkowski, Makromol.Chem. Rapid Commun. 2, 47 (1981)
- 46.- K.Hayashi, S.Okamura, Makromol.Chem. 47, 230 (1961)
- 47.- C.David, J.van der Parren, F.Provoost y A.Ligotti, Polymer 4, 341 (1963)
- 48.- C.David, F.Provoost, G.Verduyn, Polymer 4, 391 (1963)
- 49.- Y.Tabata, S.Shu, K.Oshima, Makromol.Chem. 109, 120 (1967)
- 50.- K.Hayashi, S.Mori, Y.Nakai, S.Okamura, Makromol.Chem. 68, 194 (1963)
- 51.- Y.Chatani, M.Yokouchi, H.Tadokoro, Macromolecules 12, 822 (1979)
- 52.- Y.Yamashita, M.Okada, T.Asakura, Y.Miwa, Makromol.Chem. 122, 281 (1969)

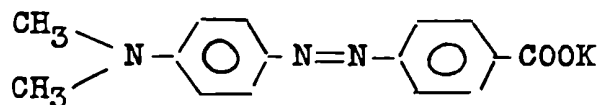
- 53.- K.Kaeriyama, Makromol.Chem. 175, 2285 (1974)
- 54.- T.Nakatsuka, H.Kawasaki, S.Yamashita, S.Kohjiya, Bull. of the Chem. Soc. of Japan 52, 2449 (1979)
- 55.- I.Kashkov, I.Panayotov, I.Gitsov, Polymer Bull. 4, 97 (1981)
- 56.- M.Sakamoto, K.Hayashi, S.Okamura, J.Pol.Sci, B3, 205 (1965)
- 57.- W.Strobel, R.C.Schulz, Makromol.Chem. 133, 303 (1970)
- 58.- A.Hamitou, R.Jerome, P.J.Hubert, Ph.Teyssié, Macromolecules 6, 651 (1973)
- 59.- T.Ouhadi, J.M.Heuschen, J.Macromol.Sci.-Chem. A9, 1183 (1975)
- 60.- A.Hamitou, T.Ouhadi, R.Jerome, Ph.Teyssié, J.Pol.Sci., Pol.Chem.ed. 15, 865 (1977)
- 61.- T.Ouhadi, A.Hamitou, R.Jerome, Ph.Teyssié, Macromolecules 9, 927 (1976)
- 62.- S.Slomkowski, S.Penczek, Macromolecules 9, 367 (1976)
- 63.- ibidem, Macromolecules 13, 229 (1980)
- 64.- A.Deffieux, S.Boileau, Macromolecules 9, 369 (1976)
- 65.- A.K.Khomyakov, Ye.B.Lyudvig, Dokl.Akad.Nauk. SSSR 201, 877 (1971)
- 66.- A.K.Khomyakov, A.T.Gorelikov, N.N.Shapet'ka, Ye.B.Lyudvig, Vysokomol soyed A18, 1699 (1976) traducido en J.Pol.Sci. USSR 18(8), 1941 (1976) y referencias allí citadas.
- 67.- E.B.Ludvig, A.K. Khomyakov, G.S.Sanina, J.Pol.Sci., Pol.Symposium, 42, 289 (1973)
- 68.- E.B.Ludvig, B.G.Belenkaya, J.Macromol.Sci. A8, 819 (1974)
- 69.- E.B.Ludvig, B.G.Belenkaya, A.K.Khomyakov, Eur.Pol.J. 17, 1097 (1981)
- 70.- S.Isabuchi, V.Jaacks, F.Galil, W.Kern, Makromol.Chem. 165, 59 (1973)
- 71.- S.Iwabuchi, V.Jaacks, W.Kern, Makromol.Chem. 177, 2675 (1976)
- 72.- T.Ouhadi, C.Stevens, Ph.Teyssié, J.Appl.Pol.Sci. 20, 2963 (1976)
- 73.- H.R.Kricheldorf, I.Lüderwald, Makromol.Chem. 179, 421 (1978)
- 74.- I.Lüderwald, W.Saver, Makromol.Chem. 182, 861 (1981)
- 75.- S.Bruckner, V.Crescenzi, L.Zotteri, Eur.Pol.J. 7, 1473 (1971)
- 76.- C.Borri, S.Bruckner, V.Crescenzi, G.Della Fortuna, A.Mariano, P. Scarazzato, Eur.Pol.J.7, 1515 (1971)
- 77.- V.Crescenzi, G.Manzini, G.Calzolari, C.Borri, Eur.Pol.J. 8, 449 (1972)
- 78.- G.Manzini, V.Crescenzi, Polymer 14, 343 (1973)

- 79.- S.Okamura, T.Higashimura, A.Tanaka, R.Kato, Y.Kikuchi, Makromol. Chem. 54, 226 (1962)
- 80.- K.Suehiro, Y.Chatani, H.Tadokoro, Polymer J. (Japan) 7, 352 (1975)
- 81.- H.Tadokoro "Structure of Crystalline Polymers", Wiley Interscience, New York, 1979, páginas 87, 259-253, 368 y 392.-
- 82.- Y.Yamashita, T.Tsuda, H.Ishida, A.Uchikawa, Y.Kuriyama, Makromol. Chem. 113, 139 (1968)
- 83.- G.L.Brode, J.V.Koleske en "Polymerization of Heterocyclics", editado por O.Vogl y J.Furukawa, Marcel Dekker, New York, 1973, capítulo "Lactone Polymerization and Polymer Properties".
- 84.- K.Chujo, H.Kobayashi, J.Suzuki, S.Tokuhara, M.Tanabe, Makromol.Chem. 100, 262 (1967)
- 85.- K.Saotome, Y.Kodaira, Makromol.Chem. 82, 41 (1965)

CAPITULO IIOBTENCION DEL POLIMEROa) Síntesis

PBPL fue sintetizada en este laboratorio por distintas vías:

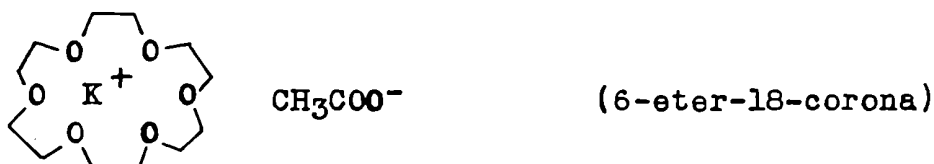
1.- Utilizando la sal de potasio del rojo de metilo



como iniciador aniónico, se obtuvieron polímeros coloreados de bajo peso molecular. La intensidad del color en solución depende pronunciadamente de los equilibrios ácido-base formados requiriéndose extremo cuidado en la caracterización colorimétrica. Dado que existe absorción no es posible su estudio por dispersión de luz. Este tema fue parte de la tesis doctoral de la Lic. Argelia Herrera de Mola y su objetivo era proporcionar moléculas marcadas detectables en la parte visible del espectro electromagnético para usar en la calibración de columnas en cromatografía por permeación de geles.

2.- PBPL fue polimerizada en masa a temperaturas elevadas (80°C por unos días) y bajas (entre 0°C y 10°C por unos cuantos meses) obteniéndose respectivamente bajos y altos pesos moleculares (superiores a 10⁶ g/mol). La circunstancia que a bajas temperaturas se obtenían altos pesos moleculares fue encontrado casualmente por H. de Mola durante el curso de sus ensayos. Posteriormente hemos proseguido con este procedimiento pues nuestro principal interés era abarcar el intervalo más amplio posible de pesos moleculares.

3.- Utilizando un éter corona para complejar el catión, el Lic. Aurelio Sagrario Casas está trabajando actualmente en la síntesis aniónica de PBPL usando acetato de potasio como iniciador. El éter corona capta el ión potasio y permite de esa manera que aumente la disociación del acetato en solventes orgánicos:



Los resultados encontrados hasta ahora indican que en las condiciones de operación (monómero purificado escrupulosamente como se indica más abajo y efectuando la polimerización a 20°C por distintos períodos de tiempo con diclorometano como solvente) el mecanismo no es estrictamente de carácter viviente sino que hay reacciones de transferencia, por lo que se obtiene un peso molecular promedio en número menor al calculado con la proporción iniciador/monómero utilizada, y un grado de heterogeneidad molecular U mayor que cero.

Las muestras obtenidas por esta vía serán denotadas con las letras EC.-

4.- S.Casas intentó además utilizar piridina como iniciador iónico (por reacción con la lactona se obtiene una betaína in situ - ver capítulo I), pero observó que es muy difícil controlar reproduciblemente pequeñas cantidades de piridina para obtener altos pesos moleculares.

Las muestras obtenidas con piridina serán nombradas con una letra P.

5.- El uso de betaínas como iniciadores también fue dejado de lado (aunque proveen pesos moleculares relativamente altos) porque no se disuelven bien en el monómero haciendo muy difícil el estudio de la cinética de polimerización homogénea (ver capítulo I).

Polimerización en masa; parte experimental

El monómero, β PL (Fluka, calidad puro), se deja secar sobre hidruro de calcio por varios días en la heladera. Luego se lo fracciona en columna a presión reducida ($T \approx 33 - 34^\circ\text{C}$, $p \approx 2 - 3$ mm de Hg). El destilado se incorpora a un balón del equipo de síntesis agregándose nuevamente H_2Ca . Para eliminar todo resto de humedad más gases disueltos (especialmente oxígeno) se aplicó vacío al equipo de síntesis y se pasó nitrógeno purificado no menos de tres veces. Luego se destiló el monómero bajo vacío a una probeta enfriada con aire líquido. Nuevamente se purgó el equipo por sucesivas aplicaciones de vacío y pasajes de nitrógeno y finalmente se redestiló el monómero a los tubos de síntesis. Los tubos se cerraron bajo vacío y se guardaron en la heladera durante varios meses.

Los polímeros obtenidos (denotados con una letra T) resultaron ser de muy alto peso molecular pero también sumamente polidispersos. El mecanismo de la polimerización no está claro pero se supone que debe haber sido iniciada iónicamente por mínimas cantidades de impurezas.

Equipo de síntesis

El equipo de síntesis consiste de un típico banco de vacío²: un ancho tubo de vidrio con varias entradas para introducir el balón con monómero, la probeta y los tubos de síntesis. Tiene conectados un sistema de vacío (que permite obtener hasta 0.030 torr) y un sistema de pasaje de nitrógeno con purificadores para eliminar oxígeno y agua.

b) Purificación

El polímero formado se disuelve en cloroformo y se precipita gota a gota sobre éter etílico en agitación. Se elimina el sobrenadante de precipitante, se lo enjuaga dos o tres veces con pequeñas cantidades de éter para eliminar restos de solvente y sin secar el polímero^{*} se lo suspende en benceno, del cual se liofiliza. Restos de benceno que pudieren quedar se eliminan por secado bajo vacío hasta peso constante.

En una segunda etapa de purificación se redisuelve el polímero cuidando que su concentración en cloroformo sea baja (del orden de 0.1%) y se repite el procedimiento anterior. De esta manera se obtiene un polímero "esponjoso" (de gran relación superficie/volumen) que facilita muchísimo su posterior disolución para caracterizarlo.

Precauciones

En general durante el proceso de precipitación hay un fraccionamiento de la muestra del polímero, cuya magnitud depende de la naturaleza y proporción del precipitante. Este efecto puede o no ser deseado, según se quieran eliminar las moléculas de bajo peso molecular o se quiera vol-

* Si se seca el polímero antes de suspenderlo en benceno en lugar de dejarlo húmedo con éter, el precipitado resultante es más compacto y menos poroso.

ver a obtener la muestra intacta. Hemos encontrado que éter etílico es un poderoso precipitante de PBPL y si se lo utiliza en una proporción 5:1 en volumen respecto de cloroformo, no se observa variación de la viscosidad intrínseca ni del promedio numérico del peso molecular entre la muestra original y la reprecipitada. En cambio benceno e incluso metanol disuelven PBPL de bajo peso molecular.

Es conocido que siempre quedan restos de solvente fuertemente adsorbidos al polímero y este efecto es tanto más pronunciado cuanto más polares sean ambos (un ejemplo típico es agua en poliacrilamida). Por ello se elige liofilizar a partir de una suspensión en un precipitante y no de una solución. Secadas las muestras hasta peso constante (en condiciones tales que no se produzca su degradación) todo resto de solvente dará lugar a un error sistemático en las mediciones de caracterización.

c) Fraccionamiento por precipitación

Esta técnica experimental está basada en la separación de una solución polimérica en dos fases líquidas. La distribución de las macromoléculas entre ambas fases está determinada por su longitud de cadena. Como consecuencia, por separación de las fases, se obtienen dos fracciones que difieren en su peso molecular promedio. El fraccionamiento completo de un polímero involucra un cierto número de tales separaciones dando una serie de fracciones que difieren en sus pesos moleculares promedio.

Si el fraccionamiento es preparativo lo que se desea es separar fracciones con una distribución de pesos moleculares lo más angosta posible teniendo en cuenta que la cantidad obtenida debe ser suficiente para las mediciones de caracterización.

La condición de equilibrio está dada por un mínimo en la energía libre de Gibbs. De la igualdad de los potenciales químicos de cada especie en ambas fases se deduce la ecuación del fraccionamiento:

$$\phi_i'' / \phi_i' = \exp(-\delta M_i)$$

donde ϕ_i'' y ϕ_i' son respectivamente las fracciones volumétricas de la especie i en la fase gel y sol, y δ es el parámetro de la separación.

La forma de δ depende de la naturaleza del sistema; contiene los parámetros de interacción y las concentraciones totales de polímero en cada fase. La ecuación para la variación de la energía libre de Gibbs de mezcla dada por la teoría de Flory-Huggins (ver capítulos III y VI), con pequeñas modificaciones, resulta muy útil para describir el comportamiento de las fases. El análisis numérico de distintas situaciones de fraccionamiento y consiguiente estimación de las mejores condiciones operativas en sistemas binarios (polímero - solvente pobre) fue desarrollado por Koningsveld³ et al. y Kamide y col.⁴

Parte experimental

El fraccionamiento de las muestras de polímero fue realizado por el Lic. Sagrario Casas. Su procedimiento fue el siguiente: partiendo de una solución 0.4% del polímero en cloroformo a 27°C, agregó lentamente precipitante (tolueno) hasta aparición incipiente de turbidez. (el volumen final de precipitante es aproximadamente igual al volumen de solvente). La solución se homogenizó a 60°C con agitación y luego se enfrió lentamente hasta alcanzar los 27°C, permitiendo que a esta temperatura se establezca el equilibrio entre las fases. La fase gel fue separada por centrifugación a la misma temperatura.

Se repitió el mismo tratamiento para las siguientes fracciones sin el agregado de precipitante pero disminuyendo 0.5°C la temperatura de equilibrio cada vez.

En la figura II - 1 se muestra la curva integral de distribución de peso molecular de una muestra de PBPL ($M_w = 808.000$ g/mol, $M_n = 140.000$ g/mol, $M_z = 719.000$ g/mol) obtenida por tres fraccionamientos. Los pesos moleculares promedio aparentes deducidos de la figura son $M_{w,ap} = 733.000$ g/mol y $M_{n,ap} = 520.000$ g/mol, pero si se considera la polidispersidad que exhiben las fracciones y suponiendo que para todas es $M_w/M_n = 3$, con la siguiente fórmula deducida por Hoseman y Schramek⁵

$$M_n = \frac{M_w}{(M_w/M_n)_{ap} (M_w/M_n)_{fr}} \approx \frac{M_{w,ap}}{(M_w/M_n)_{ap} (M_w/M_n)_{fr}}$$

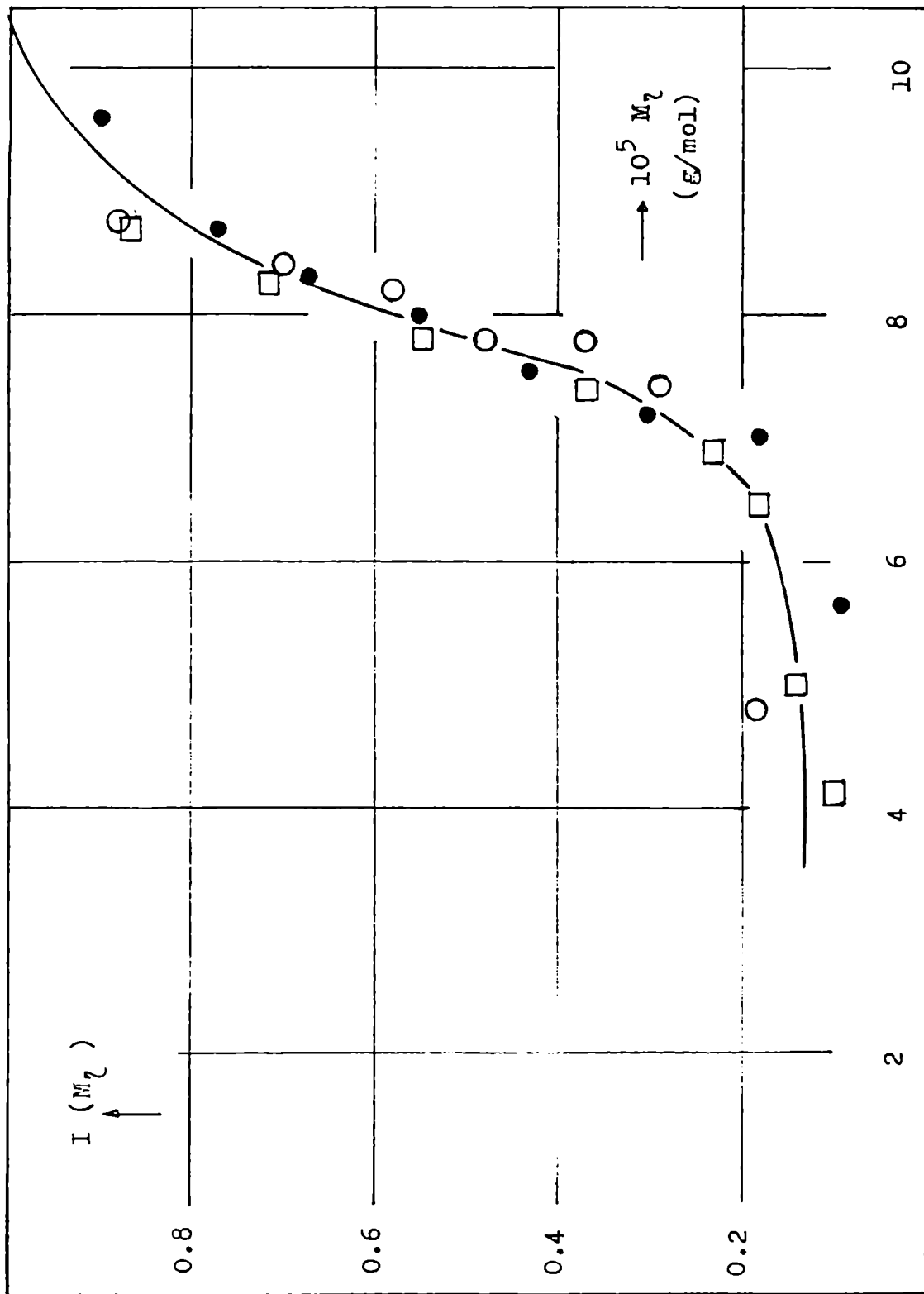


FIGURA II - 1 : Curva integral de distribución de peso molecular de una muestra de PBPL obtenida a partir de tres fraccionamientos por precipitación (\square, \circ, \bullet).

se obtiene $M_{n,ap} = 170.000 \text{ g/mol}$.

Las fracciones resultaron tener un grado de polidispersidad apreciable pues las muestras de partida eran de por sí muy polidispersas y por ende las concentraciones iniciales utilizadas en el fraccionamiento eran relativamente elevadas como para obtener fracciones más angostas.

Las fracciones serán denotadas con una letra F a continuación de las letras que indican cuál fue la muestra de partida.

d) Polímeros obtenidos por degradación en solución

Muestras de PBPL de pesos moleculares intermedios fueron obtenidas por degradación hidrolítica en solución clorofórmica de las de alto peso molecular, utilizando ácido tricloroacético como catalizador. En la tabla II - 1 se observa la disminución de la viscosidad intrínseca de una solución de PBPL en CHCl_3 con 0.75 mg/ml de ácido tricloroacético a 30.0°C :

Tabla II - 1

Degradación de PBPL ($M_n = 650.000 \text{ g/mol}$) en solución clorofórmica a 30.0°C , con 0.75 mg/ml de ácido tricloroacético.-

$[\eta]$ (ml/g)	tiempo (horas)
396	0
347	1
280	2
261	3
250	4
227	5
208	6

Si la degradación es puramente estadística (escisión de las cadenas al azar), la distribución de pesos moleculares tiende a la llamada distribución más probable caracterizada por un índice de polidispersidad $U = 1$.

Las muestras obtenidas por degradación serán llamadas con una letra D a continuación de la letra que indica la muestra de partida.

En la tabla II - 2 pueden compararse los pesos moleculares promedio y grados de heterogeneidad molecular de las muestras de PBPL obtenidas por los distintos caminos sintéticos.

e) Degradación y conservación

Hemos encontrado que PBPL pura degrada si se la conserva a temperatura ambiente. En el caso de los polímeros iniciados con la sal de potasio del rojo de metilo, la viscosidad intrínseca llegó a disminuir a la mitad en dos meses. El proceso resulta probablemente de una combinación de mecanismos térmico y oxidativo. Por ello se tomaron algunas precauciones y controles elementales durante la marcha de las investigaciones.

Las muestras sintetizadas, purificadas y fraccionadas, se guardaron en cajas secas en una congeladora a -20°C . En la figura II - 2 se muestran los controles efectuados (medidas de $[\eta]$, parámetro sensible a una degradación estadística *) sobre una muestra durante todo el período de la tesis. La muy pequeña disminución de $[\eta]$ (5% en 4 años) indica que el método de conservación empleado es adecuado.

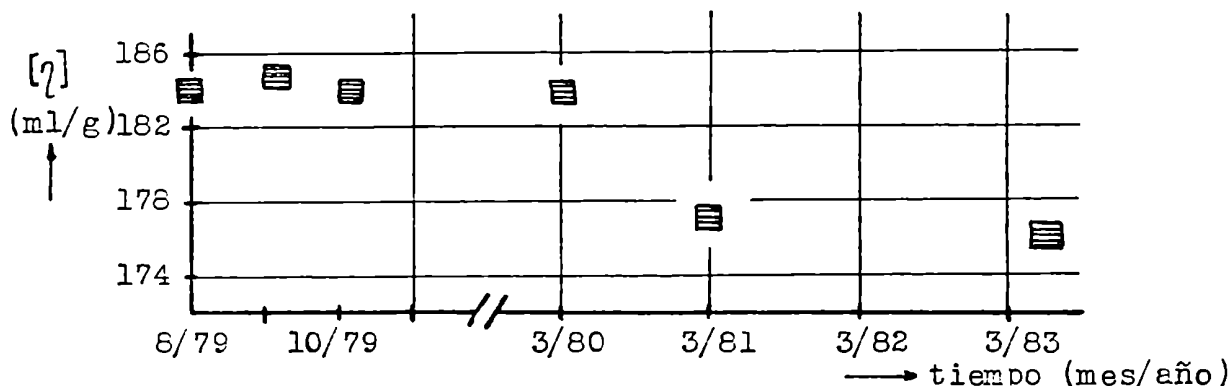


FIGURA II - 2 : Disminución de la viscosidad intrínseca de PBPL pura conservada en congeladora a -20°C .

Se encontró además que el polímero no degrada en solución de cloroformo (el cual viene estabilizado con 1% de etanol), trifluoretanol, dioxano y nitrobenzeno, por varios meses, ni tampoco durante la homogenización realizada durante el fraccionamiento en CHCl_3 /tolueno a 60°C . En cambio se observó que la viscosidad intrínseca de PBPL disminuye en solución de ciertas amidas como dimetilformamida y dimetilacetamida (ver tabla II - 3).

* Ver en capítulo I-b) bibliografía sobre estudios sistemáticos de degradación de PBPL y de otros poliésteres alifáticos.

Tabla II - 2

Pesos moleculares y grados de heterogeneidad molecular de muestras de PBPL obtenidas por distintos caminos sintéticos:

- a) Polimerización en masa a baja temperatura (entre 0 y 10°C) - muestras T -, degradación hidrolítica en cloroformo usando ácido tricloroacético como catalizador (muestras TD) y las fracciones (muestras TD - F) medidas en esta tesis:

Muestra	$[\eta]_{\text{CHCl}_3}^{30.0^\circ\text{C}}$ (ml/g)	Mw (10^{-3})	Mn (g/mol)	M_z	$U \equiv (M_w/M_n - 1)$
T1	184	288	44	230	5.6
T2	416	808	140	719	4.6
T2 - F3	464	861		837	
T2 - F5	447	848	278	794	2.05
T2D1	236			326	
T2D1 - F2	246.5	408	144	346	1.83
T2D1 - F5	182		86	227	
T3	222			299	
T3D1	125.5			135	
T3D1 - F2	159.4	197	73.1	189	1.7
T3D1 - F3	159		73.7	173	
T3D1 - F4	72.3	72.7	43	63	0.69
T3D2	101		55.5	100	
T3D2 - F3	100.4	102.3	43.5	99	1.35
T3D4	71.5			62	
T3D4 - F3	77.9	68.1	42.1	69	0.62
T3D5	54.0			42	
T3D5 - F2	74.7	77.6		66	
T3D5 - F3	65.0	54.4	34.8	54	0.56
T5	474		158	862	
T6	395		162	668	
T7	153			178	
T21	339			539	
T25	370	634	104.5	610	5.1
T31	154		77.5	179	
T61	379			632	
T62	423			735	

- b) Polimerización en masa a alta temperatura (80°C, 5 días) - muestras U -

Uo	31.7			20	
Uo - F2	54.3	46.8	34	42	0.38
Uo - F3	45.3	30.3		33	
U1	24.5			14	
U2	44.2		31.8	32	

- c) Polimerización en masa utilizando piridina como iniciador (T = 0°C) - muestras P -

P11	203.7			265	(1 μ l piridina/g de monomero, 50 días)
P9	24.8				
P9-F2	33.8	22.8		21.7	

Tabla II - 2 (cont.)

d) Polimerización en masa utilizando betaína ($(\text{CH}_3)_3\text{N CH}_2\text{COO}^-$) como iniciador iónico: (muestras B)

Muestra	$[\eta]_{\text{CHCl}_3}^{30.0^\circ\text{C}}$ (ml/g)	M_η (10^{-3} g/mol)
B1	80.7	73

e) Iniciación aniónica con CH_3COOK y 6-éter-18-corona como criptante del catión en CH_2Cl_2 a 20°C : (muestras EC)

	$[\eta]_{\text{CHCl}_3}^{30.0^\circ\text{C}}$ (ml/g)	M_w (10^{-3} g/mol)	M_{vpo} (10^{-3} g/mol)	M_η
EC - 8	16.3	6.8	4.4	
EC - 12	31.2 ₅	20.9	8.8	19

Nota: Los pesos moleculares promedio en peso (M_w) fueron medidos por dispersión de luz (capítulo VII); los pesos moleculares promedio en número (M_n) por osmometría de membrana ($M_n > 30.000$ g/mol) y de vapor ($M_{vpo} < 15.000$ g/mol) (capítulo VI). Los promedios viscosimétricos del peso molecular (M_η) fueron calculados con la ecuación de calibración

$$[\eta]_{\text{CHCl}_3}^{30.0^\circ\text{C}} = 0.026_3 M_\eta^{0.72} \quad (\text{ml/g})$$

(capítulo IX). La evaluación de los promedios sobre la distribución de pesos moleculares de las distintas magnitudes experimentales, se trata en el apéndice B.

Tabla II - 3

Degradación de PBPL en solución de N,N-dimetilformamida

($M_\eta = 650.000$ g/mol)

T = 30.0°C		T = 50.0°C	
c = 2.13 mg/ml		c = 2.47 mg/ml	
η_{sp}/c (ml/g)	tiempo (minutos)	η_{sp}/c (ml/g)	tiempo (minutos)
174	0	188	0
171	30	183	20
169	50	167	80
		159	100

Bibliografía (capítulo II)

- 1.- M.Kerker, "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation", Academic Press, London and New York, 1969.
- 2.- E.A.Collins, J.Bares, F.W.Billmeyer Jr., "Experiments in Polymer Science", Wiley Interscience, New York, 1973, capítulo 4.
- 3.- R.Koningsveld, "Polymer Solutions and Fractionation" en "Polymer Science", A.D.Jenkins, ed., North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972, capítulo 15.
- 4.- K.Kamide, "Batch Fractionation", en "Fractionation of Synthetic Polymers", L.H.Tung ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1977.
- 5.- R.Hoseman, W.Schramek, J.Pol.Sci. 59, 51 (1962)

CAPITULO IIISolubilidada) Introducción

El estudio de la solubilidad y de la resistencia a los solventes es fundamental para cualquier evaluación del polímero.

Para su caracterización molecular se lo estudia en solución lo suficientemente diluida como para mantener las moléculas alejadas unas de otras, minimizando las interacciones entre ellas, pero que a la vez permite obtener resultados precisos en la medición de sus propiedades, relativas a las del solvente puro.

Desde el punto de vista industrial, la solubilidad de los polímeros es especialmente importante en la elaboración de pinturas, barnices y adhesivos, y en aquellos casos donde se efectúa la síntesis en solución para eliminar el calor de polimerización.

Por otro lado, el hecho de que un polímero no sea atacable* por solventes comunes, ácidos, álcalis, etc., es usualmente una propiedad deseada del producto final.

El proceso de la disolución está gobernado por el signo de la energía libre de Gibbs,

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (1)$$

Dado que la disolución está conectada con un aumento de la entropía ($\Delta S_M > 0$) y que en la mayoría de los casos la entalpía de mezcla es positiva ($\Delta H_M > 0$), sólo existe un cierto intervalo de valores de ΔH_M para los cuales $\Delta G_M < 0$.

La teoría más ampliamente usada de soluciones de polímeros se debe a P.J.Flory y M.L.Huggins:⁴

Si se mezclan n_0 moles de solvente con n_1 moles de soluto, el ΔG_M está dado por

$$\Delta G_M/RT = n_0 \ln \phi_0 + n_1 \ln \phi_1 + n_0 \phi_1 \chi \quad (2)$$

*

atacar implica no sólo disolver sino también hinchar al polímero.-

donde ϕ_i es la fracción volumétrica del componente i. Los primeros dos términos constituyen la entropía combinatorial de mezcla y el tercero es el término interactivo, con χ un parámetro, compuesto a su vez de una parte entrópica y otra entálpica:

$$\chi = \chi_S + \chi_H$$

$$\chi_S = \overline{\Delta S}_O / R \phi_1^2 \quad \chi_H = \overline{\Delta H}_O / RT \phi_1^2 \quad (3)$$

De criterios de estabilidad termodinámica³¹ se demuestra que el punto crítico para la separación de fases ocurre cuando

$$\chi_c = (1 + N^{0.5})^2 / 2N \quad \phi_{1,c} = (1 + N^{0.5})^{-1} \quad (4)$$

donde N es el grado de polimerización. Si $N \rightarrow \infty$, $\chi_c \rightarrow 1/2$ y $\phi_{1,c} \rightarrow N^{-0.5}$. Si $\chi < 1/2$, el polímero y solvente son miscibles.

La teoría de soluciones regulares¹ permite calcular χ_H en términos de los parámetros de solubilidad

$$\chi_H = v_o (\delta_o - \delta_1)^2 / RT \quad (5)$$

Existen extensas tablas de parámetros de solubilidad² para solventes y métodos para calcular los de polímeros⁷. Un líquido es solvente si $\delta_o \approx \delta_1$ y no solvente si δ_o es muy diferente de δ_1 . En la deducción de la ecuación precedente, Hildebrand consideró solamente fuerzas de dispersión (de London) entre las unidades estructurales (δ_d), pero para muchos líquidos y polímeros amorfos el parámetro de solubilidad también depende de interacciones entre grupos polares (δ_p) y de la presencia de puentes de hidrógeno (δ_h),

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (6)$$

Si se consideran todas las contribuciones a δ es posible predecir solubilidades con relativa certeza.^{3,5,6}

Los polímeros cristalinos son insolubles hasta una temperatura próxima a su temperatura de fusión porque el ΔG_M debe compensar la entalpía de cristalización:

$$\Delta G_M = (\Delta H_M + \Delta H_f) - T (\Delta S_M + \Delta S_f) \quad (7)$$

(ejemplos: polietileno y poli-tetrafluoretileno). Polímeros polares altamente cristalinos como las poliamidas son solubles en ciertos solventes

(*m*-cresol, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol) debido a la presencia del grupo polar amida.

La solubilidad de un polímero en un solvente disminuye con el peso molecular y esta circunstancia se aprovecha para su fraccionamiento por precipitación o solubilización.

b) Parte experimental

Se investigó la solubilidad de PBPL en numerosos líquidos orgánicos con el objeto de encontrar buenos solventes para determinaciones viscosimétricas, osmométricas y de dispersión de luz, y además, solventes pseudoideales apropiados para medir las propiedades no perturbadas del polímero.

Los resultados se indican en la tabla III - 1.-

La técnica operativa fue la siguiente:

Suficiente cantidad de polímero de alto peso molecular ($M_2 = 650.000$ g/mol) como para formar una solución al 2% se deja hinchar por el solvente en un matraz a temperatura ambiente por un día, luego se calienta suavemente con agitación hasta completa disolución. La temperatura aproximada de precipitación (T_{ppt}) se determinó enfriando la solución en baños termostáticos.

Un calentamiento rápido sin haber efectuado prehinchamiento del polímero puede producir apelmamiento de la muestra tornando muy lenta la disolución.

Los precipitantes no hinchan al polímero en grado apreciable por lo que es fácil reconocerlos aún a temperatura ambiente. Al subir la temperatura el polímero se compacta formándose una pelota blanca.

Los solventes pseudoideales hinchan al polímero formándose una gelatina blanca pegada al fondo y paredes del matraz. Al disolver y dejar enfriar gelifica. Este gel polimérico ocupa, dependiendo de la concentración y peso molecular, casi todo el volumen del matraz anteriormente ocupada por el solvente. En estas condiciones al aumentar la temperatura, la redisolución es inmediata.

Buenos solventes hinchan rápidamente al polímero. El gel se torna

transparente y se dispersa en el seno de la solución. La velocidad de este proceso depende de la naturaleza física del polímero (i.e., de cómo fue precipitado y liofilizado, cap. II - b). Dado que los índices de refracción del gel y del solvente son casi iguales, es imposible discernir a simple vista si la solución está efectivamente molecularmente dispersa, por lo que esta condición debe verificarse experimentalmente (por congruencia y reproducibilidad de las medidas viscosimétricas, de refractometría diferencial y de dispersión de luz - ver por ejemplo, cap. IV). Para asegurar una completa disolución la solución se agita magnéticamente (bajos pesos moleculares) o se zarandea mecánicamente (altos pesos moleculares) durante un tiempo apropiado.

Elección de solventes

En la tabla III - 1, junto a los distintos solventes, aparecen sus propiedades físicas. En la elección de un solvente interesa en general que sea accesible, poco volátil y fácil de purificar. Para las determinaciones de dispersión de luz el requisito principal es un gran contraste óptico entre el polímero y el solvente*, pues la intensidad de luz dispersada es proporcional al cuadrado del incremento específico del índice de refracción - dn/dc . En términos prácticos se requiere $dn/dc \geq 0.08$ ml/g, lo que implica que el índice de refracción del posible solvente debe ser menor que 1.38 o mayor que 1.59 (ver capítulo V). Además se pide que no sea muy viscoso* para poder obtener soluciones ópticamente vacías por filtración (sin partículas extrañas que interfieran con las medidas, ver capítulo VII). En la determinación de las propiedades no perturbadas del polímero, interesa que la temperatura theta esté lo más cerca posible de la temperatura ambiente.

Solventes termodinámicamente buenos

Para las medidas viscosimétricas se eligió cloroformo como solvente

* Estas mismas propiedades se aprovechan en la elución y en la detección, por refractometría diferencial, en cromatografía por permeación de geles.

de rutina por ser fácilmente accesible, no tan volátil como diclorometano y además aparece como el más utilizado para este fin en la literatura, lo que permite comparar pesos moleculares entre los distintos autores. No sirve para medidas de dispersión de luz ($d\bar{n}/dc = 0.030 \text{ ml/g}$). Se lo utiliza en osmometría por presión de vapor (VPO). En general se trata de no usar cloroformo u otros solventes halogenados en cromatografía por permeación de geles pues quitan el pasivado de las columnas y demás partes de acero inoxidable.

Trifluoretanol, aunque sumamente costoso, fue utilizado en las medidas de dispersión de luz debido al alto valor del incremento específico del índice de refracción ($d\bar{n}/dc = 0.149 \text{ ml/g}$)

Solventes termodinámicamente pobres (pseudoideales)

Estimando que la temperatura theta está unos 20°C por encima de la temperatura T_{ppt} encontrada para los distintos solventes, se observa:

- Los éteres tienen T_{ppt} muy altas, con excepción de p-dioxano. Pero el contraste refractivo del polímero en dioxano es bajo ($d\bar{n}/dc = 0.050 \text{ ml/g}$) para buenas determinaciones por dispersión de luz.

- Las amidas tienen índices de refracción del orden del índice de refracción del polímero. Además se encontró que PBPL degrada en solución de dimetilformamida y dimetilacetamida (ver capítulo II).

- Nitrobenzenceno tiene un incremento específico del índice de refracción igual en módulo al de dioxano con la desventaja adicional que rápidamente se oxida dando productos coloreados que interfieren con las medidas de dispersión de luz.

Estudio de un solvente mezcla

Dado que los solventes pseudoideales encontrados para PBPL son poco convenientes para la determinación de las propiedades no perturbadas del polímero, se pensó utilizar un solvente binario.

El agregado de un precipitante a una solución de polímero va disminuyendo la calidad termodinámica del solvente hasta que, a una dada temperatura, se alcanza una composición solvente-precipitante a la cual el políme

ro precipita. De la dependencia de la temperatura crítica de precipitación con el peso molecular se obtiene, por extrapolación, la temperatura theta (refs. 4,9) definida como aquella temperatura a la cual se anula el segundo coeficiente del virial (ver capítulos VI y VIII).

Si ambos líquidos son isorrefractivos las medidas de dispersión de luz no están afectadas por la solvatación preferencial del polímero por uno de los componentes de la mezcla.^{10,11}

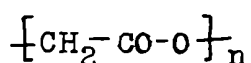
Como buen solvente se eligió bromoformo ya que existen varias sustancias de índice de refracción similar. En cambio no existen precipitantes de PBPL con un índice de refracción parecido al de trifluoretanol.

Se midieron curvas de punto de turbidez de PBPL ($M_n = 860.000$ g/mol) para distintas composiciones del par bromoformo-bifenilo ($d_n/dc = -0.084$ ml/g, calculado). Dado que el polímero no es monodisperso la temperatura superior en la curva binodal no corresponde a la temperatura crítica de precipitación, pero de todos modos permite estimar una temperatura theta (ver tabla III - 1).

El problema experimental más serio es que la viscosidad de este solvente mezcla es tan alta que impide filtrar adecuadamente las soluciones para que sean ópticamente vacías.

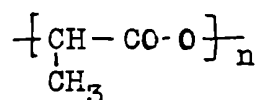
c) Solubilidad de otras polilactonas.- Comparación con PBPL.-

El homólogo inferior de PBPL, poli(ácido glicólico)

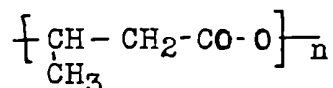


aparentemente es sólo soluble en 1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropanol (HFIP),¹⁷ un solvente altamente polar. No es soluble en cloroformo. En cambio,

poli(ácido láctico)

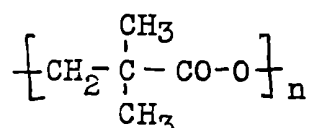


independientemente de su tacticidad, es además soluble en cloroformo y diclorometano.^{18,19} Copolímeros del ácido láctico y glicólico son solubles en cloroformo hasta una composición 70% molar en ácido glicólico.¹⁸ Poli(β -metil- β -propiolactona) atáctico y de peso molecular hasta 150.000 g/mol



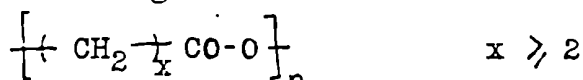
es soluble además en solventes tales como 1-clorobutano (solvente theta a 13 °C) y α -cloronaftaleno (solvente relativamente pobre a 40°C),²⁰ ambos precipitantes de PBPL. En cambio, el mismo polímero isotáctico, de alto peso molecular (hasta 9.000.000 g/mol), Poli(D- β -metil- β -propio lactona) es insoluble en ellos pero soluble en cloroformo, trifluoretanol y dicloroetileno.²⁰

Los polímeros derivados de la β -propiolactona disustituídos en la posición α son altamente resistentes a los solventes. El caso más extremo es polipivalolactona



resistente al ácido acético, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes y cetonas.²¹ Es soluble en ácido trifluoracético (no precipita a -30°C) y en m-cresol a temperaturas altas (70°C). Es poco soluble en HFIP.²⁹ Poli(α, α -dietil- β -propiolactona) es sólo soluble en ácido trifluoracético y m-cresol.²² Poli(α -metil- α -etil- β -propiolactona) es soluble en tetrahidrofurano, diclorometano, cloruro de etileno, m-cresol, ácido trifluoracético y o-diclorobenceno, aunque en la mayoría de ellos únicamente a temperaturas elevadas.²³ Poli(α -metil- α -n-propil- β -propiolactona) de peso molecular hasta 100.000 g/mol es soluble en tetrahidrofurano y benceno a temperatura ambiente.²⁴

Los polímeros homólogos de PBPL de fórmula estructural



son solubles en solventes halogenados como cloroformo y diclorometano. Poli- δ -valerolactona) (x=4), es soluble en tetrahidrofurano (THF)²⁵ y para poli(ϵ -caprolactona) (x=5) THF, dimetilformamida, benceno y tolueno son muy buenos solventes (los dos primeros son solventes pobres para PBPL, los dos últimos precipitantes)^{26,27,28}

De lo anterior se deduce que la solubilidad de los poliésteres alifáticos depende marcadamente del número de grupos metilénicos (x) y de la presencia y naturaleza de los sustituyentes en posición α ó β .

Aparentemente la solubilidad en solventes cada vez menos polares aumenta con la relación

$$\frac{-(\text{CH}_2)_x}{-(\text{CO-O})}$$

lo que puede deberse a la intensidad de la interacción entre las cadenas poliméricas función de la densidad del grupo polar carboxilo. Por ello poli(ácido glicólico) es sólo soluble en 1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropanol, altamente polar, y poli(ϵ -caprolactona) soluble en benceno.

Tabla III - 1

Solubilidad de poli- β -propiolactona en diferentes líquidos orgánicos

Datos físicos de PBPL:

* pf. = 87 - 89°C, $d_a^{25} = 1.306$ g/ml, $n_{546mm}^{25} = 1.486$

a) Solventes termodinámicamente buenos

	Propiedades físicas del solvente (a 25°C salvo indicación en contrario)				Ref.
	p.eb/pf (°C)	d (g/ml)	n_D	η (cp)	
1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanol	58.2	1.590	1.275		12
2,2,2-trifluor-etanol	74.0	1.374 ²²	1.291	1.543 ³⁰	13
cloroformo	61.1	1.480	1.443	0.514 ³⁰	14
diclorometano	39.8	1.317	1.421	0.393 ³⁰	14
bromoformo	150/8.0	2.876 ³⁰	1.596 ¹⁵	1.741 ³⁰	14
m-cresol	202/12.0	1.026	1.543	9.807 ³⁰	13

b) Solventes pseudoideales

<u>éteres</u>					# T _{ppt} (°C)	
p-dioxano	101/11.8	1.028	1.420	1.087	12	13
tetrahidrofurano	66	0.889 ²⁰	1.405	0.460	50	14
monoglina (1,2-dimetoxietano)	93	0.862	1.378	0.455	40	14
diglima (dietilenglicol dimetil éter)	160	0.944	1.404	0.981	35	14
triglima (trietilenglicol dimetil éter)	216	0.986 ²⁰	1.422 ²⁰		60	15
anisol (metilfenil éter)	154	0.989	1.514	0.789	50	14

ver próxima hoja.-

* La temperatura de fusión del polímero fue obtenida en un microscopio LEITZ con platina de calefacción y lentes de polarización (32 aumentos). La velocidad de calentamiento fue 5°C/min hasta no observación de birrefringencia. La medición de un film extendido dió el mismo punto de fusión.

Tabla III - 1 (cont.)

	p.eb/pf (°C)	d (g/ml)	n _D	η (cp)	T _{ppt} [#] (°C)	Ref.
<u>amidas</u>						
N,N-dimetilformamida	153	0.944	1.428	0.802	20	14
N,N-dimetilacetamida	166	0.937	1.436	0.838 ³⁰	20	14
1-metil-2-pirrolidina	202	1.228	1.468	1.666	10	14
<u>otros</u>						
acetonitrilo	81.6	0.777	1.342	0.325 ³⁰	40	14
γ-butirolactona	204	1.125	1.435	1.7	20	14
dimetilsulfóxido	189/18.5	1.096	1.477	1.996	30	14
ciclohexanona	156	0.938 ³⁰	1.452 ³⁰	1.803	50	14
nitrobenceno	211/5.8	1.198	1.550	1.634 ³⁰	25	14

c) no solventes (precipitantes)alcoholes: metanol, etanol.éteres: dietil éter, tetrahidropirano, tetrahydro-2,5-dimetilfurano, difenil éter.compuestos halogenados: tetracloruro de carbono, 1-clorobutano, α-cloro-naftaleno, bromobenceno.aromáticos: benceno, tolueno.otros: 2-etoxietanol, disulfuro de carbono, ciclohexano, acetato de etilo, acetona.d) solvente mezcla (bromoformo/bifenilo)

composición (g bifenilo/ml de Br ₃ CH)	T _{ppt} (°C)
0.15	no precipita (-5°C)
0.30	22
0.88	30

(bifenilo: pf=71°C, d = 0.866²⁰, n_D = 1.588⁷⁷)

(#) Temperatura aproximada de precipitación de una solución 2% en peso de PBPL de alto peso molecular (M₂ > 650.000 g/mol).

Bibliografía (capítulo III)

- 1.- J.H.Hildebrand, J.M.Prausnitz y R.L.Scott, "Regular and Related Solutions", Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1970.
- 2.- H.Burrell, "Solubility Parameter Values" en "Polymer Handbook" 2a.ed., J.Brandrup y E.H.Immergut eds., J.Wiley & Sons, New York, 1975, capítulo IV - 337.
- 3.- D.W.Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier Scientific Publ., Amsterdam, 1976.
- 4.- P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, London, 1953.
- 5.- Prof. Dr. Gunther Meyerhoff, "Polímeros en solución y nuevos métodos de caracterización de sus propiedades moleculares", curso dictado en el INIFTA, La Plata, 1981.
- 6.- Prof. Dr. B.A. Wolf, "Temas seleccionados de termodinámica de soluciones de polímeros", curso dictado en el INIFTA, La Plata, 1983.-
- 7.- B.A.Wolf, Makromol.Chem. 178, 1869 (1977)
- 8.- R.Hammel, C.Gerth, Makromol.Chem. 178, 2697 (1977)
- 9.- R.Koningsveld, "Polymer Solutions and Fractionation", en "Polymer Science", A.D.Jenkins ed., vol. 2, North Holland Publ.Co., 1972.
- 10.- R.H.Ewart, C.P.Poe, P.Debye, J.R.McCartney, J.Chem.Phys. 14, 687 (1946).
- 11.- W.Wunderlich, Makromol.Chem. 182, 2465 (1981)
- 12.- B.L.Johnson and J.Smith "Refractive Indices and Densities of Some Common Polymer Solvents" en "Light Scattering from Polymer Solutions", M.B.Huglin ed., Academic Press, London, 1972.
- 13.- J.Timmermans, "Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds", Elsevier Publ.Co.Inc., New York, 1950.
- 14.- J.A.Riddick y W.B.Bunger, "Organic Solvents", serie "Techniques of Chemistry", vol II, ed. por A.Weissberger, Wiley Inters. New York, 3a. ed., 1970.
- 15.- Catalog Handbook of Fine Chemicals, Aldrich, 1979-1980.
- 16.- "Handbook of Chemistry and Physics", R.C.Weast ed., 60 ed., CRC Press, Florida, 1979-1980.
- 17.- D.K.Giding, A.M.Reed, Polymer 20, 1459 (1979)
- 18.- A.M.Reed, D.K.Giding, Polymer 22, 494 (1981)
- 19.- B.Eling, S.Gogolevsky, A.J.Pennings, Polymer 23, 1587 (1982)
- 20.- T.Hirosye, Y.Einaga, H.Fujita, Polymer J.(Japan), 11, 819 (1979)
- 21.- H.A.Oosterhof, Polymer 15, 49 (1974)

- 22.- Y.Normand, M.Aubin, R.E.Prud'homme, Makromol.Chem. 180, 769 (1979)
- 23.- D.Duchesne, R.E.Prud'homme, Polymer 20, 1199 (1979)
- 24.- R.W.Lenz, Documenta Chemica Yugoslavica 39, 395 (1974)
- 25.- M.Aubin, R.E.Prud'homme, Polymer 22, 1223 (1981)
- 26.- J.Koleske, R.D.Lundberg, J.Pol.Sci. A2-7, 897 (1969)
- 27.- A.Schindler, Y.M.Hibionada, C.G.Pitt, J.Pol.Sci., Pol.Chem.ed. 20, 319 (1982)
- 28.- R.D.Lundberg, J.V.Koleske, K.B.Wischmann, J.Pol.Sci. A1-7, 2915
(1969)
- 29.- T.Capaccioli, L.Zotteri, Eur.Pol.J. 11, 729 (1975)
- 30.- P.J.Flory, libro citado, capítulo 12.
- 31, ibidem, capítulo 13.

CAPITULO IVViscosidad intrínsecaa) Introducción

La manera más rápida y sencilla de caracterizar un polímero es medir su viscosidad intrínseca: requiere pequeñas cantidades de polímero y solvente y el equipo empleado es accesible y de bajo costo.

La viscosidad intrínseca se define como el límite a concentración y gradiente de velocidades cero, de la viscosidad específica ($\eta_{sp} \equiv \frac{\eta - \eta_0}{c}$) reducida:

$$[\eta] \equiv \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ G \rightarrow 0}} \eta_{sp}/c \quad (1a)$$

La doble extrapolación es trabajosa y le quita precisión a la técnica. Por ello Schulz y Cantow¹ propusieron definir una viscosidad intrínseca convencional

$$[\eta]_{conv} \equiv \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)_G \quad (2a)$$

para lo cual debe aclararse el gradiente de velocidades bajo el cual se realizaron las mediciones.

La relación, estrictamente empírica, entre $[\eta]$ y el peso molecular está dada por la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (3a)$$

donde K y a son constantes que dependen del par polímero-solvente a una dada temperatura, y por supuesto de G si se tratara de $[\eta]_{conv}$. El primero en reconocer un vínculo entre la viscosidad de una solución de polímero y su peso molecular fue H. Staudinger^{2,3} quien había postulado

$$[\eta] = K M \quad (4a)$$

Relación entre $[\eta]$ y las dimensiones de una cadena en soluciónTeoría de Einstein

^{4,5}
En 1906 Einstein^{4,5} calculó la viscosidad de una suspensión muy diluida de esferas, encontrando que la misma es una función de la fracción volumétrica Ψ de las esferas (consideradas de volumen mucho mayor que las

moléculas del medio):

$$\eta = \eta_0 + 2.5 \eta_0 \Psi \quad (5a)$$

A dilución infinita

$$\Psi = n_e v_e / V = 4 \pi N_a c r_e^3 / 3 M \quad (6a)$$

donde r_e , v_e y r_e son el número, volumen y radio de las esferas, c su concentración en gramos/ml y M su peso molecular, resulta

$$[\eta] = 10 \pi N_a r_e^3 / 3 M \quad (7a)$$

Si las moléculas de polímero en solución se comportan hidrodinámicamente como esferas rígidas de radio proporcional al radio de giro, entonces

$$[\eta] = 6^{3/2} \bar{\Phi} R_g^3 / M \quad (8a)$$

ecuación propuesta por Flory⁷, donde $\bar{\Phi}$ es una constante independiente del peso molecular.

La justificación del uso de la ecuación de Einstein para ovillos estadísticos está dada por la teoría de Kirkwood-Riseman⁶ (ver Apéndice C): debido a que existe interacción hidrodinámica, la cual actúa como una fuerza de largo alcance, entre los segmentos de la molécula de polímero, ovillos estadísticos cuya concentración promedio interna de segmentos es pequeña ($c \sim 1/[\eta]$), se comportan no obstante como esferas rígidas.

La ecuación de Einstein es particularmente atractiva porque permite arribar elegantemente a una serie de conclusiones, en principio corroboradas por la experiencia. La constante $\bar{\Phi}$ aparece como el nexo entre una cantidad macroscópica ($[\eta]$) y las dimensiones de la cadena (cantidad microscópica). Un modelo molecular realista como el dado por Kirkwood-Riseman permite calcular $\bar{\Phi}$ explícitamente.

En condiciones theta,

$$[\eta]_{\theta} = 6^{3/2} \bar{\Phi}_0 \left[\frac{\langle R_g^2 \rangle_0}{M} \right]^{3/2} M^{1/2} \quad (9a)$$

con $\bar{\Phi}_0 = 2.51 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (ver ref. 10), calculado con la teoría de K.R.

En buenos solventes

$$[\eta] = 6^{3/2} \bar{\Phi} \left[\frac{\langle R_g^2 \rangle}{M} \right]^{3/2} M^{1/2} \quad (10a)$$

Se define el coeficiente de expansión viscosimétrico

$$\alpha'_{\eta} = \frac{[\eta]}{[\eta]_0} = \frac{\bar{\Phi}}{\Phi_0} \alpha^3 \quad (11a)$$

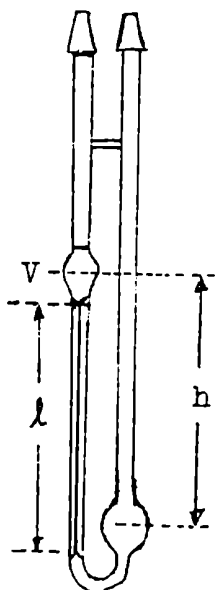
donde $\alpha^2 = \langle R_g^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle_0$ es el cuadrado del coeficiente de expansión lineal.

El cálculo de α'_{η} (o de $\bar{\Phi}$) es una tarea mayúscula. Para sortear las dificultades matemáticas se recurre a toda una gama de aproximaciones. Además tampoco se conoce cuál es la función exacta de distribución de distancias entre los segmentos (capítulo VIII) lo que introduce una aproximación adicional. En este sentido éste es un problema no resuelto sobre el cual se trabaja actualmente con ahinco.

Observar que el producto $[\eta]M$ es proporcional al volumen hidrodinámico de la molécula de polímero. Este concepto, también deducido de la ecuación de Einstein, es de capital importancia en la calibración universal de columnas de cromatografía por permeación de geles.⁸

b) Parte experimental

Viscosidades intrínsecas de PBPL en diferentes líquidos orgánicos fueron medidas en viscosímetros capilares tipo Ostwald:



El flujo en un tubo capilar está dado por la ecuación de Hagen-Poiseuille:

$$V / t = \pi R^4 \Delta P / 8 \eta l \quad (1b)$$

donde R y l son el radio y longitud del capilar y ΔP , la fuerza impulsora, es la diferencia de presiones dada por la altura de columna de líquido, de donde se deduce:

$$\eta = \pi R^4 h \Delta t / 8 V l \quad (2b)$$

La corrección a la viscosidad por la perturbación de las líneas de corriente a la entrada del viscosímetro se debe a E. Hagenbach

$$\eta = \frac{g \pi t R^4 h d}{8 V l} - m \frac{V d}{8 \pi l t} \quad (3b)$$

donde m es un factor numérico que vale aproximadamente 1. Siguiendo el procedimiento de Schulz y Cantow⁹, la viscosidad η se puede escribir en términos de la viscosidad no corregida η^* : $\eta = \eta^*(1 - F)$

donde $F = d V / 8 \pi l t \eta^*$. - Como en las condiciones de medida $d \approx d_0$, $\eta_{sp} = t - t_0 / t_0$, y en términos de la viscosidad específica no corregida

$$\eta_{sp} = \eta_{sp}^* (1 + 2 F) \quad (4b)$$

Los viscosímetros capilares utilizados están normalizados en el sentido que fueron construidos con las dimensiones necesarias como para que la corrección según Hagenbach en η_{sp} sea menor del 1%. Al respecto en ref.⁹ figura una extensa lista de solventes para los cuales se indica el diámetro del capilar a utilizar (todos los viscosímetros son de tipo Ostwald con un volumen $V = 0.5 \text{ cm}^3$ y longitud de capilar $l = 10 \text{ cm}$).

Efecto del gradiente de velocidades G

Partículas no esféricas tienden a alinearse con las líneas de flujo al aumentar el gradiente de velocidades y la potencia disipada disminuye respecto de la calculada a gradiente cero. Soluciones de polímero comienzan a manifestar un comportamiento no newtoniano (a un dado G) a partir de un cierto valor de $[\eta]$ que depende de la naturaleza polímero-solvente. El efecto es exagerado en soluciones de cadenas fuertemente extendidas como polielectrolitos, poliacrilamida y nitrato de celulosa.^{11,12} Para polímeros flexibles de $[\eta] < 500 \text{ ml/g}$, la diferencia entre $[\eta]$ y $[\eta]_{conv}$ es despreciable para los gradientes de velocidades usualmente alcanzados.^{12,13}

El gradiente de velocidades no es uniforme en una sección transversal del tubo capilar sino que se anula en el centro y es máximo en los bordes. Para líquidos newtonianos $G_{max} = R \Delta P / 2 \eta l$, y $\bar{G} = 2 G_{max} / 3$.⁹ Las medidas viscosimétricas serán referidas al valor del gradiente medio

de velocidades \bar{G} del solvente:

$$\bar{G} = \frac{d_0 g h R}{3 l \eta_0} \quad (5b)$$

En la tabla IV - 1 figuran el radio R. del capilar utilizado, el factor de corrección por energía cinética según Hagenbach F y el gradiente medio de velocidades \bar{G} para los solventes utilizados.

Dependencia de la viscosidad con la concentración

En la definición de $[\eta]$ nada indica cómo debe efectuarse la extrapolación de η_{sp}/c a concentración cero. Las ecuaciones propuestas para obtener η_{sp}/c a dilución infinita utilizan como variable independiente tanto la concentración c como la viscosidad específica η_{sp} :

Extrapolaciones vs. la concentración:

¹⁴Huggins desarrolló la viscosidad específica reducida en una serie de potencias de la concentración

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (1)$$

Aunque existen desarrollos teóricos para k_H , los valores predichos no concuerdan con los experimentales ¹⁵; $k_H \approx 0.3 - 0.4$ para moléculas flexibles en buenos solventes, y tiende a crecer al disminuir la calidad termodinámica del solvente.

¹⁶Kraemer propuso

$$\ln \eta_r / c = [\eta] + k_{KR} [\eta]^2 c \quad (2)$$

donde $\eta_r = 1 + \eta_{sp}$. Desarrollando el logaritmo alrededor de $\eta_{sp} = 0$ $\ln \eta_r / c = \eta_{sp}/c - (\eta_{sp}/c)^2 c/2 + \dots$ y reemplazando η_{sp}/c por la expresión de Huggins (1), se obtiene $\ln \eta_r / c = [\eta] + [\eta]^2 (k_H - 1/2)c$. de donde surge que $k_H - k_{KR} = 1/2$.

Tomando logaritmos decimales a ambos lados de la ecuación (1)

$$\begin{aligned} \log(\eta_{sp}/c) &= \log([\eta]) + \log(1 + k_H [\eta] c) \approx \\ &\approx \log [\eta] + k_M [\eta] c \end{aligned} \quad (3)$$

se obtiene la ecuación de Martin.

Extrapolaciones vs. η_{sp}
18

Schulz y Blaschke propusieron escribir η_{sp}/c en función de η_{sp} :

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_2 [\eta] \eta_{sp} \quad (4)$$

La ecuación (4) puede deducirse formalmente de (1) observando que $[\eta] \approx \eta_{sp}/c$. k_2 vale alrededor de 0.28 para polímeros en buenos solventes.

La extrapolación vs. η_{sp} presenta algunas ventajas frente a la extrapolación vs. c : así por ejemplo, datos de η_{sp}/c de nitrato de celulosa en acetona⁹ dibujados contra c según la ec. de Huggins (1) muestran una fuerte curvatura hacia arriba (el efecto es tanto más pronunciado cuanto más alto es el peso molecular), en cambio se ajustan perfectamente a una recta en un gráfico contra η_{sp} . Aún cuando la curvatura en una extrapolación contra c no sea aparente puede ocurrir que en el análisis de los datos influyan las potencias superiores de la concentración debido a que están multiplicadas por $[\eta]$ elevada al grado de c más uno, con lo cual se obtendrían sistemáticamente valores de $[\eta]$ más bajos.

Además la referencia a los valores de η_{sp} resulta sumamente práctico pues es una cantidad directamente accesible por experimento e independiente del peso molecular: en la estandarización de las cantidades a inyectar de nitrato de celulosa en las columnas de cromatografía por permeación de geles, se encontró excelente reproducibilidad en los volúmenes de elución y presión limitando la concentración de modo que la viscosidad específica de la solución esté comprendida entre $0.3 < \eta_{sp} < 0.6$ ¹⁹, independientemente del peso molecular.

Si se define una concentración barra²⁰

$$\bar{c} \equiv 1/[\eta]$$

como el comienzo de la región de transición a un régimen semidiluido,²¹ se observa que equivale aproximadamente a la condición $\eta_{sp} = 1$, pues $[\eta] \approx \eta_{sp}/c$.-

Tomando logaritmos decimales a ambos lados de (4)

$$\log (\eta_{sp}/c) = \log([\eta](1 + k_2 \eta_{sp})) \approx \log [\eta] + k_{MF} \eta_{sp} \quad (5)$$

se obtiene la ecuación de Marx-Figini²². En esta ecuación la pendiente no depende de $[\eta]$ reduciéndose así el error en la extrapolación.

Hoffmann²³ postuló una dependencia tipo Arrhenius de la viscosidad específica reducida con la concentración:

$$\ln \eta_{r/c} = [\eta] + k_{HF} [\eta] \ln \eta_r \quad (6)$$

que puede deducirse formalmente de (2) observando que $[\eta] \approx \ln \eta_{r/c}$.- k_{HF} vale alrededor de -0.2 para polímeros flexibles en buenos solventes y se va haciendo más positivo a medida que disminuye la calidad termodinámica del solvente; es casi cero para poliestireno en ciclohexano a la temperatura theta.

En el apéndice D se calculan por propagación los errores en $[\eta]$ y en k para cada una de las ecuaciones de extrapolación viscosimétrica.

c) Resultados experimentales

Viscosidades intrínsecas de PBPL fueron medidas en cloroformo, 2,2,2-trifluoretanol (TFE), dioxano y nitrobenzeno.

Cloroformo

Las viscosidades intrínsecas en cloroformo a 30.0°C son utilizadas como referencia de todas las muestras medidas pues es un solvente accesible, de relativamente bajo costo y que además permite comparar los datos de muchos otros investigadores que también utilizaron este solvente para caracterizar viscosimétricamente sus muestras de PBPL. Su correlato con el peso molecular promedio viscosimétrico es inmediato vía la ecuación de calibración:

$$[\eta]_{CHCl_3}^{30} = 0.026_3 M\eta^{0.72} \quad (\bar{G} = 1540 \text{ seg}^{-1})$$

obtenida en esta tesis (capítulo IX).

El cloroformo utilizado es de calidad analítica marca Mallinkrodt, el cual viene estabilizado con aproximadamente 1% de etanol.*

Para obtener soluciones molecularmente dispersas se encontró necesario, luego de un pormenorizado estudio, zarandear mecánicamente las soluciones, por dos días a temperatura ambiente. Las soluciones fueron preparadas en matraces de un volúmen unas cinco veces mayor que el de la solución. En la figura IV - 1 se muestra la dispersión de los puntos experimentales viscosimétricos para soluciones de una muestra de PBPL que no fueron tratadas de la manera indicada, alrededor de la correcta curva experimental.

Para pesos moleculares muy bajos resultó suficiente agitar magnéticamente por unas horas.

En la tabla IV - 2 aparecen los resultados de las extrapolaciones según las ecuaciones anteriormente enunciadas, juntamente con los errores standard en $[\eta]$ y en k ($=k_{\eta}, k_{MF}, k_{HF}, k_H, k_{KR}$ y k_M). (Ver apéndice D).

Los valores de $[\eta]$ coinciden dentro del error experimental (ver figura IV - 2).

Las magnitudes de k corresponden a las encontradas para otros polímeros en buenos solventes. No se observa dependencia de k con el peso molecular. Se verifica la relación $k_H - k_{KR} = 1/2$.

Las viscosidades intrínsecas de todas las otras muestras no indicadas en la tabla IV - 2 se calcularon, debido a escasez de material y para ahorrar tiempo y esfuerzo, midiendo η_{sp}/c para una o dos concentraciones elegidas de modo tal que $\eta_{sp} \approx 0.35$ (#). Para el cálculo se utilizó la ecuación de Schulz-Blaschke y el valor $\bar{k}_{\eta} = 0.25$.

(#) Con este valor de η_{sp} se minimiza la combinación de errores en η_{sp} mismo y en la extrapolación.

* CHCl_3 no estabilizado se descompone dando HCl como subproducto, el que cataliza la degradación hidrolítica de PBPL.-

2,2,2-trifluoretanol (TFE)

Las viscosidades intrínsecas medidas en TFE permiten completar la caracterización termodinámica e hidrodinámica de PBPL en solución diluida, pues en este solvente se midieron radios de giro y segundos coeficientes del virial (capítulos VII y IX).

Las soluciones fueron preparadas de modo análogo a lo hecho con cloroformo.

Estas medidas tienen un problema experimental adicional: pequeñas cantidades de agua hacen disminuir el valor de $[\eta]$ apreciablemente, por ello se extremaron las precauciones en su purificación.

TFE, calidad puro marca Fluka, se neutralizó con CO_3Na_2 , se secó sobre tamices moleculares de 3 A° y luego fue cuidadosamente destilado sobre Cl_2Ca .

Las viscosidades intrínsecas de PBPL (muestra T6) de $M_7 = 668.000 \text{ g/mol}$ en TFE, TFE + 2.5% de agua y TFE + 5% de agua, fueron respectivamente 638, 604 y 600 ml/g.

Los resultados de las extrapolaciones viscosimétricas de PBPL en TFE a 30.0°C figuran en la tabla IV - 3.

Los valores de $[\eta]$ concuerdan dentro del error experimental.

La relación entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular (capítulo IX)

$$[\eta]_{\text{TFE}}^{30} = 0.017 M^{0.79} \quad (\bar{G} = 630 \text{ seg}^{-1})$$

corresponde a la esperada para polímeros lineales y flexibles en muy buenos solventes (capítulos VIII, IX y conclusiones).

Fujita y col. encontraron para el homólogo isotáctico poli(D-β-metil-β-propiolactona) en TFE que $[\eta]_{\bar{G} \rightarrow 0}$ y $[\eta]_{\text{conv}}$ recién comienzan a diferir para $[\eta] > 700 \text{ ml/g}$. La posible influencia de \bar{G} en la ecuación $[\eta] - M$ se traduciría en un exponente algo menor al calculado con datos de $[\eta]_{\bar{G} \rightarrow 0}$. Observar que el mayor valor de $[\eta]$ medido es $[\eta] = 797 \text{ ml/g}$.

Dioxano

De los ensayos de solubilidad (capítulo III) y de las medidas osmométricas (capítulo VI) se concluye que dioxano es un solvente termodinámicamente pobre de PBPL. Por ello se hicieron medidas viscosimétricas a distintas temperaturas para poder determinar la temperatura theta (ver capítulos VI y VIII) definida en este caso como aquella para la cual $[\eta] \sim M^{1/2}$.

El dioxano utilizado fue de calidad analítica, marca Mallinkrodt.

Luego de un pormenorizado estudio se adoptó el siguiente método de disolución, cuya bondad fue corroborada por la congruencia y reproducibilidad de las medidas tanto osmométricas como viscosimétricas (figura IV 3): Se deja hinchar al polímero por el solvente en un matraz por un par de días, luego se calienta suavemente la solución con agitación hasta alcanzar aproximadamente los 90°C. A esta temperatura se continúa la agitación por unos 15 - 20 minutos. La solución se conserva a una temperatura superior a los 30°C.-

Los resultados de las extrapolaciones viscosimétricas para una muestra en el intervalo de temperaturas 20 - 70°C figuran en la tabla IV - 4. Los valores de $[\eta]$ calculados coinciden según las distintas ecuaciones de extrapolación, dentro del error experimental. Pero además se observa que no existe una dependencia neta de $[\eta]$ con la temperatura (figuras IV - 3 y IV - 4), comportamiento típico de un solvente atérmico, mas no de uno pobre.

Resultados similares fueron obtenidos para las demás muestras medidas (tabla IV - 5).

Se obtuvo la siguiente ecuación de $[\eta]$ en función del peso molecular tomando como base los datos a 30.0°C :

$$[\eta]_{\text{diox}}^{30} = (0.017 \pm 0.002) M^{0.71 \pm 0.02} \quad (\bar{G} = 680 \text{ seg}^{-1})$$

Un segundo coeficiente del virial nulo es el criterio termodinámico de la temperatura theta, y de las medidas osmométricas se deduce que $A_2 \approx 0$ en dioxano a $T \lesssim 30^\circ\text{C}$. Dentro del contexto de la teoría de Kirkwood-Riseman (apéndice C), un exponente mayor que 0.5 en la relación $[\eta]$: M , en estas condiciones, indica un efecto de drenaje parcial del solvente a través de la cadena. Aunque existen algunos datos en la literatura, por ejemplo G.C. Berry y col.²⁶ alegan, partiendo de datos de $[\eta]$, la posible existencia de drenaje parcial del solvente (una mezcla dioxano - ciclohexano) a través de la cadena polimérica (un policarbonato), en general se acepta que las moléculas de polímero se comportan hidrodinámicamente como esferas rígidas, lo cual fue comprobado experimentalmente para un gran número de sistemas polímero - solvente en estado termodinámico theta.¹⁵

Para adjudicar efectivamente estos resultados a drenaje parcial del solvente se debería medir el radio de giro, por dispersión de luz, en función del peso molecular. Estas medidas son difíciles y sujetas a gran error experimental porque el contraste refractivo PBPL - dioxano es pequeño (capítulo V).

Nitrobenceno

De ensayos de solubilidad (capítulo III-b) se encontró que nitrobenceno es también un solvente termodinámicamente pobre de PBPL, para el cual la temperatura theta estaría alrededor de los 30°C .

Se midieron viscosidades intrínsecas de tres muestras de PBPL en nitrobenceno (calidad analítica, marca Riedel de Haën) a distintas temperaturas. La técnica de disolución empleada fue análoga a la descrita para dioxano. Datos en tablas IV - 5 y 6.-

En la figura IV - 5 se observa la correcta alineación de los puntos (cada concentración, al igual que para las medidas realizadas con los otros solventes, fue preparada por separado para comprobar que la solución es efectivamente molecularmente dispersa). La pendiente y ordenada son comunes a todas las temperaturas (e independientemente de la ecuación

de extrapolación empleada), igual que para dioxano. Los valores de $[\eta]$ son también similares a los encontrados para dioxano, pese a que ambos solventes difieren en su estructura química (nitrobenceno es un compuesto aromático, dioxano un éter alifático). Pero además se verificó un fenómeno adicional en nitrobenceno: a $T \leq 25^\circ\text{C}$, luego de un cierto tiempo que dependía de la concentración y del peso molecular, el polímero comenzaba a precipitar dentro del viscosímetro. Esto implica que las medidas se hicieron en condiciones metaestables. Se redisolvió la muestra en el mismo viscosímetro a 70°C y se volvió a medir en las mismas condiciones para observar la reproducibilidad del fenómeno. En las condiciones metaestables indicadas tampoco hay variación del valor de $[\eta]$.

La dependencia de $[\eta]$ con M , tomando como base los datos de 30.0°C , da también una relación con un exponente mayor que 0.5:

$$[\eta]_{\text{nitro-}}^{30} = (0.025 \pm 0.003) M^{0.68 \pm 0.02} \quad (\bar{G} = 530 \text{ seg}^{-1} \text{ benceno})$$

Al respecto valen las mismas apreciaciones que se hicieron para dioxano - PBPL. El contraste óptico entre nitrobenceno y PBPL es también pequeño como para poder medir radios de giro con precisión. Sin este dato no puede afirmarse con certeza que el efecto se deba a drenaje parcial de solvente a través del ovillo.

Tabla IV - 1

Datos de solventes utilizados en las medidas viscosimétricas (ver texto)

	T (°C)	R (cm)	η_0 (cp)	t_0 (seg)	d_0 (g/ml)	F 10 ³	dif.% en η_{sp}	\bar{G}^{-1} (seg ⁻¹)
cloroformo	30	0.015	0.514	71.0	1.4706	6.1	1.2	1540
TFE	30	0.020	1.543	75.5	(1.3601)	1.8	0.4	630
dioxano	20	0.020	(1.3)	85.6	1.0336	1.4	0.3	570
	30	"	1.087	72.3	1.0223	2.0	0.4	680
	40	"	(0.94)	63.2	(1.0110)	2.6	0.5	770
	50	"	(0.81)	55.4	(0.9997)	3.4	0.7	900
	60	"	(0.71)	49.0	(0.9884)	4.3	0.85	1000
	70	"	(0.63)	43.7	(0.9771)	5.4	1.1	1120
nitrobenzono	20	0.020	(1.95)	115.7	1.2032	0.8	0.2	440
	22.5	"	(1.9)	110.8	(1.2010)	0.9	0.2	460
	25	"	(1.8)	105.6	1.1985	1.0	0.2	480
	30	"	1.634	97.5	1.1936	1.15	0.2	530
	50	"	(1.2)	73.9	1.1740	2.0	0.4	690
	70	"	(0.95)	58.1	(1.1620)	3.2	0.6	880

Nota: Densidades (d_0) entre paréntesis, calculadas por interpolación o extrapolación lineal de datos de la literatura a otras temperaturas.
 Viscosidades cinemáticas (η_0) entre paréntesis calculadas con los valores de t_0 medidos.

Los valores de F calculados para $\eta_{sp} = 0.3$

Tabla IV - 2

Viscosidades intrínsecas de PDPL en cloroformo, 30.0°C - $[\eta] / (\text{ml/g})$

Muestra M_w (g/mol)	Extrapolaciones vs. $[\eta]_{sp}$:											
	Schulz-Blaschke		Marx-Fligini		Hoffmann		Huggins		Kraemer		Martin	
	$[\eta]$	k_7	$[\eta]$	k_{MF}	$[\eta]$	k_{HF}	$[\eta]$	k_H	$[\eta]$	k_{KR}	$[\eta]$	k_M
B1 73.000	80.7 (0.5)	0.26 (0.01)	81.4 (0.4)	0.099 (0.004)	79.5 (0.5)	-0.16 (0.01)	79.0 (0.6)	0.36 (0.02)	79.1 (0.4)	-0.14 (0.01)	79.9 (0.5)	0.133 (0.006)
T3D1 135.000	125.6 (0.6)	0.25 (0.01)	126.4 (0.2)	0.098 (0.001)	124.0 (0.6)	-0.18 (0.01)	123.6 (0.7)	0.33 (0.01)	123.3 (0.5)	-0.16 (0.01)	124.7 (0.2)	0.126 (0.002)
T1 230.000	184. (1)	0.23 (0.01)	185 (1)	0.089 (0.005)	182 (1)	-0.20 (0.02)	182 (2)	0.30 (0.02)	181 (1)	-0.17 (0.01)	183 (1)	0.114 (0.008)
T2D1-F2 346.000	248 (2)	0.26 (0.01)	250 (1)	0.098 (0.004)	245 (2)	-0.18 (0.01)	244 (2)	0.34 (0.02)	244 (1)	-0.16 (0.01)	246 (2)	0.126 (0.006)
T25 610.000	370 (3)	0.23 (0.02)	370 (2)	0.094 (0.007)	367 (2)	-0.23 (0.02)	368 (3)	0.27 (0.03)	366 (2)	-0.20 (0.02)	369 (2)	0.107 (0.009)
T5 862.000	474 (1)	0.28 (0.01)	476 (1)	0.109 (0.003)	471 (1)	-0.18 (0.01)	470 (1)	0.34 (0.01)	469 (1)	-0.16 (0.01)	472 (1)	0.132 (0.004)
\bar{K}		0.25		0.098		-0.19		0.32		-0.16		0.123

Nota: Las cantidades entre paréntesis indican los errores standard en cada magnitud.

Tabla IV - 3

Viscosidades intrínsecas de PBPL en 2,2,2-trifluoroetanol, 30.0°C - $[\eta]$ / (ml/g)

Muestra	M_w (g/mol)	Extrapolaciones vs. c:															
		Schulz-Blaschke			Marx-Figini			Hoffmann			Huggins			Kraemer			Martin
		$[\eta]$	k	k_0	$[\eta]$	k_{MF}	$[\eta]$	k_{HF}	$[\eta]$	k_H	$[\eta]$	k_{KR}	$[\eta]$	k_M	$[\eta]$	k_M	
T31	179.000	236 (2)	0.28 (0.01)	238 (2)	0.106 (0.005)	233 (2)	-0.15 (0.02)	231 (2)	0.39 (0.02)	232 (2)	-0.13 (0.01)	234 (2)	0.14 (0.01)				
P11	265.000	309 (8)	0.27 (0.05)	312 (7)	0.103 (0.019)	306 (9)	-0.17 (0.07)	305 (11)	0.35 (0.08)	306 (8)	-0.16 (0.06)	308 (9)	0.13 (0.03)				
T6	668.000	638 (18)	0.28 (0.02)	645 (7)	0.103 (0.008)	628 (8)	-0.15 (0.02)	622 (11)	0.40 (0.03)	625 (7)	-0.13 (0.02)	631 (10)	0.14 (0.01)				
T5	862.000	797 (21)	0.27 (0.05)	803 (19)	0.102 (0.020)	790 (22)	-0.18 (0.07)	785 (29)	0.35 (0.09)	787 (20)	-0.16 (0.06)	793 (25)	0.13 (0.03)				
T2D1-F5	227.000		0.28		0.103		-0.16		0.37		-0.14		0.14				

Nota: Las cantidades entre paréntesis indican los errores standard en cada magnitud.

Tabla IV - 4

Viscosidades intrínsecas de PBPL en dioxano . $[\eta] / (\text{ml/g})$

T (°C)	Muestra T31 - $M_n = 179.000 \text{ g/mol}$		Extrapolaciones vs. c:									
	Ecuaciones de:		Hoffmann		Huggins		Kraemer		Martin			
	k_7	k_e	Marx-Figini	k_{MF}	$[\eta]$	k_{HF}	$[\eta]$	k_H	$[\eta]$	k_{KR}	$[\eta]$	k_M
20.0	96.4 (1)	0.27 (0.02)	97.1 (0.9)	0.101 (0.007)	95.1 (1)	-0.17 (0.03)	94.6 (1)	0.36 (0.03)	94.7 (0.9)	-0.14 (0.02)	95.6 (1)	0.13 (0.01)
30.0	95.0 (1)	0.27 (0.02)	95.7 (0.8)	0.101 (0.007)	93.9 (1)	-0.17 (0.03)	93.4 (2)	0.36 (0.04)	93.5 (1)	-0.15 (0.02)	94.3 (1)	0.13 (0.01)
40.0	93.1 (0.7)	0.31 (0.01)	94.0 (0.7)	0.115 (0.006)	91.9 (0.6)	-0.13 (0.01)	91.1 (0.9)	0.43 (0.02)	91.7 (0.6)	-0.12 (0.01)	92.2 (0.8)	0.16 (0.01)
50.0	93.9 (0.6)	0.29 (0.01)	94.7 (0.4)	0.109 (0.004)	92.8 (0.6)	-0.15 (0.01)	92.1 (0.8)	0.39 (0.02)	92.5 (0.5)	-0.13 (0.01)	93.1 (0.6)	0.14 (0.01)
60.0	94.5 (1)	0.29 (0.03)	95.3 (1)	0.110 (0.011)	93.4 (1)	-0.15 (0.04)	92.8 (2)	0.39 (0.05)	93.2 (1)	-0.13 (0.03)	93.8 (2)	0.14 (0.02)
70.0	95.5 (2)	0.24 (0.04)	96.0 (2)	0.094 (0.02)	94.4 (2)	-0.20 (0.06)	94.5 (3)	0.30 (0.06)	94.1 (2)	-0.17 (0.05)	95.2 (2)	0.12 (0.02)

Nota: Las cantidades entre paréntesis indican los errores standard en cada magnitud.

Tabla IV - 5

Viscosidades intrínsecas de PBPL en dioxano y nitrobenzeno a diferentes temperaturas.-

<u>Dioxano:</u>				<u>Nitrobenzeno:</u>			
Muestra	M _? (g/mol)	T (°C)	[η] (ml/g)	Muestra	M _? (g/mol)	T (°C)	[η] (ml/g)
T5	862.000	30	286				
T6	668.000	20	242	T6	668.000	30	226
		30	244			50	227
		40	243			70	231
		50	237				
		60	241	T31	179.000	30	88.6
		70	242				
T61	632.000	20	226				
		30	228				
		40	229				
		50	224				
		70	226				
T21	539.000	20	209				
		30	214				
		40	211				
		50	217				
P11	265.000	30	122				
T2D1-F5	227.000	30	110				
T7	178.000	30	94.4				

Tabla IV - 6

Viscosidades intrínsecas de PBFL en nitrobenzeno. $[\eta] / (\text{ml/g})$

Muestra U2 - $M_w = 32.000 \text{ g/mol}$

T (°C)	Extrapolaciones vs. $[\eta]_{sp}$:		Extrapolaciones vs. c:									
	$[\eta]$ k_2	k_{ke}	Marx-Fifini $[\eta]$ k_{MF}	Hoffmann $[\eta]$ k_{HF}	Huggins $[\eta]$ k_H	Kraemer $[\eta]$ k_{KR}	Martin $[\eta]$ k_M					
20.0	28.1 (0.3)	0.29 (0.02)	28.3 (0.3)	0.108 (0.009)	27.7 (0.3)	-0.15 (0.02)	27.6 (0.4)	0.39 (0.03)	27.6 (0.3)	-0.13 (0.02)	27.8 (0.3)	0.14 (0.01)
22.5	27.6 (0.5)	0.30 (0.03)	27.9 (0.5)	0.115 (0.013)	27.2 (0.5)	-0.13 (0.04)	27.0 (0.6)	0.42 (0.05)	27.2 (0.4)	-0.12 (0.03)	27.4 (0.5)	0.15 (0.02)
25.0	27.5 (0.4)	0.31 (0.03)	27.8 (0.4)	0.116 (0.01)	27.2 (0.4)	-0.13 (0.04)	26.9 (0.5)	0.43 (0.05)	27.1 (0.4)	-0.12 (0.03)	27.2 (0.5)	0.16 (0.02)
30.0	28.4 (0.3)	0.26 (0.02)	28.6 (0.3)	0.099 (0.008)	28.0 (0.3)	-0.18 (0.03)	27.9 (0.4)	0.34 (0.03)	27.9 (0.3)	-0.16 (0.02)	28.2 (0.3)	0.13 (0.01)
50.0	27.6 (0.3)	0.27 (0.02)	27.8 (0.3)	0.103 (0.010)	27.3 (0.3)	-0.17 (0.03)	27.2 (0.4)	0.35 (0.03)	27.2 (0.3)	-0.15 (0.02)	27.4 (0.4)	0.13 (0.01)
70.0	27.8 (0.6)	0.27 (0.04)	28.0 (0.5)	0.104 (0.016)	27.4 (0.5)	-0.17 (0.05)	27.4 (0.7)	0.35 (0.07)	27.4 (0.5)	-0.15 (0.04)	27.6 (0.6)	0.13 (0.02)

Nota: Las cantidades entre paréntesis indican los errores standard en cada magnitud.

Figura IV - 1

Estudio del procedimiento de disolución de PBPL en cloroformo.

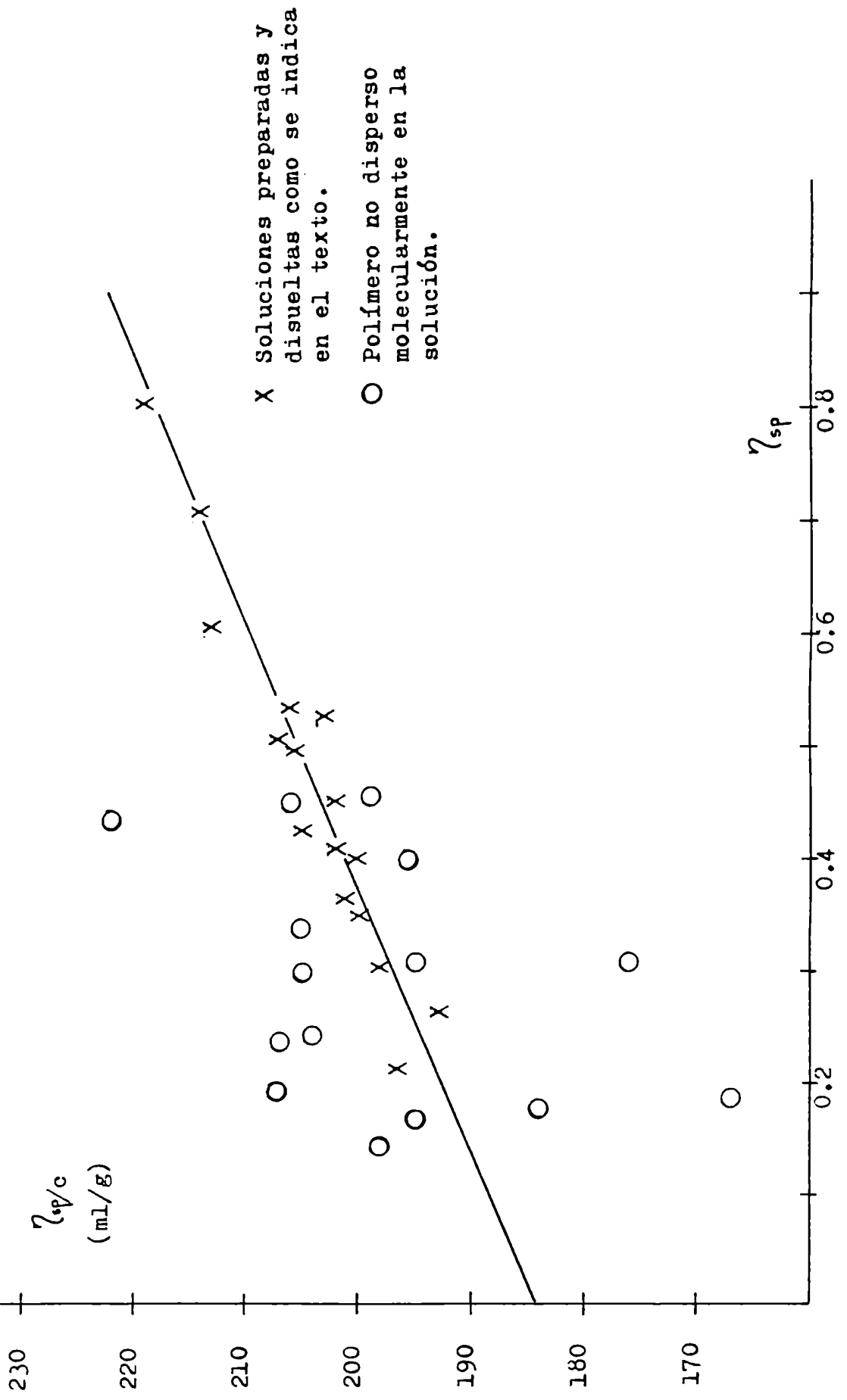


Figura IV - 2

Distintas extrapolaciones de datos viscosimétricos
PEPL en cloroformo a 30.0°C

(Muestra T5 - $M_v = 862.000 \text{ g/mol}$)

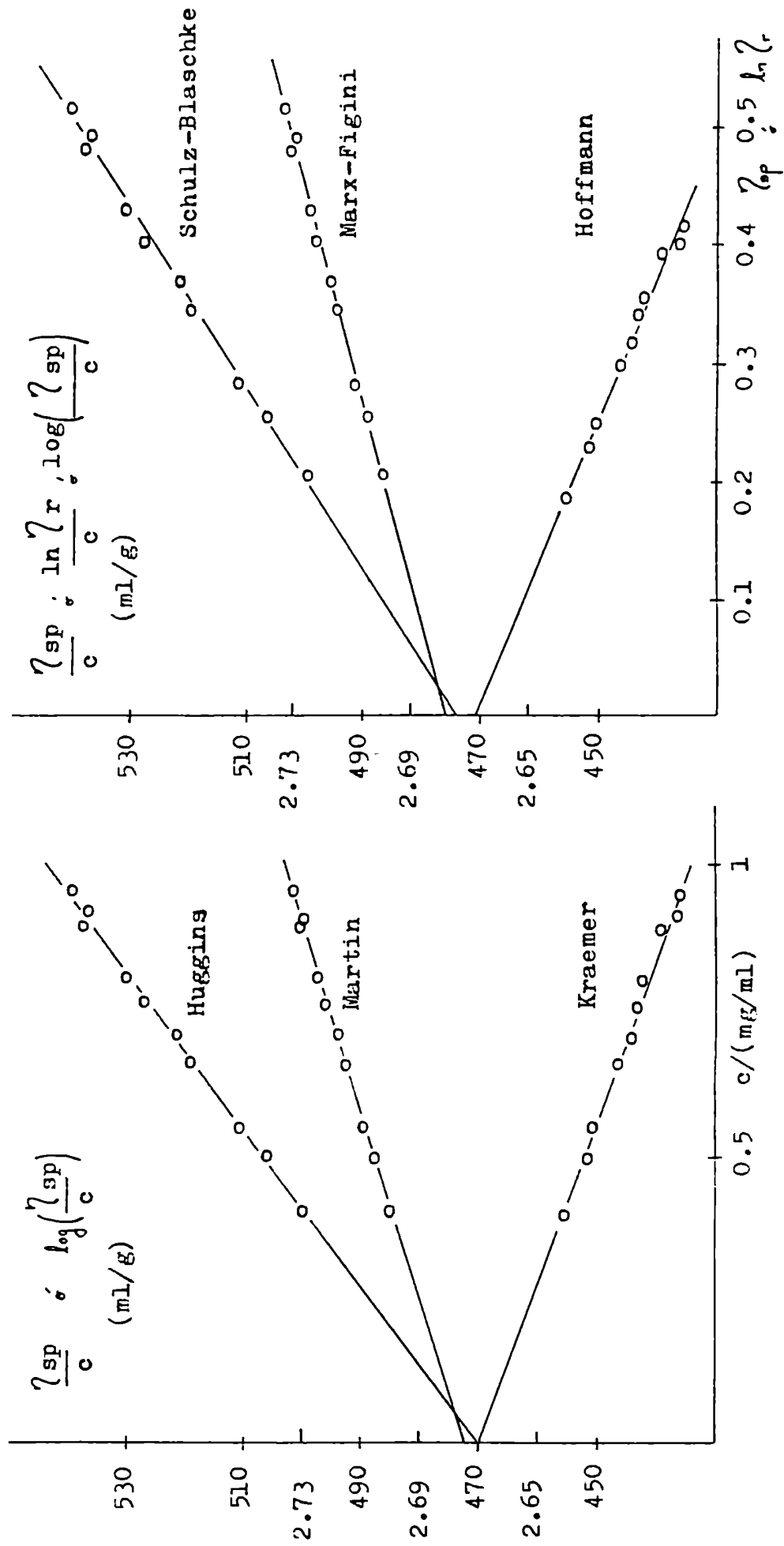
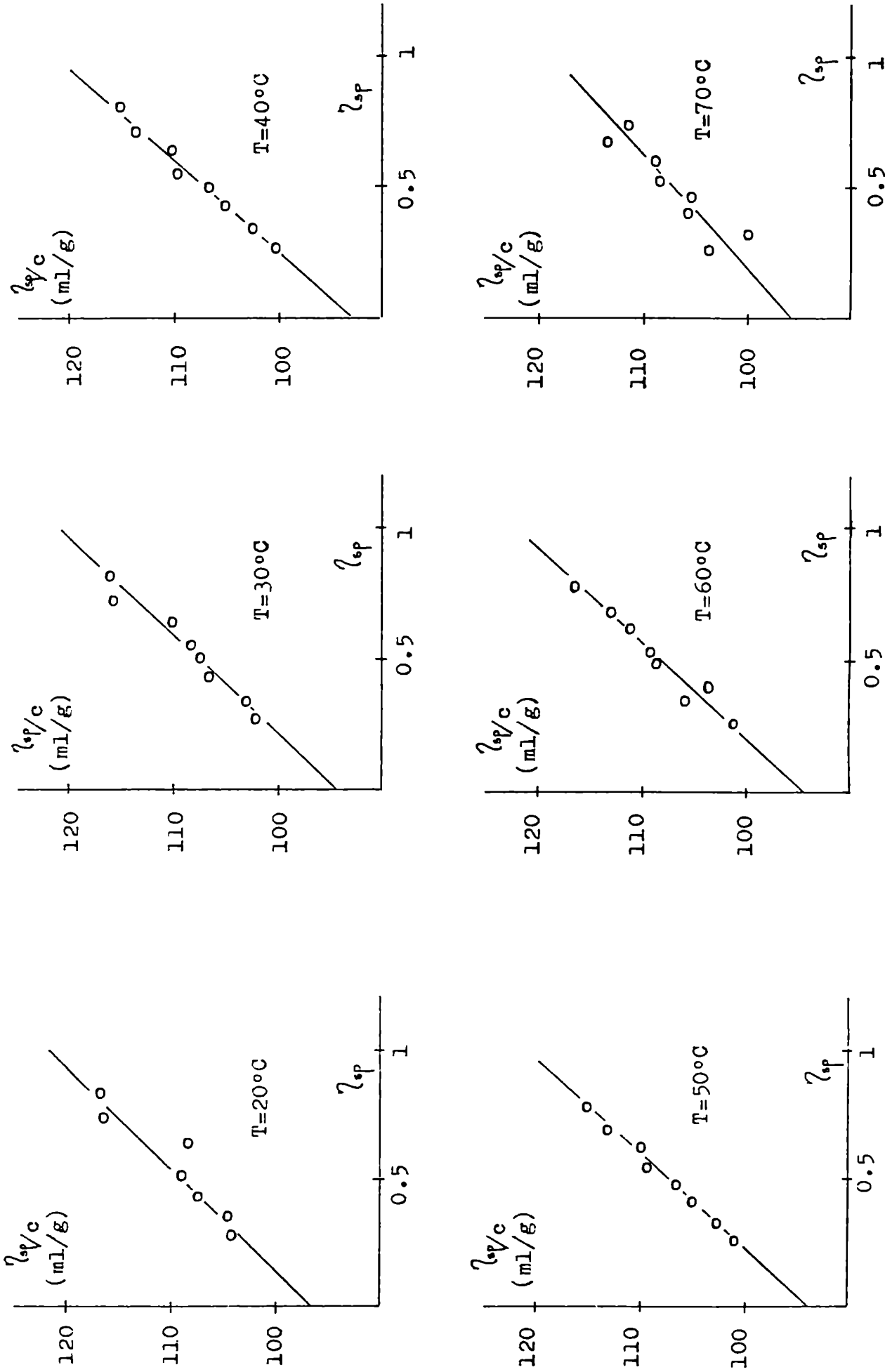


Figura IV - 3

Viscosidades intrínsecas de PPPL en dioxano a distintas temperaturas
 (Muestra T31, $M_1 = 179.000 \text{ g/mol}$)



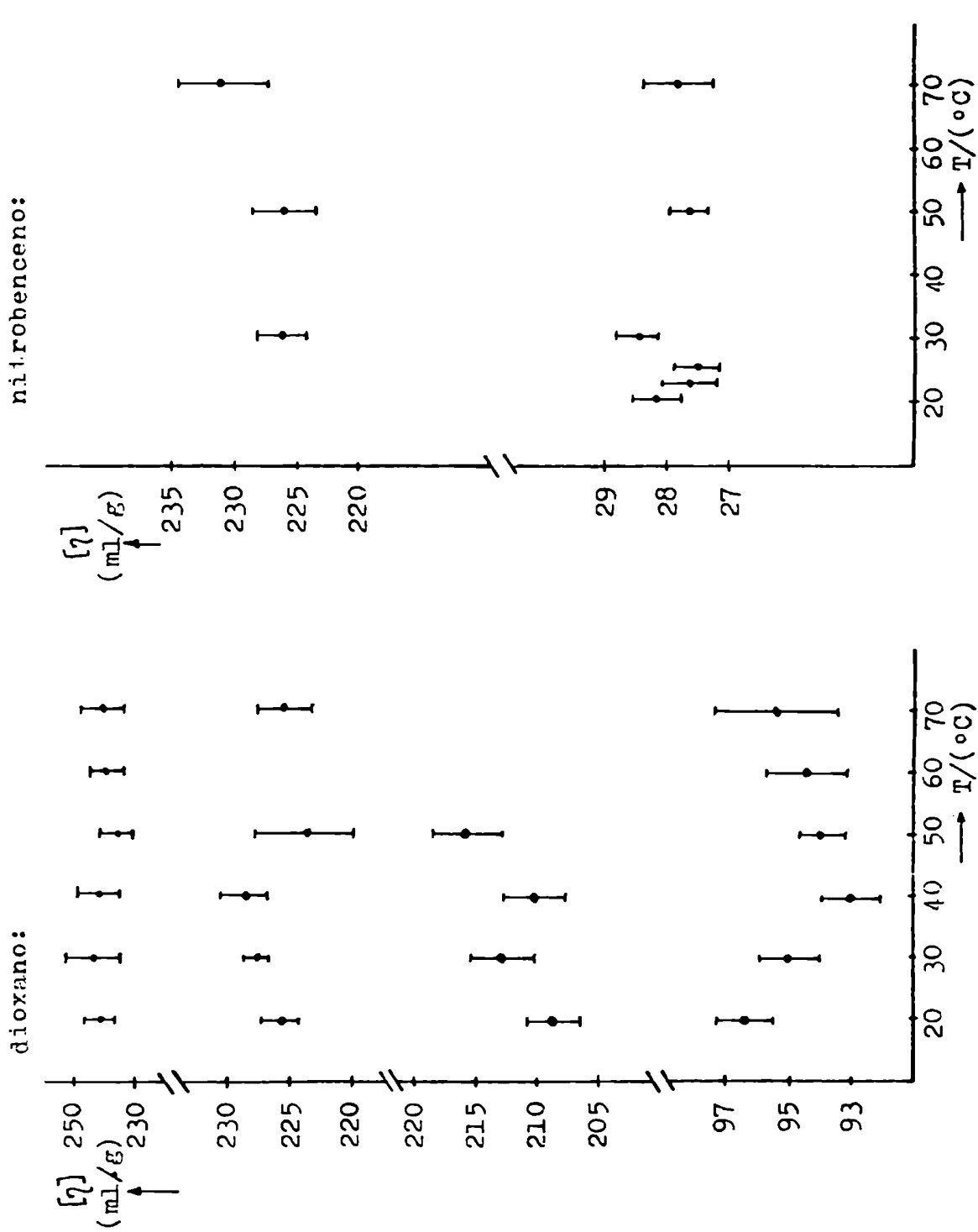
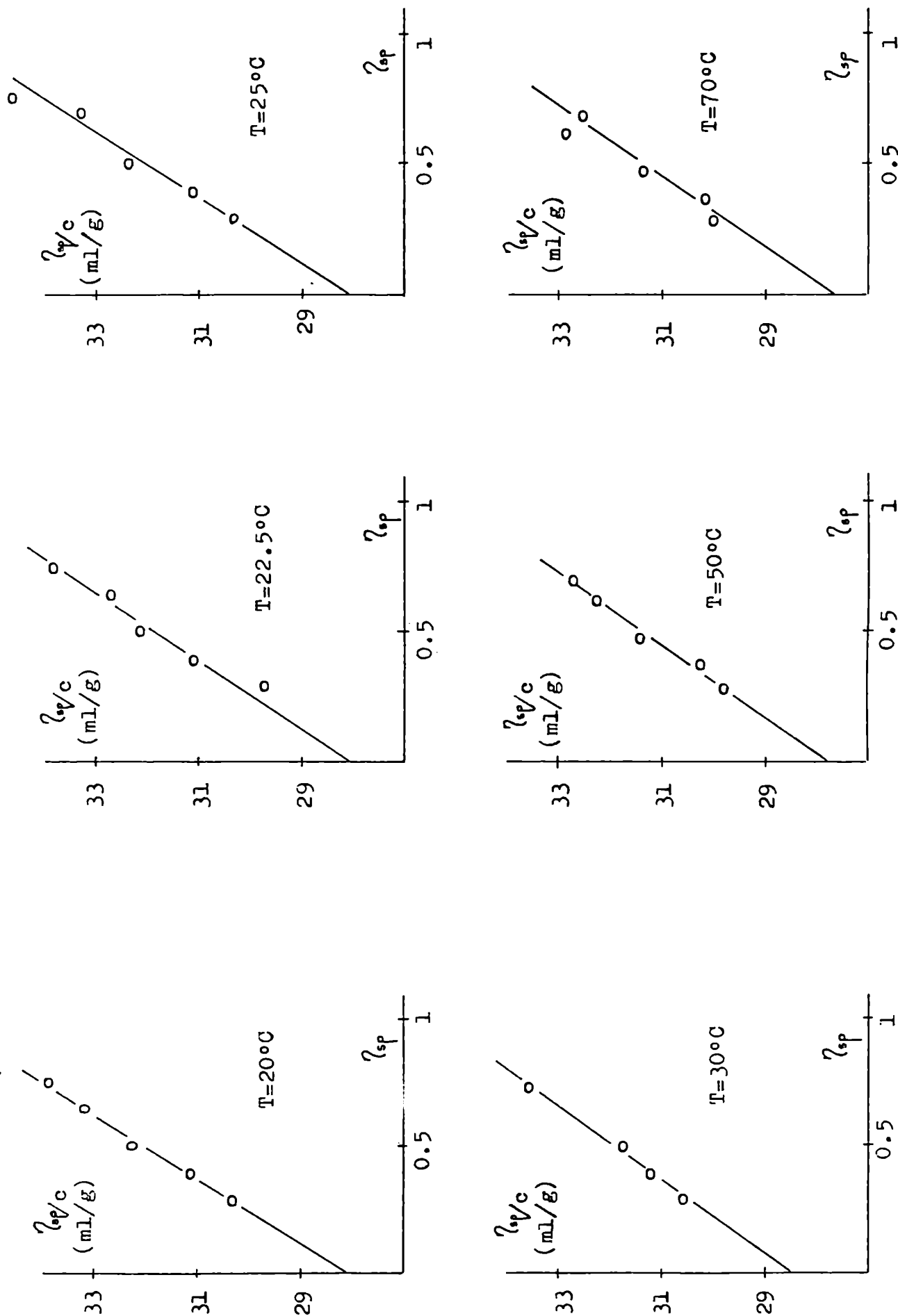


FIGURA IV - 4: Viscosidades intrínsecas de PBPL en dioxano y nitrobenzene a distintas temperaturas.

Figura IV - 5

Viscosidades intrínsecas de PBPL en nitrobeneno a distintas temperaturas
(Muestra U2, $M_w = 32.000 \text{ g/mol}$)



Bibliografía (capítulo IV)

- 1.- G.V.Schulz, H.J.Cantow, Makromol.Chem. 13, 71 (1954)
- 2.- H.Staudinger y W.Heuer, Ber 63, 222 (1930)
- 3.- H.Staudinger y R.Nodzu, Ber 63, 721 (1930)
- 4.- A.Einstein, Ann.Phys. 19, 289 (1906)
- 5.- A.Einstein, Ann.Phys. 34, 591 (1911)
- 6.- J.G.Kirkwood, J.Riseman, J.Chem.Phys.16, 565 (1948)
- 7.- P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ.Press, Ithaca y London, 1953, capítulo 14.-
- 8.- Z.Grubisic, P.Remp y H.Benoit, J.Pol.Sci. B5, 753 (1967)
- 9.- G.V.Schulz, H.J. Cantow, "Viscosimetrische Methode" en "Methoden der Organischen Chemie", Houben-Weyl, Hrsg. Eu.Müller, Thieme Verlag, Stuttgart 3ra. ed., 1955, vol III/1
- 10.- G.Meyerhoff, Proceedings de la Tercera Reunión Internacional sobre Ciencia y Tecnología de Polímeros, INIFTA, Universidad Nacional de La Plata, 1981, pag. 40.
- 11.- S.M.Shawki, A.E.Hamielec, J.Appl.Pol.Sci. 23, 3329 (1979)
- 12.- G.Meyerhoff, Fortschr.Hochpolym.Forsch 3, 59 (1961)
- 13.- T.Kotaka, H.Suzuki, H.Inagaki, J.Chem.Phys. 51, 1279 (1969)
- 14.- M.L.Huggins, J.Am.Chem.Soc. 64, 2716 (1942)
- 15.- H.Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row, NY, 1971, capítulo VI, sección 36.
- 16.- E.O.Kraemer, Ind.Eng.Chem. 30, 1200 (1938)
- 17.- H.M.Spurlin, A.F.Martin, H.G.Tnnet, J.Pol.Sci. 1, 63 (1946)
- 18.- G.V.Schulz, F.Blaschke, J.Prakt.Chem. 158, 136 (1941)
- 19.- M.Marx-Figini, O.Soubelet, Polymer Bulletin 6, 501 (1982)
- 20.- Prof.Dr. B.A.Wolf, "Temas seleccionados de termodinámica de soluciones de polímeros", curso dictado en el INIFTA, La Plata, 1983.
- 21.- P-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979, capítulo 6.
- 22.- M.Marx-Figini, comunicación personal.
- 23.- M.Hoffmann, Makromol.Chem. 24, 222 (1957)
- 24.- F.Swarts, Bull.Soc.Chimique de Belgique 43, 471 (1934)
- 25.- Y.Miyaki, Y.Einaga, T.Hirosye, H.Fujita, Macromolecules 10,1356 (1977)
- 26.- G.C.Berry, H.Nomura, K.G.Mayhan, J.Pol.Sci. A2-5, 1 (1967)

CAPITULO VIncremento específico del índice de refraccióna) Introducción

En la determinación de pesos moleculares por dispersión de luz es necesario medir, además de la intensidad dispersada por la solución en exceso de la dispersada por el solvente (capítulo VII), el incremento específico del índice de refracción, $d\tilde{n}/dc$. La intensidad de la dispersión es proporcional a $(d\tilde{n}/dc)^2$ por lo que debe buscarse un solvente cuyo índice de refracción sea lo más diferente posible del índice de refracción del polímero.

El índice de refracción de una solución, \tilde{n}_{01} , se puede expresar en función del índice de refracción del solvente, \tilde{n}_0 , y de la concentración c (g/ml) del soluto¹:

$$\tilde{n}_{01} = \tilde{n}_0 + a.c + b.c^2 + \dots \quad (1)$$

$$\frac{\Delta \tilde{n}}{c} = \frac{\tilde{n}_{01} - \tilde{n}_0}{c} = a + b.c + \dots \quad (2)$$

Se define el incremento específico del índice de refracción como el límite a dilución infinita de $\Delta \tilde{n}/c$:

$$d\tilde{n}/dc \equiv \lim_{c \rightarrow 0} (\Delta \tilde{n}/c)_{T, \lambda_0} \quad (3)$$

En principio $d\tilde{n}/dc$ puede depender de la concentración y ciertamente es función de la longitud de onda in vacuo λ_0 y de la temperatura T .^{*}

El tratamiento teórico más completo del incremento específico del índice de refracción se debe a W.Mächtle y H.Fischer,² quienes postularon para la refracción específica r_{01} de una solución de polímero, la aditividad de las refracciones específicas de soluto (r_1) y solvente (r_0):

$$r_{01} = w_0 \cdot r_0 + w_1 \cdot r_1 \quad (4)$$

* La dependencia de $d\tilde{n}/dc$ con la temperatura es pequeña. Usualmente es del orden 1 a 5 10^{-4} ml/g °C, con sentido positivo o negativo.¹

donde w_i es la fracción másica del componente i , relación verificada experimentalmente para sustancias micromoleculares.

La refracción específica de i está definida como el producto de su volumen específico v_i por una función de su índice de refracción, $f(\tilde{n}_i)$:

$$r_i = v_i \cdot f(\tilde{n}_i) \quad (5)$$

A partir del resultado del tratamiento de Mächtle y Fischer, (ver apéndice E)

$$d\tilde{n}/dc = (r_1 - \bar{v}_1^\infty \cdot f(\tilde{n}_0)) / (\partial f(\tilde{n}_0) / \partial \tilde{n}_0) \quad (6)$$

donde \bar{v}_1^∞ es el volumen parcial específico a dilución infinita del polímero, juntamente con la ecuación de Gladstone-Dale para $f(\tilde{n}_i)$

$$f(\tilde{n}_i) = \tilde{n}_i - 1 \quad (7)$$

y suponiendo aditividad de volúmenes, se obtiene:

$$d\tilde{n}/dc = \bar{v}_1^\infty (\tilde{n}_1 - \tilde{n}_0) \quad (8)$$

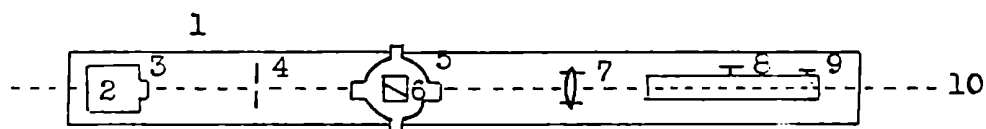
Esta ecuación indica que el incremento específico del índice de refracción es una función lineal del índice de refracción del solvente y existen muchos ejemplos que lo demuestran con suficiente precisión.

b) Parte experimental

La determinación del incremento específico del índice de refracción, $d\tilde{n}/dc$, requiere una medición cuidadosa de la diferencia $\Delta\tilde{n}$ entre el índice de refracción de una solución de concentración c conocida y el índice de refracción del solvente.

Equipo

El equipo utilizado es un refractómetro diferencial Brice-Phoenix modelo BP-2000-V, cuya óptica está basada en la celda dividida de Brice-Halwer³. El esquema es el siguiente:



1.- banco óptico; 2.- lámpara de mercurio; 3.- filtro para seleccionar la longitud de onda; 4.- rendija colimadora; 5.- compartimento termos-

tatizable que puede girar 180° , solidariamente con la celda (6), mediante una palanca ubicada en su pie; 6.- celda de tipo doble prisma dividida en dos compartimientos para cargar solvente y solución; 7.- lente proyectora y diafragma para regular la intensidad de la imagen; 8.- microscopio para enfocar la imagen de la rendija (4) en una escala graduada de 10 mm. Un tornillo micrométrico (9) desplaza un filamento que se hace superponer sobre la imagen; 10.- eje óptico del sistema.- La sensibilidad es 10^{-3} mm y se necesita 1 ml de solución.

Alineación

Alinear el refractómetro diferencial implica hacer coincidir los centros y ejes ópticos de cada pieza con el eje óptico del sistema. Para ello se cargaron ambos compartimientos de la celda con agua destilada, se aflojaron los tornillos Allen que ajustaban las piezas al banco óptico y se ajustaron luego que la imagen de la rendija quedó en el centro de la escala para ambas posiciones de la celda (0° y 180°).

Calibración

En el instrumento Brice-Phoenix el desplazamiento Δd es proporcional a la diferencia entre los índices de refracción de las sustancias en ambos compartimientos de la celda

$$\Delta \bar{n} = \Phi \Delta d$$

El valor de Φ se obtiene mediante una calibración con soluciones de $\Delta \bar{n}$ conocido.

Se midieron los desplazamientos Δd para soluciones de cloruro de potasio (reactivo puro Carlo Erba previamente secado en estufa bajo vacío a 100°C por 24 horas) en agua bidestilada (en columnas de cuarzo, previamente pasada por resinas de intercambio). Los correspondientes valores de $\Delta \bar{n}$ se calcularon interpolando los datos experimentales de concentración con los listados por A. Kruis⁴ quien midió $\Delta \bar{n}$ interferométricamente.

En la tabla V - 1 aparecen los valores de Δd medidos junto con los de $\Delta \bar{n}$ calculados. Un gráfico $\Delta \bar{n}_{\text{calc}}$ vs. Δd_{med} , que incluye el origen, dió la recta (figura V - 1):

$$\Delta \bar{n} \cdot 10^6 = (0.9903 \pm 0.0008) \Delta d / (10^{-3} \text{ mm})$$

Mediciones

El desplazamiento Δd leído es la diferencia entre las lecturas a 0° y 180° de la solución menos las correspondientes al solvente:

$$\Delta d = (d_{0^\circ} - d_{180^\circ})_{\text{solucion}} - (d_{0^\circ} - d_{180^\circ})_{\text{solvente}} \quad (9)$$

Los valores de d solvente variaban bastante de muestra en muestra por lo que se midieron para cada batch con el que se preparaba un juego de soluciones. Las lecturas debieron hacerse rápidamente porque, debido al diseño de la tapa de la celda, ocurrían variaciones en la concentración por vaporización o pasaje de solvente de un compartimiento al otro ("creeping")

c) Determinación de $d\bar{n}/dc$ de PBPL a 25°C , $\lambda_0 = 5461 \text{ \AA}$, en distintos solventes.

Se midieron valores de $\Delta \bar{n}/c$ de PBPL de bajo peso molecular ($M_w = 7000 \text{ g/mol}$) en cloroformo (calidad analítica, marca Mallinkrodt), dioxano (calidad analítica, marca Sintorgan) y 2,2,2-trifluoretanol (calidad puro marca Fluka, purificado como se indica en el capítulo IV - c) y de PBPL de alto peso molecular ($M_w = 230.000 \text{ g/mol}$) en 2,2,2-trifluoretanol.

Los datos aparecen en la tabla V - 2.

No se observa dependencia de $\Delta \bar{n}/c$ con la concentración.

Los valores del incremento específico del índice de refracción son:

Tabla V - 3

Incrementos específicos del índice de refracción de PBPL
 $T = 25^\circ\text{C}$, $\lambda_0 = 5461 \text{ \AA}$.

$[\eta]_{\text{CHCl}_3}^{30}$ (ml/g)	solvente	\bar{n}_0	$d\bar{n}/dc$ (ml/g)
15	cloroformo	1.4446	0.0305 ± 0.0010
15	p-dioxano	1.4218	0.0497 ± 0.0005
15	TFE	1.2905	0.1489 ± 0.0007
184	TFE	1.2905	0.1486 ± 0.0009

No se observa dependencia de $d\tilde{n}/dc$ con el peso molecular.

Un gráfico $d\tilde{n}/dc$ vs. \tilde{n}_0 da una recta (figura V - 2) cuyos parámetros, introducidos en la ecuación (8), permiten obtener el volumen parcial específico a dilución infinita del polímero,

$$\bar{v}_1^\infty = 0.765 \pm 0.009 \text{ ml/g}$$

y su índice de refracción

$$\tilde{n}_1 = 1.486 \pm 0.002$$

La densidad parcial específica a dilución infinita, $\bar{d}_1^\infty = 1.307 \pm 0.015$ g/ml, puede compararse con la densidad del polímero puro amorfo, valor deducido por Crescenzi y col.⁵, $d_{1,a} = 1.306 \pm 0.02$ g/ml.-

d) Comparación con datos de la literatura

Existen muy pocos datos de incrementos específicos del índice de refracción de poliésteres en la literatura.⁸

El índice de refracción de una sustancia depende de su estructura química y, en el caso particular de los poliésteres alifáticos saturados, fundamentalmente de la presencia del grupo carboxilo, como lo demuestran los siguientes datos:

Fujita y col.⁶ midieron el incremento específico del índice de refracción de poli(D- β -metil- β -propiolactona), extraído del microorganismo *Azobacter vinerandii*, isotáctico y de alto peso molecular,

$$d\tilde{n}/dc = 0.149_1 \text{ ml/g} \quad (\text{TFE}, T = 25^\circ\text{C}, \lambda_0 = 546 \text{ nm})$$

y del correspondiente polímero atáctico, poli(β -metil- β -propiolactona) de bajo peso molecular,⁷

$$d\tilde{n}/dc = 0.150_8 \text{ ml/g} \quad (\text{TFE}, T = 25^\circ\text{C}, \lambda_0 = 546 \text{ nm})$$

Elías y col.⁹ midieron $d\tilde{n}/dc$ de poli(ϵ -caprolactona) de mediano (97000 g/mol) y alto (421000 g/mol) peso molecular, en dioxano,

$$d\tilde{n}/dc = 0.0489 \text{ ml/g} \quad (\text{dioxano}, T = 25^\circ\text{C}, \lambda_0 = 546 \text{ nm})$$

Estos datos concuerdan, dentro del error experimental, con los obtenidos en esta tesis para PBPL.

Tabla V - 1

Calibración del refractómetro diferencial

c ($\epsilon_{KCl}/100\epsilon_{H_2O}$)	Δd_{med} (10^3 mm)	$\Delta \tilde{n} \cdot 10^6$
0.0901	127	124
0.0644	97	88
0.1026	140	142
0.1028	155	142
0.3030	416	416
0.2422	338	333
0.5698	921	777
0.6607	905	899
1.1671	1576	1576
0.8770	1210	1188
1.4946	2032	2010
1.5093	2051	2029
3.0380	4049	4011
3.1759	4232	4187
4.2101	5540	5487
4.1124	5400	5366
4.683	6160	6072
4.717	6197	6114
6.486	8341	8266
6.257	8079	7991
6.930	8882	8796
6.849	8771	8699

$$\Delta \tilde{n} \cdot 10^6 = (0.9903 \pm 0.0008) \Delta d / (10^{-3} \text{ mm})$$

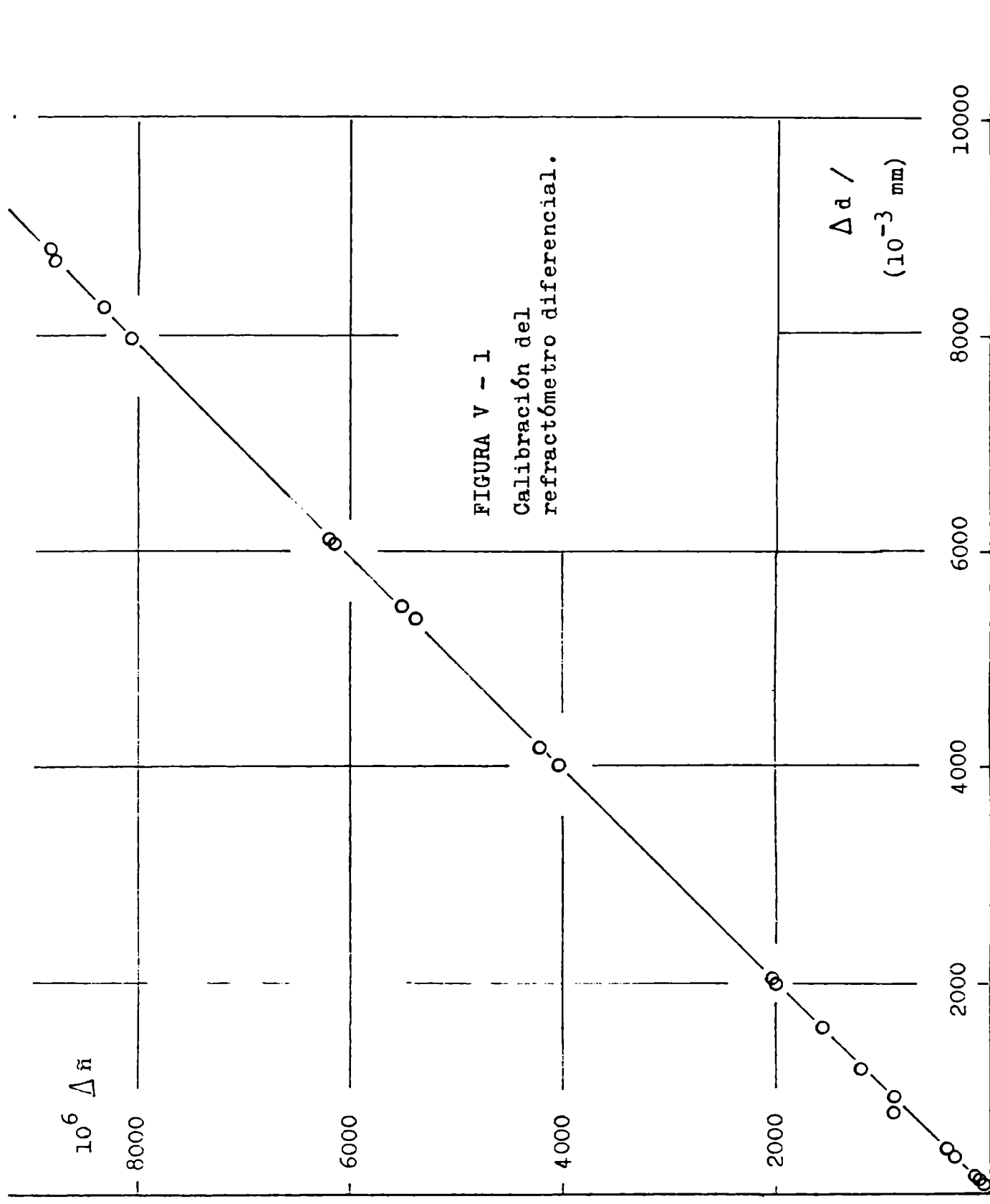


FIGURA V - 1
Calibración del
refractómetro diferencial.

Tabla V - 2

Valores de Δn medidos para soluciones de PBPL ($T = 25^\circ\text{C}$, $\lambda_0 = 546\text{nm}$)a) PBPL de bajo peso molecular ($M_w = 7000 \text{ g/mol}$)Cloroformo

c (mg/ml)	Δd (10^3 mm)	$\Delta n \cdot 10^6$	
5.176	150	149	
6.878	231	229	
10.204	309	306	
14.530	439	435	$d\tilde{n}/dc = 0.0305 \pm 0.001 \text{ ml/g}$

Dioxano

4.29	216	214	
11.00	550	545	
15.37	743	736	
19.48	1007	997	
21.46	1083	1072	$d\tilde{n}/dc = 0.0497 \pm 0.0005 \text{ ml/g}$

2,2,2-trifluoretanol

1.795	275	272	
4.035	596	590	
6.15	929	920	
4.345	661	654	
6.80	1316	1303	
19.67	2956	2926	
29.90	4462	4417	$d\tilde{n}/dc = 0.1489 \pm 0.0007 \text{ ml/g}$

b) PBPL de alto peso molecular ($M_w = 230.000 \text{ g/mol}$) - TFE -

1.932	299	296	
3.187	478	473	
1.923	289	286	
2.550	385	381	
3.084	462	457	
3.046	448	443	
3.560	528	523	$d\tilde{n}/dc = 0.1486 \pm 0.0009 \text{ ml/g}$

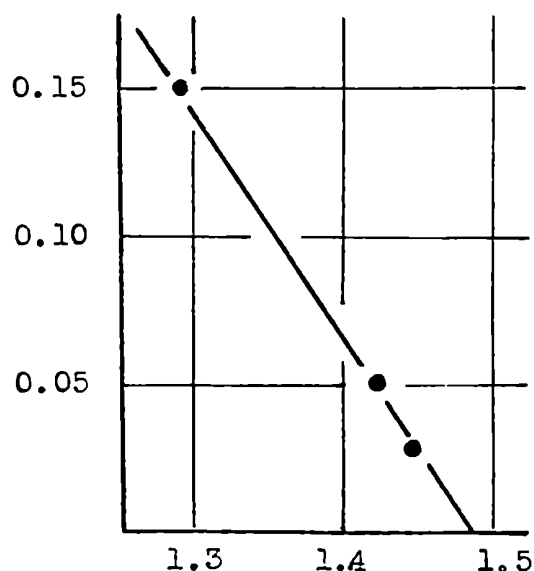


FIGURA V - 2 : Incremento específico del índice de refracción de PBPL en función del índice de refracción del solvente (T 25°C, 546 nm)

Bibliografía (capítulo V)

- 1.- M.B.Huglin "Specific Refractive Index Increments" en "Light Scattering from Polymer Solution", M.B.Huglin ed., Academic Press, London & New York, 1972, capítulo 6.
- 2.- W.Mächtle, H.Fischer, Angew. Makromol.Chem. 7, 147 (1969)
- 3.- B.A.Brice, M.Halwer, J.Opt.Soc.Am. 41, 1033 (1951)
- 4.- A.Kruis, Z.Physik.Chem.B34, 13 (1936)
- 5.- G.Manzini, V.Crescenzi, Polymer 14, 343 (1973)
- 6.- S.Akita, Y.Einaga, Y.Miyaki, H.Fujita, Macromolecules 9, 774 (1976)
- 7.- Y.Miyaki, Y.Einaga, T.Hirosye, H.Fujita, Macromolecules 10, 1356 (1977)
- 8.- M.B.Huglin, "Specific Refractive Index Increments of Polymers in Dilute Solutions", en "Polymer Handbook", J.Brandrup, E.H.Immergut eds., Wiley Intersc, New York, 2a.ed., 1975, IV - 267.
- 9.- M.R.Knecht, H-G.Elías, Makromol.Chem. 157, 1 (1972)
- 10.- D.Margerison, D.R.Bain, B.Kiely, Polymer 14, 133 (1973)

CAPITULO VI

Osmometríaa) Relaciones termodinámicas para soluciones de polímeros

La presión osmótica de una solución diluida de polímero se deduce de la energía libre de Gibbs de mezcla por relaciones termodinámicas muy generales,

$$\pi = - \frac{\Delta \mu_o}{V_o} = - \frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_o} \right)_{T, P, n_i} \quad (1)$$

donde $\Delta \mu_o$ representa la diferencia del potencial químico del solvente.

Para una solución ideal,

$$\begin{aligned} \Delta \mu_o^i &= RT \ln x_o \approx - RT (x_1 + x_1^2/2 + \dots) \\ &= - RT c V_o (M^{-1} + V_o c/2 M^2 + \dots) \end{aligned} \quad (2)$$

(x_i es la fracción molar de la especie i , c , la concentración en g/ml del polímero). Para una solución real,

$$\Delta \mu_o^r = - RT c V_o (M^{-1} + A_2^m c + \dots) \quad (3)$$

donde A_2^m simboliza el valor medido del segundo coeficiente del virial.

El potencial químico exceso es por definición

$$\Delta \mu_o^E \equiv \Delta \mu_o^r - \Delta \mu_o^i$$

Efectuando la resta, si la solución es suficientemente diluida de modo que pueden considerarse únicamente las interacciones binarias,

$$A_2 = - \frac{\Delta \mu_o^E}{RT c^2 V_o} = A_2^m - \frac{V_o}{2 M^2} \approx A_2^m \quad (4)$$

pues $V_o/2 M^2$ sólo tiene importancia para oligómeros ¹¹.

Formalmente se puede descomponer A_2 en sus contribuciones entálpicas y entrópicas,

$$A_{2,H} = - \frac{\overline{\Delta H_o}}{V_o c^2} = T^2 \frac{\partial \Delta \mu_o^E / T}{\partial T} \quad A_{2,S} = \frac{T \overline{\Delta S_o^E}}{V_o c^2} \quad (5)$$

Existen interesantes correlaciones estrictamente empíricas entre $A_{2,H}$ y $A_{2,S}$.
7,8,9,10

Expresión de la presión osmótica en el contexto de la teoría de Flory - Huggins

Derivando la expresión para la energía libre de Gibbs dada por la teoría de Flory - Huggins (ec. III - 2) respecto del número de moles de solvente n_0 ,

$$\Delta\mu_0 = RT \left[\ln(1 - \phi_1) + (1 - N^{-1})\phi_1 + \chi\phi_1^2 \right] \quad (6)$$

Expandiendo el término logarítmico en potencias de ϕ_1 se obtiene, de (1), la siguiente expresión para la presión osmótica

$$\pi = \frac{RT}{V_0} \left[\frac{\phi_1}{N} + (1/2 - \chi)\phi_1^2 + \frac{\phi_1^3}{3} \right] \quad (7)$$

Si se convierte la fracción volumétrica de polímero en unidades de concentración $\phi_1 = c \bar{v}_1$, donde \bar{v}_1 es su volumen parcial específico,

$$\frac{\pi}{c RT} = \frac{1}{M} + \frac{\bar{v}_1^2}{V_0} (1/2 - \chi) c + \dots = M^{-1} + A_2 c + \dots \quad (8)$$

El primer término es el término ideal o de Van't Hoff. Los siguientes representan las desviaciones a la idealidad predichas por la teoría.¹²

Análogamente a lo hecho con A_2 , $1/2 - \chi$ se escribe como suma de sus contribuciones entrópica y entálpica,

$$1/2 - \chi = \psi_0 - \kappa_0 \quad (9)$$

$$\text{donde } \psi_0 \equiv \frac{\overline{\Delta S_0}}{R \bar{v}_1^2} \quad \kappa_0 \equiv \frac{\overline{\Delta H_0}}{RT \bar{v}_1^2} \quad (10)$$

y se define como parámetro una temperatura ideal de referencia

$$\Theta = \frac{\kappa_0 T}{\psi_0} \quad (11)$$

de modo que $\frac{1}{2} - \chi = \psi_0 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right)$ y $\Delta\mu_0^E = -RT \psi_0 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) \bar{v}_1^2$

Para un solvente (termodinámicamente) muy bueno, A_2 es grande, pues $\Delta\mu_0^E \ll 0$ y por consiguiente $\Delta G_M \ll 0$ (para soluciones muy diluidas $\Delta G_M \approx \Delta\mu_0$), $\chi \rightarrow 0$. Si el solvente es pobre, A_2 es pequeño y habrá una cierta temperatura a la cual $A_2 = 0$, $T = \Theta$ y $\chi = 1/2$. Esta tempera

Nota: Las cantidades termodinámicas mayúsculas sobrerayadas indican cantidades parciales molares, las minúsculas, parciales específicas.

tura theta, análoga a la temperatura de Boyle para los gases reales, define un estado de referencia para un polímero en solución: las cadenas no se encuentran perturbadas por efecto del volumen excluido ya que un segmento no distingue entre moléculas de solvente y otros segmentos (ver capítulo VIII).

b) Parte experimental

Promedios numéricos del peso molecular (M_n) y del segundo coeficiente del virial ($A_{2,0}$) en dos solventes (2,2,2-trifluoretanol y p-dioxano) fueron medidos en un osmómetro de membrana de alta velocidad Hewlett - Packard modelo 501 y en un osmómetro de membrana Knauer, indistintamente. Ambos son de tipo dinámico en el sentido que no permiten el paso de solvente a través de la membrana sino que ajustan la presión del lado del solvente para compensar la presión osmótica ¹.

La temperatura de medición fue 31 ± 1 °C. (Algunas medidas se hicieron a 33°C). El laboratorio de mediciones osmóticas se mantuvo termostatzado a 28 ± 2 °C todo el año y las muestras se pre-termostatzaron en una cámara ad-hoc antes de introducir las en el osmómetro.

Se utilizaron membranas de celulosa regenerada Sartorius SM 115, de tamaño de poro adecuado según cada peso molecular, previamente acondicionadas al solvente de medida.

Los valores de M_n y $A_{2,0}$ de PEPL en dioxano y/o en TFE, junto con sus respectivos errores standard, figuran en la tabla VI - 1.

Los pesos moleculares obtenidos con ambos solventes coinciden dentro del error experimental. Esto permite asegurar que las soluciones medidas son efectivamente molecularmente dispersas, es decir que no existen asociaciones en uno u otro. De los valores de A_2 medidos se observa que los solventes difieren en calidad termodinámica: TFE es un muy buen solvente y dioxano un solvente pobre (corroborado además porque al disminuir la temperatura el polímero precipita, capítulo III). Los segundos coeficientes del virial osmóticos de PBPL en TFE son del mismo orden que los

medidos por dispersión de luz, aunque $A_{2,0}$ no coincide con $A_{2,d}$ debido a que las muestras son polidispersas (apéndice F).

Con esta técnica se pudieron medir pesos moleculares (M_n) superiores a 30.000 g/mol. Muestras de peso molecular más bajo presentaron permeación parcial del soluto a través de la membrana. Este límite inferior es tanto más crítico cuanto más polidispersa sea la muestra.

Pesos moleculares inferiores a 15.000 g/mol se midieron por osmometría de vapor en cloroformo a 37°C en un osmómetro de vapor Hewlett - Packard modelo 302 B.

El principio de operación consiste en la transferencia isotérmica de solvente a la solución debido al gradiente de concentraciones que existe entre dos termistores que contienen respectivamente una gota de solución y una gota de solvente en un medio saturado de solvente. Se mide el calor de condensación del solvente en la solución. Como no se mide un estado de equilibrio sino en régimen estacionario, existen desviaciones al comportamiento coligativo que se manifiestan experimentalmente en una relación exponencial entre el resultado experimental $(\Delta V/c)_{c=0}$ y el peso molecular,

$$M_{vpo} = K (\Delta V/c)_{c=0}^{-a} \quad (12)$$

con a no necesariamente igual a 1.^{3,4,5,6}

Las constantes del aparato de nuestro laboratorio para cloroformo a 37°C son $K = 1.5667 \cdot 10^{-4}$ y $a = 0.847$. El promedio del peso molecular por presión de vapor difiere del numérico si $a \neq 1$ (ver apéndice B).

Tabla VI - 1

Pesos moleculares y segundos coeficientes del virial osmóticos de PBPL

Muestra	$M_n \cdot 10^3$ (g/mol)	$A_{2,os}$ (10^4 ml.mol.g ⁻²)	solvente	T = 31°C salvo indi cación con traria
T1	43.7		dioxano	
T2	139 ± 8	2.4 ± 1.6	dioxano	
T2 -F5	278		dioxano	33°C
T2D1-F2	143.5 ± 1.1	28.2 ± 0.2	TFE	
T2D1-F5	85.9 ± 3.4	35.7 ± 1.5	TFE	
	80.9 ± 1.0	1.8 ± 0.5	dioxano	
T3D1-F2	73.1 ± 1.3	28.6 ± 1.0	TFE	
	80.5 ± 3.2		dioxano	
T3D1-F3	75.7 ± 1.2	33.4 ± 1.0	TFE	
T3D1-F4	42.8 ± 0.2		dioxano	33°C
T3D2	55.5 ± 0.7	1.6 ± 1.2	dioxano	
T3D2-F3	47.5		dioxano	
T3D4	40.5 ± 0.6	3.4 ± 0.9	dioxano	33°C
T3D4-F3	42.1 ± 1.2		dioxano	
T3D5-F3	34.8 ± 1.3		dioxano	
T5	157.6 ± 1.4		dioxano	
T6	166 ± 4		dioxano	
T25	104.5 ± 5.5		dioxano	
T31	77.5	2.6	dioxano	33°C
Uc-F2	34 ± 3		dioxano	
	$M_{vpo} \cdot 10^3$ (g/mol)			
EC-8	4.4		cloroformo	37°C
EC-12	8.8		cloroformo	37°C

Bibliografía (capítulo VI)

- 1.- R.D.Ulrich "Membrane Osmometry" en "Polymer Molecular Weights", Ph.E.Slade Jr. ed., colección "Techniques and Methods of Polymer Evaluation", Marcel Dekker, New York, 1975, cap. 2.-
- 2.- C.A.Dover, "Absolute Colligative Property Methods" en "Polymer Molecular Weights", Ph.E.Slade Jr. ed., citado, capítulo 4.
- 3.- M.Marx-Figini, R.V.Figini, Makromol.Chem. 181, 2401 (1980)
- 4.- R.V.Figini, Makromol.Chem. 181, 2409 (1980)
- 5.- R.V.Figini, M.Marx-Figini, Makromol.Chem. 182, 437 (1981)
- 6.- M.Marx-Figini, M.Tagliabue y R.V.Figini, Makromol.Chem. 184, 319 (1983)
- 7.- G.V.Schulz, H.Inagaki y R.Kirste, Z.für Physik.Chem. NF 24, 390 (1960)
- 8.- R.Kirste, G.V.Schulz, Z.für Physik.Chem. NF 27, 20 (1961)
- 9.- G.V.Schulz, H.Baumann, R.Darskus, J.Phys.Chem. 70, 3647 (1966)
- 10.- M.D.Lechner, G.V.Schulz, European Polymer J. 9, 723 (1973)
- 11.- Prof. Dr. Gunther Meyerhoff, "Polímeros en solución y nuevos métodos de caracterización de sus propiedades moleculares", curso dictado en INIFTA, La Plata, 1981.
- 12.- P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, London (1953), capítulo 12.

CAPITULO VIIDispersión de luza) Introducción

Dispersión de luz es una técnica especialmente importante porque permite deducir simultáneamente el peso molecular, coeficientes del vi-
rial y dimensiones de una macromolécula en solución.

En esta investigación se miden las intensidades de luz dispersadas $I(c, \theta)$ a varias concentraciones de soluto c y ángulos de dispersión θ , complementadas con medidas del incremento específico del índice de refracción $(d\tilde{n}/dc)$ (capítulo V) y del índice de refracción del solvente \tilde{n}_0 en condiciones de presión, temperatura y longitud de onda in vacuo λ_0 , de la radiación incidente constantes. Estas medidas permiten definir la razón de Rayleigh¹ (apéndice G):

$$R_e^* \equiv \frac{I(c, \theta) r^2}{I_0 V (1 + \cos^2 \theta)} \quad (1)$$

donde I_0 es la intensidad de luz incidente e $I(c, \theta)$ la intensidad de luz dispersada a una distancia r por la solución de volumen V y concentración c , bajo un ángulo θ .

Para una solución diluida de un soluto químicamente homogéneo, la dispersión se expresa usualmente de la siguiente manera² (apéndice G):

$$Kc/R_e = (Mw P(\theta))^{-1} + 2 A_2 c + 3 A_3 c^2 + \dots \quad (2)$$

donde R_e es el exceso de intensidad de luz dispersada por la solución respecto del solvente, $P(\theta)$ la función de dispersión de partícula y K una constante óptica que, para luz incidente no polarizada, vale

$$K = 2 \pi n_0^2 (d\tilde{n}/dc)^2 \lambda_0^{-4} N_A^{-1} \quad (3)$$

La función $P(\theta)$ considera el hecho que, si las dimensiones de la partícula son comparables a las de la longitud de onda, la luz dispersada por distintas subunidades de una misma partícula alcanzan al observador con fases diferentes y en consecuencia la intensidad dispersada disminuye debido a interferencia.

La relación general entre la función $P(\theta)$ y el promedio conformacional de una partícula orientada al azar está dada por la fórmula de Debye (apéndice G):

$$P(\theta) = n^{-2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\sin \mu R_{ij}}{\mu R_{ij}} \quad (4)$$

con n el número de subunidades (segmentos de la cadena) dispersantes, R_{ij} la distancia entre dos subunidades i y j , y

$$\mu = 4\pi \lambda^{-1} \sin(\theta/2) \quad (5)$$

Desarrollando el seno en serie y de la definición de radio de giro (ec. VIII - 20) se obtiene

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} P(\theta)^{-1} = 1 + \frac{2}{3} \langle R_g^2 \rangle \quad (6)$$

Combinando las ecuaciones (2) y (6)

$$Kc/R_\theta = Mw^{-1} \left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle R_g^2 \rangle_z \sin^2(\theta/2) \right] + 2A_2c + \dots \quad (7)$$

que describe adecuadamente la dispersión de una solución de polímero a baja concentración y a ángulos pequeños.

Si la muestra de polímero es polidispersa, por dispersión de luz se obtienen el promedio en peso del peso molecular, el promedio z del radio de giro y el promedio dispersión de luz del segundo coeficiente del virial. En el apéndice B se definen y desarrollan los diferentes promedios de las magnitudes experimentales medidas en esta tesis.

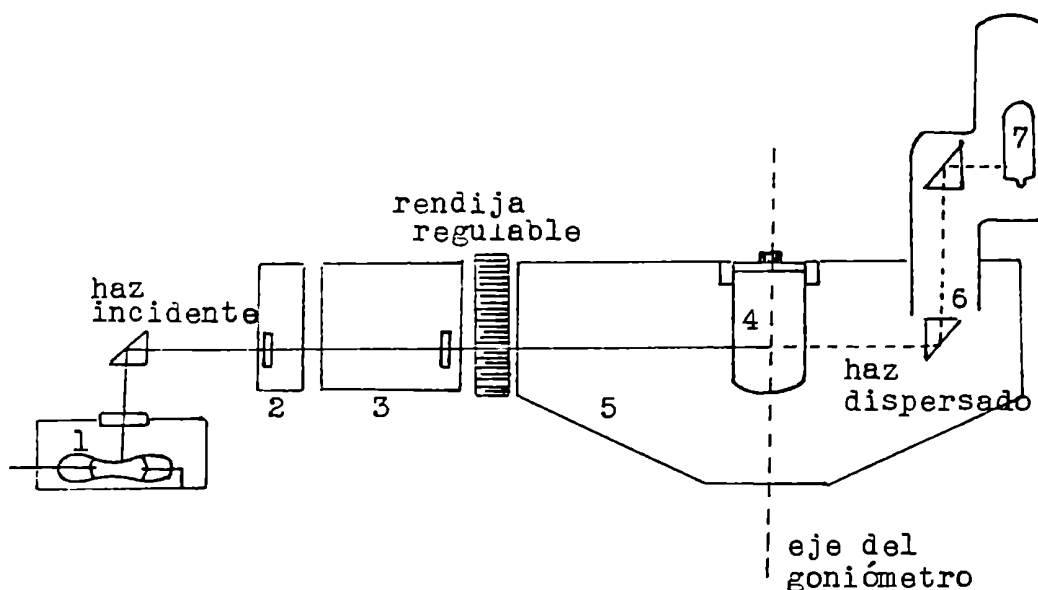
b) Parte experimental

1.- Descripción del equipo

El equipo utilizado es un fotogoniómetro marca SOFICA modelo 42000. La fuente de luz (1) es una lámpara de mercurio de alta presión y 500W de potencia, Philips SP 500, refrigerada con agua. Un sistema de tambores rotatorios permite el uso de filtros (2), para seleccionar la longitud de onda de la radiación incidente, y polarizadores (3). Un sistema de lentes enfoca la imagen del diafragma de apertura en el centro de la cu-

beta (4). La cubeta, que contiene alrededor de 16 ml de solución, es cilíndrica y puede rotar alrededor del eje del goniómetro. Va sumergida en un amplio baño de tolueno (5) cuya temperatura se regula a 0.1°C por medio de un intercambiador de calor alimentado por un termostato externo, y por medio de resistencias eléctricas internas. La luz dispersada es reflejada hacia arriba por un prisma de reflexión total (6) sumergido en el baño y es detectada por un fotomultiplicador (7) tipo 1P28 cuya corriente de salida se traduce en una señal ampliada y leída en un galvanómetro. Parte de la luz incidente es dispersada por un patrón de vidrio hacia un fotomultiplicador de referencia cuya respuesta modifica el potencial ($\approx 850\text{ V}$) aplicado al fotomultiplicador de medida (7) corrigiendo las pequeñas fluctuaciones en la luz emitida.

Dado que la intensidad dispersada es unas 10^{-6} veces la intensidad de la luz incidente, toda la luz no dispersada es absorbida en una trampa situada en la dirección de incidencia. Además el baño está pintado con negro de humo para evitar la reflexión de la luz dispersada en todas las direcciones.



Esquema del fotogoniómetro Sofica 42000.

El equipo fue conectado a un estabilizador de voltaje (marca ENIAK WT 1800) porque el fototubo de referencia no alcanzaba a compensar fuertes fluctuaciones en la tensión de línea.

En cada ocasión, antes de encender la lámpara, ésta se limpiaba suavemente con una mezcla de ácido fosfórico/etanol/agua 1:1:2 y agua a presión para eliminar los depósitos del agua de refrigeración. Luego se corregía la distribución del mercurio de modo que solo afloraran los extremos de sus electrodos y sin que quede mercurio entre ellos. Este tratamiento resultó fundamental para la vida útil de la lámpara y estabilidad de la luz emitida.

Para disminuir la corriente oscura del fotomultiplicador de medida, se conectaba a su fuente de alto potencial no menos de dos horas antes de iniciar las medidas. Resultó suficiente encender la lámpara veinte minutos antes de efectuar mediciones. La intensidad de luz incidente fue controlada midiendo la intensidad dispersada por un patrón de vidrio, previamente calibrado, entre solución y solución.

2.- Verificación de la alineación óptica

Mediciones de la variación angular de la dispersión de un líquido puro permiten comprobar la correcta alineación del sistema óptico del equipo.

Un líquido puro verifica una sencilla ecuación de dispersión:^{4,5,6}

$$\frac{I(\theta) \operatorname{sen} \theta}{I(90)} = 1 + \frac{1 - \rho_{\mu}}{1 + \rho_{\mu}} \cos^2 \theta \quad (8)$$

la relación de las intensidades dispersadas a un ángulo θ respecto del haz incidente y a 90° sigue una relación lineal con $\cos^2 \theta$. El factor $\operatorname{sen} \theta$ corrige la variación en el volumen de dispersión cuando $\theta \neq 90^\circ$ (ver apéndice H) y ρ_{μ} es el factor de depolarización, una medida de la anisotropía de las moléculas del líquido:

$$\rho_{\mu} \equiv U_h / U_v \quad (9)$$

U indica intensidad de luz dispersada y los subíndices h y v indican el estado de polarización de la radiación incidente.

Las intensidades relativas dispersadas por benceno (un líquido de alto poder dispersante, provisto por Petroquímica General Mosconi y destilado sobre sodio) en todo el intervalo angular del goniómetro ($30^\circ - 150^\circ$), se muestran en la figura VII - 1.

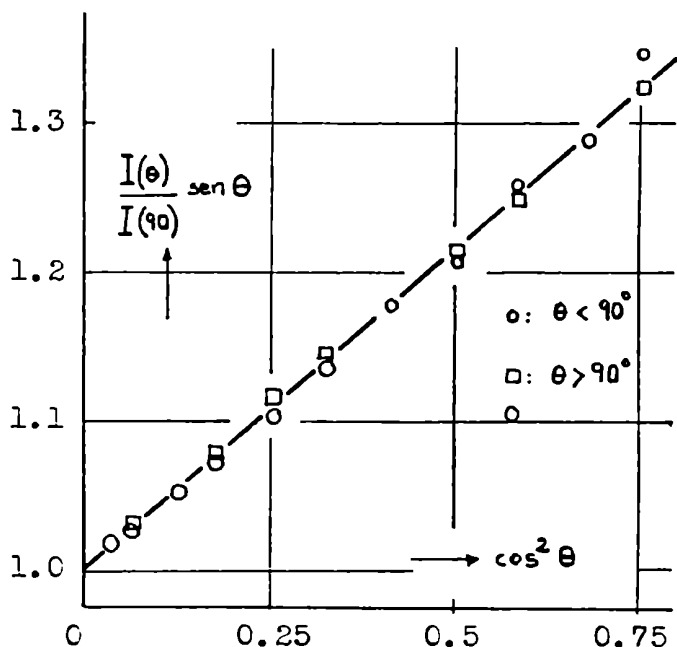


Fig. VII - 1 Dependencia angular de la intensidad de luz dispersada por benceno a $T = 30.3^\circ\text{C}$ utilizando luz incidente no polarizada de long. de onda $\lambda_0 = 546 \text{ nm}$.

Los puntos se ajustan a una recta verificando la correcta alineación óptica del sistema, que incluye la orientación de la celda respecto del haz incidente (punto b-6). Estas mediadas permiten también evaluar el método de clarificación óptica empleado (punto b-5) pues en presencia de partículas de polvo $I(\theta)/I(90)$ aumenta a ángulos bajos ($\theta < 90^\circ$) respecto del valor calculado por la ecuación (8) y a ángulos altos disminuye.

El valor del factor de depolarización deducido

$$\rho_{\lambda} = 0.40_{4,6}$$

se aproxima al obtenido por otros autores.

3.- Calibración

La lectura del galvanómetro es proporcional a la intensidad de luz dispersada. La constante de calibración se determinó midiendo la intensidad dispersada por un líquido puro cuya razón de Rayleigh se conoce. Para ello se utilizó benceno cuya intensidad de dispersión I_b se contrastó con

la intensidad dispersada por un patrón de vidrio (I_{st}) utilizado posteriormente como referencia para las medidas.

El valor de la relación de Rayleigh utilizado es

$$R_D = 17.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad (T = 30.0^\circ\text{C}, \lambda_0 = 546 \text{ nm})$$

determinado por Tomimatsu y Palmer⁷.

Existe un sinnúmero de datos de calibración en la literatura⁸ que difieren apreciablemente entre sí y que pueden agruparse en valores altos y bajos. Sólo los valores altos resultan confiables y éstos difieren entre sí por un factor del orden del 20% ($R_D = 14.9 - 17.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_0 = 546 \text{ nm}$, T entre 23 y 30°C) aunque los errores experimentales, cuando son citados, no van más allá del 5%.

Hemos elegido el alto valor dado por dos razones: a) La medida fue realizada a 30°C , la misma a la cual se hicieron nuestras mediciones, evitándonos la necesidad de extrapolar a esa temperatura datos de R_D también confiables (como el provisto por Comou⁴) pero medidos a temperaturas inferiores. b) El peso molecular de la muestra standard de poliestireno 705 del National Bureau of Standards, USA, determinado de la relación de intensidades en un espectro de Brillouin de soluciones diluidas del polímero en benceno y tolueno, por Carpenter y col.⁹, coincide, dentro del 5% de error experimental en M , con el determinado por T.E. Smith^{10,11} por dispersión de luz utilizando este valor de R_D .

Medición del peso molecular de una muestra de polimetilmetacrilato de alto peso molecular

Una muestra de poli(metilmetacrilato), cuya viscosidad intrínseca medida es $[\eta] = 419 \text{ ml/g}$ en cloroformo a 20°C ($\bar{G} = 1400 \text{ seg}^{-1}$) fue analizada por dispersión de luz en 2,2,2-trifluoretanol a 30.0°C . El incremento específico del índice de refracción $d\bar{n}/dc = 0.182 \text{ ml/g}$ fue calculado extrapolando, según la ecuación V - 8, 9 datos medidos en otros solventes por H-J Cantow y O. Bodmann^{15,16} ($T = 25^\circ\text{C}$, $\lambda_0 = 546 \text{ nm}$). Los resultados obtenidos son:

$$M_w = 1.415.000 \text{ g/mol}$$

$$\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2} = 1.000 \text{ \AA}$$

$$A_2 = 5.7 \cdot 10^{-4} \text{ ml mol g}^{-2}$$

El valor del peso molecular obtenido concuerda con el peso molecular promedio viscosimétrico deducido de las ecuaciones de calibración medidas por H-J Cantow y col.¹⁷ y G.Meyerhoff y G.V.Schulz¹⁸, respectivamente,

$$M_z = 1.390.000 \text{ g/mol} \quad (\text{según ref. 17})$$

$$M_z = 1.480.000 \text{ g/mol} \quad (\text{según ref. 18})$$

lo que permite corroborar la calibración del equipo así como el procedimiento experimental empleado.

4.- Preparación de soluciones

Pesos moleculares en el intervalo $6000 \leq M_w \leq 900.000 \text{ g/mol}$, segundos coeficientes del virial y radios de giro de poli(β -propiolactona) en solución de 2,2,2-trifluoretanol (solvente de máximo d_n/d_c - cap.V-c) fueron medidos por dispersión de luz a 30.0°C . Se utilizó luz incidente no polarizada de longitud de onda in vacuo $\lambda = 546 \text{ nm}$.

La técnica de disolución empleada fue preparar las soluciones en un matraz de volumen unas cinco veces el volumen del líquido y zarandearlas mecánicamente por 48 horas a temperatura ambiente. La bondad del procedimiento fue verificada preparando independientemente cada concentración y observando la congruencia y reproducibilidad de los resultados obtenidos. Luego, para disminuir el error inherente en la pesada de pequeñas cantidades de polímero, las distintas concentraciones se prepararon con alícuotas tomadas de una solución madre.

5.- Clarificación de soluciones

La condición experimental esencial en mediciones de dispersión de luz (agudamente satirizada por M.B.Huglin con una cita de Alicia en el País de las Maravillas de Lewis Carroll),¹² consiste en obtener soluciones ópticamente vacías. La eliminación de partículas extrañas es particularmente crítica en soluciones de bajo (o muy alto) índice de refracción (por ejemplo, $\tilde{n}_{tFe} = 1.29$) puesto que el índice de refracción de las par-

tículas de polvo usuales es $\bar{n} \approx 1.5$.¹²-

Se ensayaron dos técnicas generales de clarificación: ultracentrifugación y filtración.

La ultracentrifugación de trifluoretanol a 30.000 y 40.000 rpm por dos horas no dió buenos resultados. La densidad de TFE ($d_{TFE} = 1.36 \text{ g/ml}$) es mayor que la densidad de las partículas de polvo comunmente encontradas en un laboratorio por lo cual ellas flotan en lugar de sedimentar durante la centrifugación, y la separación del líquido depolvorado es poco eficiente.^{12,14}

La técnica adoptada fue filtrar las soluciones directamente en las celdas de medida, efectuando la operación dentro de una caja cerrada para reducir la contaminación por polvo atmosférico en movimiento en el laboratorio.

El sistema de filtración consiste de una jeringa de 10 ml a la cual se adosa, mediante un ensamble tipo bayoneta (luer-lock), un pequeño filtro de acero inoxidable para membranas de 13 mm de diámetro. Se usaron dos membranas superpuestas de 0.45μ de tamaño de poro, de teflon o celulosa regenerada indistintamente, marcas Sartorius o Millipore.

En soluciones mal clarificadas se observan puntos brillantes nadando en el seno del líquido. Además se producen aumentos bruscos de la señal galvanométrica debido al pasaje de una partícula extraña frente al haz de luz.

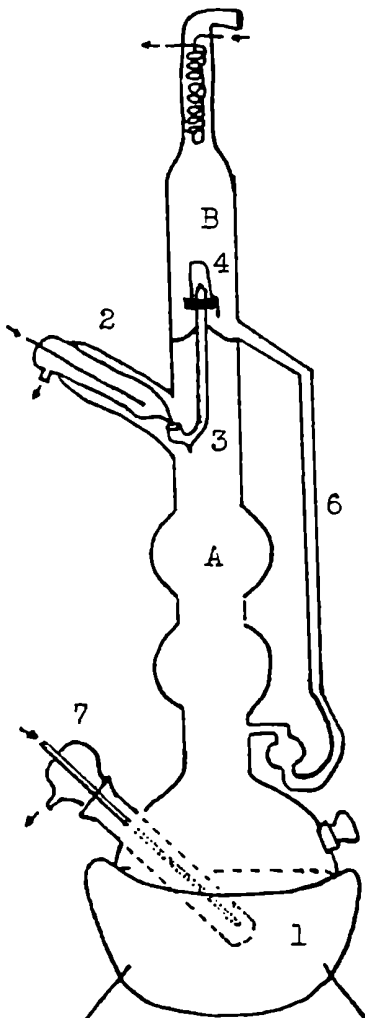
La bondad de la técnica de limpieza de las soluciones fue comprobada midiendo la variación angular de la dispersión de un líquido puro (punto b - 2) y por la congruencia y reproducibilidad de las medidas realizadas.

6.- Limpieza, depolvoración y alineación de las cubetas

Una vez utilizadas, las celdas de dispersión de luz fueron limpiadas de la siguiente manera: primero se lavaron repetidas veces con cloroformo para eliminar todo resto de polímero, luego acetona y agua abundante a presión para flojar, y eliminar cualquier partícula adherida a las paredes. Se enjuagaron con agua destilada, se secaron en estufa y luego se depol-

voraron en un equipo especial. Este equipo inyecta dentro de la cubeta dada vuelta, chorros de solvente recién destilado in situ, el que escurre por las paredes arrastrando el polvo (ver figura). Las cubetas se dejan secar en el equipo y luego se guardan en un desecador.

Figura: equipo de deposición de cubetas de dispersión de luz:



El solvente se calienta en el balón (1). Los vapores condensan por acción del dedo frío (2) en el tubo en U (3) y, por acción de la diferencia de presiones entre las dos secciones A y B del equipo, el líquido es impulsado hacia arriba contra el fondo de la cubeta (4), escurre por sus paredes internas y es colectado por el tubo (6) que lo devuelve al balón. El dedo frío (7) permite regular el calentamiento.

Durante las mediciones se observó que al rotar la cubeta alrededor del eje del goniómetro variaba la intensidad de luz dispersada. El efecto aumentaba para ángulos de dispersión alejados del central (90°) y se debía a pequeñas irregularidades en la superficie del vidrio o a defectos en la geometría de la celda.

5

Siguiendo a Goebel y Brant, la celda fue orientada respecto del haz incidente en la posición de mínima intensidad de dispersión. Este criterio fue evaluado midiendo la variación angular de la dispersión de un

líquido puro (punto b-2).

7.- Adquisición y tratamiento de los datos experimentales

Las intensidades dispersadas por las soluciones de polímero se midieron en el intervalo angular $30^\circ - 150^\circ$, cada 5° . Soluciones de polímeros de peso molecular muy bajo solamente se midieron a 90° . Para cada polímero se midió la intensidad de dispersión del batch de solvente con el cual fueron preparadas las soluciones. Entre solución y solución se midió la intensidad de dispersión del patrón de vidrio para considerar las variaciones, en general pequeñas, de la intensidad de la luz incidente. El patrón fue calibrado con benceno puro cada vez que se cambiaba el tolueno del baño.

Las medidas de las intensidades dispersadas se normalizaron respecto de la intensidad dispersada a 90° y se redujeron a unidades de dispersión de la sustancia de calibración mediante la siguiente fórmula:¹³

$$R_\theta = \frac{\sin \theta}{(1 + \cos^2 \theta)} R_b Q \left(\frac{\tilde{n}_o}{\tilde{n}_b} \right)^2 \frac{1}{t^2(1 - 4f^2)} \left[i(\theta) - 2f i(180 - \theta) \right] \quad (\text{ec.10})$$

donde se ha tomado en cuenta el hecho de que, cuando el índice de refracción del solvente es diferente del índice de refracción del vidrio y del líquido del baño, parte de la luz, tanto incidente como dispersada, se refleja en la interfase solución/pared de la cubeta y constituye una fuente de dispersión secundaria. El efecto con 2,2,2-trifluoretanol como solvente es pequeño pero no despreciable.

El factor $\sin \theta$ considera el aumento del volumen de dispersión cuando $\theta \neq 90^\circ$ y $(\tilde{n}_o/\tilde{n}_b)^2$ es la corrección por índice de refracción que surge de comparar los flujos de energía radiante que detecta el fotomultiplicador cuando dispersan líquidos distintos⁴. Las intensidades exeso relativas i se calcularon, para el ángulo de dispersión θ y su complementario, por la ecuación

$$i(\theta) = \frac{G(\theta)}{G_{st}} - \frac{G_o(\theta)}{G_{st,o}} \quad (11)$$

donde G es la señal del galvanómetro para la solución, G_0 para el solvente y G_{st} para el patrón de vidrio. El factor $Q \equiv G_{st}/G_b$ es la constante de calibración del patrón de vidrio en unidades de dispersión de benceno.

En la interfase pared de la cubeta/baño no ocurren efectos de reflexión porque el índice de refracción del vidrio pyrex y del tolueno son iguales. Este aspecto fue explícitamente considerado en el diseño del equipo. f es el factor de corrección por reflexión de Fresnel, $f = (\tilde{n}_0 - \tilde{n}_v)^2 / (\tilde{n}_0 + \tilde{n}_v)^2$ y $t = 1 - f$, la transmitancia.

Los aspectos esenciales de los factores de corrección se desarrollan en el apéndice H.

Los datos medidos de las muestras de polímero analizadas figuran en tablas en el apéndice A, junto con los factores de Rayleigh reducidos y el peso molecular, radio de giro y segundo coeficiente del virial calculados.

Para cada muestra se dibujó su correspondiente diagrama de Zimm², pues el gráfico resulta imprescindible para observar la dispersión y tendencia de los puntos experimentales. En estos diagramas se dibujan las relaciones de Rayleigh reducidas Kc/R_θ , en el eje de ordenadas, en función del término $\text{sen}^2(\theta/2) + k.c$, una abscisa compuesta, con k una constante elegida convenientemente. Los datos se extrapolan por duplicado: a concentración constante y a ángulo constante de modo de obtener una grilla. La extrapolación a $\theta=0$ de la recta $(Kc/R_\theta)_{c=0}$ y la extrapolación a $c=0$ de la recta $(Kc/R_\theta)_{\theta=0}$ dan una ordenada común cuya inversa es el promedio en peso del peso molecular (M_w). De la pendiente inicial de la curva $(Kc/R_\theta)_{c=0}$ se deduce el promedio z del promedio cuadrático del radio de giro $\langle R_g^2 \rangle_z$, y de la pendiente de la recta $(Kc/R_\theta)_{\theta=0}$, el promedio dispersión de luz del segundo coeficiente del virial (A_2, d_1).

En la región de comportamiento lineal en concentración, los datos fueron analizados por regresión múltiple lineal como se indica en el apéndice D. Ver, por ejemplo, datos y diagramas de Zimm para una muestra

a continuación en este capítulo.

El efecto de la contaminación por partículas extrañas es tanto más importante cuanto más bajo sea el peso molecular y se hace evidente en las medidas a ángulos pequeños (30 - 45°, a veces hasta los 60°) por una pronunciada curvatura hacia abajo de las líneas a concentración constante, datos que fueron desechados para el cálculo de M_w , R_g y A_2 .

6.- Explicación de las tablas de datos

En cada una de las tablas de datos figuran el número de experiencia y la viscosidad intrínseca en cloroformo de la muestra. En la parte superior, las concentraciones medidas, las intensidades de dispersión del patrón de vidrio (en unidades arbitrarias galvanométricas) correspondientes al solvente y a cada una de las concentraciones c . Luego, para cada ángulo, la intensidad de dispersión del solvente y de cada una de las concentraciones.

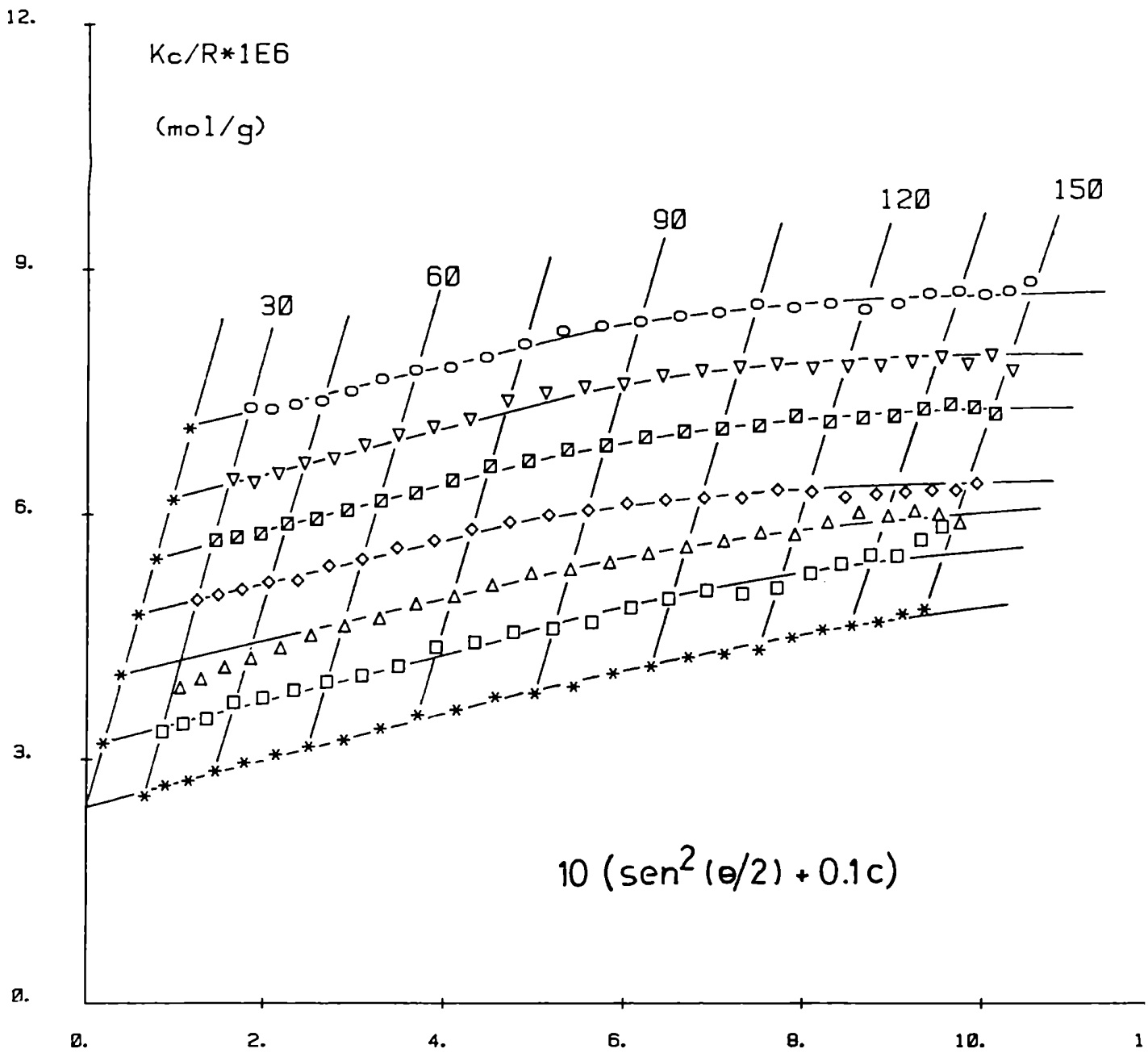
La constante K incluye, además de los términos propios de su definición (ec.VII - 3), los términos constantes de la ecuación utilizada para R_θ (VII - 10):

$$K = 2 \pi^2 n_b^2 (dn/dc)^2 \lambda_0^{-4} N_A^{-1} t^2 (1 - 4 f^2) R_b^{-1} Q^{-1} \quad (12)$$

$\lambda_0 = 5461 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $N_A = 6.02486 \cdot 10^{23}$, $n_b = 1.4988$, $t = 0.9954$, $f = 0.0046$, $R_b = 17.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, $dn/dc = 0.149 \pm 0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $Q = 1.074 \pm 0.01$ (varía un poco al cambiar el tolueno del baño).

k_1 es la constante que multiplica la concentración c para dibujar el diagrama de Zimm, $k_2 = 2f$, es el factor que multiplica $i(180 - \theta)$ para calcular R_θ , y $k_3 = 16 \pi^2 \tilde{n}_0^2 / 3 \lambda_0^2 = 2.9304 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, es la constante requerida para calcular $\langle R_g^2 \rangle_2 / M_w$ de la pendiente de la recta $Kc/R_\theta|_{\theta=0}$.

En la sección inferior de las tablas, para cada concentración c y ángulo theta figuran las relaciones de Rayleigh reducidas, calculadas como se indica en el texto; la fila $\theta = 0$ corresponde a los valores de $Kc/R_\theta|_{\theta=0} c = \text{cte}$ extrapolados a ángulo cero, en la porción lineal de la curva, y la columna $c = 0$ corresponde a los valores de $Kc/R_\theta|_{\theta=0} c = \text{cte}$ extrapolados a concentración cero.

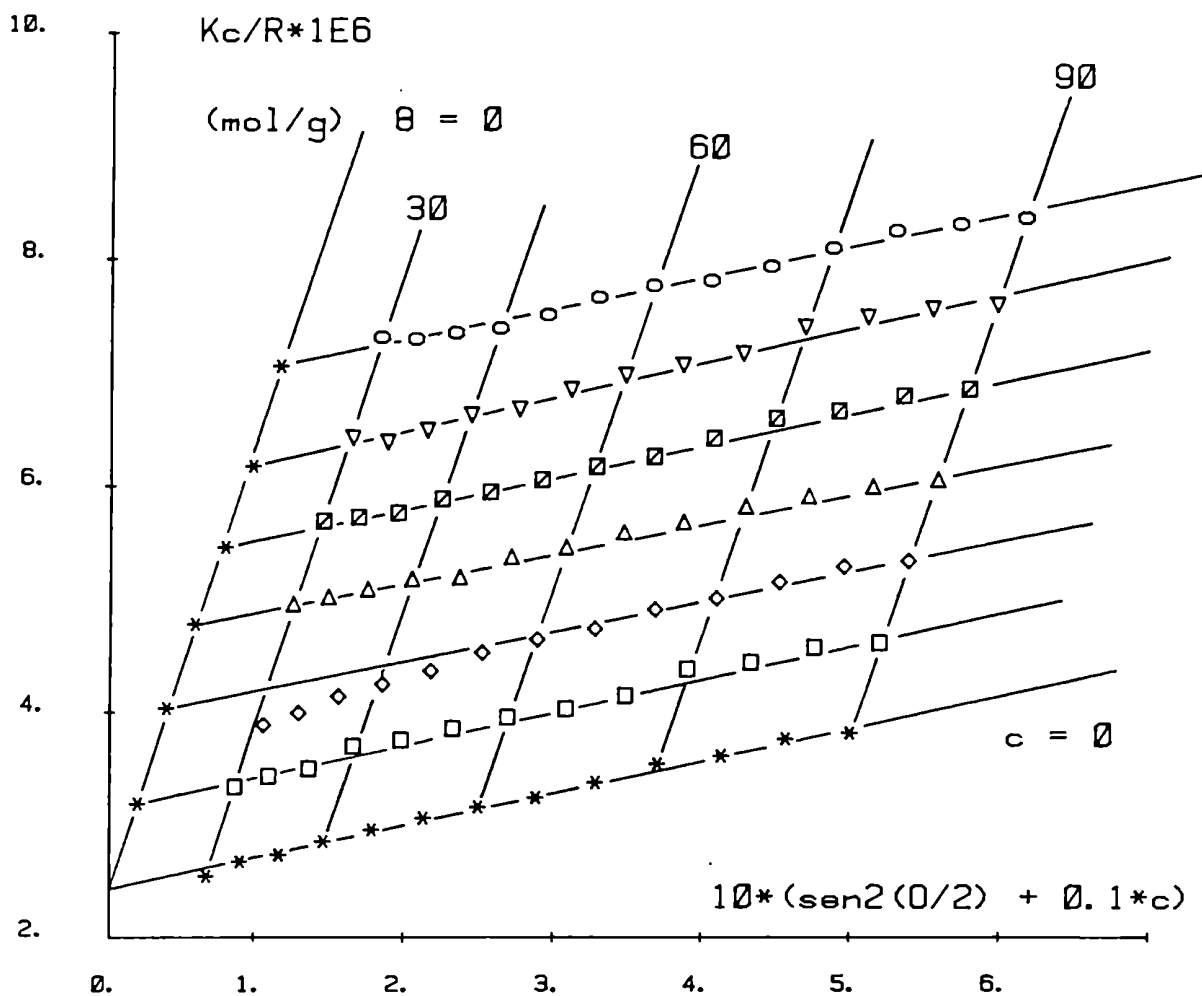


Experiencia E - 16

$M_w = 410000 \text{ g/mol}$

$R_g = 632 \text{ \AA}$

$A_2 = 19.4E-4 \text{ ml} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$



Experiencia E - 16

$M_w = 410000 \text{ g/mol}$

$R_g = 632 \text{ \AA}$

$A_2 = 19.4E-4 \text{ ml} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$

Bibliografía (Capítulo VII)

- 1.- H.Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row Publ. New York, 1971, capítulo 5.
- 2.- J.A.Evans, "Manipulation of Light Scattering Data" en "Light Scattering from Polymer Solutions" ed. por M.B.Huglin, Academic Press, London and New York, 1972, capítulo 5.
- 3.- P.Debye, Ann.Physik 46, 809 (1915)
- 4.- D.J.Comou, J.of Colloid Sci. 15, 408 (1960)
- 5.- K.D.Goebel, D.A.Brant, Macromolecules 3, 634 (1970)
- 6.- G.Cohen, H.Eisenberg, J.Chem.Phys. 43, 3881 (1965)
- 7.- Y.Tomimatsu, K.J.Palmer, J.Polym.Sci. 35, 549 (1959)
- 8.- J.P.Kratohvil, Gj.Dezelic, M.Kerker y E.Matijevic, J.Polym.Sci. 57, 59 (1962)
- 9.- G.A.Miller, F.I.San Filippo y D.K.Carpenter, Macromolecules 3, 125 (1970)
- 10.- T.E.Smith, Ph.D.thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Ga, 1967
- 11.- T.E.Smith, D.K.Carpenter, Macromolecules 1, 204 (1968)
- 12.- B.E.Tabor en "Preparation and Clarification of Solutions" en "Light Scattering from Polymer Solutions" citado más arriba, capítulo 1.
- 13.- H.Utiyama, "Calibration and Correction Factors", capítulo 4 del mismo libro.
- 14.- W.M.Kulicke, R.Kniewske, Makromol.Chem. Rapid Commun. 1, 719 (1980)
- 15.- H-J. Cantow, O.Bodmann, Z.Physik.Chem. (Frankfurt) 3, 65 (1955)
- 16.- O.Bodmann, Makromol.Chem. 122, 196 (1969)
- 17.- H-J.Cantow, J.Fouyet, C.Wippler, Makromol.Chem. 14, 110 (1954)
- 18.- G.Meyerhoff, G.V.Schulz, Makromol.Chem. 7, 294 (1951)

CAPITULO VIIIIntroducción teórica a las propiedades termodinámicas y conformacionales de polímeros lineales y flexibles en solución.a) Propiedades conformacionales de una molécula de polímero en solución

Una molécula de polímero en solución se describe por una cadena de segmentos unidos entre sí. Los segmentos pueden identificarse, en primera instancia, con los átomos que constituyen la espina dorsal de la cadena (por ejemplo, cada grupo metilénico en una molécula lineal de polietileno).

La función de partición configuracional de una cadena polimérica en solución¹ es la integral sobre las coordenadas de los segmentos $\{\vec{R}_n\} = \vec{R}_0, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n$

$$Z = \int \exp(-U(\{\vec{R}_n\})/kT) d\{\vec{R}_n\} \quad (1)$$

donde U es el potencial de fuerza media, del cual se puede desglosar el término $U_0(\{\vec{R}_n\})$ que considera formalmente las uniones covalentes

$$U_0 = \sum_{j=1}^n u_j(R_j - R_{j-1}) \equiv \sum_{j=1}^n u_j(r_j) \quad (2)$$

con lo cual $U = U_0 + W$ y en W se incluyen todas las otras interacciones entre elementos de la misma cadena.

La probabilidad de una determinada conformación de la cadena es

$$P(\{\vec{R}_n\}) = Z^{-1} \exp(-U(\{\vec{R}_n\})/kT) \quad (3)$$

Por comodidad se define la función $\tau_j(r_j) \equiv \exp(-u_j(\vec{r}_j)/kT)$ con la condición de normalización $\int \tau_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j = 1$ que define el cero de energía potencial. Entonces

$$Z = \int \left[\prod_{j=1}^n \tau_j(\vec{r}_j) \right] \exp(-W(\{\vec{R}_n\})/kT) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (4)$$

Si $W = 0$ el problema se reduce al problema de una marcha al azar (random walk).

Cadena de Markoff

La probabilidad que la cadena tenga una distancia \vec{h} entre extremos es (observar que $Z=1$ si $W=0$)

$$P_0(\vec{h}) = \int \left[\prod_{j=1}^n \tau_j(\vec{r}_j) \right] \delta(\vec{h} - \sum_{j=1}^n \vec{r}_j) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (5)$$

donde $\delta(x)$ es la función delta de Dirac.

$P_0(\vec{h})$ puede resolverse exactamente por el método de Markoff. En el desarrollo se supone que todos los pasos son equivalentes y que $\tau_j(\vec{r}_j)$ tiene simetría esférica, i.e. $\tau_j(\vec{r}_j) = \tau(\vec{r}_j) = \tau(r_j)$. Introduciendo la representación de Fourier para la función delta

$$\delta(\vec{r}) = (2\pi)^{-3} \int \exp(-i \vec{r} \cdot \vec{k}) d\vec{k} \quad (6)$$

$$P_0(\vec{h}) = (2\pi)^{-3} \int K(\vec{k}) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{h}) d\vec{k} \quad (7)$$

con

$$K(\vec{k}) = \left[\int \tau(r) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right]^n \quad (8)$$

el núcleo (kernel) de la transformación.

Si a es la longitud del enlace de valencia, la expresión exacta para la probabilidad que un segmento tenga una longitud de enlace a es

$$\tau(\vec{r}) = (4\pi a^2)^{-1} \delta(|\vec{r}| - a) \quad (9)$$

La solución exacta para $P_0(\vec{h})$, así como para todos los momentos de la distribución, se puede obtener por distintas técnicas matemáticas. En particular el cálculo del segundo momento de la distribución conduce a

$$\langle h^2 \rangle_0 = n a^2 \quad (10)$$

el promedio cuadrático de la distancia entre extremos es proporcional al número de elementos de la cadena. Esta condición caracteriza la naturaleza de Markoff de la cadena.

Si n es suficientemente grande y, para distancias entre extremos alejadas de la distancia de máxima elongación ($\langle h^2 \rangle^{1/2} \ll n a$), la función de distribución puede calcularse elegantemente de la siguiente manera⁵ (ec. 7 y 8):

$$P_0(\vec{h}) = (2\pi)^{-3} \int e^{-i \vec{k} \cdot \vec{h}} \left[e^{n \ln \int \tau(\vec{r}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}} \right] d\vec{k} \quad (11)$$

desarrollando la exponencial en serie e incorporando la ec.(9)

$$\begin{aligned} \ln \left[\int \tau(\vec{r}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right] &= \ln \left[(4\pi a^2)^{-1} \int \delta(|\vec{r}| - a) (1 + ikr \cos\theta - k^2 r^2/2 + \dots) \right. \\ &\quad \left. \cdot 2\pi r^2 \sin\theta d\theta dr \right] = \\ &= \ln (1 - k^2 a^2/6 + \dots) \approx -k^2 a^2/6 \end{aligned} \quad (12)$$

$$P_0(\vec{h}) \approx (2\pi)^{-3} \int e^{-i \vec{k} \cdot \vec{h}} e^{-n k^2 a^2/6} d\vec{k} \quad (13)$$

La integral se resuelve eligiendo para \vec{k} la dirección del eje z , obteniéndose la conocida función de distribución gaussiana

$$P_0(\vec{h}) = \left(\frac{3}{2 n n a^2} \right)^{3/2} \exp(-3 h^2 / 2 n a^2) \quad (14)$$

con la condición de normalización $\int P_0(\vec{h}) d\vec{h} = 1$, y cuyo segundo momento

$$\langle h^2 \rangle_0 = n a^2 \quad (15)$$

coincide con el calculado exactamente.

Este modelo catenario ($W = 0$) se denomina de la cadena libremente enlazada porque no existe restricción a la rotación de un segmento alrededor de otro. Un modelo un tanto más realista considera el hecho que dos segmentos unidos entre sí fijan un ángulo de valencia. Si Θ es el ángulo de valencia, para el modelo libremente rotante

$$\langle h^2 \rangle_0 = n a^2 \frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta} \quad (16)$$

Asimismo se pueden considerar las restricciones a la rotación del segmento $j+2$ alrededor del segmento j por impedimentos estéricos eligiendo funciones potenciales adecuadas, y de la misma manera ir complicando el panorama elaborando una detallada descripción de las interacciones entre átomos vecinos. El resultado no altera la naturaleza de Markoff de la cadena (ecuación 10) para lo cual basta redefinir la longitud del segmento de manera tal de englobar en a todas las interacciones de corto alcance.

Radio de giro

El radio de giro es una cantidad escalar que se define¹

$$\langle Rg^2 \rangle = n^{-1} \sum_{j=1}^n \langle S_j^2 \rangle \quad (17)$$

donde S_j es la distancia de cada segmento al centro de masa de la molécula.

Observando que $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = (S_i^2 + S_j^2 - R_{ij}^2)/2$ y que, por definición

de centro de masa, $\sum_{i=1}^n \vec{S}_i = 0$

$$\langle Rg^2 \rangle = (2 n^2)^{-1} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n R_{ij}^2 \quad (18)$$

fórmula deducida originalmente por Zimm y Stockmayer¹⁰. El radio de giro es una cantidad particularmente importante porque es directamente accesible por experimento (capítulo VII) sin necesidad de hacer ninguna suposición sobre la forma de la partícula. Para una cadena de Markoff o gaussiana, con n suficientemente grande, se obtiene usando (14)

$$\langle R_g^2 \rangle_0 = \langle h^2 \rangle_0 / 6 = n a^2 / 6 \quad (19)$$

$\langle R_g^2 \rangle_0$ es una magnitud directamente accesible por experimento bajo ciertas condiciones que se indican a continuación.

Ovillo no perturbado y definición de la temperatura theta.²

El problema conformacional de una cadena polimérica depende en primer lugar de las longitudes de enlace, de los ángulos de valencia y de las interacciones de corto alcance que hacen a la relación entre elementos de la molécula próximos entre sí a lo largo de la secuencia química de la cadena. En segundo lugar, la conformación está influida por interacciones termodinámicas entre los segmentos del polímero y el medio: dos o más segmentos, alejados unos de otros a lo largo de la cadena, no pueden ocupar el mismo elemento de volumen en el espacio al mismo tiempo debido a sus volúmenes finitos. Entre estos segmentos actuarán fuerzas de repulsión alteradas en parte por la presencia de las moléculas del solvente: en un buen solvente, donde la energía de interacción entre un elemento del polímero y una molécula de solvente adyacente excede las energías de interacción polímero-polímero y solvente-solvente, la molécula tiende a expandirse de manera de reducir el número de contactos entre elementos de la misma molécula. En un solvente pobre, por el contrario, se favorecerán los contactos segmento-segmento.

Si el medio solvente es suficientemente pobre, habrá una cierta temperatura T_θ a la cual su energía de interacción con el polímero compensa exactamente la influencia de exclusión de volumen y la cadena adquiere una conformación similar a la resultante de una libre rotación. Esta temperatura theta se define, por consiguiente, como aquella a la cual

$$R_g \sim n^{1/2} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (19)$$

y en principio debe coincidir, dentro del contexto de las teorías biparamétricas (capítulo X-a) de soluciones de polímeros, con la temperatura a la cual se anula el segundo coeficiente del virial (cap.VI).

La temperatura theta constituye un excelente estado de referencia para polímeros en solución pues es una cantidad accesible experimental-

mente por distintas vías (mediciones del segundo coeficiente del virial -cap.VI-, de temperaturas críticas de precipitación -cp.III-, de dimensiones en solución y de viscosidades intrínsecas - apéndice C-) e interpolable, es decir, que las mediciones pueden hacerse por encima y por debajo de la temperatura θ .⁶

Efecto del volumen excluido

Formalmente se expresa el radio de giro de una cadena real expandida por efecto del volumen excluido por el producto^{11,12}

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle R_g^2 \rangle_0 \alpha^2 \quad (20)$$

donde α es el factor de expansión lineal. En el desarrollo teórico del volumen excluido se introduce la cadena gaussiana con n enlaces de longitud a tal que en a se absorban todos los efectos de corto alcance, y se expresa la interacción efectiva entre segmentos en términos de la integral binaria cluster

$$\beta = \int (1 - e^{-w(\vec{R}_{ij})/kT}) d\vec{R}_{ij} \quad (21)$$

donde $w(\vec{R}_{ij})$ está relacionada con la función de correlación de a pares a dilución infinita. Cualquier función w con repulsión a pequeñas distancias \vec{R}_{ij} y atracción para cierto intervalo de separación dará valores positivos de β a altas temperaturas, valores negativos a bajas temperaturas y $\beta = 0$ a alguna temperatura intermedia de Boyle, es decir, a la temperatura θ . β representa el volumen efectivo excluido a un segmento por la presencia de otro.

Dentro del marco de las teorías biparamétricas, para n suficientemente grande, el factor de expansión depende solamente del parámetro z

$$z = \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} \beta^{-1} n^{1/2} \quad (22)$$

confirmado por mecánica estadística con la teoría perturbativa basada en la expansión cluster de Mayer,

$$\alpha^2 = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} C_k z^k \quad (23)$$

Expresiones cerradas para α tienen la forma asintótica

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \alpha = c z \quad (24)$$

donde $1 \leq c \leq 5$.

El resultado para la distancia entre extremos o el radio de giro en función del número de elementos (peso molecular) de la cadena, se expresa

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} \cong n^{\nu} \quad (25)$$

El límite $\nu = 1$ en (24) corresponde a $\nu = 1$ en (25), que representa el comportamiento de un bastón. La mayoría de las teorías pueden ser clasificadas en dos grupos con $\nu = 3$ y 5 que corresponden a $\nu = 2/3$ y $3/5$ respectivamente. Aparentemente hay suficiente evidencia acumulada que apoya este último valor, sugerido inicialmente por Flory.

Esquema de la teoría de expansión de Flory^{12,3}

Se parte de una cadena con un cierto radio R_g . Existe una cierta energía libre de Helmholtz repulsiva en la cadena debida a interacciones monómero-monómero, proporcional al número de pares de monómeros dentro del ovillo

$$F_{\text{repulsiva}} = T B(T) (n/R_g^3)^2 R_g^3/2 \quad (26)$$

donde n/R_g^3 es la concentración media de segmentos en el ovillo (aproximación de campo promedio) y $B = \beta/ms^2$ es el parámetro del volumen excluido (ec.X-6). En la notación de Flory $B \cong (1 - 2\chi)a^3$, con a^3 el volumen de cada segmento y χ el parámetro de interacción de Flory-Huggins (cap. III - a).

La fuerza repulsiva tiende a hinchar la cadena, aumenta R_g y disminuye la entropía. Esta expansión está compensada por una fuerza elástica que Flory deduce de la entropía de una cadena ideal

$$F_{\text{elástica}} = T R_g^2/n a^2 \quad (27)$$

$$F_{\text{total}} = F_{\text{repulsiva}} + F_{\text{elástica}} \quad (28)$$

Derivando la energía libre total respecto de R_g , se obtiene un mínimo para

$$R_g^5 = B(T) a^2 n^3 \quad (29)$$

de donde se deduce

$$R_g \cong n^{3/5} \quad (30)$$

Analogía con fenómenos críticos⁴

Existe una fuerte analogía entre la estadística de polímeros lineales y flexibles y varios aspectos de los fenómenos críticos, i.e. transiciones que no involucran transiciones en la energía o entropía pero sí singularidades en derivadas superiores de la energía libre (por ejemplo punto crítico líquido-vapor, el punto de Curie de un ferromagneto, etc.)

Pese a los diferentes tipos de interacciones microscópicas que dan lugar a puntos críticos, el comportamiento general sigue un esquema básico cuya característica más importante es una correlación de largo alcance justo por encima de la temperatura crítica. Es esta correlación la que provee de una analogía con la distancia entre extremos de una cadena de polímero.

Resultados numéricos de marchas al azar autoexcluyentes³

Una marcha al azar de n pasos sobre un retículo con la restricción que sólo puede visitar un punto de la red una única vez (marcha al azar autoexcluyente - self-avoiding walk) sirve como modelo de una molécula de polímero con volumen excluido. Una manera de estudiar marchas al azar autoexcluyentes es con métodos Monte-Carlo donde la computadora genera una cierta fracción de todas las marchas de n pasos y realiza ciertos promedios con ellas. Los resultados pueden resumirse en la siguiente función propuesta para la distribución de la distancia entre extremos de una cadena real^{7,8}

$$P(\vec{h}) = \langle h^2 \rangle^{-3/2} f \left[(h^2 / \langle h^2 \rangle)^{1/2} \right] \quad a \ll h \ll n \quad a \rightarrow \infty$$

(el prefactor asegura la normalización $\int P(\vec{h}) d\vec{h} = 1$) donde $f(x)$ tiene las siguientes propiedades límites:

$x \rightarrow \infty \quad f(x) \rightarrow e^{-x^\delta}$, $x \rightarrow 0 \quad f(x) \rightarrow x^g$, donde $\delta = (1 - \nu)^{-1}$ con $g \approx 1/3$ y $\nu \approx 3/5$, dos exponentes críticos universales. La distancia entre extremos de la cadena es $\langle h^2 \rangle \approx a n^\nu$ ($n \rightarrow \infty$). El valor de ν coincide con el predicho por Flory en su teoría de la expansión del ovillo.

b) Propiedades termodinámicas de soluciones diluidas de polímeros.Cálculo del segundo coeficiente del virial.¹³

La característica principal de las soluciones de polímeros es una marcada asimetría debido a la enorme diferencia de tamaño entre las especies interactuantes, lo que da lugar a grandes desviaciones de la idealidad. De todos modos las leyes de soluciones ideales deben obtenerse como límite asintótico a grandes diluciones.

El segundo coeficiente del virial está vinculado con el volumen u que una molécula de soluto de peso molecular M excluye a las otras a través de

$$A_2 = u / M^2 \quad (32)$$

La aplicación de la teoría general de soluciones de McMillan-Mayer en un desarrollo perturbativo exacto da el resultado

$$A_2 = N_A B h_0(z) / 2 M^2 \quad (33)$$

$$h_0(z) = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k C_k z^k \quad (34)$$

La función $h_0(z)$ representa la dependencia del segundo coeficiente del virial con el peso molecular y el subíndice 0 indica que en el cálculo no se han considerado las interacciones intramoleculares. Estas ecuaciones predicen que $A_2 = 0$ y $h_0(z) = 1$ a la temperatura $T = \Theta$.

Expresiones cerradas aproximadas que pueden predecir el comportamiento de $h_0(z)$ en un amplio intervalo de valores de z , tienen la forma

$$\lim_{z \rightarrow \infty} h_0(z) = \text{cte. } z^{-1} \quad (35)$$

Si se consideran interacciones intramoleculares (es decir, la expansión de la cadena por volumen excluido) se obtiene, por el método de expansión cluster una serie análoga a (34) para $h(z)$. Expresiones cerradas aproximadas se obtienen suponiendo una expansión uniforme de la cadena (i.e. cada segmento tienen una longitud efectiva $a \cdot \alpha$ donde α es el factor de expansión lineal - ec. 20 -). El resultado es

$$h(z) = h_0(\bar{z}) \quad (36)$$

donde
$$\bar{z} = z / \alpha^3 \quad (37)$$

Esto implica que $h(z)$ se puede aproximar por la función h_0 con el argumento \bar{z} en lugar de z . La función $h(z)$ es una función decreciente de z y A_2 disminuye con el peso molecular. Combinando las ecuaciones 33, 36 y 37 se obtiene el parámetro adimensional Ψ

$$\Psi = \bar{z} h_0(\bar{z}) = (4 \pi^{3/2} N_A)^{-1} A_2 M^2 \langle R_g^2 \rangle^{-3/2} \quad (38)$$

Observar que Ψ puede obtenerse con cantidades puramente experimentales y compararse con el valor teórico.

El segundo coeficiente del virial aumenta con el valor de B . De la ecuación (35) se deduce que Ψ alcanza un valor constante al tender \bar{z} a infinito, lo que significa que en este límite A_2 resulta proporcional a R_g^3/M^2 (ec. 38). Esta forma de A_2 es equivalente a la que corresponde a esferas rígidas de radio proporcional a R_g . Por consiguiente cadenas poliméricas en muy buenos solventes pueden considerarse termodinámicamente como esferas impenetrables.

La dependencia de A_2 con M en este límite está dada por ³

$$A_2 \cong \frac{\langle R_g^2 \rangle^{3/2}}{M^2} \cong M^3)^{-2} \cong M^{-1/5} \quad (39)$$

Bibliografía (capítulo VIII)

- 1.- H.Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row Publ., New York, 1971, capítulo 2.
- 2.- P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, London., 1953, capítulo 10.
- 3.- P-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, London, 1979, capítulos 1 y 3.
- 4.- C.Domb y A.J.Barrett, Polymer 17, 179 (1974)
- 5.- J.L.Alessandrini, "Introducción a la Física de Polímeros", curso de postgrado dictado en la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1982.
- 6.- B.A.Wolf, H-J Adam, J.Chem.Phys. 75, 4121 (1981)
- 7.- M.E.Fischer, J.Chem.Phys. 44, 616 (1966)
- 8.- C.Domb, J.Gillis, G.Wilmers, Proc.Phys.Soc.(London) 85, 625 (1965)
- 9.- F.T.Wall, S.Windwer y P.J.Gans, "Monte Carlo Methods Applied to Configurations of Flexible Polymer Molecules" en "Methods of Computational Physics", vol. 1, Academic Press, New York, 1963.
- 10.- B.H.Zimm, W.H.Stockmayer, J.Chem.Phys. 17, 1301 (1949)
- 11.- Yamakawa, opus citado, capítulo 3.
- 12.- Flory, opus citado, capítulo 14.
- 13.- Yamakawa, opus citado, capítulo 4.

CAPITULO IXAnálisis de los datos de dispersión de luz

Los valores del promedio en peso del peso molecular, M_w , de la viscosidad intrínseca en cloroformo y en 2,2,2-trifluoretanol, del promedio z del promedio cuadrático del radio de giro, $R_g = \langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$, del promedio dispersión de luz del segundo coeficiente del virial, $A_{2,d1}$, en TFE, de las muestras de PBPL analizadas, aparecen, junto con sus respectivos errores standard (apéndice D), en la tabla IX - 1.

a) Errores absolutos en M_w

Los errores standard calculados en el peso molecular (ΔM_w) derivan únicamente de fluctuaciones estadísticas en la razón c/R_θ pues K , la constante óptico-aparativa (ec. VIII - 12) aparece en dicha evaluación solamente como una constante numérica (cap. VII - b punto 7. y apéndice D). El error en la determinación del valor absoluto del peso molecular requiere además la contribución del error por propagación en K . Si el símbolo Δ indica el error absoluto,

$$\frac{\Delta Kc/R_\theta \Big|_{c=0}}{Kc/R_\theta \Big|_{c=0}} = \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta c/R_\theta \Big|_{c=0}}{c/R_\theta \Big|_{c=0}} = \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta M_w}{M_w} = \frac{\Delta M_w}{M_w}$$

De los datos del cap. VII - b - 8 se obtiene $\Delta K/K \approx 3\%$. Este error relativo debe sumarse a los errores relativos $\Delta M_w/M_w$ que pueden calcularse a partir de los datos de la tabla IX - 1. En términos generales el error relativo medio de los datos de peso molecular es del orden del 5%.

En $\Delta K/K$ los factores que más pesan son el error relativo en el incremento específico del índice de refracción ($\approx 1.3\%$), en el factor de calibración del equipo Q ($\approx 0.9\%$) y en el factor de Rayleigh del benceno utilizado para la calibración Rb ($\approx 0.6\%$). De éstos, el único que no afecta a todos los datos de la misma manera es el error en Q, es decir que existe alrededor de un 1% de incerteza relativa adicional a la que figura en la tabla IX - 1 entre los valores de M_w medidos.

Tabla IX - 1 - Datos medidos de PBPI a 30.0°C

Experiencia	Muestra	$[\eta]$ CHCl ₃ (ml/g)	$[\eta]$ TFE (ml/g)	Mw (g/mol)	$\langle \frac{R_g^2}{z} \rangle$ TFE (A°)	$\frac{A_2}{TFE^4}$ (10 ml. mol. g ⁻²)	$h = (M_w/M_n - 1)^{-1}$
E65	EC-8	16.3	17.05	6800:300		42 :4	1.83
E64	EC-12	31.25	39.4	20900:900		35 :3	0.73
E58	P9-F2	33.8	41.4	22800:400		34.4±0.8	0.70
E44	Uo-F3	45.3	-	30300:100		33.7±0.3	2.70
E46	Uo-F2	54.3	76.5	46800:300	127:8	44.6±0.3	2.66
E38	T3D5-F3	65.0	92.5	54400:400	161:11	27.4±0.4	1.80
E36	T3D4-F3	77.9	116.7	68100:600	181:10	27.6±0.3	1.61
E51	T3D1-F4	72.3	108.0	72700:1700	215:22	31.6±0.6	1.45
E50	T3D5-F2	74.7	-	77600:1600	224:19	35.4±0.4	1.80
E31	T3D2-F3	100.4	-	102300:700	421:7	28.6±0.2	0.76
E25	T3D1-F2	159.4	249.5	194200:1900	475:7	24.3±0.1	0.66
E33	T3D1-F2	159.4	249.5	202000:2100	455:5	26.5±0.2	0.62
E08	T1	184	259	288000:6000	710:16	19.5±0.7	0.18
E14	T2D1-F2	246.5	374	406000:9000	653:14	19.5±0.3	0.55
E16	T2D1-F2	246.5	374	410000:3500	632:6	19.4±0.1	0.54
E23	T25	370	626	627000:17000	895:17	18.4±0.2	0.20
E19	T25	370	626	640000:19000	970:19	18.7±0.4	0.20
E10	T2	416	-	808000:23000	960:18	16.7±0.3	0.21
E13	T2-F5	447	712	848000:22000	1007:18	17.1±0.3	0.49
E12	T2-F3	464	778	861000:19000	992:14	18.4±0.3	0.50

b) Corrección por polimolecularidad

Monomolecularidad es un orden rara vez accesible en muestras de polímero y sin embargo la mayoría de las relaciones entre la estructura de un polímero y sus propiedades tienen una forma relativamente sencilla únicamente si se refieren a polímeros monodispersos. Pese a ello es posible analizar, en principio, los datos obtenidos de muestras de polímeros polidispersos partiendo de la base que, si una propiedad Π dependiente del peso molecular, sigue una relación

$$\Pi = f(M) \quad (1)$$

válida para una muestra monomolecular, la misma relación

$$\Pi_i = f(M_i) \quad (2)$$

sigue siendo válida para cada especie i de una muestra polimolecular. En consecuencia debe haber una relación entre cierto promedio de la propiedad Π y un determinado promedio del peso molecular:

$$\langle \Pi \rangle = \sum g_i \Pi_i = f(\langle M \rangle) \quad (3)$$

donde g_i es un factor de peso (usualmente fracción en número de moles o fracción másica w_i de la especie i).

Siguiendo este razonamiento, las relaciones exponenciales empíricas entre la viscosidad intrínseca, el radio de giro y el segundo coeficiente del virial con el peso molecular, toman la forma^{1,2,3,4}

$$\langle \Pi \rangle = K M w^a q \quad (4)$$

donde q es un factor de corrección por polimolecularidad y $\langle \Pi \rangle$ el promedio medido de la magnitud Π . $\Pi = \langle \Pi \rangle / q$ significa el valor que tendría Π si se midiera una muestra estrictamente monodispersa de peso molecular M igual numéricamente a Mw .

La evaluación analítica de q requiere de la función $g(M)$ de distribución de pesos moleculares de las muestras analizadas. El cálculo se hizo suponiendo que dicha función obedece la ecuación de distribución generalizada de Schulz^{5,6}, encontrándose que (ver apéndice F)

$$q = q(h, a) \quad (5)$$

con $h = (M_w/M_n - 1)^{-1}$ la inversa del grado de podispersidad.

Dado que ni q ni $\ln q$ contienen al parámetro a en forma lineal, los mejores parámetros K y a que ajustan los datos experimentales de $\langle \eta \rangle$ y de M_w a la ecuación (4) se encontraron aplicando el método iterativo de Gauss, que se describe en el apéndice I. (Ver programa respectivo escrito en FORTRAN IV para una computadora HP-1000 Hewlett-Packard en el apéndice I).

Los resultados para las viscosidades intrínsecas, en cloroformo y TFE, radios de giro y segundos coeficientes del virial en TFE, se indican en las tablas IX - 2, 3, 4 y 5. Para cada peso molecular, junto a la magnitud $\langle \eta \rangle_{\text{exp}}$ aparece la calculada $\langle \eta \rangle_{\text{calc}}$ según la ecuación (4) con los parámetros K y a que hacen mínima la suma de errores relativos S . Además se calculó la diferencia relativa porcentual

$$\%e.r. = 100 (\langle \eta \rangle_e - \langle \eta \rangle_c) / \langle \eta \rangle_e \quad (6)$$

el factor q de corrección, el valor corregido del radio de giro

$$\langle R_g \rangle^2 = \langle R_g^2 \rangle_z / q \quad (7)$$

(simbolizado en la tabla por $\langle R_g \rangle_w$) y del segundo coeficiente del virial

$$A_2 = A_{2,d} / q \quad (8)$$

(simbolizado en la tabla por $\langle A_2 \rangle_w$). Para las tablas viscosimétricas se calculó el peso molecular promedio viscosimétrico

$$M_v = M_w q^{1/a} \quad (M_v \equiv M_z) \quad (9)$$

pues esta es la forma usual de analizar datos viscosimétricos.

Las siguientes relaciones exponenciales fueron halladas experimentalmente para PBPL a 30.0°C:

$$(\text{CHCl}_3) \quad [\eta] = (0.028 \pm 0.003) M_w^{0.71 \pm 0.01} \quad (\text{ml/g}) \quad (10)$$

$$[\eta] = (0.026_3 \pm 0.003_3) M^{0.72 \pm 0.01} \quad (\text{ml/g}) \quad (11)$$

$$(\text{TFE}) \quad [\eta] = (0.017 \pm 0.002) M_w^{0.78 \pm 0.01} \quad (\text{ml/g}) \quad (12)$$

$$[\eta] = (0.017 \pm 0.002) M^{0.79 \pm 0.01} \quad (\text{ml/g}) \quad (13)$$

*Nota: El excesivo número de cifras en ciertas variables de las tablas, se debe al ancho del campo adjudicado en los formatos, para conferir a los programas suficiente generalidad.

$$(TFE) \quad \langle R_g^2 \rangle_z^{1/2} = (0.22 \pm 0.07) M_w^{0.62 \pm 0.03} \quad (A^\circ) \quad (14)$$

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = (0.32 \pm 0.08) M^{0.57 \pm 0.02} \quad (\text{Å}) \quad (15)$$

$$A_{2,d1} = (0.025 \pm 0.004) M_w^{-0.19 \pm 0.01} (\text{ml mol g}^{-2}) \quad (16)$$

$$A_2 = (0.027 \pm 0.004) M^{-0.21 \pm 0.01} (\text{ml mol g}^{-2}) \quad (17)$$

En cada par de ecuaciones la primera indica la relación entre la variable experimental medida y el peso molecular promedio en peso; la segunda, la relación esperada entre la variable experimental y el peso molecular para polímeros estrictamente monodispersos. Ver figuras IX - 1, 2, 3 y 4. Si los datos de viscosidad intrínseca en TFE de la tabla IX - 1 más los anotados en la tabla IV - 3 del capítulo de viscosimetría se correlacionan con las viscosidades intrínsecas medidas en cloroformo (figura IX - 2), mediante la ecuación de calibración (11) se obtiene:

$$(TFE) \quad [\eta] = (0.019 \pm 0.002) M^{0.78 \pm 0.01} \quad (\text{ml/g}) \quad (18)$$

la cual coincide, dentro del error experimental, con la ecuación (13).

De las tablas (IX - 2, 3, 4, y 5), ecuaciones (10) á (17) y gráficos (IX - 1, 2, 3 y 4) se observa que la corrección es poco importante en el caso de los datos viscosimétricos. Tampoco pesa mucho en los datos de A₂.

En principio si la corrección es pequeña no se ve mayormente afectada por el tipo de función de distribución de pesos moleculares elegida. En cambio el radio de giro medido es una magnitud particularmente sensible a la heterogeneidad molecular⁷ y por consiguiente cabe esperar una cierta influencia del tipo de función de distribución elegida en el parámetro \bar{K} y, en menor grado, en el parámetro \underline{a} .

(#)

Dentro de las limitaciones impuestas por los errores experimentales es posible obtener la distribución experimental de pesos moleculares analizando las muestras por cromatografía de permeación de geles y por consiguiente corregir R_g , y A_2 numéricamente sin efectuar suposición alguna.

Para relaciones entre viscosidades intrínsecas no es necesario realizar correcciones por polimolecularidad pues el efecto es despreciablemente pequeño.

Viscosidades intrinsecas * PBPL - Cloroformo, 30.0°C *

Mw (g/mol)	Eta exp (ml/g)	Eta calc (ml/g)	%e.r.
20900.	31.25	31.17	.24
22800.	33.80	33.15	1.92
30300.	45.30	41.89	7.52
46800.	54.30	57.20	-5.34
54400.	65.00	63.20	2.76
68100.	77.90	74.06	4.92
72700.	72.30	77.43	-7.10
77600.	74.70	81.54	-9.15
102300.	100.40	97.45	2.94
134000.	159.40	153.72	3.57
202000.	159.40	158.02	.87
288000.	184.00	199.59	-8.47
406000.	246.50	260.02	-5.48
410000.	246.50	261.75	-6.19
627000.	369.50	349.12	5.52
640000.	369.50	354.29	4.12
808000.	416.00	419.01	-.72
848000.	447.00	439.89	1.59
861000.	464.00	444.90	4.12

Mw (g/mol)	Mw (g/mol)	q	h
20900.	19330.	.94555	.73
22800.	21060.	.94466	.70
30300.	29187.	.97352	2.70
46800.	45062.	.97323	2.66
54400.	51793.	.96540	1.80
68100.	64612.	.96300	1.61
72700.	68748.	.96071	1.45
77600.	73881.	.96540	1.80
102300.	94737.	.94641	.76
134000.	178868.	.94343	.66
202000.	185890.	.94214	.62
288000.	257456.	.92275	.18
406000.	372290.	.93973	.55
410000.	375757.	.93937	.54
627000.	561486.	.92391	.20
640000.	573127.	.92391	.20
808000.	724193.	.92448	.21
848000.	775022.	.93751	.49
861000.	787351.	.93789	.50

Valores de K y a obtenidos con los datos de Ee y Mw sin corregir: (cuadrados minimos)

K = .02815 S(K)= .00333
a = .70680 S(a)= .00981

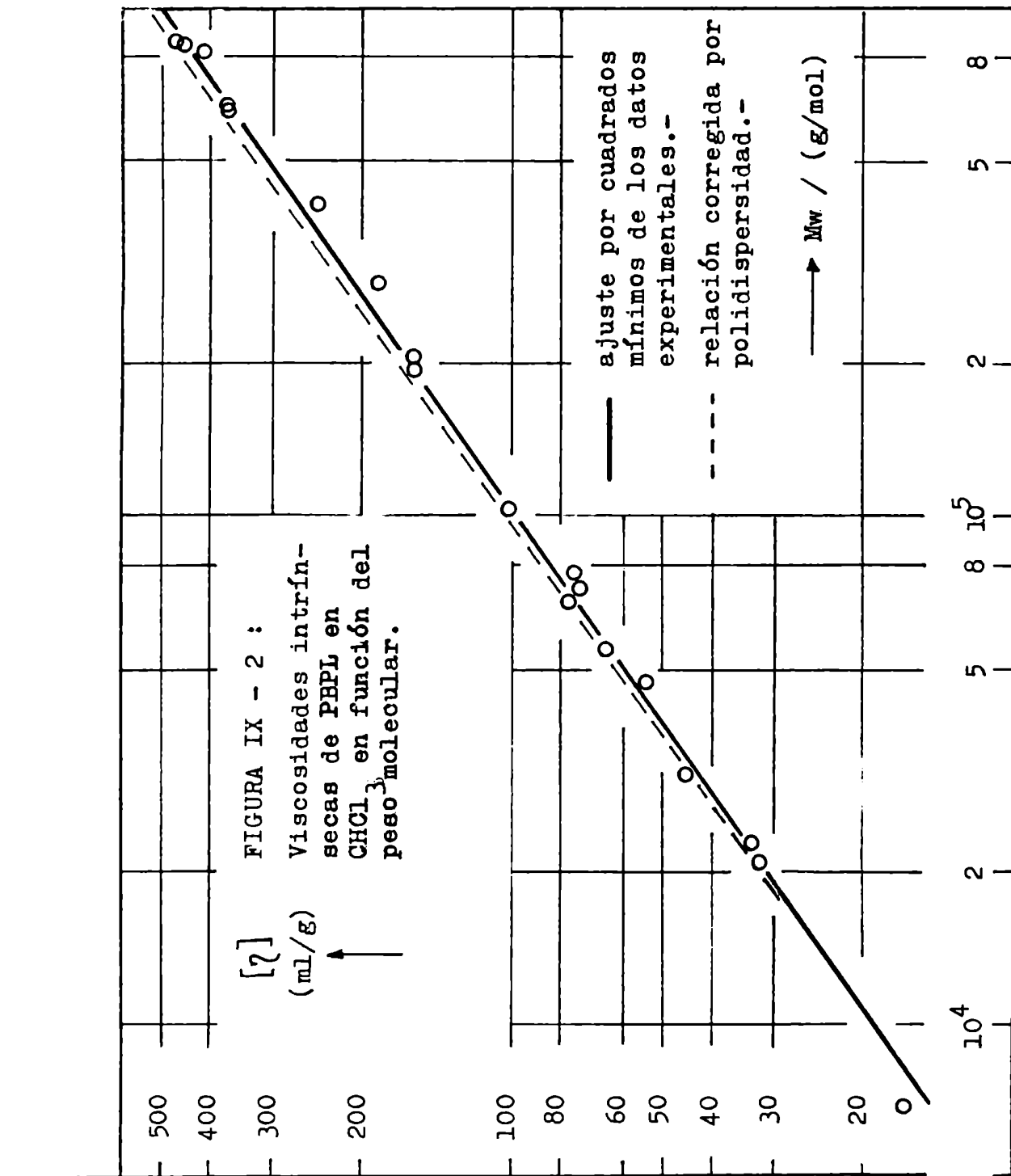
Valores de K y a para los datos corregidos por polidispersidad: (cuadrados minimos)

K = .02634 S(K) = .00310
a = .71701 S(a) = .00984

Valores que mejor se ajustan a los datos exp.: (por aplicacion del metodo de Gauss)

K = .02632
a = .71708

.4733E-01 dK/K = .01211 dA/A = .00139



viscosidades intrínsecas * PBPL - 2,2,2-trifluoroetanol, 30.0°C *

Mn	Eta exp	Eta calc	%e.r.
(g/mol)	(ml/g)	(ml/g)	
5800.	17.05	17.06	-.06
20900.	39.40	40.64	-3.14
22800.	41.40	43.49	-5.05
46800.	76.50	78.53	-2.66
54400.	92.50	87.85	5.03
68100.	116.70	104.65	10.33
72700.	108.00	109.97	-1.82
194000.	249.50	234.91	5.85
202000.	249.50	242.24	2.91
406000.	374.40	419.10	-11.9
410000.	374.40	422.22	-12.8
627000.	625.90	582.29	6.97
640000.	625.90	591.79	5.45
843000.	712.30	747.52	-4.94
861000.	778.00	756.78	2.73

Mw	Mv	q	h
(g/mol)	(g/mol)		
5800.	6559.	.97194	1.83
20900.	19726.	.95544	.73
22800.	21498.	.95472	.70
46800.	45501.	.97805	2.66
54400.	52451.	.97165	1.80
68100.	65492.	.96969	1.61
72700.	69745.	.96782	1.45
194000.	182678.	.95371	.66
202000.	189945.	.95266	.62
406000.	380772.	.95069	.55
410000.	384373.	.95040	.54
627000.	577900.	.93775	.20
640000.	589882.	.93775	.20
843000.	793375.	.94887	.49
861000.	805375.	.94918	.50

Valores de K y a obtenidos con los datos de Ee y Mw sin corregir: (cuadrados mínimos)

K = .01721 S(K) = .00250
 a = .78208 S(a) = .01221

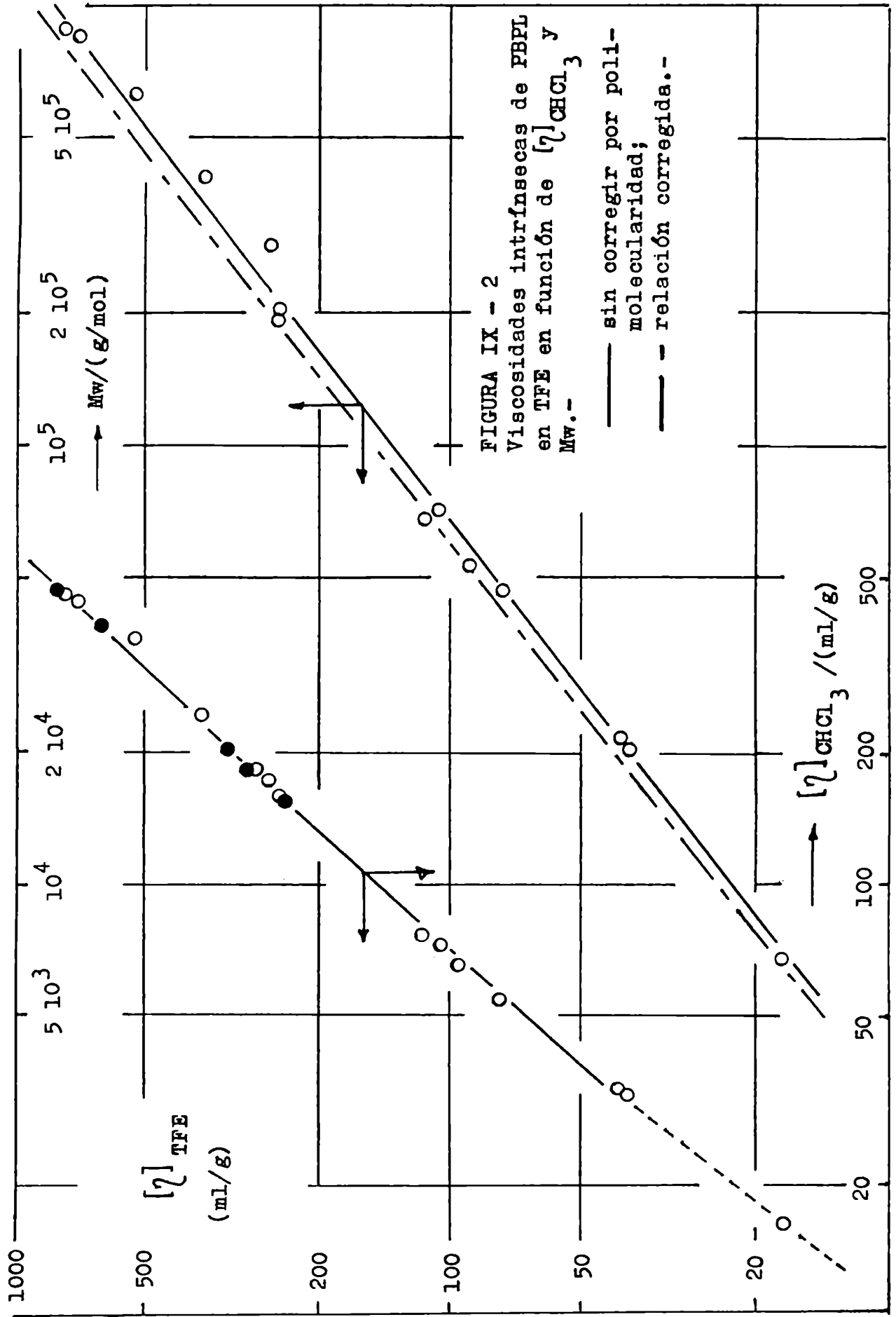
Valores de K y a para los datos corregidos por polidispersidad: (cuadrados mínimos)

K = .01671 S(K) = .00241
 a = .78830 S(a) = .01218

Valores que mejor se ajustan a los datos exp.:
 por aplicación del método de Gauss)

K = .01673
 a = .78823

.6208E-01 dK/K = .01784 dA/A = .00188



Radio de giro * PBPL - 2,2,2-trifluoroetanol, 30.0°C *

Mw (g/mol)	Rg exp Å'	Rg calc Å'	Error rel.
72700.	215.0	226.4	-5.30
77600.	224.0	230.9	-3.06
194000.	475.0	424.1	10.72
202000.	455.0	436.0	4.16
406000.	653.0	656.8	-.58
410000.	632.0	661.3	-4.64
627000.	895.0	890.1	.55
640000.	970.0	900.7	7.15
808000.	960.0	1027.8	-7.06
848000.	1007.0	1010.7	-.36
862000.	988.0	1018.9	-3.12

Mw g/mol	<Rg> Å'	q	h	<Rg>w Å'
72700.	215.0	1.17525	1.45	182.9
77600.	224.0	1.15432	1.80	194.1
194000.	475.0	1.25255	.66	379.2
202000.	455.0	1.25832	.62	361.6
406000.	653.0	1.26908	.55	514.5
410000.	632.0	1.27069	.54	497.4
627000.	895.0	1.33984	.20	668.0
640000.	970.0	1.33984	.20	724.0
808000.	960.0	1.33731	.21	717.9
848000.	1007.0	1.27904	.49	787.3
862000.	988.0	1.27733	.50	773.5

Valores de K y e obtenidos con los datos de RGe y
 sin corregir: (cuadrados minimos)

e = .21932 S(K) = .07064
 K = .62029 S(e) = .02519

Valores de K y e para los datos corregidos por
 polidispersidad: (cuadrados minimos)

e = .31559 S(K) = .08228
 K = .57318 S(e) = .02039

Valores que mejor se ajustan a los datos exp.:
 (por aplicacion del metodo de Gauss)

e = .31007
 K = .57457

.3148E-01 dK/K = .01783 dE/E = .00233

Segundos coeficientes del virial * PBPL - 2,2,2-TFE, 30,0 C *

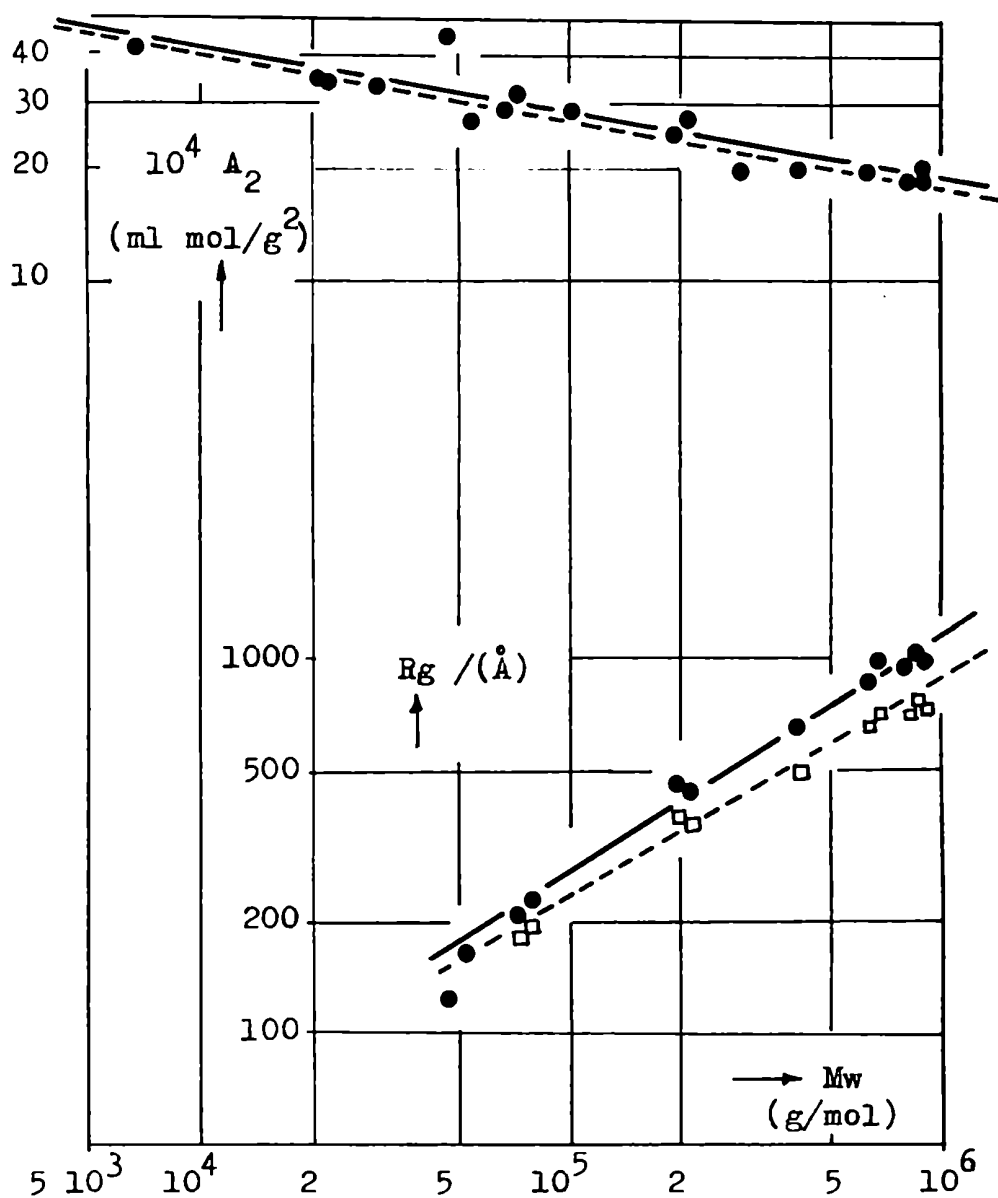
m	A2 exp (ml mol g ⁻²)*10**4	A2 calc	%error rel.
20900.	35.40	37.21	-5.12
22900.	34.40	36.60	-6.38
20300.	33.65	32.95	2.07
34400.	27.40	29.56	-7.89
38100.	27.60	28.32	-2.60
72700.	31.60	28.04	11.27
102300.	28.60	26.71	6.61
124000.	24.30	23.49	3.34
202000.	26.50	23.34	11.93
406000.	19.50	20.26	-3.90
410000.	19.40	20.23	-4.28
627000.	18.40	18.97	-3.08
640000.	18.70	18.89	-.99
808000.	16.70	17.98	-7.64
848000.	17.10	17.44	-2.00
861000.	18.40	17.38	5.56

m	<A2>	h	<A2>w
20900.	35.40	1.09249	32.40
22900.	34.40	1.09401	31.44
20300.	33.65	1.04510	32.20
34400.	27.40	1.05884	25.88
38100.	27.60	1.06289	25.97
72700.	31.60	1.06676	29.62
102300.	28.60	1.09102	26.21
124000.	24.30	1.09611	22.17
202000.	26.50	1.09831	24.13
406000.	19.50	1.10241	17.69
410000.	19.40	1.10303	17.59
627000.	18.40	1.12963	16.29
640000.	18.70	1.12963	16.55
808000.	16.70	1.12865	14.80
848000.	17.10	1.10622	15.46
861000.	18.40	1.10557	16.64

Valores de K y e obtenidos con los datos de A2e y corregidos: (cuadrados minimos)
 = 250.7088 S(K)= 37.4048
 = .09451 S(e)= .01230

Valores de K y e para los datos corregidos por la viscosidad: (cuadrados minimos)
 = 267.7887 S(K) = 41.6561
 = .09741 S(e) = .01283

Valores que mejor se ajustan a los datos exp.: (ajustacion directa del metodo de Gauss)
 = 269.6716
 = .09739
 6277E-01 dK/K = .01674 dE/E = .00644



FIGURAS IX - 3,4 : Segundos coeficientes del virial y radios de giro de PBPL en TFE.-

- ajuste por cuadrados mínimos a los puntos experimentales (●).-
- - - relaciones corregidas por polidispersidad.-
- radios de giro corregidos por polimolecularidad.-

c) Conclusiones

1.- Las viscosidades intrínsecas de PBPL en TFE son mucho más grandes que las correspondientes a polímeros vinílicos en buenos solventes.

El exponente en la relación

$$(TFE, 30^{\circ}C) \quad [\eta] \cong M^{0.79 \pm 0.01}$$

coincide con el predicho para soluciones marcadamente no ideales de polímeros flexibles y lineales, en el límite hidrodinámico de la cadena impermeable al solvente.^{8,9}

2.- Los valores del radio de giro de PBPL en TFE también son comparativamente mucho más grandes que los correspondientes a polímeros vinílicos en buenos solventes e indican que la cadena está fuertemente expandida en solución. El exponente en la relación

$$(TFE, 30^{\circ}C) \quad \langle R_g^2 \rangle^{1/2} \cong M^{0.57 \pm 0.02}$$

se aproxima, dentro del error experimental, al valor del exponente crítico universal $\nu \approx 3/5$ ¹⁰, predicho por la analogía con los fenómenos críticos, e independientemente por Flory en su teoría de la expansión del ovillo.⁸ (capítulo VIII - a).

3.- Los altos segundos coeficientes del virial muestran que TFE es un solvente termodinámicamente muy bueno de PBPL, pues A₂ es proporcional a menos la diferencia exceso del potencial químico del solvente (ecuación VI - 4). El exponente en la relación

$$(TFE, 30^{\circ}C) \quad A_2 \cong M^{-0.21 \pm 0.01}$$

confirma que, en este solvente, las moléculas de polímero interactúan entre sí como si fuesen esferas rígidas impenetrables.^{11,12} (capítulo VIII - b).

4.- Las curvas P(Θ) fuertemente curvadas observadas en los diagramas de Zimm (apéndice A), son una manifestación de la gran expansión de la cadena polimérica en el solvente, conclusión consistente con los altos valores de A₂ obtenidos.¹³

5.- Las viscosidades intrínsecas de PBPL en cloroformo son mayores a las encontradas para polímeros vinílicos en buenos solventes aunque

bastante más pequeñas que las medidas en TFE (tabla IX - 1). Juntamente con el valor del exponente en la relación

$$(\text{CHCl}_3, 30^\circ\text{C}) \quad [\eta] \cong M^{0.72 \pm 0.01}$$

indican que cloroformo es un solvente de calidad termodinámica inferior a la de trifluoretanol.

6.- Análogamente, las viscosidades intrínsecas de PBPL en dioxano a 30°C (tablas IV - 4 y 5) son aún menores a las medidas en cloroformo, indicando que es un solvente termodinámicamente más pobre.

7.- Estas conclusiones son coherentes con los valores del parámetro B del volumen excluido obtenidos, según se muestra en el capítulo siguiente.

Bibliografía (capítulo IX)

- 1.- R.E.Bareiss, Makromol.Chem. 182, 1761 (1981)
- 2.- W.Sutter, A.Kuppel, Makromol.Chem. 149, 271 (1971)
- 3.- R.E.Bareiss, "Polymolecularity Correction Factors", in: "Polymer Handbook", 2a. ed., J.Brandrup y E.H.Immergut, eds., Wiley Interscience, New York 1975, p.1V-115
- 4.- M.Guaita, R.E.Bareiss, Makromol.Chem. 180, 2735 (1979)
- 5.- G.V.Schulz, Z.Phys.Chem. B43, 25 (1939)
- 6.- B.H.Zimm, J.Chem.Phys. 16, 1099 (1948)
- 7.- G.Meyerhoff, "Proceedings de la Tercera Reunión Internacional sobre Ciencia y Tecnología de Polímeros", INIFTA, Universidad Nacional de La Plata, 1981, p.40.
- 8.- P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, London, 1953, capítulo 14.
- 9.- P-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca, London, 1979, capítulo 6.
- 10.- ibidem, capítulo 1.
- 11.- ibidem, capítulo 3.
- 12.- H.Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row Publ., New York, 1971, capítulo 4.
- 13.- Y.Miyaki, Y.Einaga, T.Hirosye, H.Fujita, Macromolecules 10, 1356 (1977)

CAPITULO XComparación de datos experimentales con la teoría y determinación de los parámetros no perturbados de la cadena de PBPL.a) Introducción

La descripción teórica de las propiedades en equilibrio y de transporte de soluciones de polímeros lineales y flexibles requiere, salvo en el estado theta, de dos parámetros moleculares básicos: la longitud de enlace efectiva a y la integral binaria cluster β de interacción entre pares de segmentos (ec. VIII - 21). Estos parámetros alcanzan cuando no se requiere una descripción detallada de la estructura química del polímero y de las moléculas de solvente. En particular pueden expresarse en términos de estos dos parámetros las dimensiones moleculares, segundos coeficientes del virial y viscosidades intrínsecas de polímeros lineales y flexibles.

Los efectos del volumen excluido (página VIII - 5) se describen usualmente a partir de las relaciones adimensionales (ecuaciones VIII - 20, IV - 11a y VIII - 38)

$$\alpha^2 \equiv \langle R_g^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle_0 \quad (1)$$

$$\alpha_2^3 \equiv [\eta] / [\eta]_0 \quad (2)$$

$$\Psi \equiv \bar{z} h(\bar{z}) = (4 \pi^{3/2} N a)^{-1} A_2 M^2 \langle R_g^2 \rangle^{-3/2} \quad (3)$$

Dentro del contexto de las teorías biparamétricas estas relaciones adimensionales son sólo función del parámetro del volumen excluido z (ec. VIII - 22)

$$z \equiv (4 \pi K o^2)^{-3/2} B M^{1/2} \quad (4)$$

donde
$$K o \equiv \langle R_g^2 \rangle_0 / M = n a^2 / 6 M \quad (5)$$

$$B \equiv n^2 / \beta / M^2 = \beta / m_s^2 \quad (6)$$

$K o$ es el parámetro conformacional que representa las interacciones de corto alcance a lo largo de la cadena y, en principio, es independiente del medio solvente en que ella se encuentra inmersa^{2,4,5}. B equivale a dos veces el volumen total excluido entre segmentos y representa las interacciones de largo alcance (m_s es la masa molar del segmento). De

consideraciones termodinámicas, dado que A_2 es directamente proporcional a B (ec. VIII - 33), se deduce que los valores de B permiten estimar la calidad termodinámica del solvente (capítulo VI - a). Observar que $z \sim B M^2 / Rg^3$ es una magnitud adimensional proporcional al cociente entre el volumen que una molécula de polímero excluye a otra y el volumen propio de la macromolécula.

La viscosidad intrínseca en condición theta, en el límite hidrodinámico de la cadena impermeable, (ec. IV - 9a) se expresa

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2} = 6^{3/2} \bar{\Phi}_0 K_0^3 M^{1/2} \quad (7)$$

donde $\bar{\Phi}_0$ es la constante viscosimétrica de Flory que puede considerarse como un tercer parámetro a determinar, de modo de poder compararlo con los valores calculados teóricamente.

Desde ya K_0 y $\bar{\Phi}_0$ son determinables directamente por medición de radios de giro (5) y de viscosidades intrínsecas (7) en condiciones theta. Con radios de giro, segundos coeficientes del virial y viscosidades intrínsecas del polímero medidos en buenos solventes, es posible observar el comportamiento de las diferentes teorías introduciendo estos parámetros experimentales^{6,7,8,9}, siendo B el único parámetro "ajustable", ya que no es directamente accesible por experimento.

Otro problema es determinar K_0 , $\bar{\Phi}_0$ y B para distintos sistemas de ecuaciones teóricas disponiendo únicamente de valores de Rg , A_2 y $[\eta]$ medidos en buenos solventes, y además decidir cuál de estos sistemas se ajusta mejor a los datos experimentales.

Para ello se han propuesto diversos métodos en la literatura tales como agrupar ciertos resultados experimentales para poder compararlos con las funciones teóricas¹⁰, linearizar estas funciones de modo de permitir un análisis gráfico sencillo^{6,7,8}, utilizar métodos gráficos basados en leyes empíricas¹¹, etc.

Todos estos métodos impiden comparar directamente los datos medidos con los calculados teóricamente.

Hemos propuesto un método numérico (método iterativo de Gauss de

cuadrados mínimos, apéndice I-b) que permite comparar directamente todas las variables experimentales (R_g , A_2 , $[\eta]$, etc.) con las ecuaciones teóricas, simultáneamente y sin necesidad de modificar éstas o de apelar a relaciones adicionales. El procedimiento está descrito en el apéndice I-b.-

Sistemas autoconsistentes de ecuaciones teóricas

Numerosas teorías aproximadas del factor de expansión α y de la función Ψ fueron desarrolladas (capítulo VIII). Sin embargo son muy pocas las expresiones de Ψ que pueden elegirse para una dada teoría de α si se pretende que haya consistencia entre teorías de interacción intramolecular e intermolecular.¹²

Estrictamente existen sólo tres combinaciones de ecuaciones autoconsistentes para Ψ y α ^{12,10,11} :

1.- La teoría original de Flory-Krigbaum-Orofino para Ψ y la teoría original de Flory para el factor de expansión α ^{28,44,45} :

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2.60 z \quad \text{FKO,o} \quad (8-a)$$

$$\Psi = (1/2.30) \ln(1 + 2.30 \bar{z}) \quad \text{FKO,o} \quad (8-b)$$

2.- La teoría modificada de Flory-Krigbaum-Orofino para Ψ y la teoría modificada de Flory para α ^{46,47}

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 1.276 z \quad \text{FKO,m} \quad (9-a)$$

$$\Psi = (1/5.73) \ln(1 + 5.73 \bar{z}) \quad \text{FKO,m} \quad (9-b)$$

3.- La teoría de Kurata-Yamakawa para Ψ y la teoría de Yamakawa - Tanaka para α ¹² :

$$\alpha^2 = 0.541 + 0.459(1 + 6.04 z)^{0.46} \quad \text{KYIT} \quad (10-a)$$

$$\Psi = 0.547 \left[1 - (1 + 3.903 \bar{z})^{-0.4683} \right] \quad \text{KYIT} \quad (10-b)$$

4.- Además Kurata^{13,10} desarrolló una teoría para $h(z)$ que corresponde a la teoría de Fixman del tipo de la tercera potencia^{14,15}

$$\alpha^3 = 1 + 1.779 z \quad \text{KFSY} \quad (11-a)$$

$$\Psi = (1/5.047) \left[1 - (1 + 0.683 \bar{z})^{-7.39} \right] \quad \text{KFSY} \quad (11-b)$$

Este es el cuarto sistema de ecuaciones analizado.

b) Aplicación del método iterativo de Gauss1.- Análisis de datos relevantes de la literatura

Con el objeto de estudiar el método numérico propuesto, se analizaron datos relevantes de la literatura correspondientes a distintos sistemas polímero-solvente.

En la tabla X - la, aparecen, para los distintos pares polímero-solvente, la teoría que mejor describe los valores experimentales de R_g , A_2 y $[\eta]$ (para $[\eta]$ se consideró un desarrollo perturbativo de primer orden

$$\alpha_2^3 = 1 + c_1 z \quad (12)$$

ver apéndice I -b), los parámetros K_0 , B y $\bar{\Phi}_0$ que se encontró ajustan mejor los datos, junto a los valores de K_0 y $\bar{\Phi}_0$ determinados experimentalmente bajo condiciones theta, y las desviaciones standard s_R

$$s_R \cong 100 \left[\frac{(R_{g,exp} - R_{g,calc})^2 / R_{g,exp}^2}{N - n} \right]^{1/2} \quad (13)$$

s_A y s_η (n es el número de parámetros) en cada variable.

En la tabla X - lb, figuran los resultados del procedimiento pero aplicado solamente a radios de giro y segundos coeficientes del virial.

Las conclusiones son:

- Los valores K_0 y $\bar{\Phi}_0$ calculados se aproximan a los determinados experimentalmente para algunos sistemas. Para otros, la diferencia es mayor, particularmente cuando son altos los valores del parámetro del volumen excluido z.

- Las desviaciones standard en R_g están por lo general dentro del error experimental. En cambio las ecuaciones teóricas predicen una disminución más suave de A_2 con M de la encontrada experimentalmente, lo que se manifiesta en altos valores de s_A . Por consiguiente la no concordancia entre los parámetros K_0 calculados y medidos se debe a que las teorías son incapaces de describir adecuadamente las interacciones intermoleculares (refs. 16,8,28,48)

- También las desviaciones standard en $[\eta]$ son un tanto mayores que los errores experimentales, particularmente al aumentar el peso molecular,

lo que implica que un desarrollo perturbativo de primer orden no alcanza a explicar los datos medidos de $[\eta]^{17}$ lo cual se traduce en valores de $\bar{\Phi}$ o calculados distintos de los experimentales.

Un análisis de los datos de radio de giro aislados, es decir de las teorías del factor de expansión α solamente, revela una mayor coincidencia entre los parámetros K_0 calculados y medidos (tabla X - 1c).

Nota: El error para los valores tanto experimentales como calculados de K_0 y $\bar{\Phi}$ puede estimarse en un 5 - 10%.

- Por consiguiente el método permite estimar con razonable precisión los parámetros no perturbados de la cadena polimérica si se consideran cuidadosamente las limitaciones de las teorías de soluciones de polímeros. Estas se manifiestan claramente mediante una comparación directa entre las variables medidas y las calculadas.

2.- Análisis de los datos propios de PBPL

Los datos experimentales de radios de giro, segundos coeficientes del virial y viscosidades intrínsecas, corregidos por polidispersidad haciendo uso del hecho que se ajustan a las relaciones exponenciales IX - 13, 15 y 17, se analizaron aplicando el método iterativo de Gauss propuesto. Estrictamente la corrección por polidispersidad debería hacerse usando cada una de las expresiones teóricas anteriormente citadas, pero aparentemente no existen soluciones analíticas. Se considera sin embargo que la diferencia con el procedimiento indicado no puede ser mayor que la incerteza provocada por la suposición del tipo de función de distribución de pesos moleculares.

Los resultados aparecen en la tabla X - 2 y en las figuras X - 1 y X - 2. Se observaron análogas desviaciones a las encontradas para los otros sistemas, confirmándose que las ecuaciones para $\Psi_{\pm} \bar{z} h(\bar{z})$ no se ajustan adecuadamente a los valores experimentales de A_2 y que un desarrollo perturbativo de primer orden es insuficiente para predecir los valores de viscosidades intrínsecas observados.

Tabla X - 1

Análisis de teorías autoconsistentes de soluciones de polímeros.

Comparación de parámetros calculados con los determinados experimentalmente.

a) Análisis simultáneo de R_g , A_2 y $[\eta]$:

Sistema	K_0 calc ($\text{Å mol}^{1/2}$)	K_0^* exp ($\text{g}^{-1/2}$)	B ($10^{27} \text{ ml mol g}^{-2}$)	Φ_0 calc (10^{-23})	Φ_0^* exp (mol^{-1})	teoría [†]	s_R	s_A (%)	s_z	ref.
PHB/TFE	0.55	0.30*	7.1	1.3		KYYT	9	12	8	18,16
PS/ benceno	0.47	0.30	1.1	1.7	2.3	KYYT	3	12	4	19
P(α MS)/ tolueno	0.33	0.29	1.5	1.9	2.0	KYYT	4	22	6	20,21
P(α MS)/ tolueno	0.37	0.29	1.7	1.6	2.0	KYYT	3	13	6	24,21
PMMA/ acetona	0.31	0.25	1.1	1.4	2.7	KYYT	9	11	13	22,23
PCP/ n-BuAc	0.34	0.32	1.1	2.1	2.3	KYYT	8	14	10	6,7
PCP/ CCl_4	0.36	0.32	2.4	2.0	2.3	KYYT	11	18	11	6,7

b) Análisis simultáneo de R_g y A_2 :

PHB/TFE	0.47	0.30 ^a	8.5			KYYT	6	17		18,16
PS/ benceno	0.45	0.30	1.1			KYYT	2	10		19
P(α MS)/ tolueno	0.33	0.29	1.5			KYYT	4	16		21
P(α MS)/ tolueno	0.37	0.29	1.7			KYYT	3	12		24
PMMA/ acetona	0.26	0.25	1.6			KYYT	4	10		22,23
PCP/ n-BuAc	0.31	0.32	1.3			KYYT	4	12		6,7
PCP/ CCl_4	0.30	0.32	3.2			KYYT	5	16		6,7

Tabla X - 1 (cont.)

c) Análisis de datos de Rg únicamente:

Sistema	Ko calc (A mol ^{1/2} g ^{-1/2})	Ko* exp (A mol ^{1/2} g ^{-1/2})	(10 ²⁷ ml mol g ⁻²)	teoría [†]	s _R	ref.
PHB/TFE	0.32	0.30*	26.2	KYYT	3	18,16
PS/ benceno	0.33	0.30	3.0	KYYT	1	19
P(αMS)/ tolueno	0.32	0.29	2.0	KYYT	2	21
P(αMS)/ tolueno	0.30	0.29	4.0	KYYT	1	24
PMMA/ acetona	0.27	0.25	1.4	KYYT	4	22,23
PCP/ n-BuAc	0.28	0.32	1.3	FKO, o	3	6,7
PCP/ CCl ₄	0.27	0.32	4.6	KYYT	5	6,7

Abreviaturas:

PHB : poli(hidroxibutirato) = poli(D - β -metil-β -propiolactona)

PS : poli(estireno)

P(αMS) : poli(α -metilestireno)

PMMA : poli(metilmacrilato)

PCP : poli(cloropreno)

TFE : 2,2,2-trifluoretanol

n-BuAc : Acetato de n-butilo

(*) de medidas viscosimétricas en condiciones theta. Los demás valores de Ko, exp fueron calculados con medidas de dispersión de luz en condiciones theta.

(*) Para observar la concordancia o no entre valores calculados y experimentales se estima en un 5 - 10% el error en Ko y Φ o.

(†) Teoría que mejor se ajusta a los datos experimentales.

Tabla X - 2

Poli(β - propiolactona) - 2,2,2-trifluoretanol

Determinación de parámetros del volumen excluido aplicando el método iterativo de Gauss a sistemas autoconsistentes de teorías de soluciones de polímeros.

a) Análisis simultáneo de R_g , A_2 y $[\eta]$:

teoría	K_0 ($A \text{ mol}^{1/2}$ $g^{-1/2}$)	B (10^{17} ml $\text{mol } g^{-2}$)	$\bar{\Phi}_0$ (10^{-23} mol^{-1})	s_R	s_A (%)	s	S
FKO,o	0.56	8.7	1.5	10	24	13	0.72
KYYT	0.60	14.2	1.0	10	13	10	0.34

b) Análisis de R_g y A_2 :

FKO,o	0.62	8.2	-	8	15	-	0.56
FKO,m	0.66	11.7	-	8	13	-	0.31
KYYT	0.64	12.8	-	7	15	-	0.27
KFSY	0.64	13.0	-	8	15	-	0.30

c) Análisis de R_g y $[\eta]$:

FKO,o	0.54	18.0	1.1	6	-	7	0.076
KYYT	0.60	20.5	0.8	8	-	9	0.077

d) Análisis de datos de R_g únicamente:

FKO,o	0.52	20.3	-	6	-	-	0.033
FKO,m	0.52	41.4	-	5	-	-	0.032
KYYT	0.56	26.3	-	6	-	-	0.033
KFSY	0.65	10.1	-	6	-	-	0.036

FIGURA X - 1 :
 Comparación de datos
 experimentales de PBPL
 en TFE con la teoría
 KYVT.-
 — Análisis simultáneo
 de Rg, A2 y $[\eta]$.-
 ---- Análisis de Rg
 solamente.-

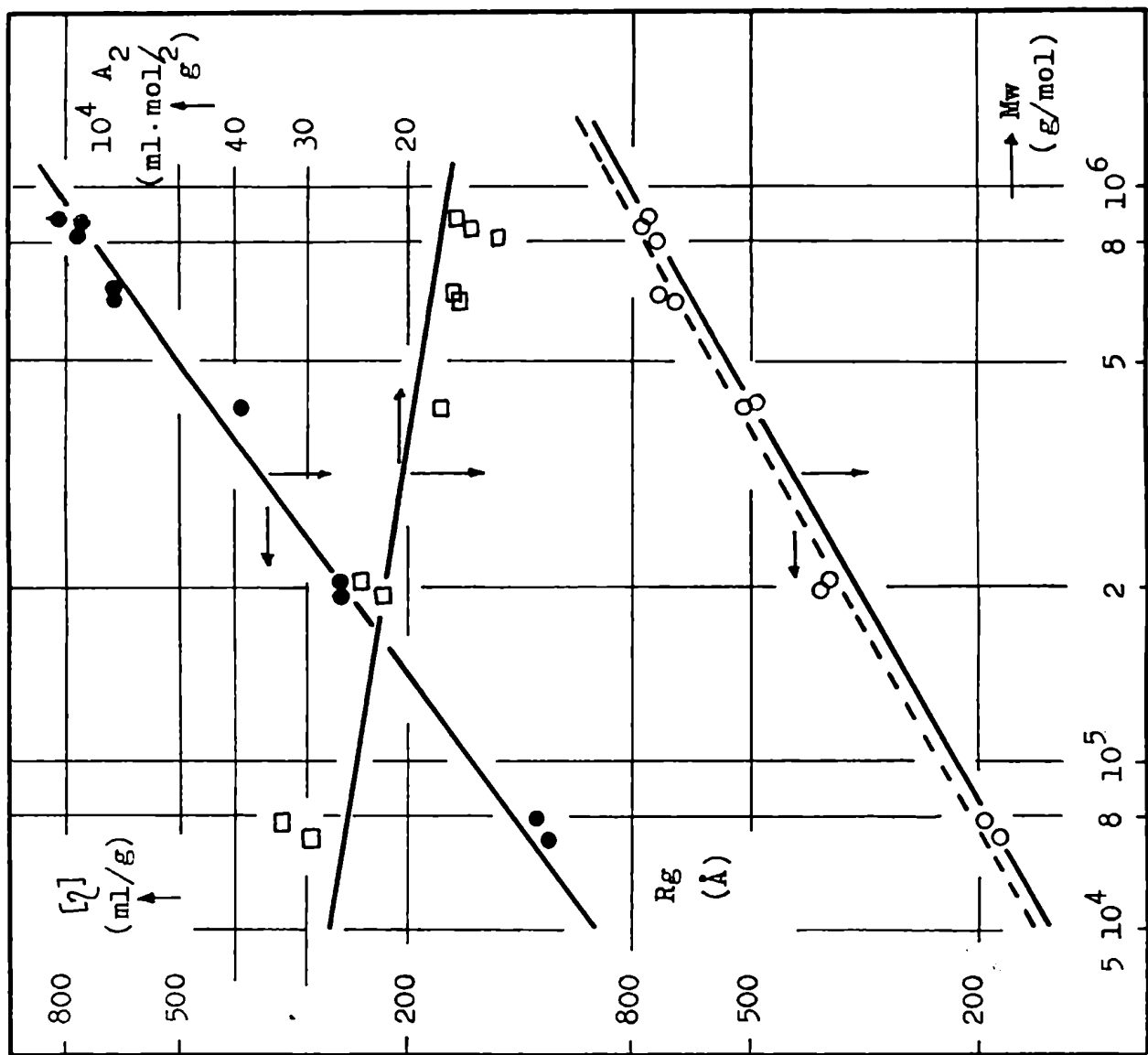
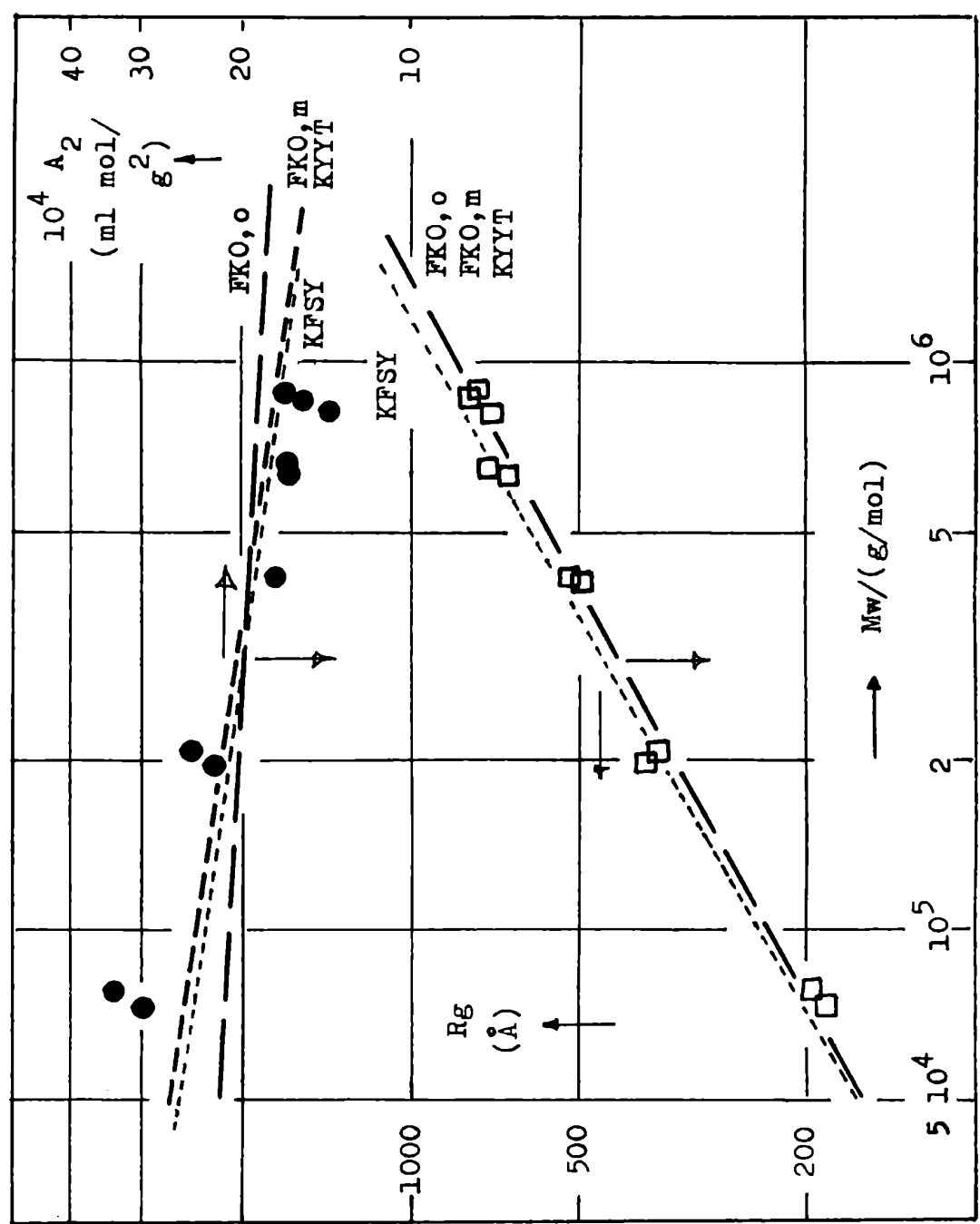


FIGURA X - 2 : Comparación de datos experimentales de PBPL en TFE con teorías de soluciones de polímeros. Análisis simultáneo de datos de R_g y A_2 .



Parámetros del volumen excluido calculados

Dadas las divergencias entre los valores calculados y experimentales de A_2 y $[\eta]$ consideramos únicamente el análisis de datos de radio de giro (tabla X - 2d).

Prácticamente todas las teorías ajustan igualmente bien los datos experimentales pues los valores de S son semejantes. Si nos atenemos a las teorías FKO y KYIT (teorías de la quinta potencia) se obtiene el valor medio de K_0

$$K_0 = 0.54 \pm 0.02 \text{ \AA mol}^{1/2} \text{ g}^{-1/2}$$

Los valores de B difieren apreciablemente según el tipo de teoría²⁶, propio de las distintas formulaciones de cada una de ellas en términos del parámetro z. Por lo tanto sólo es posible comparar magnitudes de B calculadas de la misma manera (i.e. según las variables analizadas y dentro del contexto de una misma teoría) observándose que son casi un orden de magnitud superiores a las encontradas para polímeros vinílicos en buenos solventes. Esto indica que la cadena de PBPL se expande mucho más por efecto del volumen excluido en 2,2,2-TFE que, por ejemplo, poli(estireno) en un buen solvente como benceno. Un efecto análogo ocurre con poli(D - β -hidroxibutirato) en 2,2,2-TFE.

Nota: Un defecto del método iterativo de Gauss así como está propuesto

es que sólo indica los valores de K_0 y B para S, suma de los cuadrados de los errores en las variables, mínimo. En realidad, en torno de S mínimo existe una región del espacio (i.e. ciertos intervalos para K_0 y B) tal que la desviación standard en la variable siga estando comprendida en el error experimental. Por ejemplo, con la teoría FKO, se encontró que, fijado K_0 en el valor correspondiente a S mínimo ($K_0 = 0.52 \text{ \AA mol}^{1/2} \text{ g}^{-1/2}$), para valores de B entre 14 y 26 $10^{-27} \text{ ml mol g}^{-2}$ la desviación standard en R_g varía solamente en un 1% (de 6 a 7%). En este caso decimos que los datos son poco sensibles al valor de B. Por el contrario, son muy sensibles al valor de K_0 . Este efecto está de alguna manera reflejado en los términos dB/B y dK_0/K_0 (ver apéndice I - b).

c) Extrapolaciones viscosimétricas

Entre los métodos propuestos en la literatura para determinar parámetros del volumen excluido cuando se dispone únicamente de datos experimentales en buenos solventes, probablemente los más utilizados son las extrapolaciones de datos viscosimétricos a peso molecular cero.

1.- Ecuaciones propuestas

Se parte de la expresión del factor de expansión viscosimétrico (ec. X-2 y X-7) $[\eta] = [\eta]_0 \alpha_z^3 = K_\theta M^{1/2} \alpha_z^3$, donde $K_\theta = 6^{3/2} \Phi_0 K_0^3$. Bajo condiciones no theta α_z es una función creciente del parámetro del volumen excluido z y debe verificar

$$\lim_{z \rightarrow 0} \alpha_z = 1$$

que significa que para cadenas muy cortas ($z \sim M^{1/2}$), el efecto del volumen excluido es despreciablemente pequeño. Este hecho sugiere que valores de K_θ pueden obtenerse por extrapolación a $M = 0$ de datos de $[\eta]$ medidos en buenos solventes en un intervalo ordinario de pesos moleculares. Para despejar K_0 de K_θ debe, por supuesto, suponerse un valor para la constante viscosimétrica Φ_0 de Flory, basándose en cálculos teóricos o en datos medidos en otros sistemas polímero-solvente theta.

Distintos métodos gráficos han sido propuestos, todos basados en expresiones aproximadas cerradas del factor de expansión α :

- Ecuación de Flory-Fox-Schaefgen (FFS)²⁹

Suponiendo $\alpha_z = \alpha$ ²⁸ e introduciendo la ecuación original de Flory (ec.X-8a) se obtiene:

$$[\eta]^{2/3} / M^{1/3} = K_\theta^{2/3} + 0.858 K_\theta^{2/3} \Phi_0 B M / [\eta] \quad (14)$$

- Ecuación de Stockmayer-Fixman³⁰ (SF) :

Los primeros en recalcar la diferencia entre α_z y α fueron Kurata y Yamakawa³¹ quienes desarrollaron una teoría perturbativa de primer orden, aproximada, basándose en la teoría de Kirkwood-Riseman. El resultado

$$\alpha_z^3 = 1 + 1.55 z \quad (15)$$

introducido en la ecuación X-2 da la ecuación de Stockmayer-Fixman:

$$[\eta] / M^{1/2} = K_{\theta} + 0.51 \Phi_0 B M^{1/2} \quad (16)$$

- Ecuación de Inagaki-Suzuki-Kurata (ISK)³²:

La ecuación ISK

$$[\eta]^{4/5} / M^{2/5} = 0.786 K_{\theta}^{4/5} + 0.454 K_{\theta}^{2/15} \Phi_0^{2/3} B^{2/3} M^{1/3} \quad (17)$$

fue propuesta para evitar la sobreestimación de K_{θ} cuando sólo se tienen datos de altos pesos moleculares en muy buenos solventes.

- Ecuaciones modificadas de Stockmayer-Fixman³³ (SF modificado):

De un gráfico de α_z^3 en función de z para varios sistemas polímero-solvente, Yamakawa propone las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_z^3 = 1 + 1.05 z \quad \text{para el intervalo } 0 < \alpha_z^3 < 1.6$$

$$\alpha_z^3 = 1.05 + 0.87 z \quad \text{para el intervalo } 0 < \alpha_z^3 < 2.5$$

que representan los mejores ajustes a los datos experimentales en los intervalos indicados. Por lo tanto, las ecuaciones modificadas SF toman la forma:

$$[\eta] / M^{1/2} = K_{\theta} + 0.346 \Phi_0 B M^{1/2} \quad (18)$$

$$[\eta] / M^{1/2} = 1.05 K_{\theta} + 0.287 \Phi_0 B M^{1/2} \quad (19)$$

2.- Análisis de datos propios de PBPL

Viscosidades intrínsecas de PBPL en TFE, cloroformo y dioxano, medidas a 30.0°C, fueron analizadas según las distintas ecuaciones de extrapolación viscosimétrica planteadas. Para ello se aplicó un procedimiento propio de corrección por polimolecularidad descrito en el apéndice F.

Dado que para los datos de $[\eta]$ en dioxano se carece de los correspondientes M_w , en las ecuaciones se reemplazó M por M_z , sin efectuar corrección alguna. El error de tal procedimiento es mínimo.

Los resultados aparecen en la tabla X - 3 y en las figuras X - 3, 4 y 5. Los valores de K_{θ} concuerdan para los distintos solventes y ecuaciones de extrapolación, obteniéndose el valor medio ($\Phi_0 = 2.51 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$):

$$K_{\theta} = 0.34 \pm 0.02 \text{ Å mol}^{1/2} \text{ g}^{-1/2}$$

Si se comparan los valores de B (o directamente las pendientes límites en los gráficos) para una misma ecuación de extrapolación, se deduce

que la calidad termodinámica de los solventes ($T = 30^\circ\text{C}$) aumenta en el orden dioxano-cloroformo-2,2,2-trifluoretanol.

El valor de B de PBPL en TFE (ecuación SF modificada) es unas cuatro veces mayor a los encontrados para polímeros vinílicos en buenos solventes ³⁴ y del orden del correspondiente a PHB en TFE, a 25°C ¹⁸. B de PBPL en CHCl_3 es unas dos veces el valor correspondiente a polímeros vinílicos en buenos solventes. Estas magnitudes de B sugieren que PBPL adquiere una conformación de ovillo estadístico altamente expandido en ambos solventes.

Observaciones

- Las correcciones por polimolecularidad son pequeñas (tabla X - 3). Esto implica que los resultados finales son poco sensibles a la heterogeneidad molecular de las muestras medidas.

- La ecuación FFS da valores de K_θ muy pequeños e incluso negativos con medidas de $[\eta]$ en muy buenos solventes ²⁶. Aunque Yamakawa conjetura que se debe a que la suposición $\alpha_\eta = \alpha$ es incorrecta, creemos que son efectos de índole numérica los que hacen poco precisa la extrapolación.

- La coincidencia entre los valores de K_θ obtenidos según las distintas ecuaciones de extrapolación tiene una base eminentemente empírica, así como la concordancia entre los valores de K_θ deducidos y los medidos experimentalmente bajo condiciones theta ¹.

d) Acerca de las propiedades no perturbadas de PBPL

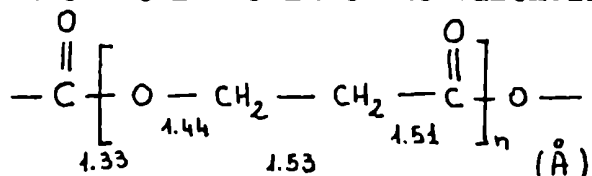
La evaluación teórica de la relación característica

$$C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle h^2 \rangle_0}{n a^2} \quad (20)$$

donde $\langle h^2 \rangle_0$ es el promedio cuadrático de la distancia entre extremos de la cadena no perturbada, constituida por n enlaces de valencia de longitud a , fue realizada por S.Brückner et al. ³⁵ para PBPL, empleando el método isomérico rotacional desarrollado por Flory. ³⁶ Las relaciones características dan idea de la rigidez de la cadena polimérica y permiten computar aproximadamente el número de enlaces de valencia que constituyen

un segmento estadístico.

Las longitudes de los enlaces de valencia de PBPL son ³⁵ :



La relación característica y el parámetro conformacional K_0 son rápidamente interconvertibles pues $n = M/M_{\text{mon}}$

$$C_{\infty} = 6 K_0^2 M_{\text{mon}} / \sum a^2 \quad (21)$$

$\sum a^2$ es la suma de los cuadrados de cada una de las longitudes de los enlaces de valencia en una unidad repetitiva.

Los resultados son ($M_{\text{mon}} = 72 \text{ g/mol}$, $\sum a^2 = 8.46 \text{ Å}^2$) :

	C_{∞}	K_0 (Å mol ^{1/2} g ^{-1/2})
Cálculo teórico (método isomérico rotacional):	3.98	0.28
Resultados experimentales:		
a) extrapolaciones viscosimétricas:	5.9 ± 0.7	0.34 ± 0.02
b) ajuste de radios de giro a teorías del factor de expansión:	14.9 ± 1.1	0.54 ± 0.02

Los dos valores experimentales de K_0 (y/o C_{∞}) difieren apreciablemente entre sí. Si bien existe suficiente evidencia experimental y teórica ³⁷ que las teorías de la quinta potencia de expansión del ovillo son esencialmente correctas, dado que los radios de giro medidos (promedios \bar{z} sobre la distribución de peso molecular - apéndice B) son muy sensibles a la heterogeneidad molecular de las muestras analizadas (ver tabla IX - 4), es posible que el alto valor obtenido refleje una insuficiente corrección por polidispersidad.

Por el otro lado, las extrapolaciones viscosimétricas tienen pobre ¹ fundamento teórico aunque existe bastante evidencia experimental acumulada que indica que los resultados coinciden con los valores determinados experimentalmente bajo condiciones theta. Presentan la ventaja que

los datos son poco sensibles a la polidispersidad.

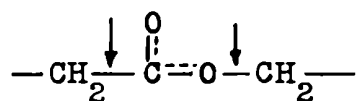
Dado que no se encontró ningun solvente theta adecuado para el polímero (todos los solventes termodinámicamente pobres hallados muestran escaso contraste refractivo con el polímero haciéndolos inútiles para determinaciones por dispersión de luz), no es posible asegurar nada en favor de uno u otro valor desde el punto de vista experimental.

También las conclusiones obtenidas por Fujita y col.^{16,18} acerca del homólogo isotáctico poli(D - β - hidroxibutirato) se basan en un valor de K_0 obtenido con poli(D,L - β - metil - β - propiolactona) atáctico, de bajo peso molecular, midiendo viscosidades intrínsecas en cloruro de n-butilo a la temperatura theta (13°C), pues los pesos moleculares alcanzados no eran suficientemente altos como para medir radios de giro con precisión.

En cuanto a los valores teóricos de las relaciones características, éstos dependen críticamente de algunos pesos estadísticos asociados con los distintos estados isoméricos rotacionales y por consiguiente, son suficientemente flexibles como para ser ajustados a los resultados experimentales.³⁵

En la figura X - 6 aparecen los valores de K_0 calculados teóricamente y obtenidos experimentalmente para varios poliésteres y poliamidas.

La disminución de C_{∞} (o K_0) por introducción en la cadena polimetilénica de grupos amida o éster relativamente rígidos puede parecer paradójico. El grupo éster o amida, que tiene carácter parcial de doble enlace en su conformación predominantemente trans, aumenta la rigidez de la cadena por un lado, pero por el otro libera la rotación de los grupos metilénicos en su vecindad



Este último efecto resulta más importante y la mayor frecuencia del grupo amida o éster aumenta la flexibilidad conformacional de la cadena (refs. 36,38,39).

Tabla X - 3

Extrapolaciones viscosimétricas

Ecuación	solvente	Parámetros obtenidos sin corrección por polimolecularidad:	K_e $10^4 B'$ (unidades cgs)	Parámetros obtenidos con corrección por polimolecularidad	K_e $10^4 B'$ (unidades cgs)	K_O $(\text{Å mol}^{1/2} \text{g}^{-1/2})$	B $(10^{17} \text{ ml mol g}^{-2})$
SF	TFE	0.139±0.013	9.6±0.5	0.144±0.016	8.7±0.5	0.339±0.013	6.8±0.4
	CHCl ₃	0.163±0.010	4.4±0.4	0.167±0.010	4.1±0.3	0.356±0.007	3.2±0.3
	dioxano	0.150±0.007	1.7±0.1			0.344±0.006	1.3±0.1
			$10^4 B''$				
FFS	CHCl ₃	0.131±0.013	1.8±0.1	0.120±0.014	2.2±0.2	0.319±0.012	4.2±0.5
	dioxano	0.81±0.08				0.301±0.013	1.8±0.2
			$10^4 B'''$				
ISK	TFE	0.206±0.022	66±5	0.193±0.023	71±6	0.374±0.015	10.7±1.4
	CHCl ₃	0.185±0.006	38±1	0.177±0.006	42±2	0.364±0.004	5.0±0.4
	dioxano	0.146±0.006	23±1			0.341±0.005	2.2±0.1
			$10^4 B'$				
SF modificado	TFE			0.137±0.015	8.7±0.5	0.334±0.013	12.1±0.7
	CHCl ₃			0.159±0.010	4.1±0.3	0.351±0.007	5.7±0.5
	dioxano			0.143±0.007	1.7±0.1	0.338±0.006	2.3±0.2

$$\overline{K_O} = 0.34 \pm 0.02 \text{ Å mol}^{1/2} \text{g}^{-1/2}$$

Nota: Las letras B primadas indican las magnitudes de las pendientes.

Se utilizó el valor $\bar{V}_0 = 2.51 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

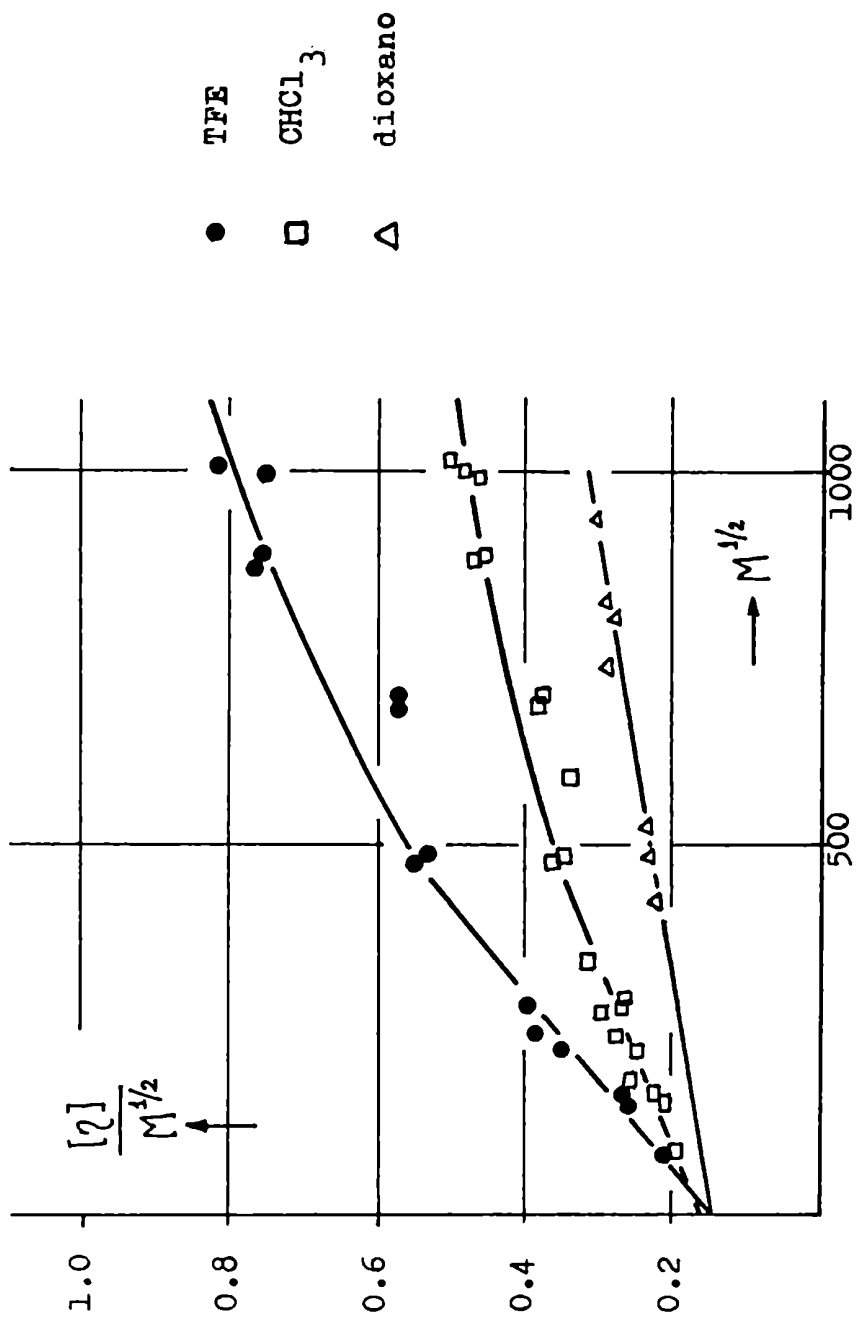


FIGURA X - 3 : Ecuación de Stockmayer - Fixman; datos corregidos por polidispersidad como se indica en el texto (unidades cgs).

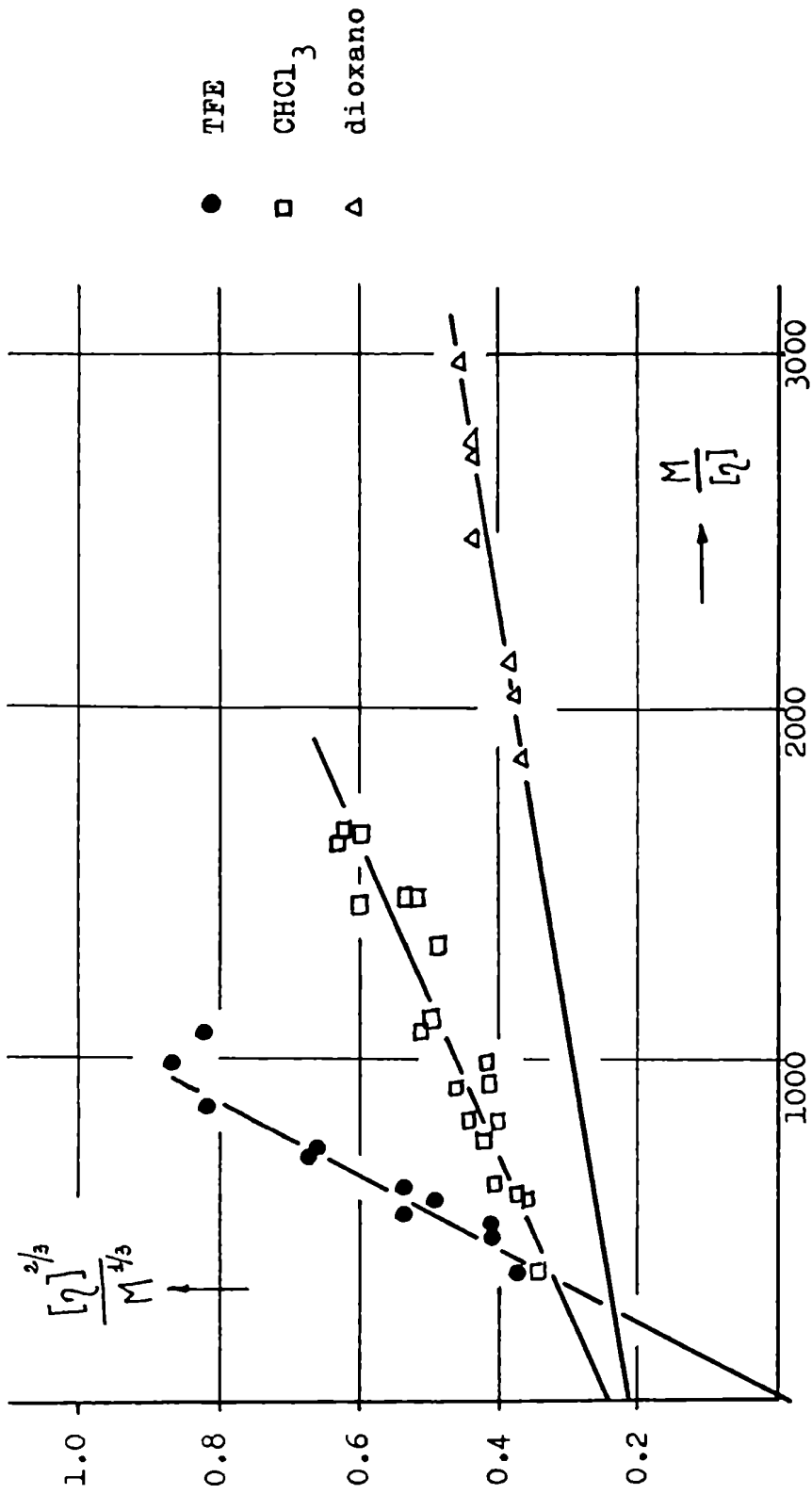


FIGURA X - 4 ; Ecuación de Flory - Fox - Schaeffgen. Datos corregidos por polimolecularidad como se indica en el texto, (unidades cgs).-

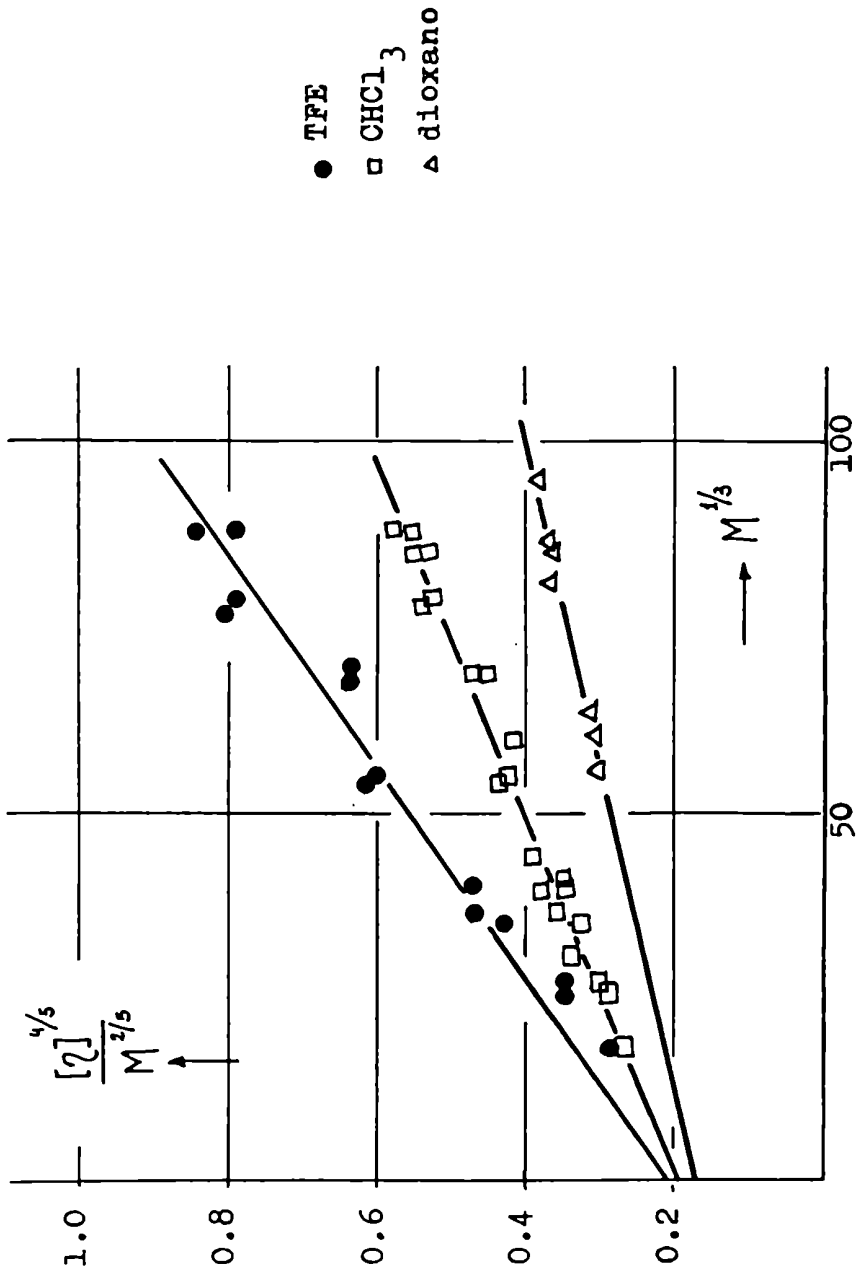
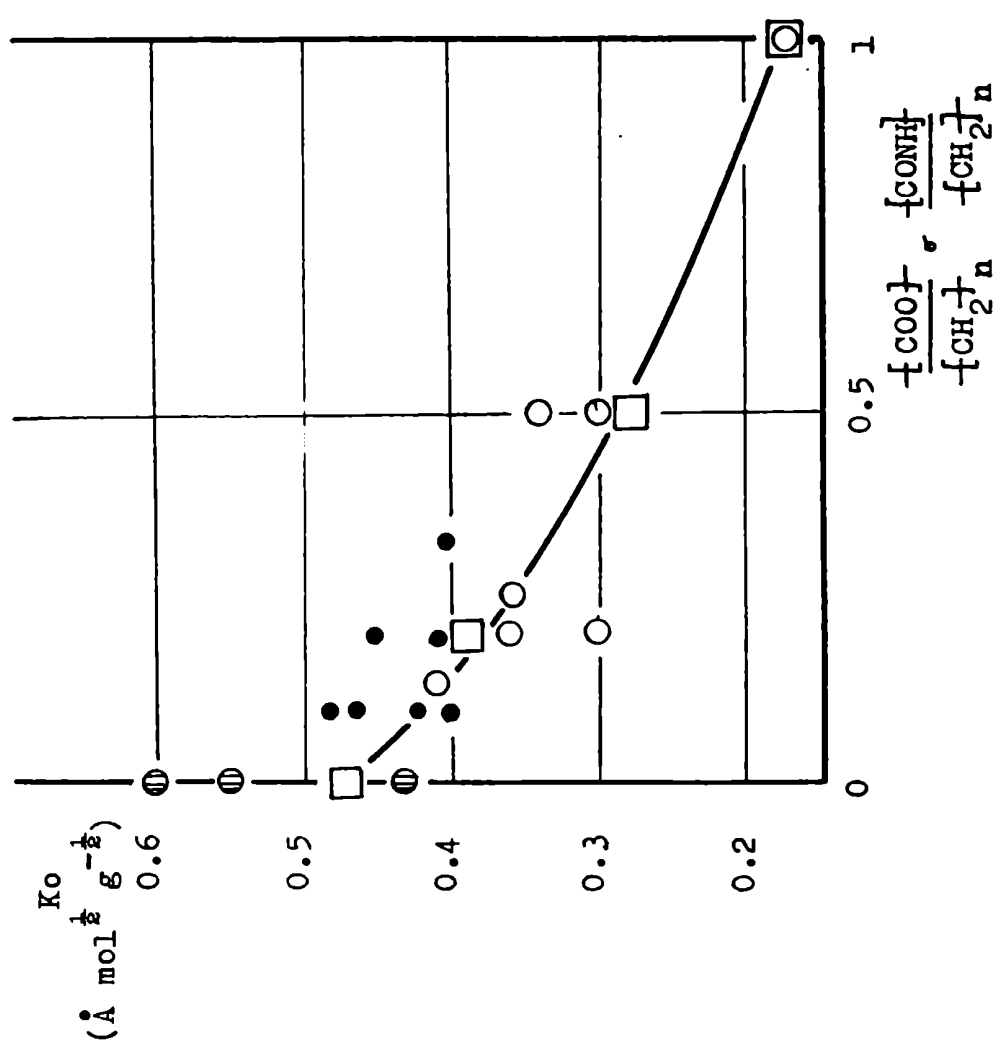


FIGURA X - 5 : Ecuación de Inagaki - Suzuki - Kurata (ISK). Los datos están corregidos por polimolecularidad como se indica en el texto. (unidades cgs).-

FIGURA X - 6 :
 Disminución de la relación característica de poliésteres y poliamidas por introducción de grupos éster o amida en la cadena polimetilénica.



- Valores calculados teóricamente (método isomérico rotacional - refs. 35,36,39 -)
- Valores experimentales: poliésteres 16,38,43
- poliamidas (nylon 4, 6 y 12) 39
- ⊖ polietileno 41,42,36

Bibliografía (capítulo X)

- 1.- H.Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row Publ. New York, 1971, capítulo 7.
- 2.- ibidem, sección 42, tabla VII - 5
- 3.- I.Fortelný, Makromol.Chem. 183, 193 (1982) discute teorías y aproximaciones involucradas en el cálculo de η_{sp}/c realizado por distintos autores. Los valores de η_{sp}/c oscilan entre 2.11 y 2.86 10^{23} mol⁻¹.
- 4.- G.V.Schulz, H.Baumann, Makromol.Chem. 60, 120, (1963)
- 5.- M.Kurata, Y.Tsunashima, M.Iwama y K.Kamada, "Viscosity - Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules" en "Polymer Handbook", J.Brandrup y E.H.Immergut eds. 2a. ed., Wiley Intersc. , 1975 cap. IV - 1
- 6.- T.Norisuye, K.Kawahara, A.Teramoto y H.Fujita, J.Chem.Phys. 49, 4330, (1968)
- 7.- K.Kawahara, T.Norisuye, H.Fujita, J.Chem.Phys. 49, 4339 (1968)
- 8.- G.C.Berry, J.Chem.Phys. 44, 4550 (1966)
- 9.- G.Tanaka, S.Imai y H.Yamakawa, J.Chem.Phys. 52, 2639 (1970)
- 10.- H.Yamakawa, J.Chem.Phys. 48, 2103 (1968)
- 11.- G.Glockner, European Polymer J. 16, 371 (1980)
- 12.- libro de Yamakawa citado, cap.IV, secc. 21; cap. VII, secc. 40.
- 13.- ibidem, cap. IV, secc. 20.
- 14.- ibidem, secc. 15.
- 15.- M.Kurata, M.Fukatsu, H.Sotobayashi y H.Yamakawa, J.Chem.Phys. 41, 139 (1964)
- 16.- T.Hirosye, Y.Einaga, H.Fujita, Polymer J. (Japan) 11, 819 (1979)
- 17.- H.Yamakawa, libro citado, cap. VII, secc. 41.
- 18.- Y.Miyaki, Y.Einaga, T.Hirosye, H.Fujita, Macromolecules 10, 1356 (1977)
- 19.- Y.Miyaki, Y.Einaga, H.Fujita, Macromolecules 11, 1180 (1978)
- 20.- I.Noda, K.Mizutani, T.Kato, T.Fujimoto y M.Nagasawa, Macromolecules 3, 787 (1970)
- 21.- T.Kato, K.Miyaso, I.Noda, T.Fujimoto y M.Nagasawa, Macromolecules 3, 777 (1970)
- 22.- H.J.Cantow, G.V.Schulz, Z.Physik.Chem.NF Bd.2, 117 (1954)
- 23.- W.Wunderlich, Makromol.Chem. 182, 2465 (1982)
- 24.- D.Rahlwes, R.G.Kirste, Makromol.Chem. 178, 1793 (1977)

- 25.- H.Yamakawa, G.Tanaka, J.Chem.Phys. 55, 3188 (1971)
- 26.- H.Yamakawa, libro citado, cap. VII, secc. 39, página 369.
- 27.- ibidem, página 365.
- 28.- P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, London, 1953, capítulos 12 y 14.
- 29.- P.J.Flory, T.G.Fox Jr., J.Am.Chem.Soc. 73, 1904 (1951)
- 30.- W.H.Stockmayer, M.Fixman, J.Polymer Sci. C1, 137 (1963)
- 31.- M.Kurata, H.Yamakawa, J.Chem.Phys. 29, 311 (1958)
- 32.- H.Inagaki, H.Suzuki, M.Kurata, J.Polymer Sci. C15, 409 (1966)
- 33.- H.Yamakawa, libro citado, secc. 41.
- 34.- ibidem, tabla VII - 4.-
- 35.- S.Bruckner, V.Crescenzi, L.Zotteri, European Polymer J. 7, 1473 (1971)
- 36.- P.J.Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Intersc. Publ. (1969)
- 37.- C.Domb y A.J.Barrett, Polymer 17, 179 (1976)
- 38.- M.R.Knecht, H-G. Elías, Makromol.Chem. 157, 1 (1972)
- 39.- Z.Tuzar, P.Kratochvil, M.Bohdanecky, Advances in Polymer Science, 30, 117 (1979)
- 40.- A.E.Tonelli, P.J.Flory, Macromolecules 2, 225 (1969)
- 41.- H.Suzuki, Y.Muraoka, H.Inagaki, J.Pol.Sci., Pol.Phys. 19, 189 (1981)
- 42.- A.Kotera, T.Saito, H.Matsuda, A.Wada, Rep.Prog.Polym.Phys. Japan 8, 5 (1965)
- 43.- J.V.Koleske, R.D.Lundberg, J.Polym .Sci. A-2,7, 897 (1969)
- 44.- P.J.Flory, W.R.Krigbaum, J.Chem.Phys. 18, 1086 (1950)
- 45.- T.A.Orofino, P.J.Flory, J.Chem.Phys. 25, 712 (1956)
- 46.- W.H.Stockmayer, Makromol.Chem. 35, 54 (1960)
- 47.- W.H.Stockmayer, J.Polym.Sci. 15, 595 (1955)
- 48.- Y.Oono, K.F.Freed, J.Phys.A: Math.Gen. 15, 1931 (1982)
- 49.- B.H.Zimm, Macromolecules 13, 592 (1980)

CONCLUSIONES

Poliésteres alifáticos saturados han cobrado importancia en los últimos años porque constituyen una de las familias de polímeros que sufren degradación y absorción in vivo. Su biodegradabilidad y su compatibilidad con polímeros de amplia difusión como PVC, polietileno y nitrato de celulosa, los hace particularmente interesantes para diversas aplicaciones industriales. Entre las cualidades requeridas de estos productos se encuentran conservar la resistencia a la tracción durante el tiempo necesario y degradar a una velocidad predecible, ambas propiedades fuertemente dependientes del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares. Por lo tanto, resulta imprescindible conocer sus propiedades termodinámicas en un amplio intervalo de pesos moleculares. Como ya se ha señalado al comentar la bibliografía a lo largo de esta tesis es poco lo que se conoce sobre propiedades fisicoquímicas de poliésteres en general comparado con, por ejemplo, polivinilos. El presente trabajo pretende ser un paso para corregir esa deficiencia.

Propiedades en solución

La curva de calibración $[\eta] - M$ de poli(β - propiolactona) en cloroformo medida en esta tesis es

$$[\eta]_{\text{CHCl}_3} = 0.026_3 M^{0.72} \quad (T = 30.0^\circ\text{C}, \bar{G} = 1540 \text{ seg}^{-1})$$

Se eligió cloroformo por ser un solvente accesible, de relativamente bajo costo y ampliamente utilizado en la literatura.

Las relaciones empíricas exponenciales de PBPL en 2,2,2-trifluoretanol muestran que el polímero adopta una conformación de ovillo, altamente expandido por efecto del volumen excluido. Los valores de los exponentes hallados concuerdan con los deducidos a partir del exponente crítico ν e indican que las moléculas de polímero interactúan entre sí como esferas impenetrables y se comportan hidrodinámicamente como una colección de esferas rígidas de radio proporcional al radio de giro.

Estas conclusiones son consistentes con los altos valores de la integral binaria cluster de interacción segmento-segmen^{to} obtenidos.

Las dimensiones no perturbadas de PBPL no pudieron ser determinadas directamente por carecerse de un solvente theta adecuado. Dos métodos indirectos fueron utilizados: un ajuste de datos de radio de giro a las teorías del factor de expansión dió $K_0 = 0.54 \pm 0.02 \text{ \AA mol}^{1/2} \text{ g}^{-1/2}$ y el resultado de las extrapolaciones viscosimétricas es $K_0 = 0.34 \pm 0.02$. Conjeturamos que la diferencia se debe a una corrección insuficiente por polimolecularidad de los radios de giro, pero no tenemos ninguna evidencia experimental en favor de uno u otro.

El valor $K_0 = 0.34$ es apenas superior al calculado teóricamente por Bruckner et al. ($K_0 = 0.28$), pero éste depende críticamente de algunos pesos estadísticos asociados a los distintos estados isoméricos rotacionales.

Una comparación de las relaciones características de poliésteres homólogos revela que un aumento de la frecuencia de grupos carboxilo frente al número de metilenos, tiene la propiedad de aumentar la flexibilidad del polímero en solución. En este sentido existe analogía con lo observado para poliamidas en solución.

Corrección por polimolecularidad

En esta tesis hemos puesto énfasis en la aplicación sistemática de correcciones por polimolecularidad a las distintas relaciones entre variables, mostrando con un ejemplo cómo dicha corrección depende de la funcionalidad existente entre ellas. Debido a que las ecuaciones finales generalmente no pueden linearizarse, si contienen parámetros a determinar, resulta muy útil emplear el método iterativo de Gauss de cuadrados mínimos.

Ajuste de datos experimentales a teorías autoconsistentes de soluciones de polímeros.

El análisis de datos de radios de giro, segundos coeficientes del virial y viscosidades intrínsecas haciendo uso de las teorías autoconsistentes de soluciones de polímeros y aplicando el método iterativo de Gauss propuesto en la tesis, revela claramente que las teorías son incapaces de predecir los valores de A_2 experimentales y, en menor grado, que un desarrollo perturbativo de primer orden para $[\eta]$ es insuficiente para ajustar las viscosidades intrínsecas experimentales, particularmente a altos valores del parámetro del volumen excluido z .

El método propuesto, al permitir analizar simultáneamente todas las variables experimentales y de comparar directamente datos calculados con los medidos, sin introducir ningún procedimiento ni simplificación extra, ha revelado las insuficiencias actualmente existentes en las teorías de soluciones diluidas de polímeros.



APENDICE A

Tablas de datos y diagramas de Zimm de las muestras de PBPL en TFE (30°C) medidas en esta tesis por dispersión de luz.

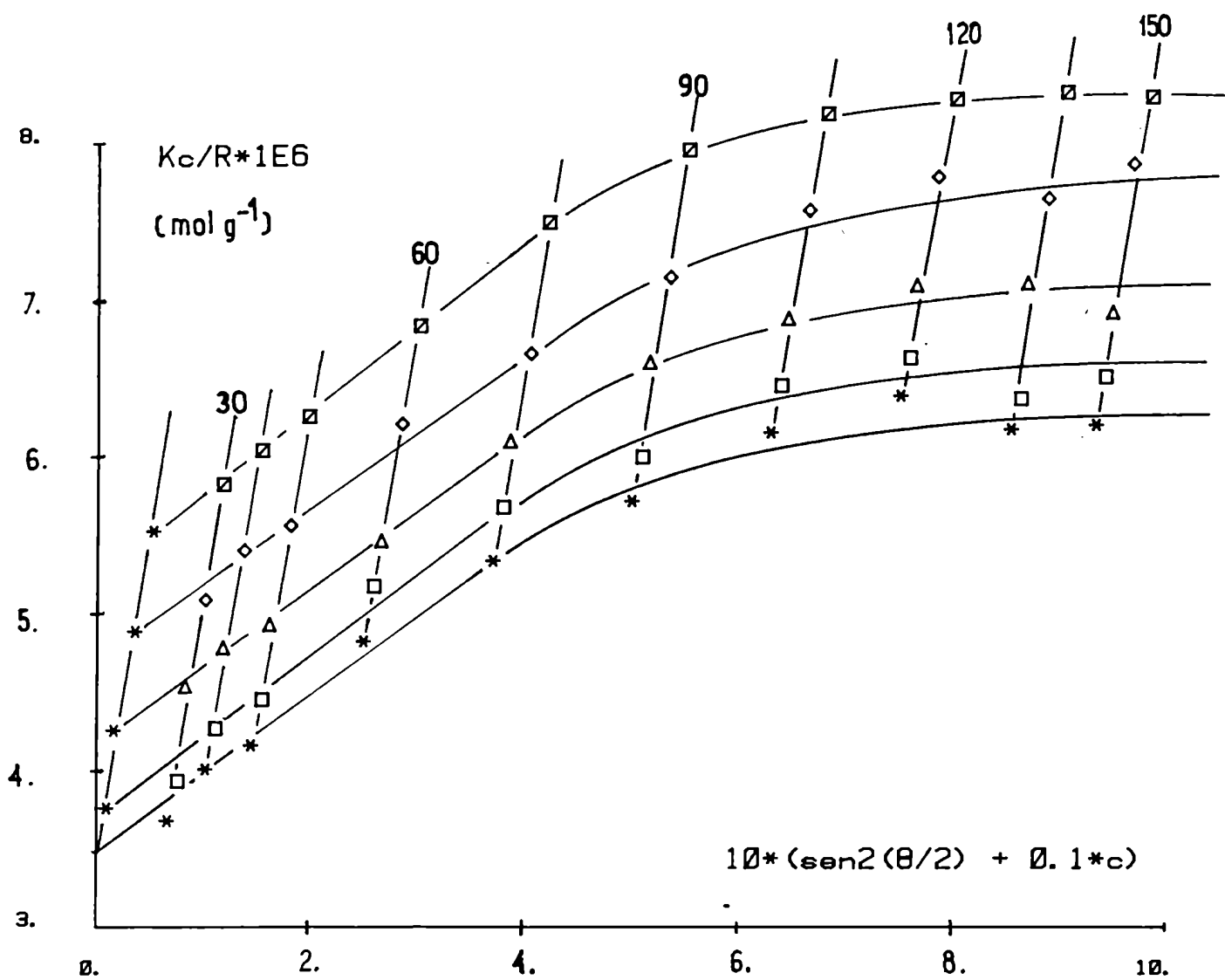
Nota: La explicación de las tablas y datos adicionales están dados en el capítulo VII - b-8.-

Experiencia E-08 * PBPL - 2,2,2-TFE
 V.I. = 184 ml/g (Cloroformo, 30.0°C)

c (mg/ml)	.0980	.1626	.3576	.5267
solvente				
I std.	288.0	295.0	294.0	293.5
Theta	Intensidades dispersadas			
30.0	210.0	470.0	580.0	930.0
37.5	142.0	325.0	410.0	660.0
45.0	101.0	240.0	307.0	500.0
60.0	61.5	143.0	188.0	305.0
75.0	47.0	104.0	134.0	221.0
90.0	45.0	94.0	118.0	192.0
105.0	50.5	101.0	128.0	204.0
120.0	71.5	136.0	170.0	267.0
135.0	117.0	216.0	262.0	410.0
142.5	177.0	278.0	350.0	520.0
150.0	307.0	470.0	555.0	780.0

K = 9.858E-3 ml mol g⁻²
 k1 = .10 ml/mg
 k2 = .0092
 k3 = 2.9304 **E10** cm⁻²

c (mg/ml)	.0980	.1626	.3576	.5267
c=0				
Theta	K*c/R * 1E6 (mol*g ⁻¹)			
th=0		3.709	4.218	4.907
30.0	3.688	4.335	4.533	5.088
37.5	4.009	4.269	4.703	5.442
45.0	4.162	4.566	4.935	5.657
60.0	4.302	4.178	5.471	5.657
75.0	5.340	6.881	6.101	7.466
90.0	5.724	6.003	6.600	7.944
105.0	6.157	6.455	6.888	8.100
120.0	6.369	6.621	7.109	8.222
135.0	6.789	6.969	7.109	8.222
142.5	6.592	6.024	7.556	8.444
150.0	6.202	6.510	6.953	8.666



Experiencia E-08

$M_w = 288000 \text{ g/mol}$

$R_g = 710 \text{ \AA}$

$A_2 = 19.5 \cdot 1E-4 \text{ ml mol g}^{-2}$

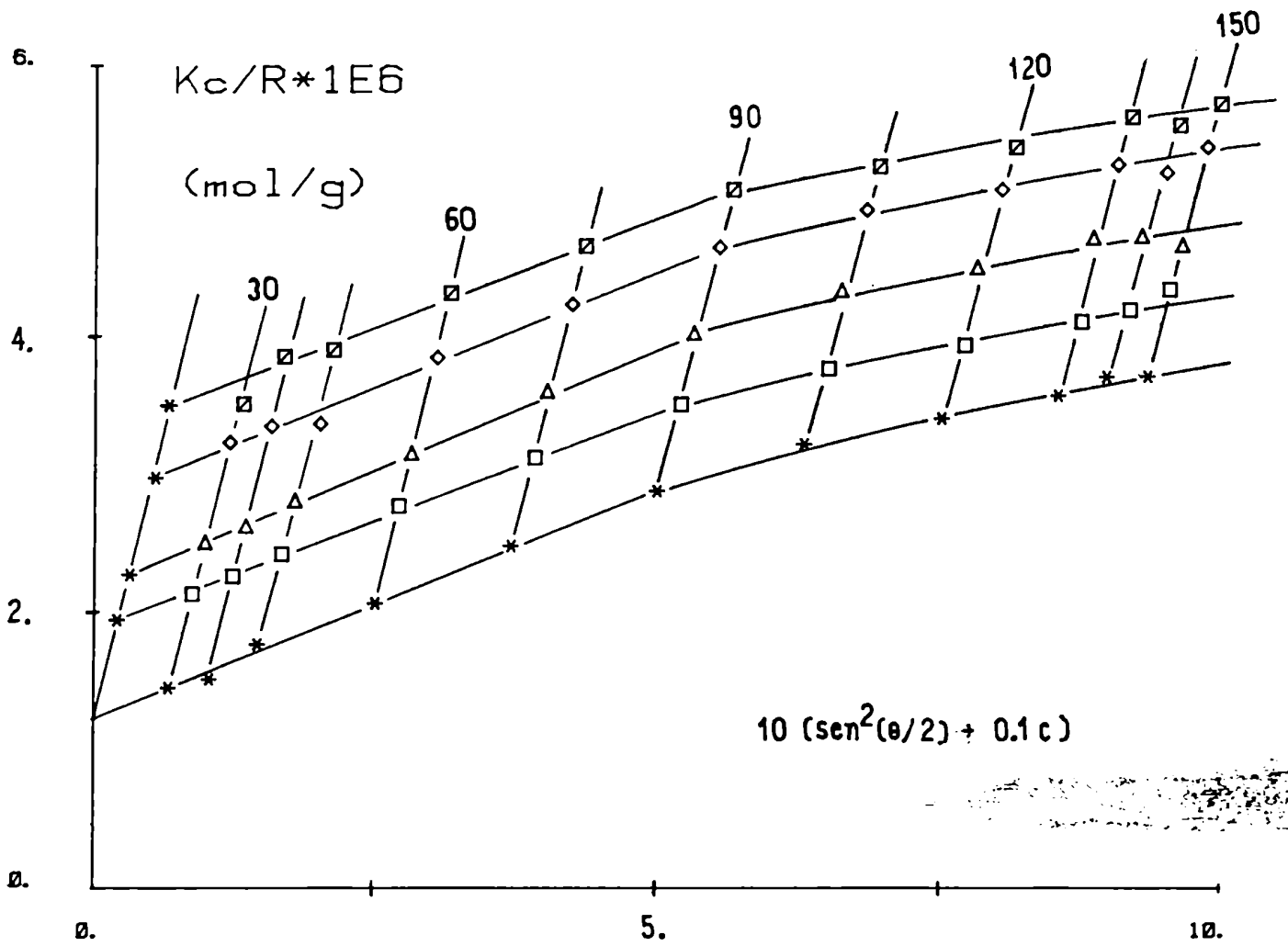
Experiencia E-10 * PBPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 416 ml/g (Cloroformo, 30.0°C)

c (mg/ml)	.2095	.3196	.5433	.6601
solvente				
I std.	326.0	321.0	316.5	319.0
Theta	Intensidades dispersadas			
130.0	330.0	1410.0	1710.0	2173.0
135.0	210.0	799.0	1220.0	1570.0
140.0	147.0	725.0	1220.0	1220.0
145.0	81.0	425.0	725.0	725.0
150.0	60.0	294.0	664.0	505.0
155.0	47.0	229.0	664.0	425.0
160.0	34.0	164.0	664.0	425.0
165.0	21.0	99.0	400.0	575.0
170.0	14.0	49.0	260.0	840.0
175.0	9.0	30.0	170.0	1080.0
180.0	5.0	19.0	110.0	1470.0

K = 9.858E-3 ml mol g⁻²
 K1 = .10 ml/mg
 K2 = .0092
 K3 = 2.9304E10 cm⁻²

c (mg/ml)	.2095	.3196	.5433	.6601
c=0				
Theta	K*c/R *1E6 (mol*g ⁻¹)			
th=0		1.957	2.288	2.993
130.0	1.4	1.140	1.5	1.6
135.0	1.1	1.140	1.5	1.6
140.0	1.1	1.140	1.5	1.6
145.0	1.1	1.140	1.5	1.6
150.0	1.1	1.140	1.5	1.6
155.0	1.1	1.140	1.5	1.6
160.0	1.1	1.140	1.5	1.6
165.0	1.1	1.140	1.5	1.6
170.0	1.1	1.140	1.5	1.6
175.0	1.1	1.140	1.5	1.6
180.0	1.1	1.140	1.5	1.6



Experiencia E-10

$M_w = 808000 \text{ g/mol}$

$R_g = 960 \text{ \AA}$

$A_2 = 16.7E-4 \text{ ml mol g}^{-2}$

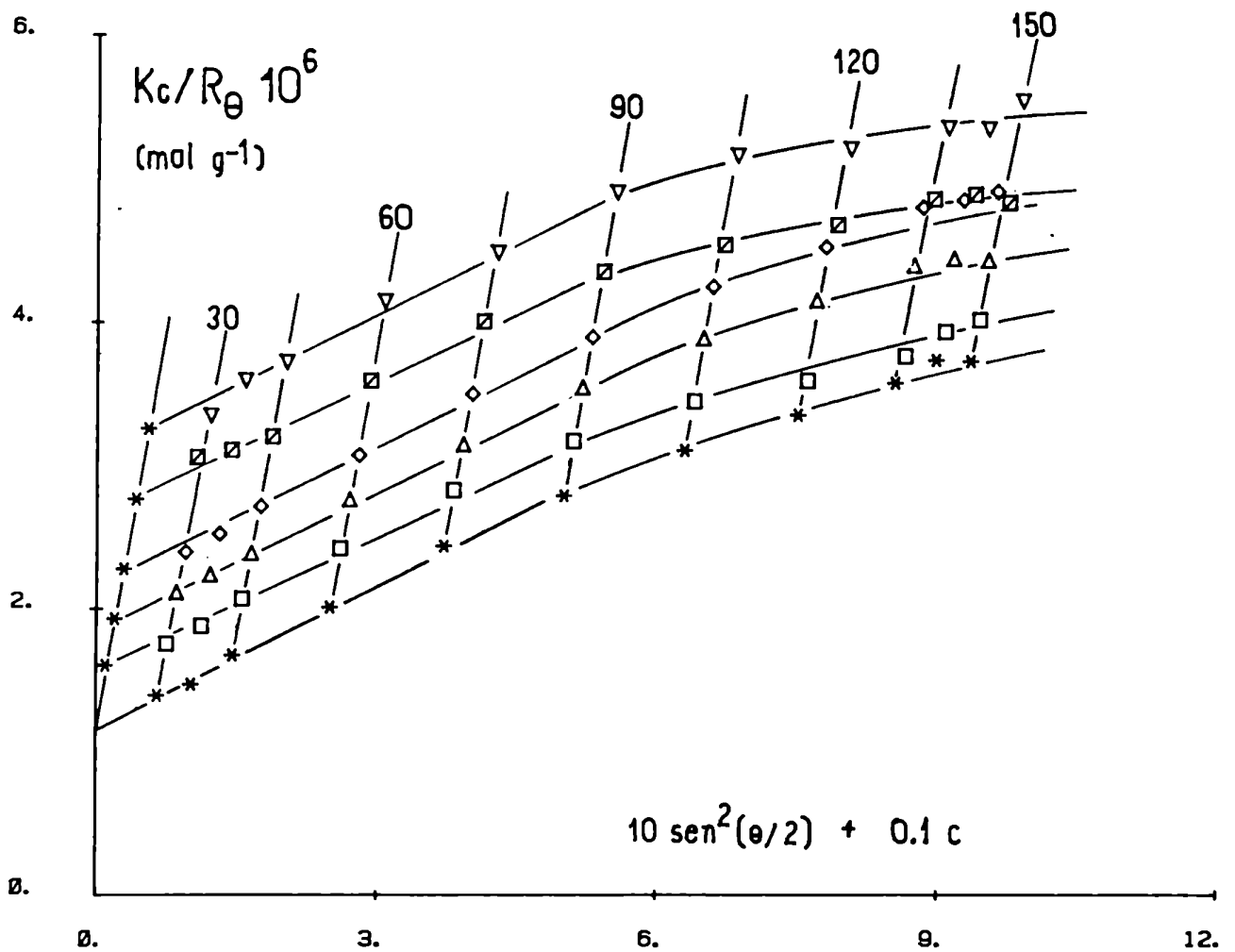
Experiencia E-12 * PBPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 464 ml/g (Cloroformo, 30.0°C)

c (mg/ml)	.1020	.2006	.2985	.4207	.5637
solvente					
I std.	330.0	330.0	330.0	330.0	330.0
Theta	Intensidades dispersadas				
30.0	265.0	930.0	1350.0	1690.0	1840.0
37.5	165.0	640.0	950.0	1200.0	1350.0
45.0	118.0	460.0	700.0	880.0	1030.0
60.0	71.0	270.0	414.0	530.0	625.0
75.0	54.5	185.0	285.0	363.0	435.0
90.0	52.5	158.0	238.0	304.0	370.0
105.0	50.5	166.0	246.0	314.0	395.0
120.0	51.0	216.0	311.0	395.0	505.0
135.0	54.0	324.0	454.0	570.0	740.0
142.5	180.0	410.0	580.0	725.0	940.0
150.0	325.0	620.0	850.0	1030.0	1330.0

K = 9.858E-3 ml mol g-2
 k1 = .10 ml/mg
 k2 = .0092
 k3 = 2.9304E10 cm-2

c (mg/ml)	.1020	.2006	.2985	.4207	.5637
c=0					
Theta	k*c/R *1E6 (mol*g-1)				
th=0	1.603	1.926	2.280	2.767	3.260
30.0	1.393	1.754	2.115	2.636	3.059
37.5	1.472	1.879	2.236	2.757	3.110
45.0	1.676	2.069	2.391	2.918	3.203
60.0	2.011	2.422	2.763	3.373	3.591
75.0	2.441	2.830	3.151	3.804	4.006
90.0	2.794	3.174	3.551	4.209	4.351
105.0	3.124	3.448	3.889	4.545	4.540
120.0	3.402	3.656	4.152	4.825	4.682
135.0	3.647	3.767	4.400	5.052	4.858
142.5	3.803	3.936	4.447	5.054	4.858
150.0	3.796	4.020	4.435	4.912	4.836



E - 12

$M_w = 861000 \text{ g/mol}$

$R_g = 992 \text{ \AA}$

$A_2 = 18.4 \cdot 10^{-4} \text{ ml mol g}^{-2}$

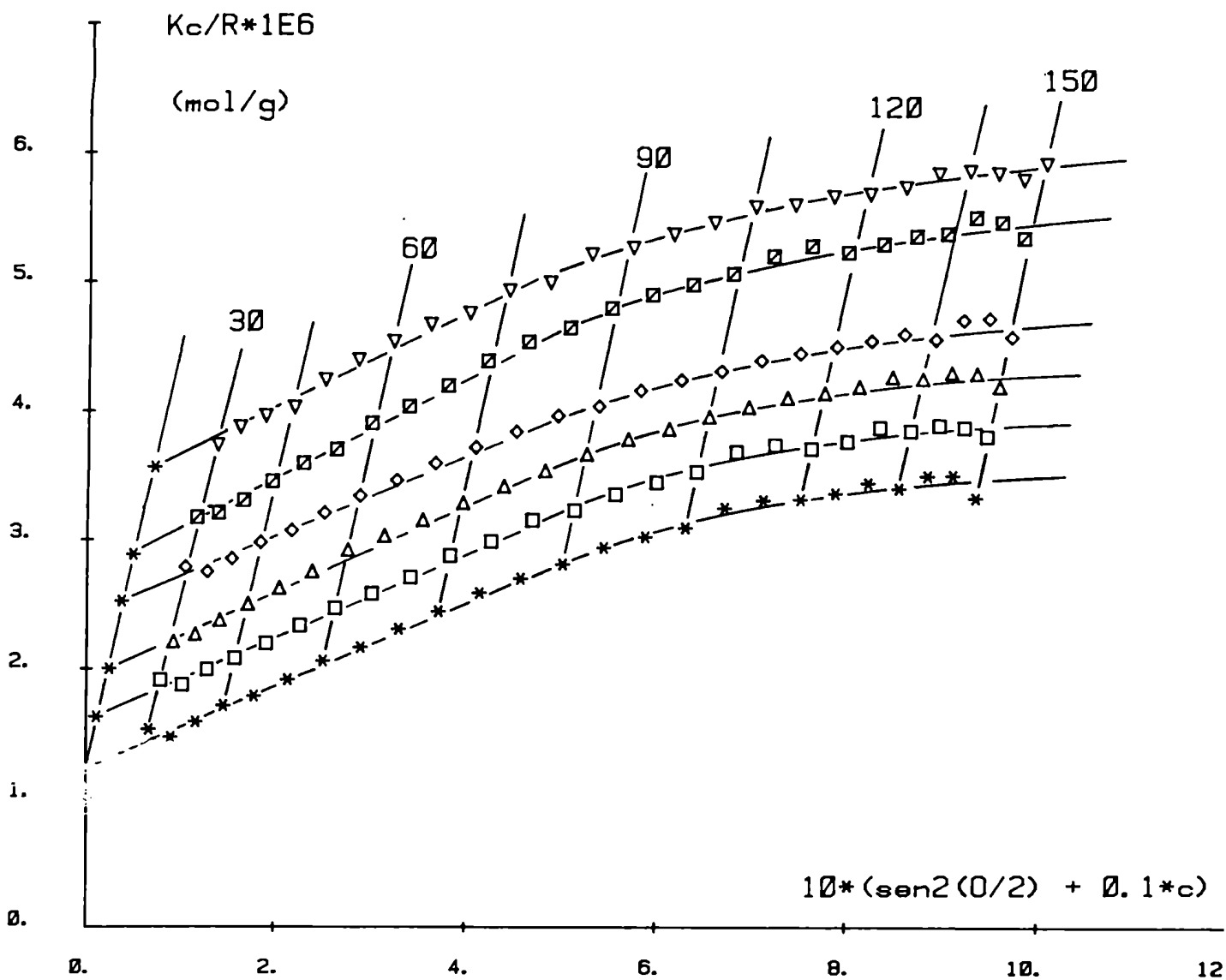
Experiencia E-13 * PBPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 447 ml/g (Cloroforno, 30.0°C)

c (mg/ml)	.1189	.2484	.3749	.4971	.7189	
solvente						
I std.	300.0	300.5	307.0	313.0	313.0	305.0
Theta	Intensidades dispersadas					
0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.05	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.10	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.15	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.20	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.25	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.30	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.35	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.40	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.45	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.55	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.60	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.65	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.70	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.75	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.80	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.85	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.90	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
0.95	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	

K = 9.88 E-3 ml mol g-2
 K1 = .10 E-3 mg
 K2 = .09 E-3
 K3 = .04 E-3
 K4 = .04 E-3
E10 cm⁻²

c (mg/ml)	.1189	.2484	.3749	.4971	.7189
c=0					
Theta	K*c/R *1E6 (mol*g-1)				
th=0	1.628	2.004	2.526	2.886	3.564
0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.05	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.10	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.15	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.20	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.25	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.30	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.35	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.40	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.45	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.55	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.60	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.65	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.70	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.75	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.80	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.85	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.90	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.95	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00



Experiencia E - 13

$M_w = 848000 \text{ g/mol}$

$R_g = 1007 \text{ \AA}$

$A_2 = 17.1E-4 \text{ ml} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$

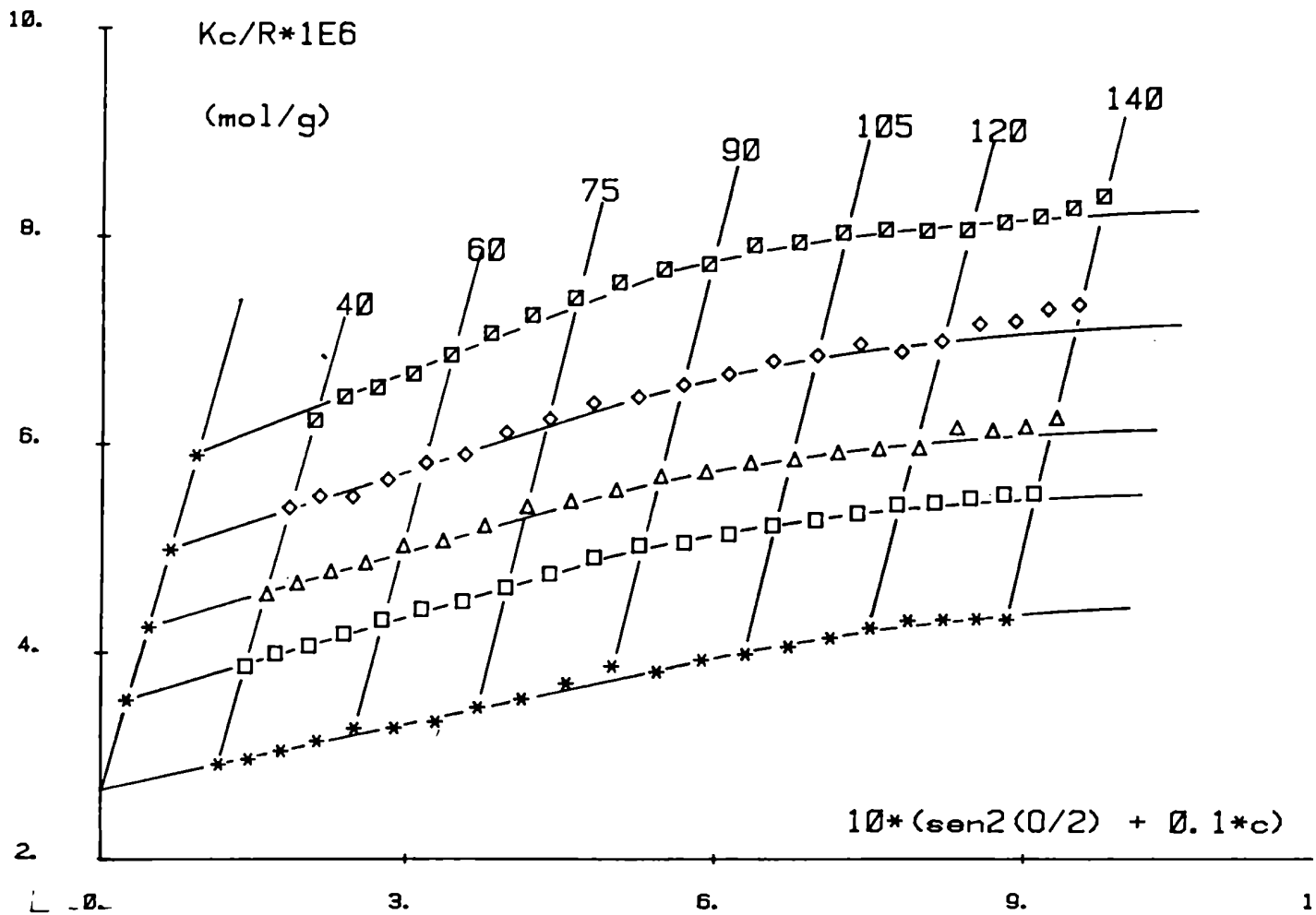
Experiencia E-14 * PEPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 246.5 ml/g (Cloroformo, 30.0°C)

c (mg/ml)	.2607	.4699	.6802	.9254
solvente				
I std.	273.0	288.0	288.0	297.0
Theta	Intensidades dispersadas			
40.0	11.4	11.4	11.4	11.4
45.0	11.4	11.4	11.4	11.4
50.0	11.4	11.4	11.4	11.4
55.0	11.4	11.4	11.4	11.4
60.0	11.4	11.4	11.4	11.4
65.0	11.4	11.4	11.4	11.4
70.0	11.4	11.4	11.4	11.4
75.0	11.4	11.4	11.4	11.4
80.0	11.4	11.4	11.4	11.4
85.0	11.4	11.4	11.4	11.4
90.0	11.4	11.4	11.4	11.4
95.0	11.4	11.4	11.4	11.4
100.0	11.4	11.4	11.4	11.4

$K = 9.858 \times 10^{-3} \text{ ml mol g}^{-2}$
 $K_1 = .10 \text{ ml/mg}$
 $K_2 = .0092 \times 10^{-2}$
 $K_3 = .9304 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$

c (mg/ml)	.2607	.4699	.6802	.9254
c=0				
Theta	K*c/R *1E6 (mol*g ⁻¹)			
th=0	3.541	4.241	4.981	5.887
40.0	4.4	4.4	4.4	4.4
45.0	4.4	4.4	4.4	4.4
50.0	4.4	4.4	4.4	4.4
55.0	4.4	4.4	4.4	4.4
60.0	4.4	4.4	4.4	4.4
65.0	4.4	4.4	4.4	4.4
70.0	4.4	4.4	4.4	4.4
75.0	4.4	4.4	4.4	4.4
80.0	4.4	4.4	4.4	4.4
85.0	4.4	4.4	4.4	4.4
90.0	4.4	4.4	4.4	4.4
95.0	4.4	4.4	4.4	4.4
100.0	4.4	4.4	4.4	4.4



Experiencia E - 14

$M_w = 406000 \text{ g/mol}$

$R_g = 653 \text{ \AA}$

$A_2 = 19.5E-4 \text{ ml} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$

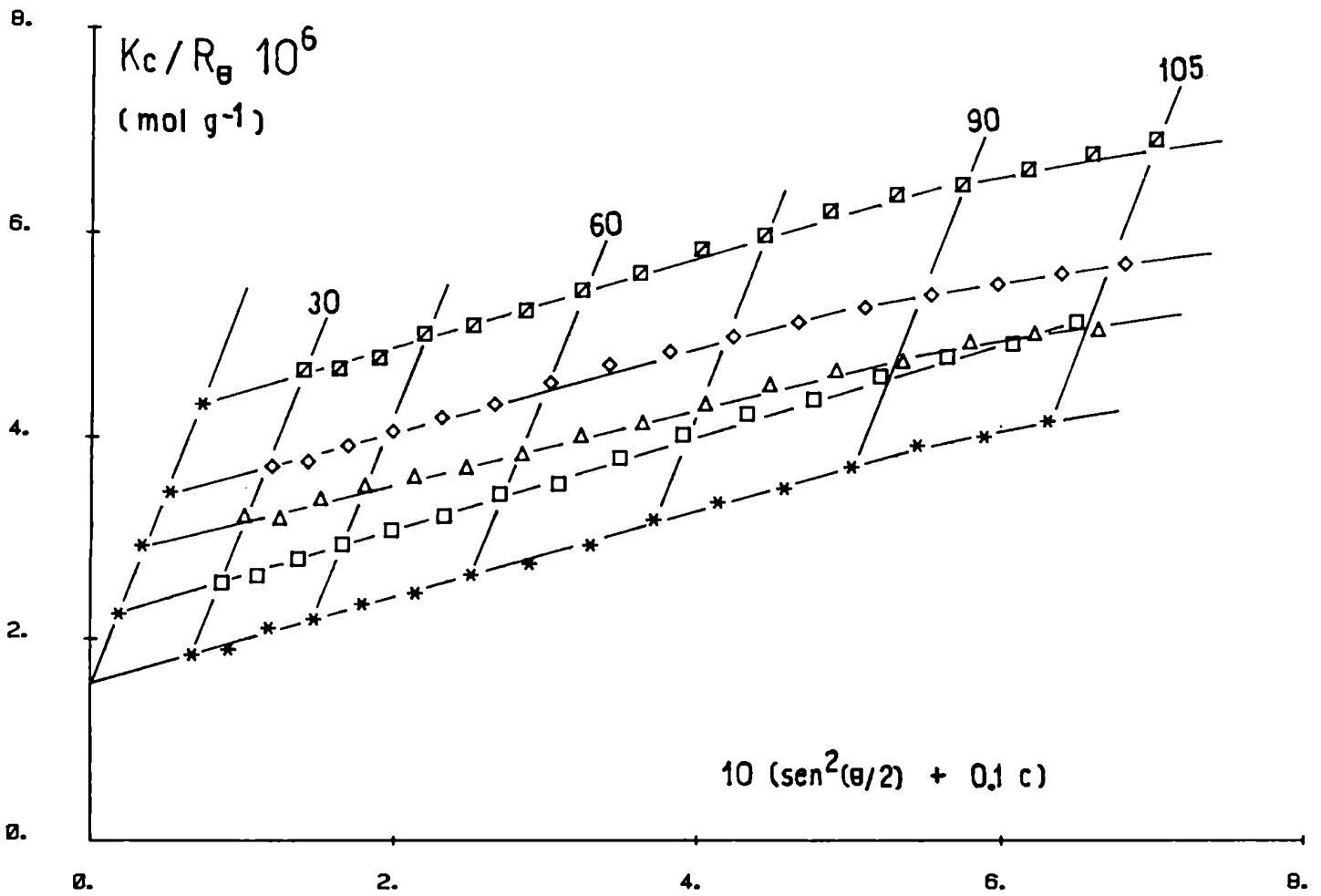
Experiencia E-19 * PBPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 369.5 ml/g (Cloroformo 30.0°C)

c (mg/ml)	.1912	.3391	.5214	.7244
solvente				
I std.	293.0	293.0	293.0	287.5
Theta	Intensidades dispersadas			
250.0	1010.0	1320.0	1680.0	1800.0
174.0	679.0	1070.0	1350.0	1460.0
134.0	529.0	850.0	1090.0	1200.0
106.0	415.0	650.0	900.0	990.0
82.0	335.0	500.0	750.0	830.0
61.0	280.0	440.0	640.0	710.0
48.0	240.0	390.0	590.0	650.0
44.0	220.0	360.0	560.0	620.0
42.0	210.0	340.0	540.0	600.0
40.0	200.0	330.0	530.0	590.0
38.0	190.0	320.0	520.0	580.0
36.0	180.0	310.0	510.0	570.0
34.0	170.0	300.0	500.0	560.0
32.0	160.0	290.0	490.0	550.0
30.0	150.0	280.0	480.0	540.0
28.0	140.0	270.0	470.0	530.0
26.0	130.0	260.0	460.0	520.0
24.0	120.0	250.0	450.0	510.0
22.0	110.0	240.0	440.0	500.0
20.0	100.0	230.0	430.0	490.0
18.0	90.0	220.0	420.0	480.0
16.0	80.0	210.0	410.0	470.0
14.0	70.0	200.0	400.0	460.0
12.0	60.0	190.0	390.0	450.0
10.0	50.0	180.0	380.0	440.0
8.0	40.0	170.0	370.0	430.0
6.0	30.0	160.0	360.0	420.0
4.0	20.0	150.0	350.0	410.0
2.0	10.0	140.0	340.0	400.0
0.0	0.0	130.0	330.0	390.0

$K = 9.858E-3 \text{ ml mol g}^{-2}$
 $k_1 = .10 \text{ ml/mg}$
 $k_2 = .0092$
 $k_3 = 2.9304 \text{ E10 cm}^{-2}$

c (mg/ml)	.1912	.3391	.5214	.7244
c=0				
Theta	K*c/R *1E6 (mol*g-1)			
th=0	2.249	2.929	3.460	4.322
250.0	1.08	1.55	1.97	2.46
174.0	1.00	1.36	1.70	2.14
134.0	1.00	1.22	1.52	1.92
106.0	1.00	1.12	1.38	1.76
82.0	1.00	1.05	1.28	1.64
61.0	1.00	1.00	1.21	1.55
48.0	1.00	0.96	1.16	1.48
44.0	1.00	0.93	1.13	1.44
42.0	1.00	0.92	1.12	1.43
40.0	1.00	0.91	1.11	1.42
38.0	1.00	0.90	1.10	1.41
36.0	1.00	0.90	1.09	1.40
34.0	1.00	0.90	1.09	1.40
32.0	1.00	0.90	1.09	1.40
30.0	1.00	0.90	1.09	1.40
28.0	1.00	0.90	1.09	1.40
26.0	1.00	0.90	1.09	1.40
24.0	1.00	0.90	1.09	1.40
22.0	1.00	0.90	1.09	1.40
20.0	1.00	0.90	1.09	1.40
18.0	1.00	0.90	1.09	1.40
16.0	1.00	0.90	1.09	1.40
14.0	1.00	0.90	1.09	1.40
12.0	1.00	0.90	1.09	1.40
10.0	1.00	0.90	1.09	1.40
8.0	1.00	0.90	1.09	1.40
6.0	1.00	0.90	1.09	1.40
4.0	1.00	0.90	1.09	1.40
2.0	1.00	0.90	1.09	1.40
0.0	1.00	0.90	1.09	1.40

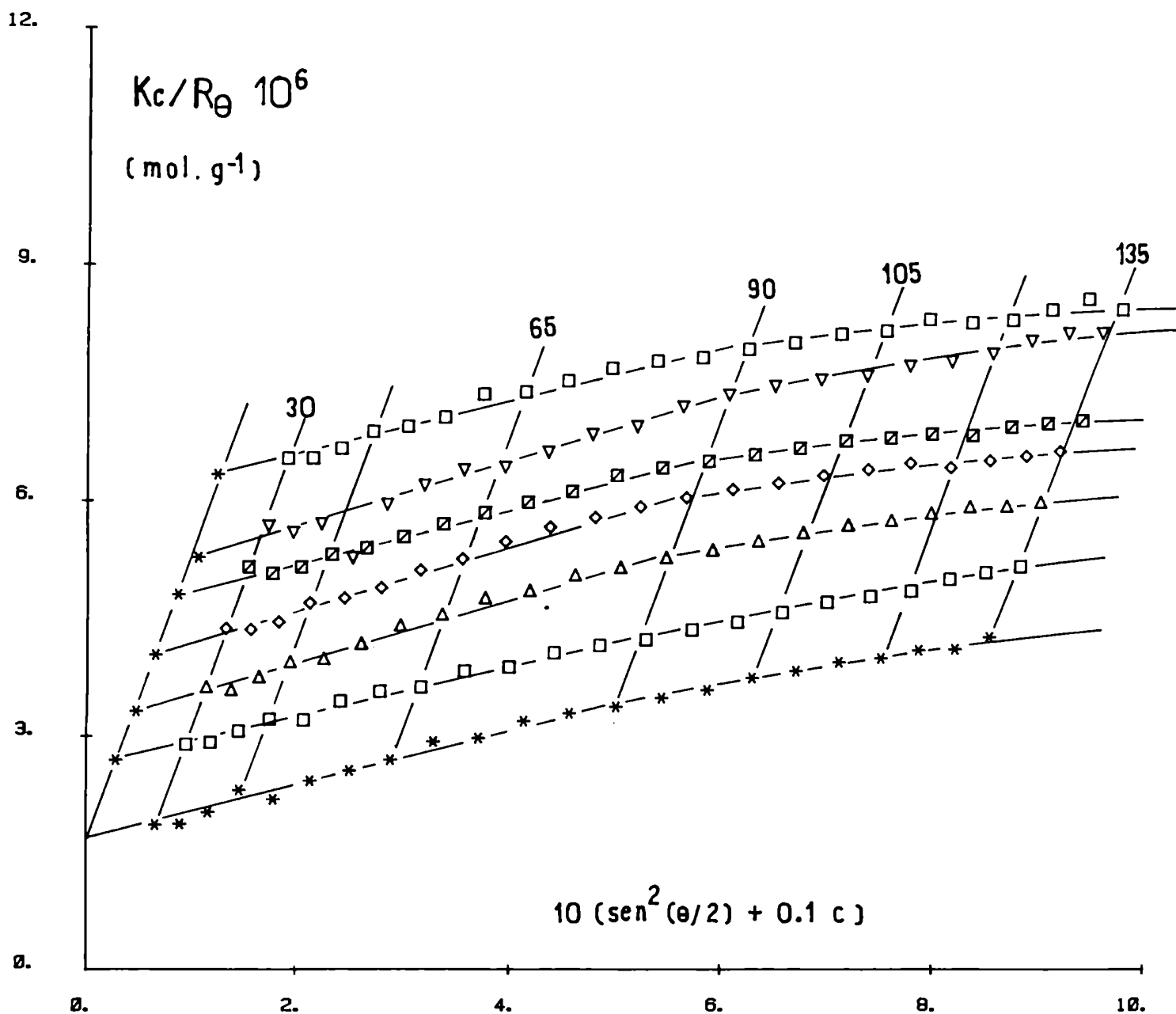


E - 19

$M_W = 640000 \text{ g. mol}^{-1}$

$R_g = 970 \text{ \AA}$

$A_2 = 18.7 \text{ ml. mol. g}^{-2}$



E - 23

$M_W = 627000 \text{ g. mol}^{-1}$

$R_g = 895 \text{ \AA}$

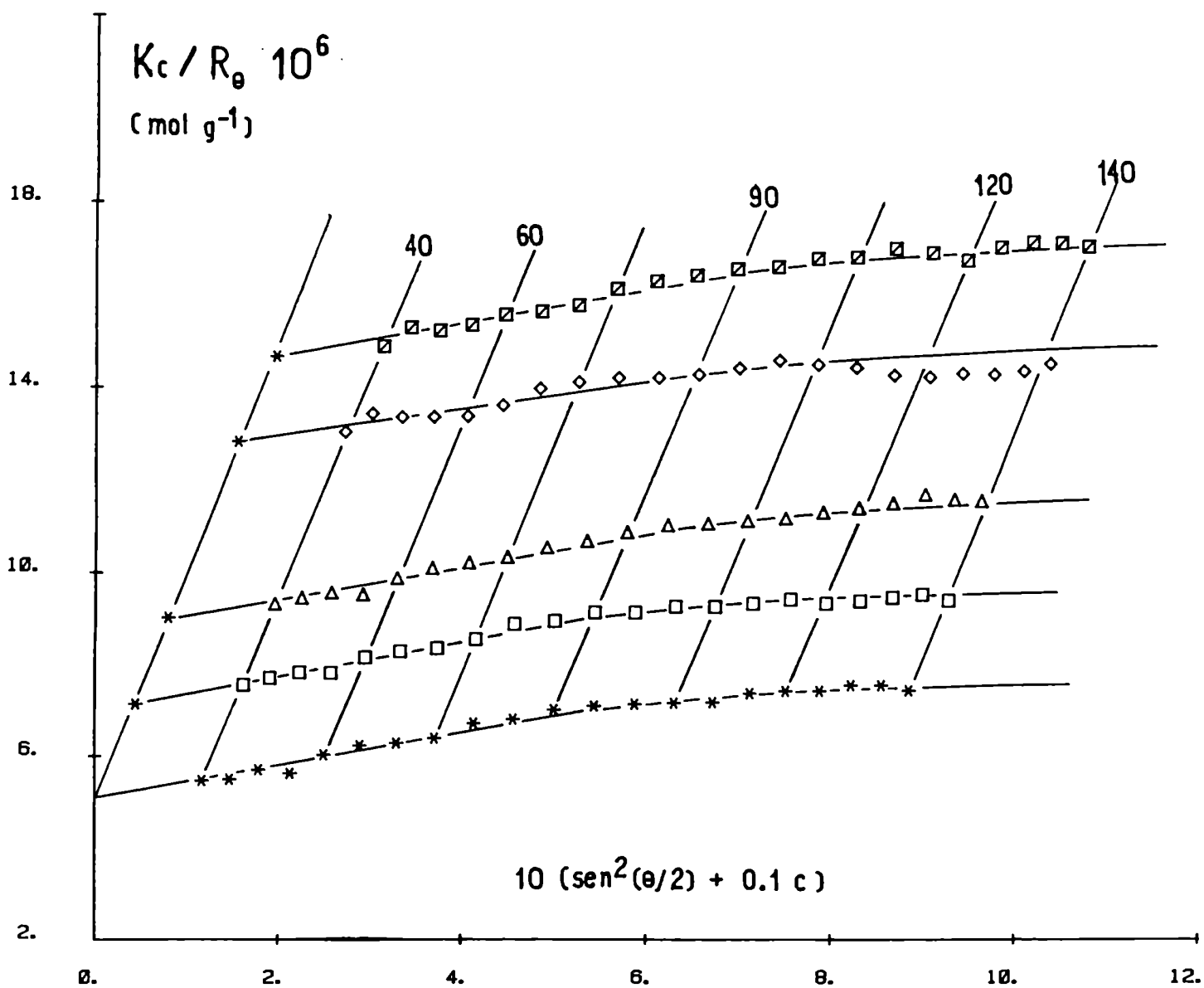
$A_2 = 18.4 \cdot 10^{-4} \text{ ml. mol. g}^{-2}$

Experiencia E-25 * PBPL - 2,2,2-TRFE-
 V.I. = 159.4 ml/g (Cloroformo, 30.0°C)

c (mg/ml)	.4415	.7897	1.5513	1.9635
solvente				
I std.	296.0	290.0	311.0	316.0
Theta	Intensidades dispersadas			
4.0	100.0	100.0	100.0	100.0
4.2	100.0	100.0	100.0	100.0
4.4	100.0	100.0	100.0	100.0
4.6	100.0	100.0	100.0	100.0
4.8	100.0	100.0	100.0	100.0
5.0	100.0	100.0	100.0	100.0
5.2	100.0	100.0	100.0	100.0
5.4	100.0	100.0	100.0	100.0
5.6	100.0	100.0	100.0	100.0
5.8	100.0	100.0	100.0	100.0
6.0	100.0	100.0	100.0	100.0
6.2	100.0	100.0	100.0	100.0
6.4	100.0	100.0	100.0	100.0
6.6	100.0	100.0	100.0	100.0
6.8	100.0	100.0	100.0	100.0
7.0	100.0	100.0	100.0	100.0
7.2	100.0	100.0	100.0	100.0
7.4	100.0	100.0	100.0	100.0
7.6	100.0	100.0	100.0	100.0
7.8	100.0	100.0	100.0	100.0
8.0	100.0	100.0	100.0	100.0
8.2	100.0	100.0	100.0	100.0
8.4	100.0	100.0	100.0	100.0
8.6	100.0	100.0	100.0	100.0
8.8	100.0	100.0	100.0	100.0
9.0	100.0	100.0	100.0	100.0
9.2	100.0	100.0	100.0	100.0
9.4	100.0	100.0	100.0	100.0
9.6	100.0	100.0	100.0	100.0
9.8	100.0	100.0	100.0	100.0
10.0	100.0	100.0	100.0	100.0

K = 9.858E-3 ml mol g⁻²
 k1 = .10 ml/mg
 k2 = .0092
 k3 = 2.9304 E10 cm⁻²

c (mg/ml)	.4415	.7897	1.5513	1.9635
c=0				
Theta	K*c/R *1E6 (mol*g ⁻¹)			
th=0	7.137	9.021	12.823	14.661
4.0	100.0	100.0	100.0	100.0
4.2	100.0	100.0	100.0	100.0
4.4	100.0	100.0	100.0	100.0
4.6	100.0	100.0	100.0	100.0
4.8	100.0	100.0	100.0	100.0
5.0	100.0	100.0	100.0	100.0
5.2	100.0	100.0	100.0	100.0
5.4	100.0	100.0	100.0	100.0
5.6	100.0	100.0	100.0	100.0
5.8	100.0	100.0	100.0	100.0
6.0	100.0	100.0	100.0	100.0
6.2	100.0	100.0	100.0	100.0
6.4	100.0	100.0	100.0	100.0
6.6	100.0	100.0	100.0	100.0
6.8	100.0	100.0	100.0	100.0
7.0	100.0	100.0	100.0	100.0
7.2	100.0	100.0	100.0	100.0
7.4	100.0	100.0	100.0	100.0
7.6	100.0	100.0	100.0	100.0
7.8	100.0	100.0	100.0	100.0
8.0	100.0	100.0	100.0	100.0
8.2	100.0	100.0	100.0	100.0
8.4	100.0	100.0	100.0	100.0
8.6	100.0	100.0	100.0	100.0
8.8	100.0	100.0	100.0	100.0
9.0	100.0	100.0	100.0	100.0
9.2	100.0	100.0	100.0	100.0
9.4	100.0	100.0	100.0	100.0
9.6	100.0	100.0	100.0	100.0
9.8	100.0	100.0	100.0	100.0
10.0	100.0	100.0	100.0	100.0

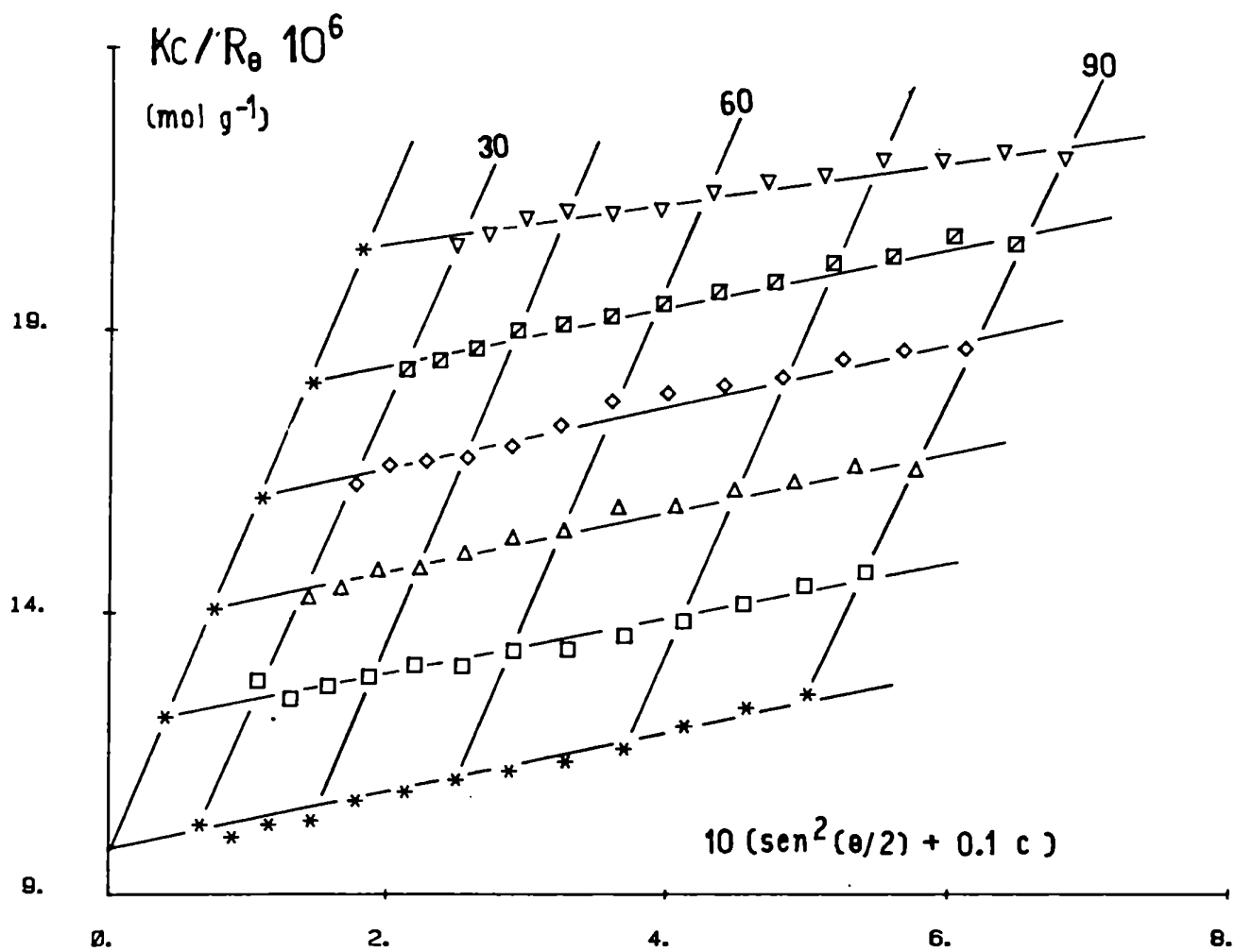


E - 25

$M_w = 194000 \text{ g. mol}^{-1}$

$R_g = 475 \text{ \AA}$

$A_2 = 24.3 \cdot 10^{-4} \text{ ml. mol. g}^{-2}$

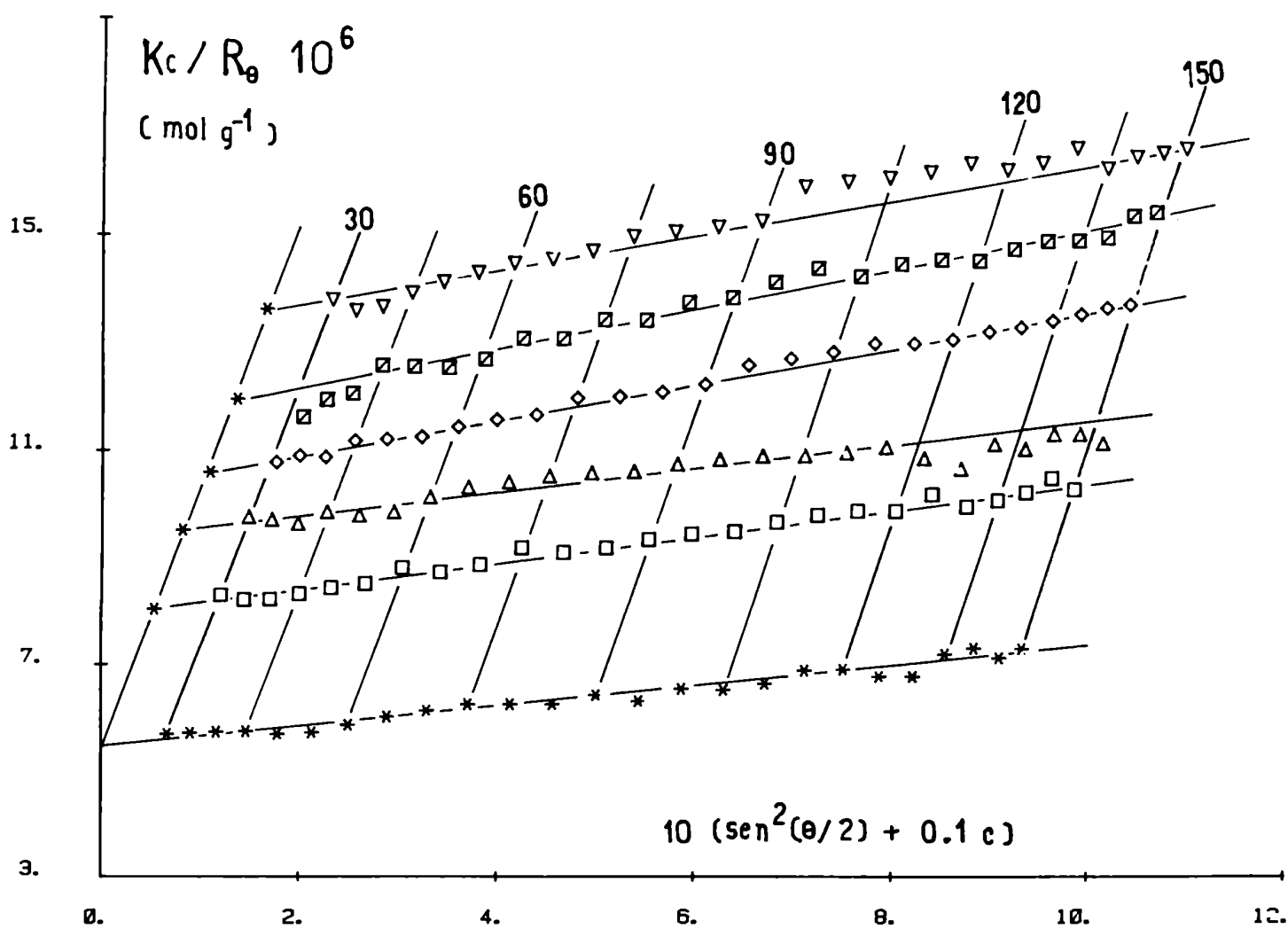


E - 31

$$M_w = 102000 \text{ g mol}^{-1}$$

$$R_g = 421 \text{ \AA}$$

$$A_2 = 28.6 \cdot 10^{-4} \text{ ml mol g}^{-2}$$

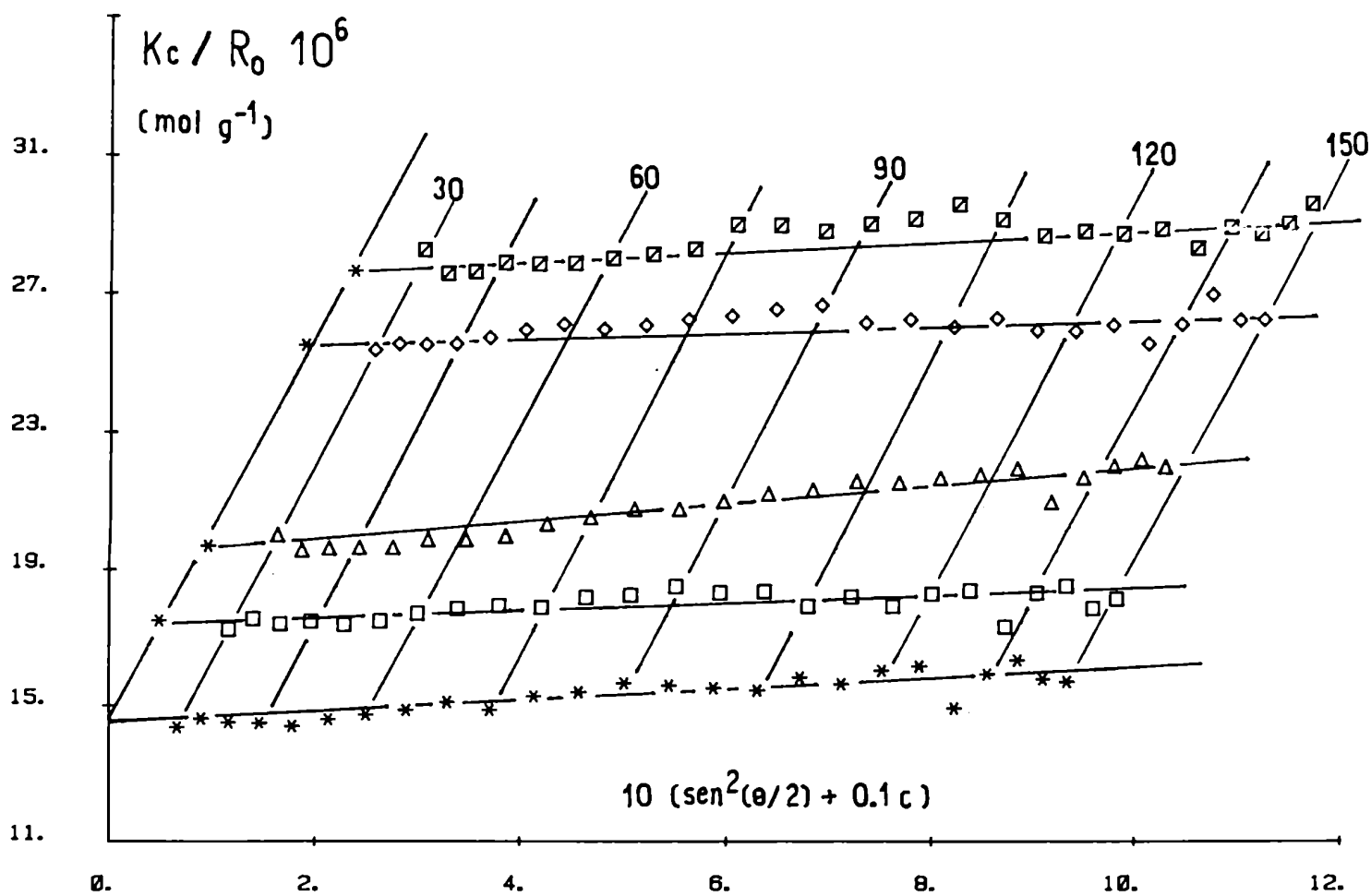


E - 33

$$M_w = 202000 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$R_g = 455 \text{ \AA}$$

$$A_2 = 26.5 \cdot 10^{-4} \text{ ml.mol.g}^{-2}$$



E - 36

$$M_w = 68100 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$R_g = 181 \text{ \AA}$$

$$A_2 = 27.6 \cdot 10^{-4} \text{ ml mol g}^{-2}$$

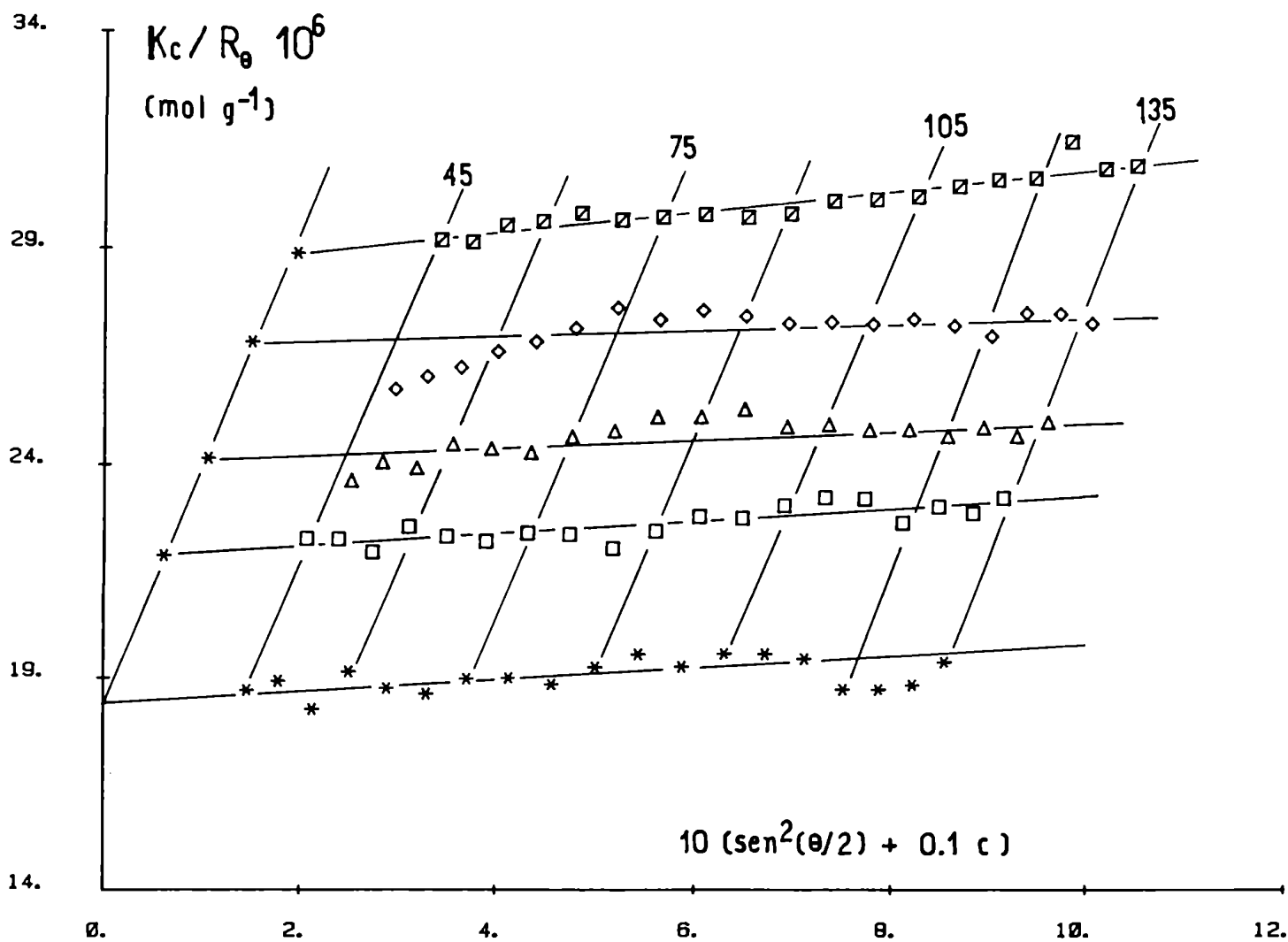
Experiencia E-38 * PBPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 65.0 ml/g

c (mg/ml)	.6083	1.0565	1.5032	1.9564
solvente				
I std.	335.0	335.0	335.0	372.3
Theta	Intensidades dispersadas			
45.0	127.0	320.0	443.0	540.0
50.0	100.0	260.0	344.0	455.0
55.0	100.0	205.0	327.0	395.0
60.0	100.0	205.0	327.0	395.0
65.0	100.0	186.0	304.0	371.0
70.0	100.0	170.0	286.0	347.0
75.0	100.0	157.0	269.0	328.0
80.0	100.0	148.0	254.0	311.0
85.0	100.0	144.0	245.0	298.0
90.0	100.0	145.0	246.0	299.0
95.0	100.0	130.0	219.0	274.0
100.0	100.0	117.0	199.0	249.0
105.0	100.0	114.0	194.0	244.0
110.0	100.0	114.0	194.0	244.0
115.0	100.0	113.0	193.0	243.0
120.0	100.0	113.0	193.0	243.0
125.0	100.0	113.0	193.0	243.0
130.0	100.0	113.0	193.0	243.0
135.0	100.0	113.0	193.0	243.0
140.0	100.0	113.0	193.0	243.0
145.0	100.0	113.0	193.0	243.0
150.0	100.0	113.0	193.0	243.0
155.0	100.0	113.0	193.0	243.0
160.0	100.0	113.0	193.0	243.0
165.0	100.0	113.0	193.0	243.0
170.0	100.0	113.0	193.0	243.0
175.0	100.0	113.0	193.0	243.0
180.0	100.0	113.0	193.0	243.0
185.0	100.0	113.0	193.0	243.0
190.0	100.0	113.0	193.0	243.0
195.0	100.0	113.0	193.0	243.0
200.0	100.0	113.0	193.0	243.0

K = 9.858E-3 ml mol g-2
 K1 = .10 ml/mg
 K2 = .0092
 K3 = 2.9304 E10 cm-2

c (mg/ml)	.6083	1.0565	1.5032	1.9564
c=0				
Theta	K*c/R *1E6 (mol*g-1)			
th=0	21.890	23.986	26.841	28.867
45.0	11.111	11.111	11.111	11.111
50.0	11.111	11.111	11.111	11.111
55.0	11.111	11.111	11.111	11.111
60.0	11.111	11.111	11.111	11.111
65.0	11.111	11.111	11.111	11.111
70.0	11.111	11.111	11.111	11.111
75.0	11.111	11.111	11.111	11.111
80.0	11.111	11.111	11.111	11.111
85.0	11.111	11.111	11.111	11.111
90.0	11.111	11.111	11.111	11.111
95.0	11.111	11.111	11.111	11.111
100.0	11.111	11.111	11.111	11.111
105.0	11.111	11.111	11.111	11.111
110.0	11.111	11.111	11.111	11.111
115.0	11.111	11.111	11.111	11.111
120.0	11.111	11.111	11.111	11.111
125.0	11.111	11.111	11.111	11.111
130.0	11.111	11.111	11.111	11.111
135.0	11.111	11.111	11.111	11.111
140.0	11.111	11.111	11.111	11.111
145.0	11.111	11.111	11.111	11.111
150.0	11.111	11.111	11.111	11.111
155.0	11.111	11.111	11.111	11.111
160.0	11.111	11.111	11.111	11.111
165.0	11.111	11.111	11.111	11.111
170.0	11.111	11.111	11.111	11.111
175.0	11.111	11.111	11.111	11.111
180.0	11.111	11.111	11.111	11.111
185.0	11.111	11.111	11.111	11.111
190.0	11.111	11.111	11.111	11.111
195.0	11.111	11.111	11.111	11.111
200.0	11.111	11.111	11.111	11.111



E - 38

$$M_w = 54400 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$R_g = 161 \text{ \AA}$$

$$A_2 = 27.4 \cdot 10^{-4} \text{ ml.mol.g}^{-2}$$

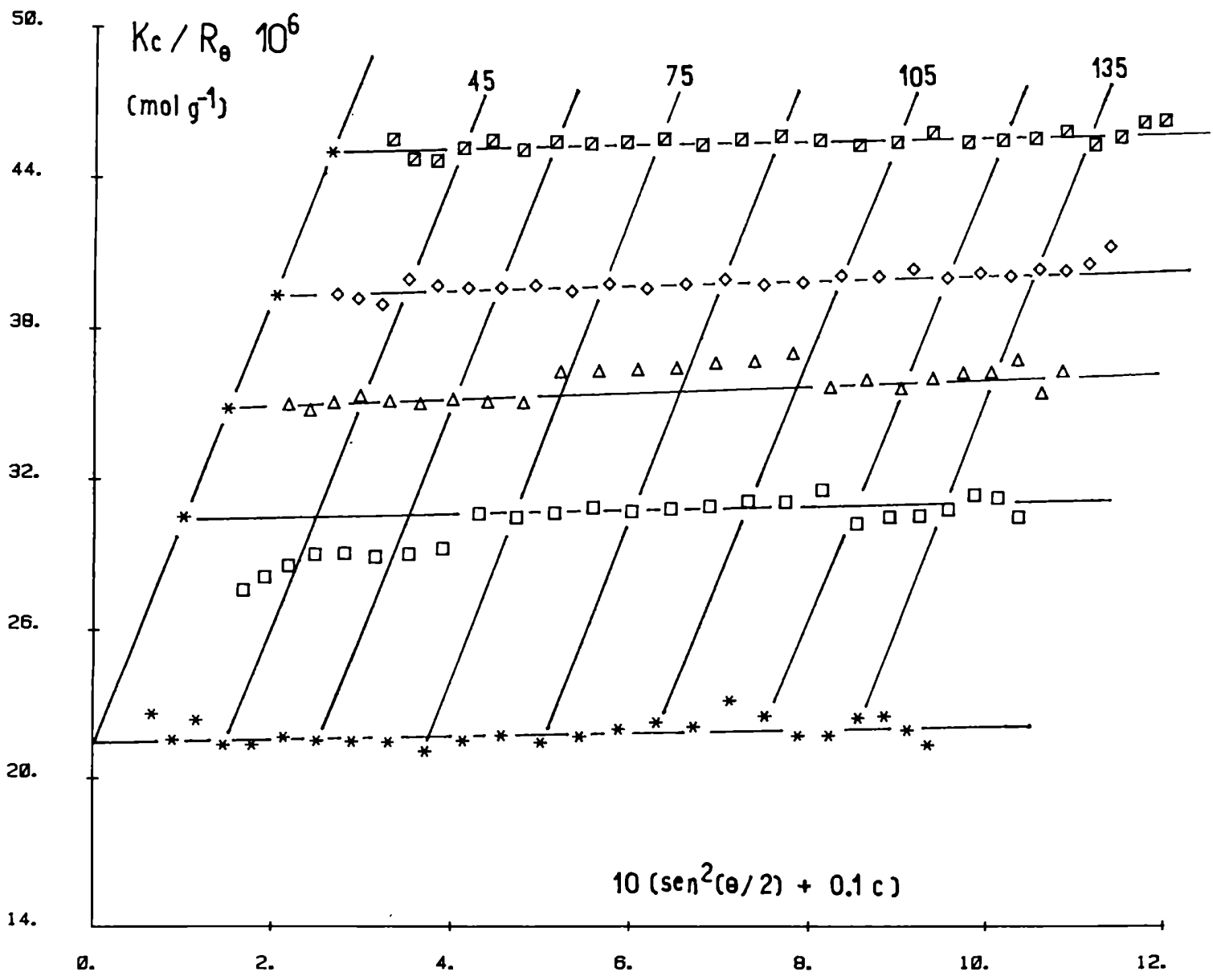
Experimento E-46 * PBPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 54.3 ml/g (Cloroformo * 30.0°C)

c (mg/ml)	1.0118	1.5019	2.0322	2.6401
solvente				
I std.	324.0	327.5	327.0	326.0
Theta	Intensidades dispersadas			
150.0	22.0	6.4	70.0	60.0
140.0	11.0	3.2	35.0	30.0
130.0	5.5	1.6	17.5	15.0
120.0	2.8	0.8	8.8	7.5
110.0	1.4	0.4	4.4	3.8
100.0	0.7	0.2	2.2	1.9
90.0	0.4	0.1	1.1	0.9
80.0	0.2	0.05	0.5	0.4
70.0	0.1	0.02	0.2	0.2
60.0	0.05	0.01	0.1	0.1
50.0	0.02	0.005	0.05	0.05
40.0	0.01	0.002	0.02	0.02
30.0	0.005	0.001	0.01	0.01
20.0	0.002	0.0005	0.005	0.005
10.0	0.001	0.0002	0.002	0.002

$K = 9.858E-3 \text{ ml mol g}^{-2}$
 $K_1 = .10 \text{ ml/Mg}$
 $K_2 = 2.0092$
 $K_3 = 2.9304E10 \text{ cm}^{-2}$

c (mg/ml)	1.0118	1.5019	2.0322	2.6401
c=0				
Theta	K*c/R *1E6 (mol g ⁻¹)			
th=0	30.503	34.814	39.328	45.022
150.0	22.0	6.4	70.0	60.0
140.0	11.0	3.2	35.0	30.0
130.0	5.5	1.6	17.5	15.0
120.0	2.8	0.8	8.8	7.5
110.0	1.4	0.4	4.4	3.8
100.0	0.7	0.2	2.2	1.9
90.0	0.4	0.1	1.1	0.9
80.0	0.2	0.05	0.5	0.4
70.0	0.1	0.02	0.2	0.2
60.0	0.05	0.01	0.1	0.1
50.0	0.02	0.005	0.02	0.02
40.0	0.01	0.002	0.01	0.01
30.0	0.005	0.001	0.005	0.005
20.0	0.002	0.0005	0.002	0.002
10.0	0.001	0.0002	0.001	0.001



E - 46

$M_w = 46800 \text{ g.mol}^{-1}$

$R_g = 127 \text{ \AA}$

$A_2 = 44.6 \cdot 10^{-4} \text{ ml.mol.g}^{-2}$

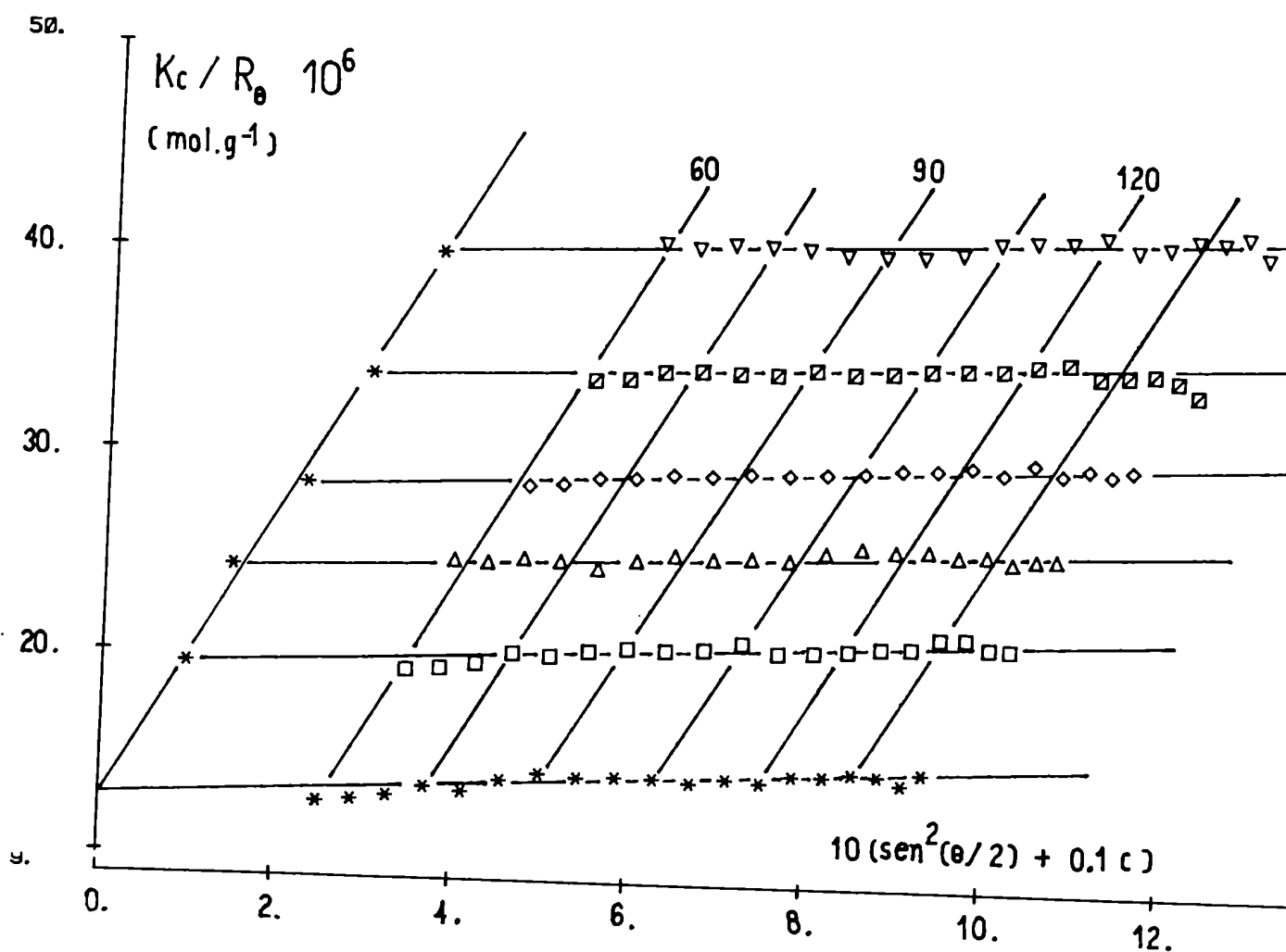
Experiencia E-50 * PBPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 74.7 ml/g (Cloroformo, 30.0°C)

c (mg/ml)	.9609	1.4646	2.2860	2.9810	3.7234
solvente					
I std.	306.0	306.0	295.0	312.0	314.0
Theta	Intensidades dispersadas				
15.0	218.0	654.0	750.0	900.0	1140.0
14.0	161.0	464.0	510.0	600.0	760.0
13.0	114.0	306.0	340.0	400.0	500.0
12.0	79.0	218.0	240.0	280.0	350.0
11.0	54.0	151.0	160.0	190.0	240.0
10.0	39.0	106.0	110.0	130.0	160.0
9.0	27.0	74.0	75.0	90.0	110.0
8.0	18.0	50.0	50.0	60.0	75.0
7.0	13.0	36.0	36.0	40.0	50.0
6.0	9.0	27.0	27.0	30.0	36.0
5.0	6.0	18.0	18.0	20.0	24.0
4.0	4.0	13.0	13.0	14.0	18.0
3.0	3.0	9.0	9.0	10.0	12.0
2.0	2.0	6.0	6.0	6.0	8.0
1.0	1.0	3.0	3.0	3.0	4.0

$K = 9.042E-3 \text{ ml mol g}^{-2}$
 $k1 = .10 \text{ ml/mg}$
 $R = 0.0092$
 $\rho = 9304 \text{ E10 cm}^{-2}$

c (mg/ml)	.9609	1.4646	2.2860	2.9810	3.7234
c=0					
Theta	K*c/R * 1E6 (mol*g ⁻¹)				
th=0	19.518	24.256	28.467	33.905	39.878
15.0	19.518	24.256	28.467	33.905	39.878
14.0	14.638	18.192	21.350	25.429	30.659
13.0	10.758	13.638	15.637	18.546	22.243
12.0	7.878	10.084	11.324	13.383	16.171
11.0	5.998	7.430	8.417	9.921	11.904
10.0	4.118	5.376	6.104	7.158	8.531
9.0	2.998	3.922	4.391	5.145	6.178
8.0	2.118	2.868	3.178	3.692	4.445
7.0	1.498	2.054	2.265	2.669	3.232
6.0	1.078	1.440	1.652	1.946	2.359
5.0	0.758	1.026	1.169	1.393	1.676
4.0	0.538	0.712	0.836	0.990	1.193
3.0	0.398	0.508	0.604	0.717	0.869
2.0	0.278	0.354	0.421	0.504	0.616
1.0	0.198	0.240	0.288	0.345	0.419



$$E = 50$$

$$M_w = 77600 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$R_g = 224 \text{ \AA}$$

$$A_2 = 35.4 \cdot 10^{-4} \text{ ml.mol.g}^{-2}$$

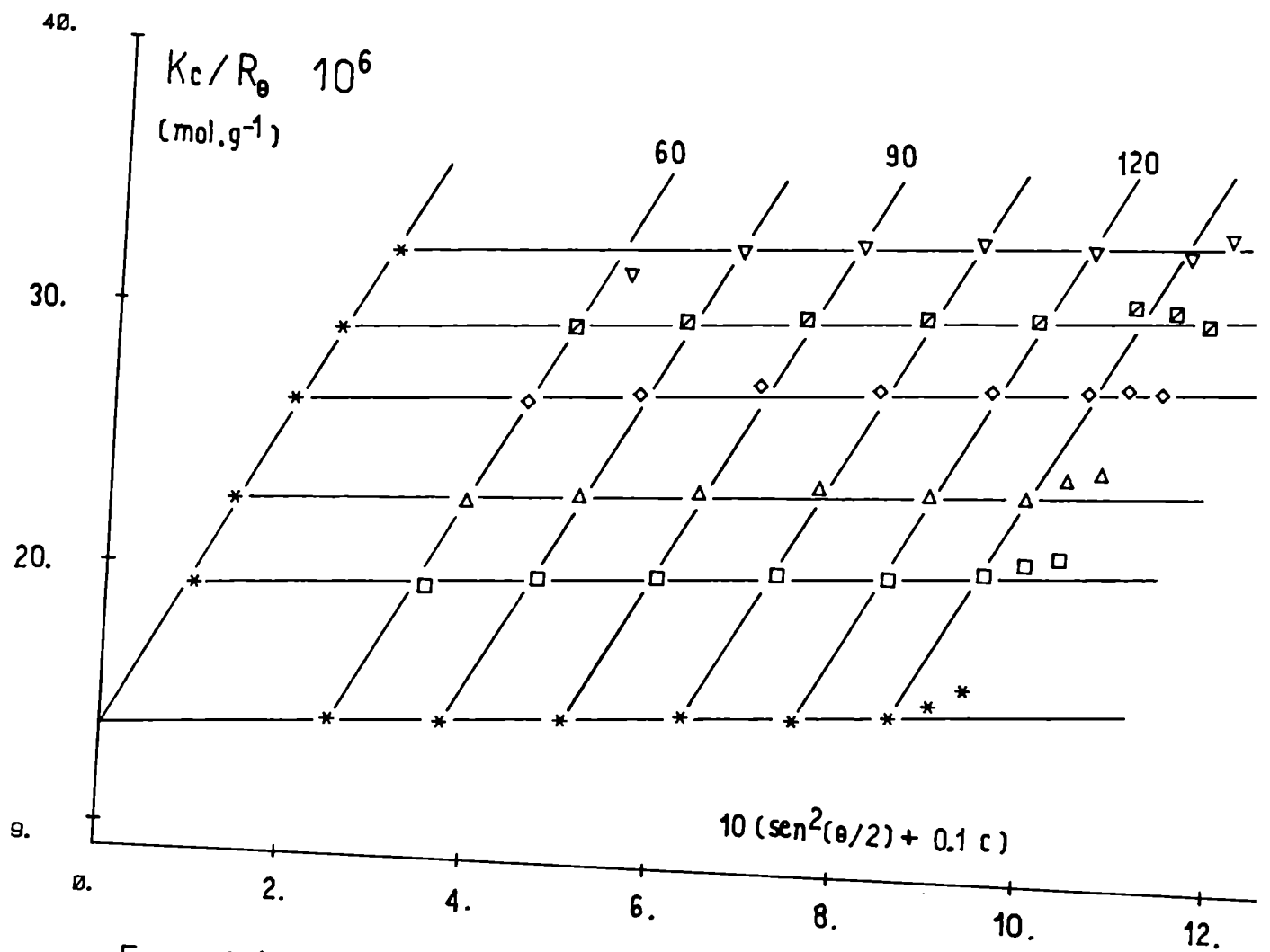
Experiencia E-51 * PBPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 72.3 ml/g (Cloroformo, 30.0°C)

c (mg/ml)	solvente	.9660	1.3645	1.9653	2.4289	3.0016
I std.	366.0	365.5	366.0	365.5	365.5	357.0
Theta	Intensidades dispersadas					
60.0	76.05	317.0	366.5	432.5	473.0	502.0
75.0	95.05	238.0	276.5	326.0	357.0	362.0
90.0	106.05	217.0	251.0	294.0	324.0	331.0
105.0	116.05	237.0	274.0	324.0	356.0	365.0
120.0	132.05	310.0	360.0	423.0	465.0	505.0
135.0	153.05	462.0	540.0	631.0	685.0	755.0
142.5	173.05	580.0	670.0	797.0	870.0	940.0
150.0	260.0	785.0	902.5	1080.0	1185.0	1270.0

K = 9.099E-3 ml mol g⁻²
 k1 = .10 ml/mg
 k2 = .0092
 k3 = 2.9304 E10 cm⁻²

c (mg/ml)	c=0	.9660	1.3645	1.9653	2.4289	3.0016
Theta	K*c/R *1E6 (mol*g ⁻¹)					
th=0		19.219	22.525	26.458	29.227	32.261
60.0	14.233	19.442	22.818	26.727	29.661	31.734
75.0	14.319	19.923	23.217	27.212	30.092	32.824
90.0	14.598	20.192	23.580	27.766	30.412	33.188
105.0	14.943	20.521	23.960	27.800	30.628	33.500
120.0	14.983	20.572	23.965	27.966	30.766	33.475
135.0	15.294	20.916	23.925	28.114	31.465	33.410
142.5	15.800	21.349	24.732	28.297	31.333	34.193
150.0	16.473	21.653	25.033	28.189	30.880	33.928



E - 51

$$M_w = 72700 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$R_g = 215 \text{ \AA}$$

$$A_2 = 31.6 \cdot 10^{-4} \text{ ml.mol.g}^{-2}$$

Experiencia E-44 * PBPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 45.3 ml/g (Cloroformo, 30.0°C)

$$K = 9.858E-3 \text{ ml mol g}^{-2}$$
$$k_2 = .0092$$

c mg/ml	Intensidades dispersadas	I std.	Kc/R *1E6 mol/g
.7772	112.00	327.00	38.35
1.3679	149.00	321.00	42.10
1.9960	183.00	321.00	46.27
2.5513	205.00	316.50	50.09
3.1621	228.00	316.50	54.29
3.5836	242.00	316.50	57.16
solvente	46.00	326.50	
Mw =	30330. g/mol		
S(Mw) =	114.		
A2 =	33.65 *1E-4 ml mol/g ²		
S(A2) =	.25		

Experiencia E-58 * PBPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 33.8 ml/g (Cloroformo, 30.0°C)

$$K = 8.768E-3 \text{ ml mol g}^{-2}$$
$$k_2 = .0092$$

c mg/ml	Intensidades dispersadas	I std.	Kc/R *1E6 mol/g
1.8800	127.00	281.00	56.43
2.4200	136.00	263.00	59.49
3.4000	160.00	266.50	67.88
4.0700	175.00	267.00	72.28
2.4600	165.00	324.00	61.82
3.7700	208.00	324.00	68.81
8.2300	295.00	334.00	100.31
solvente	44.00	280.00	
Mw =	22818. g/mol		
S(Mw) =	368.		
A2 =	34.36 *1E-4 ml mol/g ²		
S(A2) =	.83		

Experiencia E-64 * PBPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 31.25 ml/g (Cloroformo, 30.0°C)

$$K = 8.878E-3 \text{ ml mol g}^{-2}$$

$$k_2 = .0092$$

c mg/ml	Intensidades dispersadas	I std.	Kc/R *1E6 mol/g
2.2600	215.00	430.00	63.39
2.7240	234.00	432.00	67.58
3.2060	253.00	433.00	71.15
3.6990	273.00	432.50	73.54
solvente	76.90	426.00	
Mw =	20887. g/mol		
S(Mw) =	875.		
A2 =	35.39 *1E-4 ml mol/g ²		
S(A2) =	3.32		

Experiencia E-65 * PBPL - 2,2,2-TFE

V.I. = 16.3 ml/g (Cloroformo, 30.0°C)

$$K = 8.878E-3 \text{ ml mol g}^{-2}$$

$$k_2 = .0092$$

c mg/ml	Intensidades dispersadas	I std.	Kc/R *1E6 mol/g
3.9900	109.00	293.00	183.78
5.6100	138.50	292.00	199.53
8.2400	150.50	291.00	217.35
9.6000	160.00	291.00	231.02
solvente	52.00	293.00	
Mw =	6767. g/mol		
S(Mw) =	296.		
A2 =	42.29 *1E-4 ml mol/g ²		
S(A2) =	4.36		

APENDICE BPromedios sobre la distribución de pesos molecularesa) Dispersión de luz

Se parte de la ecuación de dispersión (VII - 2)

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2c \quad (1)$$

1.- límite $c \rightarrow 0$

Sumando las relaciones de Rayleigh de todas las especies i

$$R_\theta = \sum_i R_{\theta i} = K \sum_i c_i M_i P(\theta)_i \quad (2)$$

dividiendo por la concentración total de polímero $c = \sum_i c_i$ y desarro-

llando $P(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \mu m^2 \frac{\theta}{2} \langle R_g^2 \rangle$

$$\frac{R_\theta}{Kc} = \sum_i w_i M_i - \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \mu m^2 \frac{\theta}{2} \sum_i w_i M_i \langle R_g^2 \rangle_i \quad (3)$$

donde $w_i = c_i/c$ es la fracción másica de la especie i. Las sumas

$$\sum_i w_i M_i = M_w \quad (4)$$

$$\sum_i w_i M_i \langle R_g^2 \rangle_i = \langle R_g^2 \rangle_z \quad (5)$$

derinan el promedio en peso del peso molecular y el promedio z del promedio cuadrático del radio de giro. Invirtiendo la ec.(3) y aproximando

$$(1 - x)^{-1} \approx 1 + x \quad (6)$$

$$Kc/R_\theta = \left[M_w - \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \mu m^2 \frac{\theta}{2} \langle R_g^2 \rangle_z \right]^{-1} \approx \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \mu m^2 \frac{\theta}{2} \langle R_g^2 \rangle_z \right] \quad (7)$$

2.- Límite $\theta \rightarrow 0$

$$\frac{R_\theta}{Kc} = \frac{1}{M^{-1} + 2A_2c} \approx M - 2A_2M^2c \quad (8)$$

Sumando las relaciones de Rayleigh y dividiendo por la concentración total de polímero c, se obtiene

$$R_\theta/Kc = \sum_i w_i M_i - 2c \sum_i \sum_j w_i M_i w_j M_j A_{ij} \quad (9)$$

Invirtiendo (9) y aproximando según (6)

$$Kc/R_\theta = \frac{1}{M_w} + \frac{2c}{M_w^2} \sum_i \sum_j w_i M_i w_j M_j A_{ij} \quad (10)$$

La doble suma

$$M_w^{-2} \sum_i \sum_j w_i w_j M_i M_j A_{ij} = A_{2,dl} \quad (11)$$

define el promedio de dispersión de luz del segundo coeficiente del vi-
rial.

b) Presión osmótica

La ecuación para la presión osmótica de una solución diluida de soluto es

$$\pi/cRT = M^{-1} + A_2 c \quad (12)$$

Sumando las presiones sobre todas las especies i

$$\frac{1}{RT} \sum_i \pi_i = \sum_i \frac{c_i}{M_i} + \sum_i \sum_j c_i c_j A_{ij} \quad (13)$$

y dividiendo por la concentración total de soluto, se obtiene

$$\frac{\pi}{cRT} = \sum_i \frac{w_i}{M_i} + c \sum_i \sum_j w_i w_j A_{ij} \quad (14)$$

Las sumas

$$\sum_i \frac{w_i}{M_i} \equiv M_n^{-1} \quad (15)$$

$$\sum_i \sum_j w_i w_j A_{ij} \equiv A_{2,os} \quad (16)$$

definen el promedio numérico del peso molecular y el promedio osmométrico del segundo coeficiente del virial. Observando que $w_i = N_i M_i / \sum_i N_i M_i$ donde N_i es la fracción molar de la especie i

$$M_n = \sum_i N_i M_i \quad ; \quad A_{2,os} = \frac{1}{M_n^2} \sum_i \sum_j N_i M_i N_j M_j A_{ij} \quad (17)$$

c) Presión de vapor

Si la relación empírica entre la señal medida del osmómetro de vapor y el peso molecular sigue una ley

$$\Delta V/c)_{c=0} = K M^{-a} \quad (18)$$

sumando sobre todas las especies i que componen la muestra polimolecular

$$\sum_i \left(\frac{\Delta V}{c} \right)_{c=0, i} = K \sum_i w_i M_i^{-a} = K \left[\left(\sum_i w_i M_i^{-a} \right)^{-1/a} \right]^{-a} = K M_{VPO}^{-a} \quad (19)$$

queda definido el promedio VPO del peso molecular.

d) Viscosidad intrínseca

Análogamente, dada la relación empírica entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular,

$$[\eta] = K M^a \quad (20)$$

la suma sobre todas las especies que componen la muestra

$$[\eta] = \sum_i w_i [\eta]_i = K \sum_i w_i M_i^a = K \left[\left(\sum_i w_i M_i^a \right)^{1/a} \right]^a \quad (21)$$

permite obtener el promedio viscosimétrico del peso molecular:

$$M_\eta^a = \sum_i w_i M_i^a \quad (22)$$

APENDICE CNotas esenciales de la teoría de Kirkwood-Riseman

Se considera a la cadena formada por n segmentos, donde la distancia promedio entre dos segmentos cualesquiera se supone, en principio, conocida.

a) Cálculo de la viscosidad intrínseca ($[\eta]$)

La ecuación básica para $[\eta]$ surge de considerar la potencia disipada por unidad de volumen de fluido al mantener constante un gradiente de velocidades G.

Supongamos al fluido contenido entre dos placas paralelas, separadas una distancia h, una de las cuales se mueve a una velocidad v respecto de la otra. El exceso de potencia por unidad de volumen, disipado por la solución respecto del solvente es

$$P = (\eta - \eta_0) G^2 \quad (1)$$

Por otro lado sea $\vec{v}_j^0 = (G y_j, 0, 0)$ la velocidad original del solvente en el punto donde se encuentra el j-ésimo segmento de la cadena polimérica. Este ejerce una fuerza \vec{F}_j sobre el fluido y la potencia que disipa es $-\vec{F}_j \cdot \vec{v}_j^0 = -G F_{jx} y_j$, donde y_j es la coordenada del j-ésimo segmento y F_{jx} la componente de la fuerza en la dirección del movimiento del fluido. La potencia disipada por N moléculas de polímero es igual a

$$P = -N G \sum_{j=1}^n \langle F_{jx} y_j \rangle \quad (2)$$

donde se ha tomado el promedio sobre todas las conformaciones de la cadena. Como $N = c N_A / M$

$$[\eta] = -N_A \sum_{j=1}^n (\langle F_{jx} y_j \rangle)_{c=0} / M \eta_0 G \quad (3)$$

b) Interacción hidrodinámica

Al introducir una cadena polimérica en un fluido donde hay desarrollado un campo de velocidades, el flujo se ve perturbado por la resistencia ofrecida por cada segmento: el cambio en el flujo es la suma de las perturbaciones que ejercen cada uno de los segmentos; pero además, los efectos perturbativos no son independientes sino cooperativos en el sentido que los efectos en un segmento se sienten en los otros. Esta in

teracción hidrodinámica entre los centros resistentes al flujo puede evaluarse con el método de Oseen:

En un punto i el fluido sentirá una perturbación en su velocidad, \vec{v}'_i , debido a la acción de una fuerza \vec{F}_j en un punto j , separado de i por la distancia \vec{R}_{ij} , dada por el tensor de Oseen

$$\vec{v}'_i = \hat{T}_{ij} \vec{F}_j \quad (4)$$

Por consiguiente, si hay n centros resistentes (segmentos de una cadena polimérica) la velocidad del fluido en i es igual a la velocidad original del fluido más la suma de todas las perturbaciones de Oseen de los demás segmentos de la misma molécula

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i^0 + \vec{v}'_i = \vec{v}_i^0 + \sum_{j \neq i}^n \hat{T}_{ij} \vec{F}_j \quad (5)$$

Si \vec{u}_i es la velocidad del i -ésimo segmento de la cadena polimérica y \vec{v}_i la velocidad que el fluido tiene en ese punto en ausencia del segmento i , la fuerza \vec{F}_i que el segmento i ejerce sobre el fluido es

$$\vec{F}_i = \zeta (\vec{u}_i - \vec{v}_i) = \zeta (\vec{u}_i - \vec{v}_i^0) - \zeta \sum_{j \neq i}^n \hat{T}_{ij} \vec{F}_j \quad (5)$$

donde ζ es el coeficiente de fricción de cada segmento. Esta es la ecuación básica de la teoría de Kirkwood-Riseman.

El tensor de Oseen es, en principio,

$$|\hat{T}_{ij}| \sim R_{ij}^{-1} \quad (6)$$

lo que implica que la interacción hidrodinámica actúa como una fuerza de largo alcance, pues disminuye sólo como la inversa de la distancia. Este aspecto es de primordial importancia para comprender porqué, en última instancia, las moléculas de polímeros se comportan hidrodinámicamente como una colección de esferas rígidas (independientemente de la calidad termodinámica del solvente) y justifica el uso de la ecuación propuesta por Einstein (capítulo IV - a).

Para calcular \vec{u}_i observar que, al introducir la molécula de polímero en el fluido con el campo de velocidades indicado, su centro de masa adquiere una velocidad media igual a la velocidad local del solvente y la molécula comienza a rotar alrededor del eje z con una velocidad angular proporcional al gradiente G , $\omega = -\frac{1}{2} G \hat{e}_z$. Del producto vectorial

$\vec{u}_i = \vec{\omega} \times \vec{S}_i$, donde \vec{S}_i es la distancia desde el centro de masa al segmento i , se deduce \vec{u}_i .

c) Resultados para $[\eta]$

El resultado del cálculo de la teoría de Kirkwood-Riseman, obtenido luego de introducir ciertas simplificaciones y la función de distribución gaussiana de segmentos (ec.VIII - 14, reemplazando \vec{h} , la distancia entre extremos, por \vec{R}_{ij} , la distancia entre dos segmentos), se expresa en términos de un parámetro de drenaje X

$$X = \frac{n \xi}{(6\pi^2)^{1/2} \zeta_0 (n a^2)^{1/2}} \quad (7)$$

($n \xi$) es la suma de los coeficientes de fricción de todos los segmentos y ($n a^2$) el promedio cuadrático de la distancia entre extremos de la cadena (ec.VIII - 10),

$$[\eta] = \frac{Na}{36} \frac{(n \xi)}{\zeta_0} \frac{(n a^2)}{M} F(X) \quad (8)$$

donde $F(X)$ es la función de Kirkwood-Riseman.

Dos comportamientos límites son de interés:

$$n \xi \ll \zeta_0 \quad (9)$$

significa que los segmentos no oponen resistencia al pasaje de solvente a través de la molécula, $X \rightarrow 0$ y $F(X) \rightarrow 1$

$$[\eta] = \frac{Na}{6} \frac{(n \xi)}{\zeta_0} \frac{\langle R_g^2 \rangle_0}{M} \sim M \quad (10)$$

obteniéndose la regla de Staudinger (cap.IV-a). Este es el límite de la cadena libremente permeable y corresponde a ausencia de interacciones de Oseen. En cambio

$$n \xi \gg \zeta_0 \quad (11)$$

corresponde a gran interacción hidrodinámica entre segmentos, $X \rightarrow \infty$ y $X f(X) \rightarrow 1.259$ (valor obtenido con ciertas simplificaciones).

$$[\eta]_0 = 1.259 (n/6)^{3/2} Na (n a^2)^{3/2} / M = \zeta_0 \langle h^2 \rangle_0^{3/2} / M \quad (12)$$

obteniéndose la ecuación de Einstein. Este es el límite de la cadena impermeable y concuerda con los datos experimentales de polímeros en solventes theta.

Bibliografía: H.Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row Publ., New York, 1971, capítulo VI.

APENDICE D

Tratamiento estadístico de los datos y cálculo de errores.

El tratamiento estadístico de los datos experimentales de esta tesis está basado en el análisis por cuadrados mínimos.

a) Error standard

El error standard del valor medio (\bar{x}) de N determinaciones del parámetro x es

$$S = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^2}{N(N-1)} \right]^{1/2}$$

S determina el intervalo de confianza para el valor correcto de x. Si N es suficientemente grande, existe una probabilidad de aproximadamente un 67% que el valor verdadero de x esté dentro del intervalo $\bar{x} \pm S$, un 95% dentro del intervalo $\bar{x} \pm 2S$ y un 99% dentro del intervalo $\bar{x} \pm 3S$.

b) Propagación

Si una cantidad calculada y es función de varias magnitudes x_k , cada una con su respectivo error standard S_k , el error standard de y se calcula por propagación:

$$S(y) = \left[\sum_k \left(\frac{\partial y}{\partial x_k} \right)^2 S^2(x_k) \right]^{1/2}$$

c) Ecuación de una recta, $y = ax + b$

Minimizando la suma de los cuadrados de los errores $S = \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i - b)^2$ se obtiene el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} \sum_i y_i &= Nb + a \sum_i x_i \\ \sum_i x_i y_i &= b \sum_i x_i + a \sum_i x_i^2 \end{aligned}$$

que se resuelve por determinantes aplicando la regla de Cramer. Si D es el determinante de los coeficientes

$$D = N \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i \right)^2$$

los errores standard de la ordenada y de la pendiente son

$$S(b) = \left[\frac{S_0 \sum_i x_i^2}{(N-2) D} \right]^{1/2} \quad S(a) = \left[\frac{N S_0}{(N-2) D} \right]^{1/2}$$

con $S_0 = \sum_i y_i^2 - \frac{(\sum_i y_i)^2}{N} - a \left[\sum_i x_i y_i - \frac{\sum_i x_i \sum_i y_i}{N} \right]$

Aplicación en viscosimetría (capítulo IV - b)

Ecuación de Huggins: $S([\eta]) = S(b)$
 (IV - 1) $S(k_H) = [\eta]^{-2} \left[\left(\frac{2a S(b)}{[\eta]} \right)^2 + S^2(a) \right]^{1/2}$

Ecuación de Kraemer: $S([\eta]) = S(b)$
 (IV - 2) $S(k_{KR}) = [\eta]^{-2} \left[\left(\frac{2a S(b)}{[\eta]} \right)^2 + S^2(a) \right]^{1/2}$

Ecuación de Martin:
(IV - 3)

$$S([\eta]) = 10^b S(b) \ln 10$$

$$S(k_M) = [\eta]^{-1} \left[(a S(a)/[\eta])^2 + S^2(a) \right]^{1/2}$$

Ecuación de Schulz-Blaschke:
(IV - 4)

$$S([\eta]) = S(b)$$

$$S(k_2) = [\eta]^{-1} \left[(a S(b)/[\eta])^2 + S^2(a) \right]^{1/2}$$

Ecuación de Marx-Figini:
(IV - 5)

$$S([\eta]) = 10^b S(b) \ln 10$$

$$S(k_{MF}) = S(a)$$

Ecuación de Hoffmann:
(IV - 6)

$$S([\eta]) = S(b)$$

$$S(k_{HF}) = [\eta]^{-1} \left[(a S(b)/[\eta])^2 + S^2(a) \right]^{1/2}$$

Aplicación en las extrapolaciones viscosimétricas (capítulo X - c)

Ecuación de Flory-Fox-Schaeffgen:
(X - 14)

$$S(K_\theta) = \frac{3}{2} b^{1/2} S(b)$$

$$S(B) = \frac{B}{a} \left[S^2(a) + \left(\frac{2}{3}\right)^2 \left(\frac{a}{K_\theta}\right)^2 S(K_\theta) \right]^{1/2}$$

Ecuación de Stockmayer-Fixman:
(X - 16)

$$S(K_\theta) = S(b)$$

$$S(B) = B S(a)/a$$

Ecuación de Inagaki-Suzuki-Kurata:
(X - 17)

$$S(K_\theta) = \frac{5}{4} K_\theta S(b)/b$$

$$S(B) = \frac{3}{2} \frac{B}{a} \left[S^2(a) + \left(\frac{2}{15}\right)^2 \frac{S^2(K_\theta)}{K_\theta^2} a^2 \right]^{1/2}$$

d) Regresión lineal múltiple

Se parte de la ecuación de una superficie

$$R = b_1 + b_2 x + b_3 c$$

donde x y c son variables independientes. En el análisis de los datos de dispersión de luz (capítulo VII), $R \equiv Kc/R$; $x \equiv \text{sen}^2 \theta/2$ y c es la concentración; $b_1 \equiv Mw^{-1}$; $b_2 \equiv (16 \pi^2/3 \lambda^2) \langle R_g^2 \rangle / Mw$ y $b_3 \equiv 2 A_2$.

Definimos $L = n.m$, donde n es el número de concentraciones y m el número de ángulos medidos. Minimizando la suma de los cuadrados de las diferencias

$$S = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (R_{ij} - b_1 - b_2 x_j - b_3 c)^2$$

respecto de los parámetros b_1 , b_2 y b_3 , se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\begin{aligned} \sum R &= L b_1 + b_2 \sum x + b_3 \sum c & \sum &\equiv \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \\ \sum x R &= b_1 \sum x + b_2 \sum x^2 + b_3 \sum xc \\ \sum c R &= b_1 \sum c + b_2 \sum xc + b_3 \sum c^2 \end{aligned}$$

que se resuelve por determinantes aplicando la regla de Cramer.

Sean:

$$\begin{aligned} A_{cc} &= \sum c^2 - \frac{(\sum c)^2}{L} & ; & & A_{xx} &= \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{L} & ; & & D &= A_{xx} A_{cc} \\ C_c &= \sum c R - \frac{\sum c \sum R}{L} & & & C_x &= \sum x R - \frac{\sum x \sum R}{L} \\ S_o &= \sum R^2 - \frac{(\sum R)^2}{L} - b_3 C_c - b_2 C_x \end{aligned}$$

Los errores standard de cada uno de los parámetros son:

$$\begin{aligned} S(b_1) &= \left| \frac{S_o [\sum c^2 \sum x^2 - (\sum xc)^2]}{L(L-3)D} \right|^{1/2} \\ S(b_2) &= \left| \frac{S_o A_{cc}}{(L-3)D} \right|^{1/2} & & & S(b_3) &= \left| \frac{S_o A_{xx}}{(L-3)D} \right|^{1/2} \end{aligned}$$

y por propagación se deducen los errores standard del peso molecular, radio de giro y segundo coeficiente del virial:

$$\begin{aligned} S(M_w) &= M_w^2 S(b_1) \\ S(R_g) &= \frac{1}{2 R_g} \left[\left(\frac{3 \lambda^2}{16 \pi^2} M_w \right)^2 S^2(b_2) + \left(\frac{3 \lambda^2}{16 \pi^2} \right)^2 b_2^2 S^2(M_w) \right]^{1/2} \\ S(A_2) &= S(b_3)/2 \end{aligned}$$

Bibliografía:

E.A.Collins, J.Bares y F.W.Billmeyer Jr, "Experiments in Polymer Science", John Wiley & Sons, New York, 1973.

APENDICE E

Tratamiento de W.Mächtle y H.Fischer para calcular el incremento específico del índice de refracción de un polímero en solución.

La refracción específica de una solución (r_{01}) es la suma pesada de las refracciones específicas del soluto (r_1) y del solvente (r_0):

$$r_{01} = \omega_0 r_0 + \omega_1 r_1 \quad (1)$$

donde $r_i = v_i \cdot f(\tilde{n}_i)$, v_i es el volumen específico de i , $f(\tilde{n}_i)$ una función de su índice de refracción y w_i su fracción másica.

La concentración de soluto puede expresarse como

$$c = \frac{\omega_1}{v_{01}} = \frac{1 - \omega_0}{v_{01}} \quad (2)$$

Derivando la expresión para la refracción específica de la solución $r_{01} = v_{01} f(\tilde{n}_{01})$ respecto de la concentración

$$\partial r_{01} / \partial c = f(\tilde{n}_{01}) \partial v_{01} / \partial c + v_{01} \left(\frac{\partial f(\tilde{n}_{01})}{\partial \tilde{n}_{01}} \right) \left(\partial \tilde{n}_{01} / \partial c \right) \quad (3)$$

puede despejarse $\partial \tilde{n}_{01} / \partial c$. El límite a dilución infinita de esta derivada, a temperatura y longitud de onda in vacuo constantes, es el incremento específico del índice de refracción: $d\bar{n}/dc = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \tilde{n}_{01}}{\partial c} \right)_{\lambda_0, T} =$

$$= \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{v_{01} \left(\frac{\partial f(\tilde{n}_{01})}{\partial \tilde{n}_{01}} \right)} \left\{ \frac{\partial r_{01}}{\partial c} - \frac{\partial v_{01}}{\partial c} f(\tilde{n}_{01}) \right\} = \quad (4)$$

$$= \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{v_{01} \left(\frac{\partial f(\tilde{n}_{01})}{\partial \tilde{n}_{01}} \right)} \left\{ v_{01} (r_1 - r_0) - \frac{\partial v_{01}}{\partial c} \right\} \quad (5)$$

Observando que para $c \rightarrow 0$, $v_{01} \rightarrow v_0$ y $f(\tilde{n}_{01}) \rightarrow f(\tilde{n}_0)$

$$\frac{d\bar{n}}{dc} = \frac{1}{\frac{\partial f(\tilde{n}_0)}{\partial \tilde{n}_0}} \left\{ r_1 - r_0 - \frac{f(\tilde{n}_0)}{v_0} \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\partial v_{01}}{\partial c} \right\} \quad (6)$$

El volumen específico de la solución es la suma pesada de los volúmenes parciales específicos del solvente y soluto

$$v_{01} = \omega_0 \bar{v}_0 + \omega_1 \bar{v}_1 \quad (7)$$

los cuales a dilución infinita verifican

$$\lim_{\omega_1 \rightarrow 0} \bar{v}_0 = \bar{v}_0 \quad \lim_{\omega_1 \rightarrow 0} \bar{v}_1 = \bar{v}_1^\infty \quad (8)$$

donde \bar{v}_1^∞ es el volumen parcial específico a dilución infinita del polímero.

Para soluciones suficientemente diluidas ($0 < w_1 < 0.03$), v_{01} se puede aproximar por

$$N_{01} = N_0 + (\bar{N}_1^\infty - N_0) \omega_1 = \frac{N_0}{1 - (\bar{N}_1^\infty - N_0) c} \quad (9)$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\partial N_{01}}{\partial c} = N_0 (\bar{N}_1^\infty - N_0) \quad (10)$$

Reemplazando (10) en (6) se obtiene la ecuación de Mächtle y Fischer (ecuación V - 6)

$$\frac{d\bar{n}}{dc} = \frac{r_1 - \bar{N}_1^\infty f(\tilde{n}_0)}{(\partial f(\tilde{n}_0) / \partial \tilde{n}_0)} \quad (11)$$

Las ecuaciones más comunes para $f(\tilde{n}_1)$ son:

Gladstone-Dale: $f(\tilde{n}_1) = \tilde{n}_1 - 1 \quad (12)$

Lorenz-Lorentz: $f(\tilde{n}_1) = (\tilde{n}_1^2 - 1) / (\tilde{n}_1^2 + 2) \quad (13)$

Eykman $f(\tilde{n}_1) = (\tilde{n}_1^2 - 1) / (\tilde{n}_1 + 0.4) \quad (14)$

Si se reemplaza en (11) la ecuación (12) de Gladstone-Dale se obtiene

$$\frac{d\bar{n}}{dc} = N_1 (\tilde{n}_1 - 1) - \bar{N}_1^\infty (\tilde{n}_0 - 1) \quad (15)$$

Suponiendo aditividad de volúmenes y tomando el límite $c \rightarrow 0$, se obtiene

$$\frac{d\bar{n}}{dc} = \bar{N}_1^\infty (\tilde{n}_1 - \tilde{n}_0) \quad (16)$$

una función lineal entre el incremento específico del índice de refracción y el índice de refracción del solvente.-

Bibliografía

- 1.- W.Mächtle y H.Fischer, *Angew.Makromol.Chem.* 7, 147 (1969)
- 2.- M.B.Huglin en "Specific Refractive Index Increments", capítulo 6 del libro "Light Scattering from Polymer Solutions", ed. por M.B. Huglin, Academic Press, London and New York, 1972.

APENDICE FCorrección por polimolecularidad

a) Corrección por polidispersidad de la relación empírica entre el segundo coeficiente del virial y el peso molecular:

$$A_2 = K M^{-a}$$

La dificultad inherente al cálculo reside en encontrar, a partir de una expresión del segundo coeficiente del virial entre moléculas idénticas (A_{ii}), el coeficiente de interacción para dos moléculas que sólo difieren en su longitud de cadena (A_{ij})¹. El procedimiento, planteado por Casassa¹, parte de suponer a) que el segundo coeficiente del virial en una solución de polímero perfectamente homogéneo de peso molecular M está dado por

$$A_{ii} = K M^{-a} \quad (1)$$

donde K y a son constantes características del par solvente-polímero a una dada temperatura e independientes del peso molecular, y b) que la expresión para el coeficiente de la interacción entre especies moleculares de distinto tamaño puede evaluarse como si fuesen esferas rígidas de radios r_i y r_j respectivamente:

$$A_{ij} = \frac{2\pi N_A}{3 M_i M_j} \left[\frac{r_i + r_j}{2} \right]^3 \quad (2)$$

De (2) se deduce inmediatamente

$$\left(A_{ij} M_i M_j \right)^{1/3} = \frac{1}{2} \left[\left(A_{ii} M_i^2 \right)^{1/2} + \left(A_{jj} M_j^2 \right)^{1/2} \right] \quad (3)$$

que junto con (1) da

$$A_{ij} = \frac{K}{8 M_i M_j} \left[M_i^{\frac{2-a}{3}} + M_j^{\frac{2-a}{3}} \right]^3 \quad (4)$$

que se reemplaza en las expresiones generales de los promedios experimentales del segundo coeficiente del virial (ecuaciones B - 17 y 11).

Realizando la integración suponiendo que la función de distribución de peso molecular está dada por la ecuación general de Schulz^{2,3}

$$\omega(M) = \left(\frac{h+1}{M_w} \right)^{h+1} M^h \frac{e^{-\frac{h+1}{M_w} M}}{\Gamma(h+1)} \quad (5)$$

con $h = (M_w/M_n - 1)^{-1}$ y $\Gamma(x)$ la función gama, resulta:

$$A_{2,os} = K M_w^{-a} q_{os} \quad (6)$$

$$q_{os} = \frac{(h+1)^a \phi_{os}}{4 [\Gamma(h+1)]^2} \quad \phi_{os} = \Gamma(h+2-a) \Gamma(h) + 3 \Gamma\left[\frac{(3h+4-2a)}{3}\right] \Gamma\left[\frac{(3h+2-a)}{3}\right] \quad (7)$$

$$A_{2,dL} = K M_w^{-a} q_{dL} \quad (8)$$

$$q_{dL} = \frac{(h+1)^a \phi_{dL}}{4 [\Gamma(h+1)]^2} \quad \phi_{dL} = \Gamma(h+3-a) \Gamma(h+1) + 3 \Gamma\left[\frac{(3h+7-2a)}{3}\right] \Gamma\left[\frac{(3h+5-a)}{3}\right] \quad (9)$$

donde q_{os} y q_{dL} son los factores de corrección por polimolecularidad.

El tratamiento de Casassa es, en principio, correcto porque moléculas de polímero en un solvente muy bueno (atérmico) se comportan esencialmente como esferas rígidas^{5,6}. La corrección fue verificada experimentalmente.¹⁰

b) Corrección por polimolecularidad de la relación empírica entre el promedio cuadrático del radio de giro y el peso molecular:^{4,7,9,11}

$$\langle R_g^2 \rangle = K_R M^{a_R}$$

Por dispersión de luz se mide el promedio z del promedio cuadrático del radio de giro :

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum_i \omega(M_i) M_i \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum_i \omega(M_i) M_i} = K_R \frac{\sum_i \omega(M_i) M_i^{1+a_R}}{M_w} = K_R \frac{\langle M^{1+a_R} \rangle_w}{M_w} \quad (10)$$

donde $\langle M^{1+a_R} \rangle_w$ significa el promedio en peso del peso molecular elevado a la potencia $1 + a_R$. Multiplicando y dividiendo por $M_w^{a_R}$

$$\langle R_g^2 \rangle_z = K_R \frac{\langle M^{1+a_R} \rangle_w}{M_w^{1+a_R}} M_w^{a_R} = K_R q_R M_w^{a_R} \quad (11)$$

se obtiene el factor de corrección por polimolecularidad q_R .

El promedio cuadrático del radio de giro, $\langle R_g^2 \rangle$, es el segundo momento de la función de distribución conformacional de la cadena en solución, y simboliza la media sobre todas las conformaciones posibles de la macromolécula, o aplicando el postulado ergódico en mecánica estadística, el promedio de ensamble. Se utiliza el mismo símbolo $\langle \rangle$ para indicar este promedio y para indicar los promedios sobre la distribución de pesos moleculares.

Si la función de distribución de pesos moleculares está dada por la ecuación de Schulz (5)

$$q_R = \frac{\Gamma(h+2+a_R)}{\Gamma(h+2)(h+1)^{a_R}} \quad (12)$$

c) Corrección por polimolecularidad de la relación empírica entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular :

$$[\eta] = K_2 M^{a_2}$$

La viscosidad intrínseca es la suma de las viscosidades intrínsecas de cada una de las especies que componen la muestra (cap. IX - b):

$$[\eta] = \sum_i \omega_i [\eta]_i = K_2 \sum_i \omega_i (M_i)^{a_2} = K_2 \frac{\langle M^{a_2} \rangle_w}{M_w^{a_2}} M_w^{a_2} \equiv K_2 q_2 M_w^{a_2} \quad (13)$$

La última igualdad define el factor de corrección por polimolecularidad q , que, para una función de distribución de Schulz (5) vale

$$q_2 = \frac{\Gamma(h+1+a_2)}{(h+1)^{a_2} \Gamma(h+1)} \quad (14)$$

El producto $q_2 M_w^{a_2} \equiv M_w^{a_2}$ define el promedio viscosimétrico del peso molecular.

d) Corrección por polimolecularidad de las ecuaciones linearizadas viscosimétricas para determinar propiedades no perturbadas.

El procedimiento utilizado difiere del planteado por Sutter⁴. Pon-
gamos como ejemplo la ecuación de Stockmayer-Fixman (X - 16):^{8,6}

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + B' M^{1/2} \quad B' = 0.51 \Phi_0 B \quad (15)$$

Sutter^{4,12} pasa M multiplicando al segundo miembro y corrige esta ecuación, por polimolecularidad, de la siguiente manera:

$$[\eta] = \sum_i \omega_i [\eta]_i = K_\theta \sum_i \omega_i M_i^{1/2} + B' \sum_i \omega_i M_i = K_\theta \langle M^{1/2} \rangle_w + B' M_w \quad (16)$$

dividiendo ambos miembros por $M_w^{1/2}$ obtiene

$$[\eta]/M_w^{1/2} = K_\theta \langle M^{1/2} \rangle_w / M_w^{1/2} + B' M_w^{1/2} \quad (17)$$

y definiendo $q_1 \equiv M_w^{1/2} / \langle M^{1/2} \rangle_w$ resulta

$$q_1 [\eta]/M_w^{1/2} = K_\theta + q_1 B' M_w^{1/2} \quad (18)$$

Si la función de distribución de pesos moleculares está dada por la ecuación de Schulz

$$q_1 = (h+1)^{1/2} \Gamma(h+1) / \Gamma(h+3/2) \quad (19)$$

Conocemos más apropiado efectuar el procedimiento de corrección directamente con la ecuación linealizada tal como está planteada originalmente:

$$\sum_i \omega_i \frac{[\eta]_i}{M_i^{1/2}} = K_\theta + B' \sum_i \omega_i M_i^{1/2} \quad (20)$$

se introduce la relación $[\eta] = K_2 M^{a_2}$

$$K_2 \sum_i \omega_i \frac{M_i^{a_2}}{M_i^{1/2}} = K_\theta + B' \sum_i \omega_i M_i^{1/2} \quad K_2 \langle M^{a_2 - 1/2} \rangle_w = K_\theta + B' \langle M^{1/2} \rangle_w \quad (21)$$

dividiendo y multiplicando por $M_w^{1/2}$

$$K_2 \frac{\langle M^{a_2 - 1/2} \rangle_w}{M_w^{1/2}} M_w^{1/2} = K_\theta + B' \frac{\langle M^{1/2} \rangle_w}{M_w^{1/2}} M_w^{1/2} \quad (22)$$

$$\text{donde } K_2 \langle M^{a_2 - 1/2} \rangle_w M_w^{1/2} = K_2 \frac{\langle M^{a_2 - 1/2} \rangle_w}{\langle M^{a_2} \rangle_w} \langle M^{a_2} \rangle_w M_w^{1/2} = [\eta] \frac{\langle M^{a_2 - 1/2} \rangle_w}{\langle M^{a_2} \rangle_w} M_w^{1/2} = [\eta] q_2 \quad (23)$$

Para una distribución de pesos moleculares dada por la ecuación de Schulz $q_2 = \Gamma(h + 1/2 + a_2) (h+1)^{1/2} / \Gamma(h+1+a_2)$ (24)

$$\text{La ecuación SF corregida queda: } q_2 \frac{[\eta]}{M_w^{1/2}} = K_\theta + q_1 B' M_w^{1/2} \quad (25)$$

El resultado difiere del calculado según el método de Sutter en el factor de corrección que multiplica al término $[\eta] / M_w^{1/2}$. Este ejemplo muestra como la corrección por polimolecularidad es función del tipo de relación que vincula las variables experimentales. La diferente manera de corregir por polimolecularidad esta ecuación altera muy poco los resultados (K_θ y B).

2.- Ecuación de Flory-Fox-Schaeffgen (X - 14):

$$[\eta]^{2/3} / M^{1/3} = K_\theta^{2/3} + B'' M / [\eta] \quad B'' = 0.858 K_\theta^{2/3} B \Phi_0 \quad (26)$$

Se suma (26) sobre todas las especies i de la muestra polimolecular:

$$\sum_i \omega_i \frac{[\eta]_i^{2/3}}{M_i^{1/3}} = K_\theta^{2/3} + B'' \sum_i \omega_i \frac{M_i}{[\eta]_i} \quad (27)$$

y se reemplaza $[\eta]_i = K_2 M_i^{a_2}$

$$K_2^{2/3} \langle M^{2a_2/3 - 1/3} \rangle_w = K_\theta^{2/3} + \frac{B''}{K_2} \langle M^{1-a_2} \rangle_w \quad (28)$$

$$K_2^{2/3} \langle M^{2a_2/3 - 1/3} \rangle_w \frac{[\eta]^{2/3}}{K_2^{2/3} \langle M^{a_2} \rangle_w} \frac{M_w^{1/3}}{M_w^{1/3}} = K_\theta^{2/3} + \frac{B''}{K_2} \langle M^{1-a_2} \rangle_w \frac{K_2 \langle M^{a_2} \rangle_w}{[\eta]} \frac{M_w}{M_w} \quad (29)$$

de donde se deduce la ecuación FFS corregida

$$q_3 \frac{[\eta]^{2/3}}{M_w^{1/3}} = K_\theta^{2/3} + q_4 B'' \frac{M_w}{[\eta]} \quad (30)$$

con q_3 y q_4 factores de corrección por polimolecularidad, definidos

$$q_3 = \frac{\langle M^{\frac{2a_2}{3} - \frac{1}{3}} \rangle_w M_w^{1/3}}{\langle M^{a_2} \rangle_w^{2/3}} \quad (31)$$

$$q_4 = \frac{\langle M^{1-a_2} \rangle_w \langle M^{a_2} \rangle_w}{M_w} \quad (32)$$

y evaluados cuando la función de distribución de pesos moleculares está dada por la función generalizada de Schulz(5) por:

$$q_3 = \frac{(h+1)^{1/3} \Gamma(h + \frac{2}{3} + \frac{2a_2}{3})}{\{ \Gamma(h+1+a_2) \}^{2/3} \{ \Gamma(h+1) \}^{1/3}} \quad (33)$$

$$q_4 = \frac{\Gamma(h+2-a_2) \Gamma(h+1+a_2)}{(h+1) \{ \Gamma(h+1) \}^2} \quad (34)$$

3.- Ecuación de Inagaki-Suzuki-Kurata (X - 17)

$$\frac{[\eta]^{4/5}}{M^{2/5}} = 0.786 K_\theta^{4/5} + B''' M^{1/3} \quad B''' = 0.454 K_\theta^{2/5} \Phi_0^{2/3} B^{2/3} \quad (35)$$

Se suma (35) sobre todas las especies i de la muestra polimolecular

$$\sum_i \omega_i [\eta]_i^{4/5} M_i^{-2/5} = 0.786 K_\theta^{4/5} + B''' \sum_i \omega_i M_i^{1/3} \quad (36)$$

y se reemplaza $[\eta]_i = K_2 M_i^{a_2}$

$$K_2^{4/5} \langle M^{\frac{4a_2}{5} - \frac{2}{5}} \rangle_w = 0.786 K_\theta^{4/5} + B''' \langle M^{1/3} \rangle_w \quad (37)$$

$$K_2^{4/5} \langle M^{\frac{4a_2}{5} - \frac{2}{5}} \rangle_w \frac{[\eta]^{4/5}}{K_2^{4/5} \langle M^{a_2} \rangle_w^{4/5}} \frac{M_w^{2/5}}{M_w^{2/5}} = 0.786 K_\theta^{4/5} + B''' \frac{\langle M^{1/3} \rangle_w}{M_w^{1/3}} M_w^{1/3} \quad (38)$$

de donde se deduce la ecuación ISK corregida

$$q_5 \frac{[\eta]^{4/5}}{M_w^{2/5}} = 0.786 K_\theta^{4/5} + q_6 B''' M_w^{1/3} \quad (39)$$

con los factores de corrección por polimolecularidad q_5 y q_6 definidos:

$$q_5 = \frac{\langle M^{\frac{4}{5}a_2 - \frac{2}{5}} \rangle_w M_w^{2/5}}{\langle M^{a_2} \rangle_w} \quad q_6 = \frac{\langle M^{1/3} \rangle_w}{M_w^{1/3}} \quad (40)$$

y evaluados para una distribución de pesos moleculares de Schulz (5):

$$q_5 = \frac{\Gamma(h + \frac{4}{5} + \frac{4a_2}{5})}{\Gamma(h+1)} \left\{ \frac{\Gamma(h+1)}{\Gamma(h+1+a_2)} \right\}^{4/5} (h+1)^{4/5} \quad (41)$$

$$q_6 = \Gamma(h + 4/3) / \Gamma(h+1) (h+1)^{1/3} \quad (42)$$

Bibliografía (apéndice F)

- 1.- E.F.Casassa, Polymer 3, 625 (1962)
- 2.- G.V.Schulz, Z.Physik.Chem. B43, 25 (1939)
- 3.- B.H.Zimm, J.Chem.Phys., 16, 1093 (1948)
- 4.- W.Sutter, A.Kuppel, Makromol.Chem. 149, 271 (1971)
- 5.- P-G. De Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca, London, 1979
- 6.- H.Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row Publ., New York, 1971, capítulos 4 y 7.
- 7.- R.E.Bareiss, "Polymolecularity Correction Factors", in: "Polymer Handbook", 2a. ed., J.Brandrup y E.H.Immergut, eds., Wiley Intersc. New York 1975, p.IV-115.
- 8.- W.H.Stockmayer y M.Fixman, J.Polymer Sci. C1, 37 (1963)
- 9.- G.Meyerhoff, "Proceedings de la Tercera Reunión International sobre Ciencia y Tecnología de Polímeros", INIFTA, Universidad Nacional de La Plata, 1981, p. 40.
- 10.- I.Noda, T.Kitano, M.Nagasawa, J.Polymer Sci., Pol.Phys.Ed. 15, 1129 (1977)
- 11.- R.E.Bareiss, Makromol.Chem. 182, 1761 (1981)
- 12.- M.Guaita, R.E.Bareiss, Makromol.Chem. 180, 2735 (1979)
- 13.- P.J.Flory, T.G.Fox, J.Am.Chem.Soc. 73, 1904 (1951)
- 14.- H.Inagaki, H.Suzuki, M.Kurata, J.Polymer Sci. C15, 409 (1966)

APENDICE GDispersión de luz

Cuando un haz de luz incide sobre la materia, el campo eléctrico asociado con la luz incidente induce un dipolo eléctrico oscilante en sus partículas las cuales constituyen fuentes secundarias de luz dando lugar al fenómeno de dispersión de Rayleigh.

Para un gas ideal en que las moléculas están distribuidas al azar, no existe correlación entre las ondas dispersadas y la intensidad total dispersada es simplemente la suma de las contribuciones de las moléculas ideales.

Para un cristal perfecto se produce intererencia destructiva entre las ondas (si $\lambda \gg$ distancia entre partículas) puesto que mantienen una determinada relación de fase entre ellas. Un cristal perfecto es transparente.

Un líquido puro tiene un comportamiento intermedio puesto que su distribución molecular presenta un cierto orden de corto alcance mas no de largo alcance. Por lo tanto un líquido no es transparente pero la intensidad de luz dispersada es mucho menor que la de un gas de la misma densidad.

Para el caso de una solución hay una dispersión en exceso de las partículas de soluto respecto del solvente solo. A dilución infinita la situación es análoga a la de un gas ideal. Cuando la concentración va aumentando se produce interferencia destructiva entre las diferentes partículas de soluto. Si las partículas de soluto son grandes hay inter¹ferencia destructiva intramolecular aún a dilución infinita.

a) Dispersión de luz por partículas independientes, pequeñas e isotrópicas

Si un haz de luz plano polarizada incide sobre una partícula pequeña e isotrópica sumergida en un medio homogéneo de índice de refracción \bar{n} , el campo eléctrico de la radiación incidente

$$\vec{E}_0 = \vec{E}_0^0 e^{i\omega_0 t} \quad (1)$$

donde \vec{E}_0 es su amplitud y ω_0 su frecuencia, induce en la partícula un dipolo eléctrico oscilante

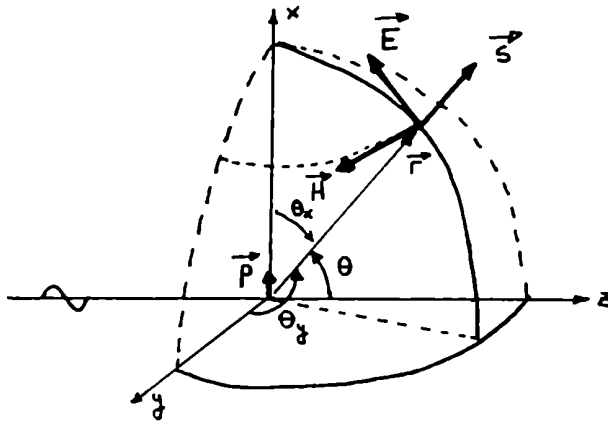
$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0 = \vec{p}_0 e^{i\omega_0 t} \quad (2)$$

con α la polarizabilidad de la partícula. El dipolo oscilante actúa como emisor secundario de radiación emitiendo ondas electromagnéticas cuyos campos eléctrico \vec{E} y magnético \vec{H} pueden calcularse de la teoría electromagnética.

Supongamos que la luz se propaga a lo largo del eje z (\vec{E}_0 paralelo al eje x) y encuentra a la partícula en el origen de coordenadas. Si se dibuja una esfera de radio r alrededor de la partícula, en un punto \vec{r} el vector \vec{E} de la radiación dispersada es tangente al círculo meridional, el vector \vec{H} tangente al círculo paralelo, y el vector de Poynting, que representa el flujo de energía por unidad de superficie,

$$\vec{S} = \frac{\tilde{c}}{4\pi} \vec{E} \times \vec{H} \quad (3)$$

tiene la dirección de \vec{r} . Por consiguiente la onda dispersada es linealmente polarizada. \tilde{c} es la velocidad de la luz in vacuo.



Las magnitudes de los vectores \vec{E} , \vec{H} y \vec{S} son: (2)

$$E = p_0 \left(\frac{\omega_0}{\tilde{c}}\right)^2 \frac{\sin \theta_x}{r} \cos \omega_0 \left(t - \frac{r}{\tilde{c}}\right); \quad H = \tilde{n} E; \quad S = \frac{p_0^2}{4\pi} \frac{\omega_0^4}{\tilde{c}^3} \frac{\sin^2 \theta_x}{r^2} \cos^2 \omega_0 \left(t - \frac{r}{\tilde{c}}\right) \quad (4)$$

El promedio temporal de S ($\langle \cos^2 \omega \left(t - \frac{r}{\tilde{c}}\right) \rangle = \frac{1}{2}$)

$$\langle S \rangle = \frac{p_0^2}{8\pi} \frac{\omega_0^4}{\tilde{c}^3} \frac{\sin^2 \theta_x}{r^2} \equiv \frac{\tilde{n} \tilde{c}}{8\pi} I \quad (5)$$

define la intensidad de luz dispersada a una distancia r del dipolo oscilante y a un ángulo θ_x de la dirección de oscilación

$$I = p_0^2 \left(\frac{\omega_0}{\tilde{c}}\right)^4 \frac{\sin^2 \theta_x}{r^2} \quad (6)$$

Dado que la intensidad de la luz incidente es $I_0 = (\vec{E}_0^\circ)^2 = \rho_0^2 / \alpha^2$, la fracción de intensidad de luz que es dispersada es igual a:

$$I/I_0 = \left(16\pi^4 / \lambda_0^4 r^2 \right) \alpha^2 \sin^2 \theta, \quad (7)$$

donde se reemplazó $\omega_0 / \tilde{c} = 2\pi / \lambda_0$.

Si la luz incidente no está polarizada, el vector campo eléctrico se descompone formalmente en sus componentes plano polarizadas x e y obteniéndose

$$I = \rho_0^2 \left(\frac{\omega_0}{\tilde{c}} \right)^4 \frac{\sin^2 \theta_x + \sin^2 \theta_y}{r^2} = \rho_0^2 \left(\frac{\omega_0}{\tilde{c}} \right)^4 \frac{1 + \cos^2 \theta}{r^2} \quad (8)$$

donde θ es el ángulo entre el haz incidente y el dispersado. La intensidad de la luz incidente es $I_0 = (\vec{E}_{0x}^\circ)^2 + (\vec{E}_{0y}^\circ)^2 = 2\rho_0^2 / \alpha^2$ y la fracción de luz dispersada por una colección de N partículas es

$$I/I_0 = \frac{8\pi^4 N}{\lambda_0^4 r^2} \alpha^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (9)$$

Se define la relación de Rayleigh

$$R_\theta \equiv \frac{I r^2}{I_0 V (1 + \cos^2 \theta)} = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4} \frac{N}{V} \alpha^2 \quad (10)$$

El problema consiste en expresar la polarizabilidad α en términos de una cantidad medible. En el caso de una solución R_θ representa la intensidad en exceso respecto del solvente puro y α la polarizabilidad en exceso, que puede relacionarse con las constantes dieléctricas de la solución y solvente a través de la ecuación

$$\epsilon - \epsilon_0 = 4\pi \frac{N}{V} \alpha \quad (11)$$

Reemplazando $\epsilon = \tilde{n}^2$ y desarrollando \tilde{n} en serie alrededor de la concentración $c = 0$,

$$\begin{aligned} \tilde{n}^2 &= n_0^2 + 2\tilde{n}_0 \left(\frac{d\tilde{n}}{dc} \right) c + \dots \\ \alpha &= \frac{1}{2\pi} \frac{V}{N} \tilde{n}_0 \left(\frac{d\tilde{n}}{dc} \right) c \end{aligned} \quad (12)$$

como $c \cdot N_A = N \cdot M / V$, con M el peso molecular del soluto, $\alpha = \frac{M}{2\pi N_A} \left(\frac{d\tilde{n}}{dc} \right)$ que reemplazada en la ecuación de la relación de Rayleigh da $R_\theta = K M c$, con K una constante óptica de dispersión, experimentalmente accesible,

que vale

$$K = \frac{2\pi n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{d\tilde{n}}{dc} \right)^2 \quad (13)$$

b) Teoría de fluctuaciones

Sea V' un elemento de volumen de un líquido o solución, pequeño comparado con la longitud de onda de la radiación incidente pero sufi-

cientemente grande como para contener un número grande de moléculas. Las fluctuaciones en el número de moléculas en V' hacen que la constante dieléctrica ϵ varíe alrededor de su valor medio $\langle \epsilon \rangle$. En un instante cualquiera, cada elemento de volumen puede considerarse como una partícula con una constante dieléctrica en exceso $\Delta\epsilon = \epsilon - \langle \epsilon \rangle$, inmersa en un medio homogéneo de constante dieléctrica $\langle \epsilon \rangle$. La polarizabilidad en exceso $\Delta\alpha = \alpha - \langle \alpha \rangle$ de la región V' está dada por

$$\Delta\alpha = \frac{V'}{4\pi} \Delta\epsilon = \frac{V'}{2n} \tilde{n} \Delta\tilde{n} \quad (14)$$

Reemplazando α por $\Delta\alpha$ y N/V por V'^{-1} en la expresión de Rayleigh (10) se obtiene¹

$$R_{\theta}^* = 2n^2 \tilde{n}^2 V' \lambda_0^{-4} \langle (\Delta\tilde{n})^2 \rangle \quad (15)$$

la relación de Rayleigh para el sistema (el asterisco indica que se incluye al solvente) donde el promedio temporal de $\Delta\tilde{n}$ se reemplaza por su promedio de ensamble.

La teoría de dispersión de luz debida a fluctuaciones en composición y densidad se desarrolla rigurosamente para sistemas multicomponentes con el formalismo de la termodinámica estadística. Aquí plantearemos sólo las notas esenciales en una versión simplificada para arribar a la ecuación de dispersión de una solución diluida de un único soluto.

La relación de Rayleigh R_{θ}^* de una solución se compone de la dispersión debida a fluctuaciones de densidad $R_{\theta,0}$ y de la debida a fluctuaciones en concentración R_{θ}

$$R_{\theta}^* = R_{\theta,0} + R_{\theta} \quad (16)$$

Suponiendo que para soluciones diluidas la dispersión por fluctuaciones en densidad (debidas a fluctuaciones en la presión y temperatura) es igual a la dispersión del solvente puro, en la expresión de R_{θ} sólo interviene la dependencia de $\Delta\alpha$ con la concentración

$$\Delta\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial c} \right)_{T,P} \Delta c = \left(\frac{V' \tilde{n}}{2n} \right) \left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c} \right)_{T,P} \Delta c \quad (17)$$

$$R_{\theta} = 2n^2 \lambda_0^{-4} V' \tilde{n} \left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c} \right)_{T,P}^2 \langle (\Delta c)^2 \rangle \quad (18)$$

El valor medio de las fluctuaciones en concentración se deduce de termodinámica estadística

$$\langle (\Delta c)^2 \rangle = kT / \left(\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} \right)_{T,P} \quad (19)$$

con F la energía libre; y de relaciones termodinámicas usuales

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial c^2}\right)_{T,P} = -\frac{V_0'}{c} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial c}\right)_{T,P} \quad (20)$$

donde \bar{V}_0 es el volumen parcial molar del solvente y μ_0 su potencial químico. Como $V_0 \pi = -\Delta\mu_0$ y para soluciones diluidas $\bar{V}_0 = V_0$ y $\bar{n} = \tilde{n}$.

$$R_\theta = \frac{2n^2}{\lambda_0^4} \tilde{n}_0^2 \left(\frac{d\tilde{n}}{dc}\right)^2 \frac{kT}{(\partial\pi/\partial c)_{T,P}} c = \frac{2n^2}{\lambda_0^4 N_A} \tilde{n}_0^2 \left(\frac{d\tilde{n}}{dc}\right)^2 \frac{c}{\left[\frac{1}{M} + 2A_2c + \dots\right]} \quad (21)$$

de donde se deduce
$$Kc/R_\theta = 1/M + 2A_2c + \dots \quad (22)$$

Obsérvese que el factor 2 que multiplica el segundo coeficiente del virial es consecuencia directa de la dependencia de la dispersión con la derivada respecto de la concentración de la presión osmótica.

c) Dispersión de luz por partículas grandes: Concepto de la función P(θ)

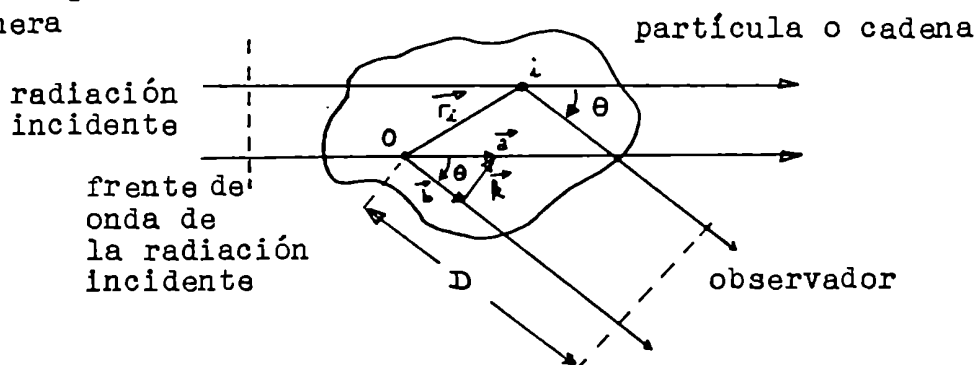
Si las dimensiones de la partícula dispersante son comparables con la longitud de onda en el medio ($\lambda = \frac{\lambda_0}{\tilde{n}}$), la luz dispersada desde puntos diferentes de la partícula alcanzan al observador con fases distintas y por consiguiente la intensidad disminuye debido a interferencia.

Para describir la dependencia angular de la luz dispersada por partículas grandes se define la así llamada función P(θ)^{4,5}

$$P(\theta) = \frac{\text{intensidad dispersada por una partícula grande}}{\text{intensidad dispersada sin interferencia}} = \frac{R_\theta}{R_{\theta=0}} \quad (23)$$

donde R_θ y $R_{\theta=0}$ son las relaciones de Rayleigh para los ángulos de observación θ y cero respectivamente.

Esquemáticamente la situación puede describirse de la siguiente manera



Sea O un punto de referencia situado a una distancia D del observador. Se definen vectores unitarios \vec{a} y \vec{b} tales que su diferencia defina un vector k: $\vec{a} - \vec{b} = 2\vec{k} \sin(\theta/2)$ con θ el ángulo que forman el haz incidente y el dispersado. La distancia d_i que recorre la luz dispersada por el elemento i antes de alcanzar al observador es

$$d_i = D + 2\vec{r}_i \cdot \vec{k} \sin \theta/2 \quad (24)$$

y la magnitud de su campo eléctrico en el punto de observación es

$$E_i = \mathcal{J}_e \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\tilde{z}t - d_i) \quad (25)$$

Para una cadena compuesta por n segmentos la magnitud del campo eléctrico en el punto de observación es la suma de las contribuciones de cada uno de los segmentos $E = \sum_{i=1}^n E_i$, la intensidad dispersada es el promedio temporal del cuadrado del campo eléctrico $I_\theta = \langle E^2 \rangle = \mathcal{J}_e \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \cos \frac{2\pi}{\lambda} (d_j - d_i)$

Si el ángulo de dispersión θ tiende a cero, la diferencia entre los caminos ópticos recorridos por la luz dispersada por los puntos i y j

tiende a cero, $I_{\theta=0} = \mathcal{J}_e n^2$ y la expresión para $P(\theta)$ resulta

$$P(\theta) = \frac{I_\theta}{I_{\theta=0}} = n^{-2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \cos \frac{2\pi}{\lambda} (d_j - d_i) = n^{-2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \cos \mu (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{k}) \quad (26)$$

donde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ y $\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$. Calculando el promedio sobre todas las posibles orientaciones de la partícula

$$P(\theta) = n^{-2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\sin \mu r_{ij}}{\mu r_{ij}} \quad (27)$$

ecuación obtenida por Debye. Desarrollando en serie de potencias la

$$\text{función } \sin \mu r_{ij}, \quad P(\theta) = n^{-2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[1 - \frac{\mu^2 r_{ij}^2}{3!} + \frac{\mu^4 r_{ij}^4}{5!} - \dots \right] \quad (28)$$

y de la definición de radio de giro (ec.VIII - 18), se deduce

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} P(\theta) = 1 - \mu^2 \langle R_g^2 \rangle / 3 \quad (29)$$

donde $\langle \rangle$ indica que se ha tomado el promedio sobre todas las posibles conformaciones de la partícula. El resultado es sumamente importante porque permite determinar dimensiones de una partícula sin hacer ninguna suposición sobre su forma.

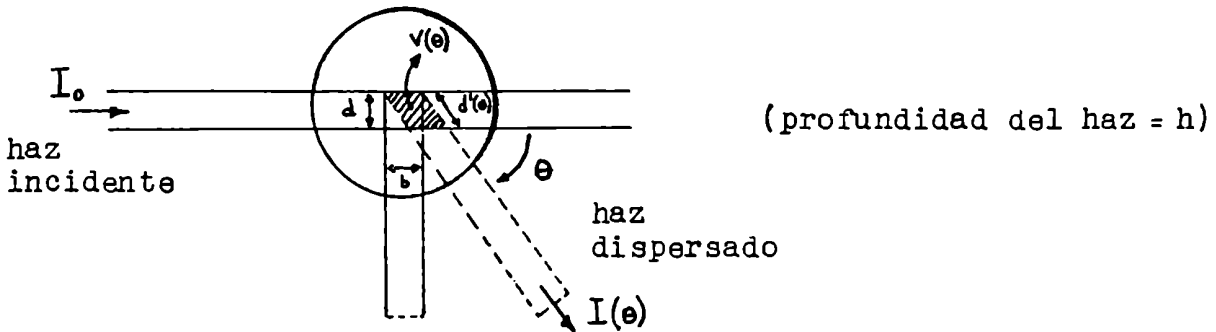
Bibliografía

- 1.- H.Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row Publ. New York, 1971, capítulo 5.
- 2.- B.Rossi, "Optics", Addison-Wesley Pub.Co.Inc., Reading, Mass., 1957
- 3.- P.Debye, Ann.Physik 46, 809 (1915)
- 4.- Ch.Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules, John Wiley & Sons New York, 1961
- 5.- P.Kratochvil, "Particle Scattering Functions" en "Light Scattering from Polymer Solutions": M.B.Huglin ed., Academic Press, London & NY, 1972, capítulo 7.

APENDICE H

Factores de corrección en mediciones de dispersión de luz

a) Corrección por volumen dispersante



El volumen de dispersión a $\theta = 90^\circ$ es $V = b \cdot d \cdot h$; a un ángulo θ cualquiera es $V(\theta) = b \cdot d'(\theta) \cdot h = b \cdot d \cdot h / \cos(\frac{\pi}{2} - \theta) = V / \sin \theta$. Las medidas están normalizadas a volumen de dispersión $V(90^\circ)$ por consiguiente:

$$R_\theta \equiv \frac{I(\theta) r^2}{I_0 V(\theta) (1 + \cos^2 \theta)} = \frac{I(\theta) r^2}{I_0 V} \cdot \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta}$$

b) Corrección por índice de refracción

La diferencia entre el índice de refracción de los distintos líquidos cuya intensidad de dispersión se mide y el índice de refracción del baño, donde está sumergida la cubeta ($\tilde{n}_{\text{vidrio}} = \tilde{n}_{\text{baño}}$), da lugar a diferentes flujos de luz dispersada. Si el volumen de dispersión V y el ángulo sólido ω subtendido por el haz dispersado están ópticamente bien definidos, el flujo de luz dispersada (a $\theta = 90^\circ$) es:

$$L = I(90^\circ) r^2 \omega = R_{90} I_0 V \omega$$

donde $I(90^\circ) \cdot r^2$ es la intensidad radiante (ergios/seg unidad de ángulo sólido) de la luz dispersada. Si se desea obtener la relación de Rayleigh de un líquido a partir de la relación de Rayleigh de un líquido de calibración (por ejemplo benceno)

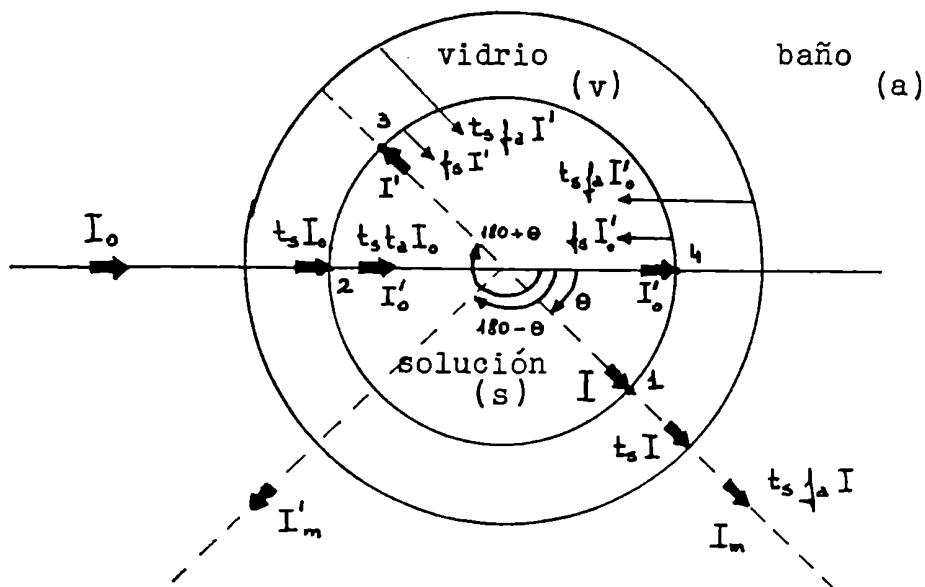
$$L/L_b = (R_{90} / R_{90,b}) / (V\omega / (V\omega)_b)$$

Coumou¹ demuestra para la geometría óptica de su equipo que $V\omega \sim \tilde{n}^{-2}$ con lo cual

$$R_{90} = R_{90,b} (I/I_b) (\tilde{n}/\tilde{n}_b)^2$$

relación aplicada al equipo SOFICA (refs. 2,3,4,5,6).

c) Corrección por reflexión



Si incide luz de intensidad I_0 en la cubeta, al punto (1) llegan:

- la verdadera intensidad dispersada por la solución $I \equiv I(\theta)$;
- la reflexión de la luz dispersada a $180^\circ + \theta$ (punto 3);
- la luz dispersada a $180^\circ - \theta$ por la reflexión del haz incidente (I'_0) en el punto (4).

Suponiendo incidencia normal, la fracción de luz reflejada en las interfaces solución/cubeta y cubeta/baño está dada por la ley de Fresnel

$$f_s = \left(\frac{\tilde{n}_v - \tilde{n}_s}{\tilde{n}_v + \tilde{n}_s} \right)^2 \quad t_s \equiv 1 - f_s \quad f_a = \left(\frac{\tilde{n}_v - \tilde{n}_a}{\tilde{n}_v + \tilde{n}_a} \right)^2 \quad t_a \equiv 1 - f_a$$

donde t_s y t_a son las respectivas transmitancias. Despreciando reflexiones secundarias y ateniéndonos al esquema, las fracciones de la luz incidente que alcanzan al fotomultiplicador ubicado a θ y a $180^\circ - \theta$ son respectivamente:

$$\frac{I_m}{I_0} = t_a^2 t_s^2 \left[\frac{I}{I_0} + 2 \frac{I'}{I_0} (f_s + t_s f_a) \right]$$

$$\frac{I'_m}{I_0} = t_a^2 t_s^2 \left[\frac{I'}{I_0} + 2 \frac{I}{I_0} (f_s + t_s f_a) \right]$$

las que permiten deducir la verdadera intensidad de dispersión I

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{t_a^2 t_s^2 [1 - 4(f_s + t_s f_a)^2]} \left[\frac{I_m}{I_0} - 2(f_s + t_s f_a) \frac{I'_m}{I_0} \right]$$

Si el líquido en el baño tiene el mismo índice de refracción que el vidrio pyrex ($\tilde{n}_v = 1.476$, $\lambda_0 = 546$ nm) como benceno, tolueno, aceite de siliconas, etc., $f_a = 0$ y $t_a = 1$:

$$\frac{I(\theta)}{I_0} = \frac{1}{t_s^2 (1 - 4 f_s^2)} \left[\frac{I(\theta)_m}{I_0} - 2 f_s \frac{I(180^\circ - \theta)_m}{I_0} \right]$$

y si el líquido de calibración es benceno o tolueno $f_s = 0$ y por consiguiente para evaluar I_b/I_0 no es necesario efectuar ninguna corrección. (refs. 4,6,7,8).

Bibliografía

- 1.- D.J.Coumou, J.of Colloid Sci. 15, 408 (1960)
- 2.- G.Cohen y H.Eisenberg, J.Chem.Phys. 43, 3881 (1965)
- 3.- K.D.Goebel y D.A.Brant, Macromolecules 3, 634 (1970)
- 4.- Y.Tomimatsu, L.Vitello, K.Fong, J.of Colloid and Interface Science 27, 573 (1968)
- 5.- "Instruction Manual for Sofica Photo-Gonio Diffusometer", Société Française d'Instruments de Contrôle et d'Analyse, (1965)
- 6.- J.M.Evans "Manipulation of Light Scattering Data" en "Light Scattering from Polymer Solutions", M.B.Huglin ed., Academic Press, London & New York, 1972, capítulo 5.
- 7.- J.P.Kratohvil, J.of Colloid and Interface Science 21, 498 (1966)
- 8.- Y.Tomimatsu, K.J.Palmer, J.Phys.Chem. 67, 1720 (1963)
- 9.- B.Rossi, "Optics", Addison-Wesley Publ.Co, Inc., Reading, Massachusetts, 1957, capítulo 8.

APENDICE I

Método iterativo de Gauss

Dadas m funciones F_k dependientes de n parámetros P_j y de la variable independiente x ,

$$F_k = F_k(P_1, P_2, \dots, P_n, x) \quad (1)$$

se busca minimizar la suma S , sobre N datos experimentales, de los cuadrados de los errores relativos entre los valores experimentales $F_{k,e}$ y los calculados $F_{k,c}$

$$S = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^m h_k \left(\frac{F_{k,e} - F_{k,c}}{F_{k,e}} \right)_i^2 \quad (2)$$

donde h_k permite corregir, en una escala relativa, el hecho de que una magnitud (digamos a) sea experimentalmente más confiable que otra (digamos b) poniendo $h_a > h_b$ ($\sum_{k=1}^m h_k = 1$).

Valores iniciales F_{k,c_0} se calculan con valores iniciales aproximados de los parámetros \vec{P}_0 ($\vec{P} \equiv P_1, P_2, \dots, P_n$)

$$F_{k,c_0} = F_k(\vec{P}_0, x) \quad (3)$$

cálculo que puede mejorarse mediante un desarrollo de Taylor de primer orden

$$F_{k,c_1} = F_{k,c_0} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F_k}{\partial P_j} \right)_0 \delta P_j \quad (4)$$

donde los valores de las derivadas $\partial F/\partial P$ se evalúan con los valores iniciales \vec{P}_0 , y los incrementos δP se eligen de manera tal de minimizar

$$S: \quad \frac{\partial S}{\partial P_j} = 0 = -2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^m h_k \left[\frac{F_{k,e} - F_{k,c}}{(F_{k,e})^2} \right]_i \frac{\partial F_k}{\partial P_j} \quad (5)$$

aproximando

$$(F_{k,e} - F_{k,c})/F_{k,e} \approx \ln(F_{k,e}/F_{k,c}) \quad (6)$$

$$\text{queda: } \frac{\partial S}{\partial P_j} = -2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^m h_k \ln \left(\frac{F_{k,e}}{F_{k,c}} \right)_i \frac{\partial \ln F_k}{\partial P_j} \quad (7)$$

En una aproximación de primer orden vale

$$\frac{F_{k,e} - F_{k,c_0}}{F_{k,e}} \approx \frac{F_{k,c_1} - F_{k,c_0}}{F_{k,c_1}} = \frac{1}{F_k} \sum_{j=1}^n \frac{\partial F_k}{\partial P_j} \delta P_j = \sum_{j=1}^n \frac{\partial \ln F_k}{\partial P_j} \delta P_j \quad (8)$$

(por 4)

que reemplazada en (7) da:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^m h_k \ln \left(\frac{F_{k,l}}{F_{k,c}} \right)_i \frac{\partial \ln F_k}{\partial P_j}_i = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^m h_k \frac{\partial \ln F_k}{\partial P_j}_i \sum_{l=1}^n \frac{\partial \ln F_k}{\partial P_l} \delta P_l \quad (9)$$

La ecuación (9) puede resolverse mediante algebra matricial para calcular $\vec{\delta P}$

$$\vec{\delta P} = \vec{v} \cdot \hat{M}^{-1} \quad (10)$$

donde $\vec{\delta P} = \delta P_1, \dots, \delta P_n$, \vec{v} es un vector n-dimensional de elementos

$$\vec{v} \equiv \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^m h_k \ln \left(\frac{F_{k,l}}{F_{k,c}} \right)_i \frac{\partial \ln F_k}{\partial P_j}_i \right\} \quad (11)$$

y \hat{M} es una matriz n x n cuyos elementos son:

$$\hat{M} \equiv \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^m h_k \frac{\partial \ln F_k}{\partial P_j}_i \frac{\partial \ln F_k}{\partial P_l}_i \right\} \quad l=1, \dots, j, \dots, n \quad (12)$$

Las n ecuaciones (9) ó (10) permiten calcular un nuevo juego de parámetros

$$\vec{P}_1 = \vec{P}_0 + \vec{\delta P}_0 \quad (13)$$

con los cuales se recalculan las funciones $F_{k,c}$ (ecuación 3). El procedimiento se repite hasta constancia de los valores de los parámetros (mínimo valor de S).

Estimación del grado de bondad con que fueron determinados los parámetros \vec{P}

Desarrollando S alrededor de su mínimo S^* ,

$$S = S^* + \sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial S}{\partial P_j} \right|_{S=S^*} \delta P_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^n \left. \frac{\partial^2 S}{\partial P_j \partial P_l} \right|_{S=S^*} \delta P_j \delta P_l \quad (14)$$

el primer término se anula por la condición de mínimo (5). Considerando cómo cambia S por variación de un único parámetro P_α manteniendo los otros constantes, i.e.:

$$\begin{aligned} \delta P_j &= \delta P_l = \delta P_\alpha & \text{si } j=l \\ \delta P_j &= \delta P_l = 0 & \text{si } j \neq l \end{aligned} \quad (15)$$

resulta:

$$\delta P_{\alpha} = \left[\frac{2(S - S^*)}{\partial^2 S / \partial P_{\alpha}^2} \right]^{1/2} \quad (16)$$

donde

$$\frac{\partial^2 S}{\partial P_{\alpha}^2} = -2 \sum_{\lambda=1}^N \sum_{k=1}^m \left[h_{\lambda} (F_{R,\lambda} - F_{R,c}) \frac{\partial^2 F_{\lambda}}{\partial P_{\alpha}^2} - h_{\lambda} \left(\frac{\partial F_{\lambda}}{\partial P_{\alpha}} \right)^2 \right] \approx -2 \sum_{\lambda=1}^N \sum_{k=1}^m h_{\lambda} \left(\frac{\partial F_{\lambda}}{\partial P_{\alpha}} \right)^2 \quad (17)$$

La diferencia $S - S^*$ puede estimarse como la varianza de los residuos ^{1,2}

$$S - S^* = S^* / (N - n) \quad (18)$$

entonces:

$$\delta P_{\alpha} = \left[\frac{S^*}{(N-n) \sum_{\lambda=1}^N \sum_{k=1}^m h_{\lambda} \left(\frac{\partial F_{\lambda}}{\partial P_{\alpha}} \right)^2} \right]^{1/2} = \left[\frac{S^*}{(N-n) M_{\alpha\alpha}} \right]^{1/2} \quad (19)$$

Si $\frac{\delta P_{\alpha}}{P_{\alpha}} \ll 1$ ($\gg 1$) se dice que P_{α} está bien (mal) determinado.

Aplicaciones del método

a) Ecuaciones exponenciales con corrección por polimolecularidad

(apéndice F y capítulo IX - b)

Se parte de la ecuación IX - 4

$$\langle \pi \rangle = K M_{\omega}^a q(h, a) \quad (20)$$

donde $\langle \pi \rangle$ representa $\langle Rg^2 \rangle_z$, $A_{2,d1}$ ó $[\eta]$. En este caso $\langle \pi \rangle$ es la única función F , los parámetros son K y a y la variable independiente es M_{ω} . Tomando logaritmos

$$\ln \langle \pi \rangle = \ln K + a \ln M_{\omega} + \ln q(h, a) \quad (21)$$

y las derivadas que deben reemplazarse en las ecuaciones (11) y (12) son:

$$\frac{\partial \ln \langle \pi \rangle}{\partial K} = \frac{1}{K} \quad (22)$$

$$\frac{\partial \ln \langle \pi \rangle}{\partial a} = \ln M_{\omega} + \frac{\partial \ln q(h, a)}{\partial a} \quad (23)$$

Sean q_R , q_A y q_{η} los factores de corrección por polimolecularidad indicados por las ecuaciones F - 12, F - 9 y F - 14. Las correspondientes ecuaciones derivadas que deben introducirse en (23) son:

$$\frac{\partial \ln q_R}{\partial a_R} = \frac{\Gamma'(h+2+a_R)}{\Gamma(h+2+a_R)} - \ln(h+1) \quad (24)$$

$$\frac{\partial \ln q_A}{\partial a_A} = \frac{1}{\phi_{DL}} \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial a_A} + \ln(h+1) \quad (25)$$

$$\frac{\partial \phi_{DL}}{\partial a_A} = -\Gamma(h+1)\Gamma'(h+3-a_A) - 2\Gamma(h+\frac{5}{3}-\frac{a_A}{3})\Gamma'(h+\frac{7}{3}-\frac{2}{3}a_A) - \Gamma(h+\frac{7}{3}-\frac{2}{3}a_A)\Gamma'(h+\frac{5}{3}-\frac{a_A}{3})$$

$$\frac{\partial \ln q_Z}{\partial a_Z} = \frac{\Gamma'(h+1+a_Z)}{\Gamma(h+1+a_Z)} - \ln(h+1) \quad (26)$$

donde $\Gamma(x)$ y $\Gamma'(x)$ representan respectivamente la función gama y su derivada. En las ecuaciones deducidas de la relación entre el segundo coeficiente del virial (promedio dispersión de luz) y el peso molecular, se introdujo el subíndice A para distinguir las ecuaciones de las correspondientes al radio de giro y viscosidad intrínseca.

Se acompaña, al final de este apéndice, el programa (escrito en FORTRAN IV para una computadora Hewlett-Packard serie HP 1000) utilizado para corregir por polimolecularidad los datos de viscosidad intrínseca medidos. Los demás programas que hacen uso del método iterativo de Gauss son semejantes.

b) Teorías autoconsistentes de soluciones diluidas de polímeros

(capítulo X - a)

Para una solución diluida de un polímero lineal se conocen los valores experimentales del radio de giro $R_{g,e} = \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$, del segundo coeficiente del virial $A_{2,e}$ y de la viscosidad intrínseca $[\eta]_e$ en función del peso molecular M . Valores calculados $R_{g,c}$, $A_{2,c}$ y $[\eta]_c$ pueden deducirse, dentro del marco de las teorías biparamétricas, de las siguientes ecuaciones estructurales:

$$\begin{aligned} R_{g,c} &= R(K_0, B, M) \\ A_{2,c} &= A(K_0, B, M) \\ [\eta]_c &= E(K_0, B, \Phi_0, M) \end{aligned} \quad (27)$$

donde K_0 , B y Φ_0 son los parámetros a ser determinados (ecs. X - 5,6 y página X - 2). La forma explícita de las ecuaciones (32) depende de cada teoría pero siempre son no lineales.

Si se considera para el factor de expansión viscosimétrico el primer término de una serie perturbativa (ec. X - 12), se obtiene (ecs. X - 2,7)*

$$[\eta]_{,c} = 6^{3/2} \Phi_0 K_0^3 (1 + c_1 z) M^{1/2} \quad (28)$$

y las siguientes ecuaciones derivadas:

$$\frac{\partial \ln E}{\partial K_0} = \frac{(-3)}{K_0} \left[1 + \frac{c_1 z}{1 + c_1 z} \right] \quad \frac{\partial \ln E}{\partial B} = \frac{1}{B} \left[\frac{c_1 z}{1 + c_1 z} \right] \quad \frac{\partial \ln E}{\partial \Phi_0} = \frac{1}{\Phi_0} \quad (29)$$

Es inmediato deducir

$$\frac{\partial \ln R}{\partial \Phi_0} = \frac{\partial \ln A}{\partial \Phi_0} = 0 \quad (30)$$

Las ecuaciones para $R_{g,c}$ y $A_{2,c}$ y las correspondientes ecuaciones derivadas que deben reemplazarse en (11) y (12) para la aplicación del método de Gauss, se dedujeron para los sistemas autoconsistentes de ecuaciones teóricas para Ψ y para el factor de expansión α (página X-3):

1.- Sistema de ecuaciones autoconsistentes FKO (X - 8,9):

$$R_{g,c} = K_0 M^{1/2} (1 + c \bar{z})^{1/2} \quad (31)$$

$$A_{2,c} = B N_A \frac{\ln(1 + c' \bar{z})}{2 c' \bar{z}} \quad (32)$$

y las siguientes derivadas:

$$\frac{\partial \ln R}{\partial K_0} = \frac{1}{K_0} \left[1 - \frac{3c \bar{z}}{2 + 5c \bar{z}} \right]$$

$$\frac{\partial \ln R}{\partial B} = \frac{1}{B} \left[\frac{c \bar{z}}{2 + 5c \bar{z}} \right]$$

$$\frac{\partial \ln A}{\partial K_0} = \frac{3(1 + c \bar{z})}{K_0 (1 + \frac{5}{2} c \bar{z})} \left[1 + \frac{1}{h(\bar{z})(1 + c' \bar{z})} \right]$$

$$\frac{\partial \ln A}{\partial B} = \frac{1}{B (1 + \frac{5}{2} c \bar{z})} \left[\frac{1 + c \bar{z}}{h(\bar{z})(1 + c' \bar{z})} + \frac{3c \bar{z}}{2} \right]$$

En la versión original (FKO,o) las constantes valen $c = 3^{3/2}/2$ y $c' = 2.30$; en la versión modificada (FKO,m), $c = 134/105$ y $c' = 5.73$.-

* Nota: en este trabajo se tomó $c_1 = 1.06$ (ref. 3)

2.- Sistema de ecuaciones autoconsistentes KYYT (X - 10):

$$R_{g,c} = K_0 M^{1/2} \alpha \quad (34)$$

$$A_{2,c} = \frac{1}{2} B N_A h(\bar{z}) \quad (35)$$

y las siguientes derivadas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln R}{\partial K_0} &= \frac{1}{K_0} \left[1 - 1.913 \frac{\bar{z}}{\alpha^2} (1 + 6.04 \bar{z})^{-0.54} \right] \\ \frac{\partial \ln R}{\partial B} &= \frac{1}{B} \left[0.6376 \frac{\bar{z}}{\alpha^2} (1 + 6.04 \bar{z})^{-0.54} \right] \\ \frac{\partial \ln A}{\partial K_0} &= \left\{ \frac{1.8278 (1 + 3.903 \bar{z})^{-1.4683}}{1 - (1 + 3.903 \bar{z})^{-0.4683}} - \frac{1}{\bar{z}} \right\} \frac{\partial \bar{z}}{\partial K_0} \\ \frac{\partial \ln A}{\partial B} &= \frac{1}{B} + \left\{ \frac{1.8278 (1 + 3.903 \bar{z})^{-1.4683}}{1 - (1 + 3.903 \bar{z})^{-0.4683}} - \frac{1}{\bar{z}} \right\} \frac{\partial \bar{z}}{\partial B} \\ \frac{\partial \bar{z}}{\partial K_0} &= \frac{3 \bar{z}}{K_0} \left\{ 1.9129 \frac{\bar{z}}{\alpha^2} (1 + 6.04 \bar{z})^{-0.54} - 1 \right\} \\ \frac{\partial \bar{z}}{\partial B} &= \frac{\bar{z}}{B} \left\{ 1 - 1.9129 \frac{\bar{z}}{\alpha^2} (1 + 6.04 \bar{z})^{-0.54} \right\} \end{aligned} \quad (36)$$

3.- Sistema de ecuaciones autoconsistente KFSY (X - 11):

$$R_{g,c} = K_0 M^{1/2} \alpha \quad (37)$$

$$A_{2,c} = \frac{1}{2} B N_A h(\bar{z}) \quad (38)$$

y las siguientes derivadas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln R}{\partial K_0} &= \frac{1}{K_0} \left[1 - \frac{1.779 \bar{z}}{1 + 1.779 \bar{z}} \right] \\ \frac{\partial \ln R}{\partial B} &= \frac{1}{3B} \left[\frac{1.779 \bar{z}}{1 + 1.779 \bar{z}} \right] \\ \frac{\partial \ln A}{\partial K_0} &= \frac{3}{K_0 (1 + 1.779 \bar{z})} \left\{ 1 - \frac{5.0474 (1 + 0.683 \bar{z})^{-8.39} \bar{z}}{1 - (1 + 0.683 \bar{z})^{-7.39}} \right\} \\ \frac{\partial \ln A}{\partial B} &= \frac{1}{B} \left\{ \frac{1}{1 + 1.779 \bar{z}} \left[\frac{5.0474 (1 + 0.683 \bar{z})^{-8.39}}{1 - (1 + 0.683 \bar{z})^{-7.39}} - 1 \right] + 1 \right\} \end{aligned} \quad (39)$$

Bibliografía

- 1.- Y.Bard, "Non linear Parameter Estimation", Academic Press, New York, London, 1977
- 2.- H.A.Andreetta, R.V.Figini, Angew. Makromol.Chem. 93, 143 (1981)
- 3.- H.Yamakawa, G.Tanaka, J.Chem.Phys. 55, 3188 (1971)

LISTA DE SIMBOLOS

$=$	igualdad
\approx	aproximadamente igual
\cong	especifica una relación de escala
\sim	proporcional a
\equiv	definición
$\langle \rangle$	promedio sobre todas las conformaciones; promedio de ensamble; promedio en el tiempo; promedio sobre la distribución de pesos moleculares.-
α	factor de expansión lineal (VIII-5); polarizabilidad.
α_2	factor de expansión viscosimétrico.
β	integral binaria cluster de interacción segmento-segundo.
δ	parámetro desolubilidad (III-2)
η	viscosidad cinemática
η_{sp}	viscosidad específica
η_{sp}/c	viscosidad específica reducida
$[\eta]$	viscosidad intrínseca (IV-1)
ϵ	constante dieléctrica
ϕ	fracción volumétrica
Δ	parámetro de separación en equilibrio de fases (II-4)
ζ	coeficiente de fricción de cada segmento
μ	potencial químico
θ	ángulo de dispersión; temperatura theta; ángulo de valencia
λ_0	longitud de onda in vacuo
ν	exponente crítico universal
Δ	error absoluto; diferencia o incremento.
Φ_0	constante viscosimétrica de Flory (IV)
Γ	función gama
Γ'	derivada de la función gama
$\Psi \equiv \bar{z} h(\bar{z})$	
Π	presión osmótica; representa una propiedad genérica de un polímero en solución (R_g , A_2 , $[\eta]$, etc.)

Lista de símbolos (2)

χ	parámetro de interacción de Flory-Huggins (III-2)
a	longitud de enlace; longitud efectiva de un segmento; exponente en las relaciones empíricas exponenciales.
A	función teórica para el segundo coef. del virial (ap.I-b)
A ₂	segundo coeficiente del virial.
A _{2,os}	idem, promedio osmométrico.
A _{2,dl}	idem, promedio dispersión de luz.
B	β/ms^2 , parámetro del volumen excluido.
c	concentración (g/ml; mg/ml)
\tilde{c}	velocidad de la luz.
c ₁	constante en el desarrollo perturbativo de α_2^3 (X-4)
C _∞	relación característica
d	densidad, desplazamiento del tornillo micrométrico en el equipo Brice-Phoenix de refractometría diferencial (V-4)
dñ/dc	incremento específico del índice de refracción
E	función teórica para la viscosidad intrínseca (ap.I-b); campo eléctrico
F	energía libre de Helmholtz; fuerza aplicada; función de Kirkwood-Riseman; factor de corrección según Hagenbach.
F _k	función teórica genérica.-
G	gradiente de velocidades en el viscosímetro; energía libre de Gibbs; señal galvanométrica.-
\bar{G}	gradiente medio de velocidades en el viscosímetro.-
\vec{h}	distancia entre extremos de la cadena.-
H	campo magnético; entalpía.
h ₀ (z);h(\bar{z})	funciones que representan la dependencia del segundo coeficiente del virial con el peso molecular.
I	intensidad de luz dispersada
I ₀	intensidad de luz incidente.-
i	intensidad de luz dispersada en exceso por la solución respecto del solvente.
k	k _H , k _{KR} , k _{HF} , k _{MF} , k _M y k ₂ , constantes en los desarrollos viscosimétricos (IV-5,6,7)
K	constante en las relaciones empíricas exponenciales; constante óptica u optico-aparativa en dispersión de luz.

Lista de símbolos (3)

$K_0 \equiv R_{g,0}/M^{1/2}$, parámetro no perturbado de la cadena (X)
ms	masa molar del segmento o monómero
M	peso molecular
Mn	idem, promedio numérico.
Mw	idem, promedio en peso.
M	idem, promedio viscosimétrico.
M_{vpo}	, promedio VPO (VI)
n	número de segmentos; número de moles.
N	grado de polimerización.
Na	número de Avogadro
p.eb	punto de ebullición
p.f	punto de fusión
P(x)	probabilidad
P(θ)	función de dispersión de partícula
P_j	parámetro genérico.
q	factor de corrección por polimolecularidad.
r	refracción específica (V-1)
R	radio del capilar; constante de los gases; función teórica para el radio de giro (ap.I-b).
R_e	relación de Rayleigh
\vec{R}_{ij}	distancia entre elementos i y j de la cadena;
$R_g = \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$	radio de giro.
\vec{S}_j	distancia del segmento j al centro de gravedad de la molécula.
S	suma de los cuadrados de los errores relativos y/o absolutos.
S(x)	error standard en la magnitud x (ap.D)
s_x	desviación standard en la magnitud x como se define en el capítulo X.
t	tiempo
T	temperatura; tensor de Oseen.
v	volumen específico
V	volumen molar

Lista de símbolos (4)

w	fracción másica
z	parámetro del volumen excluido (VIII-5; X-1)
\bar{z}	z/α^3
Z	función de partición configuracional.

subíndices:

o	solvente; propiedad no perturbada.
1	polímero; soluto.-
o1	solución
e	propiedad medida en condiciones theta.

Las cantidades $\bar{V}, \bar{H}, \bar{G}$ etc. sobrerayadas indican magnitudes parciales molares; \bar{v}^∞ es el volumen parcial específico a dilución infinita.-

Nota: Las indicaciones entre paréntesis se refieren al capítulo y página donde aparece la descripción de la variable indicada.

PTDA

PROGRAM ETAN

=====

Programa para encontrar los mejores valores K y a en la relación:

$$\text{Eta} = K * M^{**a}$$

La ecuacion anterior puede expresarse para polimeros polidispersos como:

$$\text{Eta} = K * q(h,a) * M_w^{**a}$$

donde $q(h,a)$ es el factor de correccion por polimolecularidad, funcion del grado de heterogeneidad molecular h y del exponente

La correccion por polimolecularidad supone que la distribucion de pesos moleculares esta dada por la ecuacion general de Schultz

η_{sp}/c viscosidad intrinseca experimental, calculada.-

M_w , peso molecular promedio en peso, experimental,

M_v , peso molecular promedio viscosimetrico,

$h = 1 + (M_w/M_v - 1)$,

$d\eta_{sp}/da$, derivada de la viscosidad respecto de a ,

dK/dK , idem, respecto de K ,

$\Delta a = da/a$, $\Delta K = dK/K$,

$PK = 1$ significa que el parametro a esta bien determinado

idem, para $PK < 1$.-

$GP(x)$, funcion gama, $GP(x)$, derivada de la funcion gama,

q , funcion de correccion por polidispersidad,-

σ , suma de los cuadrados de los errores relativos,-

σ_K , error standard en K ,

σ_a , error standard en a .-

=====

Las unidades son: M_w (g/mol) y Eta (ml/g)

=====

El programa calcula inicialmente los valores de K y a para los valores del peso molecular promedio en peso experimental y η_{sp}/c entregir, junto con los respectivos errores standard, por metodo de los cuadrados minimos.

Posteriormente, calcula los errores en K y a para los valores del peso molecular promedio viscosimetrico, suponiendo que el error en a no influye en el factor de correccion q .-

=====

Los parametros de ajuste $f1$ y $f2$ dividen los incrementos calculados de los parametros ΔK y Δa .- Su uso permite mejorar la convergencia del proceso iterativo.

=====

```

0005      REAL MW(25),K,M11,M22,M12,K1,K2,MV(25)
0006      DIMENSION EE(25),EC(25),Q(25),DEA(25),DEK(25),DR(25),H(25),
0007      *NEC(25)
0008      DATA OZ25*1,/,
0009      WRITE (1,200)
0010      FORMAT (" Unidades logicas de entrada - salida, LU - LW
0011      READ (1,*) LU,LW
0012      READ (LU,*) N,(MW(I),EE(I),H(I),I=1,N)
0013      READ (LW,100) ME
0014      FORMAT (35A2)
0015      CALL DMIN (N,MW,EE,A1,K1,SK1,SA1)
0016      WRITE (1,211) K1,SK1,A1,SA1
0017      FORMAT (20X," Valores de K y a obtenidos con los datos de Ex
0018      ,20X," Mw sin corregir: (cuadrados minimos) ",/
0019      ,20X," K = ",F7.5,2X," S(K)= ",F7.5,/,
0020      * ,20X," a = ",F7.5,2X," S(a)= ",F7.5,/)
0021      WRITE (1,201)
0022      FORMAT (" Anotar valores iniciales de K y A ")
0023      READ(1,*) K,A
0024      WRITE (1,202)
0025      FORMAT(" Anotar valores de f1 y f2, parametros de ajuste"/
0026      " para la iteracion respecto de A y K respectivamente")
0027      READ(1,*) F1,F2
0028      WRITE (1,203)
0029      FORMAT(" Anotar no. de iteraciones NIT ")
0030      READ(1,*) NIT
0031      DO 12 IT=1,NIT
0032      K11 = 0.
0033      K22 = 0.
0034      K12 = 0.
0035      V1 = 0.
0036      V2 = 0.
0037      A = 0.
0038      DO 11 I = 1,N
0039      CALL GP(H(I),Q(I),A)
0040      LE(I)=F*Q(I)*MW(I)**A
0041      G(A(I) = ALOG(MW(I)) + GP(H(I)+1,+A)/G(H(I)+1,+A) -
0042      * ALOG(H(I)+1,/)
0043      DEK(I) = 1,/,K
0044      M11 = M11 + DEK(I)**2
0045      M22 = M22 +DEK(I)**2
0046      M12 = M12 + DEK(I)*DEK(I)
0047      V1 = V1 - ALOG(EE(I)/EC(I))*DEK(I)
0048      V2 = V2 - ALOG(EE(I)/EC(I))*DEK(I)
0049      DR(I) = 100.*(EE(I) - EC(I))/EE(I)
0050      = S +ALOG(EE(I)/EC(I))*2
0051      CONTINUE
0052      DET = M11*M22 - M12**2
0053      DA = V1*M22 - M12*V2
0054      DB = M11*V2 - V1*M12
0055      DA = DA/(DET*F1)
0056      DB = DB/(DET*F2)
0057      A = A +DA
0058      K = K +DB
0059      S = ((S/((N-2.)*M11))**.5)/A
0060      EK = ((S/((N-2.)*M22))**.5)/K
0061      WRITE (1,505) IT,S,K,A
0062      FORMAT(" Iter. no. ",I3,2X," S = ",E10.4,2X," K = ",F7.5,2X,
0063      " ",F5.4)
0064      CONTINUE
0065      DO 13 I = 1,N
0066      H(I) = MW(I)+Q(I)**(1,/,A)
0067      WRITE(1,204)
0068      FORMAT (" Anotar i si se desea seguir iterando,"/
0069      " 2 si se desea modificar A y K ")

```

```

      READ(1,*) NK
      IF(KK-1) 6,4,5
      CALL CMIN (N,MV,EE,A2,K2,SK2,SA2)
      WRITE (1,213) K2,SK2,A2,SA2
      FORMAT (20X,"  Valores de K y a para los datos corrigidos o
+           20X," polidispersidad: (cuadrados minimos) ",/
+           20X," K = ",F7.5,2X," SK) = ",F7.5,/,
+           20X," a = ",F7.5,2X," S(a) = ",F7.5//)
      WRITE (LW,101) ME
      WRITE (LW,214)
      FORMAT (20X,35A2,/)
      FORMAT (21X," S = ",E10.4,5X," dK/K = ",F7.5,5X," dA/A = ",
+           5,/)
      IF (LW,206)
      FORMAT (29X," Mw ",4X," Eta exp ",1X," Eta calc ",4X," Na :
      WRITE (LM,215)
      FORMAT (27X,"(g/mol)",4X,"(ml/g)",4X,"(ml/g)")
      WRITE (LW,214)
      WRITE (LW,208) (MW(I),EE(I),EC(I),DR(I),I=1,N)
      FORMAT (25X,F9.0,4X,F6.2,4X,F6.2,7X,F5.2)
      WRITE (LW,214)
      WRITE (LW,207)
      FORMAT (30X,"Mw",9X,"Mv",8X,"q",6X,"h")
      WRITE (LW,209)
      FORMAT (23X,"(g/mol)",4X,"(g/mol)")
      WRITE (LW,214)
      WRITE (LW,210) (MW(I),MV(I),Q(I),H(I),I=1,N)
      FORMAT (25X,F9.0,2X,F9.0,2X,F7.5,2X,F5.2)
      WRITE (LW,214)
      WRITE (LW,211) K1,SK1,A1,SA1
      WRITE (LW,214)
      WRITE (LW,213) K2,SK2,A2,SA2
      WRITE (LW,214)
      FORMAT (" ")
      WRITE (LW,217) K,A
217  FORMAT (20X,"  Valores que mejor se ajustan a los datos exp.
+           20X," (por aplicacion del metodo de Gauss) ",/
+           20X," K = ",F7.5,/,
+           20X," a = ",F7.5)
      WRITE (LW,214)
      WRITE (LW,205) S,PK,PA
      END
      FUNCTION G(X)
      G = (X**X)*EXP(-X)*((2.*3.1416/X)**.5)*(1.+1./((12.*X)+
+1.)/(288.*X**2))
      RETURN
      END
      FUNCTION GP(X)
      GP = G(X)*(ALOG(X)-1./((2.*X)-(1./((12.*X**2)+1./((144.*X**3)+
+1.)/(12.*X)+1./((288.*X**2))))
      RETURN
      END
      SUBROUTINE GP(H,Q,A)
      G = G(H+1.+A)/(G(H+1.)*(H+1.)**A)
      RETURN
      END
      SUBROUTINE CMIN (N,A,B,P,Q,SO,SP)
      DIMENSION X(30),Y(30),A(30),B(30)
      IS = 0.
      IS2 = 0.
      IS3 = 0.
      IS4 = 0.
      IS5 = 0.
      IS6 = 0.
      DO 17 I=1,N
      A(I) = ALOG(A(I))
      B(I) = ALOG(B(I))

```

