

42  
2ej



**Universidad Nacional Autónoma de México**

Facultad de Química

**“COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD  
INTRINSECA EN FUNCION DE LA  
COMPOSICION PARA TRES SIS-  
TEMAS DE COPOLIMERO”**



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**T E S I S**

Que presenta el Sr.

**Fernando Varela Fuentes**

para obtener el título de:

**Q U I M I C O**

México, D. F.

1987



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE DE CONTENIDO

Introducción.....	5
Capítulo 1. Antecedentes.....	10
Capítulo 2. Análisis previo del problema.....	28
Capítulo 3. Desarrollo del modelo propuesto.....	39
Capítulo 4. Discusión de resultados.....	61
A. Respecto de la ecuación propuesta.....	61
B. Aplicación práctica.....	65
Capítulo 5. Conclusiones.....	72
Bibliografía.....	80

\*\*\*\*\*

## INTRODUCCION.

Los polímeros, considerados como un conjunto de materiales cuya característica común es un alto peso molecular, agrupan un número de compuestos de diversidad casi infinita y que se han clasificado de muy diferentes maneras en un intento de sistematización, las cuales generalmente enfatizan un aspecto determinado de estos materiales, dependiendo de las diferentes personas que las utilizan y su interés particular en el área.

Por ejemplo, algunas clasificaciones consideran el método de síntesis empleado: básicamente como polímeros de adición o de condensación. Otras consideran características físicas del material: Elastómeros, termoplásticos, termofijos, etc. (características que están determinadas por las propiedades químicas que posee el material). (1)

Sin embargo, todos los polímeros, independientemente de la familia química a la que pertenezcan, o de las propiedades finales que posean, deben ser caracterizados de acuerdo al aspecto común que se mencionó al principio: su peso molecular.

Esto es debido a que tales macromoléculas poseen características que les son conferidas por las propiedades químicas de sus componentes, por un lado, y las propiedades que le son conferidas por su peso molecular, por otro lado.

Un polímero de peso molecular de 5,000 u.m.a., posee propiedades muy diferentes a un polímero equivalente pero con un peso molecular de 500,000 u.m.a. En algunos casos las propiedades son tan diferentes que podría pensarse que se tienen dos materiales sin relación entre sí. (2)

Es entonces comprensible que tenga tanta importancia el estudio y desarrollo de técnicas de determinación de peso molecular en esta área. Existen diferentes técnicas en la actualidad, muchas de ellas bastante laboriosas

y caras. Una de ellas, sin embargo, requiere menos trabajo experimental y su costo es mucho menor. Esta técnica, conocida como viscosimetría, consiste en la medición de la viscosidad de una disolución de polímero, comparada con la viscosidad del disolvente puro. Al valor que se obtiene y que modificado se conoce como viscosidad intrínseca, se le relaciona con el peso molecular de acuerdo a una ecuación empírica, que se conoce como ecuación de Staudinger, y que se expresa como:

$$(\eta) = K M_v^a$$

En donde  $(\eta)$  es la viscosidad intrínseca,  $K$  y  $a$  representan constantes específicas para cada sistema Solvente-Temperatura-Polímero.

La desventaja del método precisamente se encuentra en la dificultad para determinar experimentalmente las constantes anteriores. El trabajo que es necesario realizar es bastante prolongado, además de que es indispensable aplicar simultáneamente métodos absolutos de determinación de peso molecular, para introducirlos en la ecuación junto con datos de viscosidad intrínseca. (2)

Cuando se sintetiza un polímero, lo que se hace, esencialmente, es unir moléculas pequeñas, llamadas monómeros, de manera secuencial hasta obtener cadenas lineales o ramificadas de longitud variable. Esta misma reacción se puede realizar empleando dos o más monómeros diferentes en la misma. Al producto que se obtiene de esta manera se le conoce como copolímero, en contraposición al producto de un solo tipo de monómero: Homopolímero (1)

Los copolímeros son materiales que muchas veces se ha encontrado presentan propiedades bastante diferentes a las de los homopolímeros correspondientes.

Desgraciadamente, también los valores de las constantes de la ecuación

de Staudinger difieren substancialmente a diferentes composiciones y respecto a las de los homopolímeros correspondientes. Ello hace necesaria la determinación de los valores para cada composición del copolímero, con las dificultades que ello implica. (2), (3)

### Objetivo.

En la actualidad se está realizando mucho trabajo en el área de producción de nuevos materiales, particularmente copolímeros.

La necesidad de técnicas adecuadas de caracterización ha dado bastante impulso a la investigación de métodos de análisis en el área, más rápidos y exactos. Sin embargo, en el caso particular de las determinaciones viscosimétricas, prácticamente no hay publicaciones relacionadas con el estudio del comportamiento de las constantes  $k$  y  $a$  de la ecuación de Staudinger, en función de la composición para copolímeros. Ello es aún más notable debido a la necesidad que existe de estudios en este sentido.

El objetivo de la tesis es entonces obtener un modelo o ecuación que permita predecir en forma matemática los valores de las constantes  $K$  y  $a$  de la ecuación de Staudinger para copolímeros, evitando en lo posible la necesidad de realizar determinaciones de tipo experimental, generalmente costosas. De esta manera se pretende realizar estimaciones de peso molecular empleando únicamente un valor de viscosidad intrínseca de la muestra y los valores calculados para las constantes de Staudinger, aplicando la ecuación para una composición determinada del copolímero.

El plan de trabajo que se adoptó para el desarrollo del tema fue el siguiente:

1. Realizar un análisis del comportamiento de las constantes de la ecuación de Staudinger, partiendo de datos experimentales de bibliografía y utilizando la información del tema que pueda obtenerse.
2. Proponer una expresión que pueda ajustarse a los datos experimentales para diferentes sistemas, en bibliografía.

3. Probar la expresión propuesta al aplicarla a valores experimentales de viscosidad intrínseca peso molecular obtenidos en el laboratorio.

Para poder cumplir al máximo estos objetivos se siguieron los siguientes pasos:

1. Revisión bibliográfica exhaustiva respecto al tema.
2. Recopilación de valores experimentales de  $K$  y  $a$  para diferentes sistemas.
3. Análisis comparativos de los datos para diferentes sistemas en función de la composición.
4. Proposición de una ecuación empírica apropiada.
5. Determinación experimental de algunas viscosidades intrínsecas para muestras disponibles, para estimar el valor de peso molecular viscosidad intrínseca empleando la ecuación empírica propuesta y comparando con el valor de peso molecular obtenido por otros métodos.
6. Análisis de resultados y conclusiones.

#### Resultados Obtenidos

Se observó que la viscosidad intrínseca tiene un comportamiento simple semejante al de algunas curvas con exceso con máximos o mínimos únicos. Sin embargo, los valores de las constantes  $K$  y  $a$  presentan un comportamiento más complejo.

Es posible que estas desviaciones se deban en algunos casos a errores experimentales, por lo que no se pueden dar conclusiones definitivas. Sin embargo, considerando que no existe información respecto al problema en este que

puede considerarse primer intento de estudio del mismo, se reunió información interesante: se puede asegurar que el comportamiento de las constantes  $K$  y  $a$ , al igual que el comportamiento de los valores de viscosidad intrínseca, no es de tipo lineal en función con la composición, y que este tipo de desviaciones puede deberse a factores que determinan las dimensiones finales de la molécula en solución: atracciones y repulsiones entre las moléculas de solvente y las de monómero de uno y otro tipo.

Para obtener resultados más conclusivos es necesario realizar un estudio más profundo con un mayor número de datos para algunos sistemas específicos, y empleando métodos que permitan asegurar un error experimental en los datos más reducido.

\*\*\*\*\*



## CAPITULO 1

### ANTECEDENTES:

#### Determinación de peso molecular.

Mencionados en una forma muy general los diferentes métodos se pueden clasificar como:

##### a) Métodos fisicoquímicos

Son los que se basan en la determinación de propiedades coligativas: descenso de la temperatura de fusión o de ebullición, variación de la presión vapor, presión osmótica. (9)

El concepto fisicoquímico es el mismo que se emplea en soluciones normales, sin embargo, las ecuaciones que se aplican toman en cuenta las correcciones necesarias debidas a la naturaleza de la molécula de polímero. (3) Una corrección muy importante surge del hecho de que durante el proceso de síntesis, existe un número variable de núcleos de polimerización, cuyo crecimiento no es uniforme, dando como resultado toda una distribución de tamaños de molécula y por tanto una distribución de pesos moleculares, que generalmente tiende a ser de tipo normal o gaussiana. (4)

Esto tiene como consecuencia que cuando se realiza una determinación de peso molecular, lo que se está midiendo no es el efecto de un valor discreto del mismo, sino el efecto de todos los pesos presentes en la muestra. (3)

Para reducir la ambigüedad de la determinación es necesario realizar una separación de la muestra original en un número apreciable de fracciones de tal manera que las moléculas de cada fracción tengan un peso molecular semejante. Determinamos entonces el valor de la propiedad que estamos utilizando,  $P$ , para la muestra total,  $M$ , a través de la suma de los valores de la propiedad  $p_i$  para cada fracción  $X_i$ . De esta manera realizamos una estimación de la media de la propiedad para la media de pesos moleculares y usando la

ecuación correspondiente al método que estamos utilizando, podemos obtener un resultado de mayor exactitud que para la determinación de la muestra sin fraccionar. Lo anterior lo podemos expresar como:

$$P = \sum_i P_i X_i \quad 1)$$

$$M = \sum_i m_i X_i \quad 2)$$

$$m_i = F(\phi_i) \quad 3)$$

por lo tanto:

$$M = F(P) \quad 4)$$

En realidad, el valor obtenido de M por la ecuación 4), generalmente no representa el valor real de la media de M. En el caso de determinaciones de propiedades coligativas el valor que se obtiene es afectado por el hecho de que en estas mediciones se detecta el número total de moléculas sin importar mucho su tamaño, por lo que a este valor de peso molecular se le conoce como peso molecular número promedio,  $\bar{M}_n$ . Los valores de  $\bar{M}_n$  son los más cercanos al valor de peso molecular medio de la muestra.

#### b) Dispersión de luz y cromatografía de permeación en gel.

El primero tiene un fundamento en óptica bastante complejo. En estas mediciones se detecta el efecto que el tamaño de las moléculas tiene sobre la intensidad de un rayo de luz. (La intensidad del mismo disminuye en una dirección debido a su dispersión por desviaciones al chocar con las moléculas de polímero en un solvente dado.) Las moléculas más grandes tienen mayor efecto sobre esta propiedad, por lo que el peso molecular que se obtiene es más alto que  $\bar{M}_n$ . A este nuevo peso molecular se le conoce como peso molecular peso promedio  $\bar{M}_w$ . Este método es además el único que permite medir en forma absoluta el tamaño de la molécula de polímero, por lo que es muy útil en otros estudios.

Las determinaciones por cromatografía se fundamentan en el hecho de que las moléculas grandes de polímero fluyen más rápido a lo largo de una columna empacada con esferas inertes porosas, mientras que las moléculas de menor tamaño tardan más tiempo ser eluidas, debido a que penetran también por los poros más pequeños de la columna y recorren una mayor distancia. (29)

Los tiempos de elución se comparan con los correspondientes a estándares de peso molecular conocido, con lo que se pueden obtener estimaciones del mismo. En este método lo que se determina es  $\bar{M}_{GPC}$ , que es mayor a  $\bar{M}_n$  y menor a  $\bar{M}_w$ .

Con este procedimiento se pueden también fraccionar muestras en poco tiempo.

#### c) Determinaciones viscosimétricas.

Las moléculas de polímero aumentan mucho la viscosidad de una disolución respecto de la viscosidad del solvente puro, aún a bajas concentraciones. Se han encontrado relaciones empíricas entre la viscosidad de la solución y el peso molecular de la muestra.

Las determinaciones de este tipo se realizan generalmente en soluciones diluidas, aunque pueden obtenerse estimaciones de peso molecular hasta en polímeros fundidos. El peso molecular que se obtiene de esta manera se simboliza como  $\bar{M}_v$ , cuyo valor se encuentra intermedio entre  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$ .

Las determinaciones más útiles y sencillas desde el punto de vista analítico se realizan en soluciones muy diluidas. En estas condiciones, los aparatos que se utilizan son relativamente baratos, los resultados son reproducibles y el método es aplicable en una amplia gama de polímeros y pesos moleculares, una vez que se cuenta con los valores de las constantes para las ecuaciones empíricas, generalmente la ecuación de Staudinger.

Existen otros métodos pero no son tan ampliamente aplicables, por ello son poco utilizados: por ejemplo, titulación de grupos terminales.

Determinaciones de viscosidad intrínseca. (2), (3), (4)

Existen diferentes relaciones empíricas entre la viscosidad y el peso molecular. En particular, la ecuación de Staudinger se utiliza desde hace bastantes años con resultados satisfactorios. Antes de describirla, es necesario introducir algunas definiciones.

La viscosidad específica,  $\eta_{sp}$ , se define como:

$$\eta_{sp} = (\eta_s - \eta_0) / \eta_0 \quad 5)$$

La ecuación 5), en donde  $\eta_0$  es la viscosidad del solvente puro y  $\eta_s$  es la viscosidad de la solución, es equivalente a la ecuación 6), en donde  $t$  representa el tiempo de flujo de un volumen determinado de solución por un capilar, en donde los demás sub-índices tienen el mismo significado que en 5).

NOTA: Se habla de tiempo de flujo debido a las características de los aparatos que se utilizan, y que se describen en el Capítulo 4.

$$\eta_{sp} = (t_s - t_0) / t_0 \quad 6)$$

Cuando se toma el límite de concentración a cero, se obtiene la viscosidad intrínseca:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c) \quad 7)$$

Si en lugar de tomar el límite de  $\eta_{sp}$ , se toma el límite de  $\ln \eta_{sp}$ , se obtiene la misma intersección con la ordenada, sin embargo, en forma práctica, el considerar los dos límites para graficar los datos experimentales de  $\eta_{sp}$  es un artificio matemático que permite determinar con mayor precisión el valor de viscosidad intrínseca.

En la ecuación de Staudinger se relaciona el peso molecular con la viscosidad intrínseca de acuerdo con:

$$(\eta) = K \bar{M}_v^a \quad 8)$$

En donde  $K$  y  $a$  son constantes específicas para cada sistema polímero-Solvente - Temperatura. Para determinarlas, es necesario conocer el peso molecular por algún método analítico diferente a viscosimetría. Además es necesario fraccionar la muestra en distribuciones estrechas. Para relacionar el valor de  $\bar{M}_v$  con valores de  $(\eta)$ , es necesario substituir el valor de  $\bar{M}_n$  o  $\bar{M}_w$  que se conozca, dentro de la ecuación 8), graficar en escala logarítmica para obtener rectas que permitan determinar las constantes. Es necesario realizar determinaciones de viscosidad para muestras en un rango de peso molecular apreciable, si deseamos obtener valor de precisión razonable. Considérese que se está suponiendo que  $\bar{M}_v$  es equivalente a  $\bar{M}_w$  o  $\bar{M}_n$ , lo cual no es cierto mas que sólo aproximadamente y cuando se realizan las determinaciones en muestras de distribución de peso molecular estrecha.

Los valores de las constantes sólo son válidos en el intervalo de peso molecular que se ha estudiado. <sup>(5)</sup>

### EL MODELO DE FLORY <sup>3)</sup>

Con el objeto de dar una interpretación aceptable acerca del efecto que un polímero tiene sobre la viscosidad de una solución, se han propuesto diferentes modelos físicos con grado de complejidad variable. Uno de los más simples, más antiguos y efectivos en la explicación del fenómeno, es el propuesto por Paul J. Flory. <sup>(3)</sup>

La viscosidad es una forma de medir la resistencia al flujo de un líquido. Proporciona un valor que puede relacionarse con la energía disipada por fricción entre planos de flujo, que en ciertas condiciones se manifiesta como un aumento en la temperatura del sistema. Se puede expresar como el cociente entre la tensión de fricción expresada como fuerza por unidad de área y el coeficiente de fricción expresado como el gradiente de velocidad entre el espesor de los planos de flujo. <sup>(6)</sup>

$$\eta = \delta / \lambda$$

9)

En donde:

$$\delta = F/A$$

$$\lambda = dv / dy$$

10), 11)

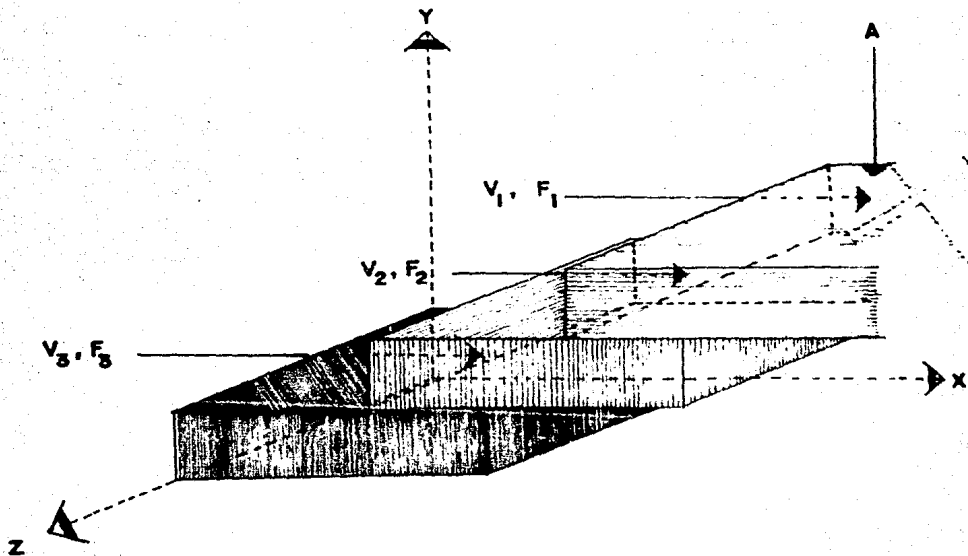
Si suponemos que una molécula de polímero en disolución se encuentra como una nube de monómeros distribuidos en torno a un centro de gravedad, con una concentración que disminuye a medida que nos alejamos del mismo, el modelo de viscosidad, representado en la gráfica No. 1, Pág. 16, puede trasladarse a un equivalente con una molécula de polímero, Fig. 2 Pág. 16.

En este modelo existen huecos en las orillas de la molécula, en donde pueden penetrar las moléculas de disolvente en grado variable, lo que produce un rompimiento del patrón de flujo laminar y por lo tanto un aumento en la viscosidad de la solución.

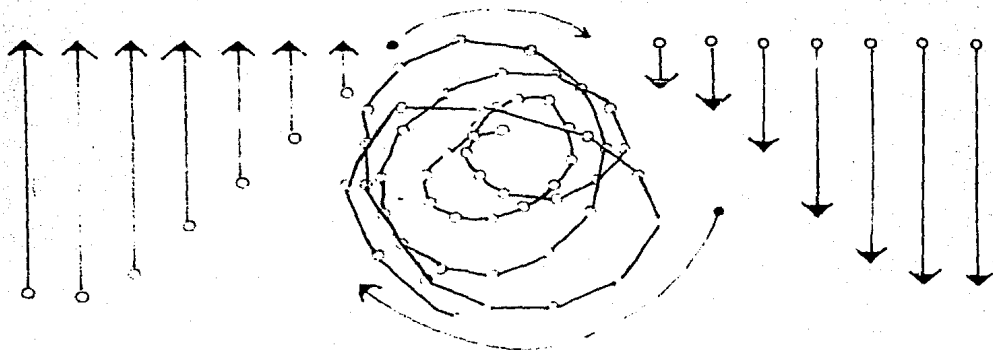
Ya que la concentración de monómeros a una distancia dada del centro de gravedad de la molécula depende del grado en que se encuentre expandida la misma y esto a su vez depende de la intensidad de las interacciones monómero-monómero y monómero-solvente, podemos esperar de acuerdo con este modelo, que en un buen solvente, en el cual predominan las interacciones monómero-solvente, la molécula estará expandida a un grado máximo, penetrando el solvente a una mayor profundidad y con una consiguiente viscosidad mayor para la solución (estas predicciones se verifican experimentalmente) (7).

En este modelo también tiene importancia el movimiento browniano de la molécula de polímero como un todo, las vibraciones de los monómeros dentro de la misma y el movimiento del solvente. Esto indica una dependencia de la viscosidad intrínseca con la temperatura. (8)

El efecto neto de las interacciones del solvente con el polímero es la producción de un movimiento rotatorio, como se muestra en la Fig. No. 2, así como variaciones en la velocidad de flujo del disolvente.



**Grafica.1** Esquema de flujo laminar. A = Area. V = Velocida.  
F = Fuerza (Explicacion ver texto).



**Grafica N:2** Representacion bidimensional de una macro-  
molecula de polimero en el seno de un solvente.  
Alteraciones producidas por la(mol). a la ve-  
locidad de flujo del solvente.

Se puede derivar una ecuación relativamente simple para expresar la viscosidad de la solución suponiendo que todos los monómeros interactúan con el solvente. (modelo de drenado libre).

$$\eta = \eta_0 + \gamma (CN / M_0) \bar{S}^2 / 4 \quad (12)$$

En donde  $\eta$ , la viscosidad de la solución, depende de constantes tales como C, la concentración (en gr,  $\text{Cm}^3$ ); el número de moléculas por monómero, N, (en un  $\text{Cm}^3$ );  $M_0$ , el peso molecular del monómero;  $\bar{S}^2$ , el radio de giro promedio de la molécula, (que como ya se dijo es una función de la temperatura y de las interacciones monómero-monómero-solvente);  $\gamma$ , que es el coeficiente de fricción de cada unidad o monómero;  $\eta_0$ , que es la viscosidad del solvente puro.

Podemos obtener el valor límite a  $c=0$ , en donde la viscosidad intrínseca de la solución estará dado por:

$$(\gamma N / M_0 N_0) \bar{S}^2 / 400 = (\eta) \quad (13)$$

El extremo opuesto será cuando nos encontremos con un mal solvente y la molécula se encuentre tan contraída que sea impermeable a la penetración del mismo, por lo que podemos hacer la suposición de que tenemos esferas compactas y rígidas en el seno de la solución. En estas condiciones se podrá aplicar la ley de Stokes para una esfera en un fluido viscoso.

$$F_0 = 6 \pi \eta_0 R_e \quad (14)$$

En donde  $R_e$  es el radio de la esfera y  $F_0$  es el coeficiente de fricción de la misma.

Usando la ecuación de viscosidad de Einstein:

$$\eta_{sp} = 2.5 (n_2 / v) v_e \quad (15)$$



En donde  $n_2/v$  es el número de moléculas por unidad de volumen de solución,  $V_e$  es el volumen de la esfera constituida por la molécula de polímero. Si  $n_2/v = CN / 100 m$  (concentración en gr/100 ml) podemos obtener que:

$$(\eta) = 0.025 N V_e / M \quad (16)$$

La realidad se encuentra probablemente en un punto intermedio entre la suposición de drenado libre y de esferas rígidas.

Para este caso intermedio, se puede utilizar la ley de Stokes, aplicando manipulaciones estadísticas para considerar el efecto de las moléculas de diferentes tamaños, además de la corrección necesaria para esferas semipermeables hasta obtener el resultado de que el coeficiente de fricción de la molécula depende del tamaño de la misma. Para una molécula lo suficientemente grande como para que las aproximaciones del modelo sean válidas (RM mínimo de 10,000 u.m.a.), se obtiene que:

$$(\eta) = \Phi (\bar{r}^2)^{3/2} M^{1/2} \quad (17)$$

En donde  $\Phi$  es una constante universal cuyo valor oscila alrededor de  $3.62 \times 10^{21}$  y  $\bar{r}^2$  es el radio de giro cuadrado promedio de la molécula en condiciones perturbadas (condiciones en las cuales la molécula se encuentra expandida por efecto del disolvente).

$$\bar{r}^2 = (\bar{r}_0^2 / M) \alpha^3 \quad (18)$$

En donde  $\alpha$  es el factor de expansión de la molécula respecto de las condiciones de temperatura, en las cuales los valores de todas las posibles interacciones entre la molécula y el solvente son equivalente. Por otra parte,  $\bar{r}_0^2$  es relativamente independiente de  $M$ , por lo que:

$$(\eta) = K M^{1/2} \alpha^3 \quad (19)$$

en donde el valor de K está dado por:

$$K = \Phi (F_0^2 / M)^{3/2} \quad (20)$$

Según el modelo, K es independiente de cualquier factor excepto la temperatura. En la realidad, para la ecuación de Staudinger, K depende de la composición y tipo de polímero, así como del peso molecular, mientras que  $\alpha$  depende del disolvente, composición y tipo de polímero al igual que el peso molecular.

En cierta forma, el exponente de la ecuación de Staudinger está representado por el modelo de Flory como el factor de expansión  $\alpha$ . Desgraciadamente, el efecto del mismo también se registra sobre los valores de K en la ecuación de Staudinger.

El modelo de Flory da una explicación cualitativa del comportamiento de la molécula en solución, que parece no estar muy alejada de la realidad. El valor experimental de K es relativamente constante para muchos sistemas, con valores que oscilan entre  $1 \times 10^{-2}$  y  $1 \times 10^{-3}$ , mientras que el valor del exponente se encuentra entre 0.5 y 0.8 (ambos para la ecuación de Staudinger).

#### FUNCIONES EXCESO EN SOLUCION (9), (10)

Si mezclamos sustancias diferentes, por simplicidad dos a las cuales podemos denominar arbitrariamente como soluto y solvente (dependiendo esencialmente de la proporción de uno y otro que coloquemos en la mezcla), observamos que se producen fenómenos derivados de interacciones de diferentes tipos entre las dos sustancias.

Generalmente estos fenómenos son apreciables sólo cuando son estudiados por métodos adecuados, en base a una propiedad particular del sistema. Sin embargo, en algunos casos son muy notables.

Los fenómenos que se producen al mezclar dos sustancias diferentes son muy variables: descenso de la temperatura de ebullición y fusión de un solvente en solución respecto del solvente puro, variación de la presión vapor, del volumen esperado de la solución, entropía, entalpía, energía libre, calor de solución.

Aparentemente la razón de estas variaciones se encuentra en las diferentes interacciones de tipo físico y químico que se producen entre las moléculas.

Las interacciones de tipo físico son esencialmente acomodos entre las moléculas debido a las diferentes formas o tamaños de las mismas.

Las interacciones de tipo químico son del tipo puentes de Hidrógeno, solvatación de electrolitos, en general atracciones y repulsiones generadas por las diferentes características que presentan las moléculas respecto a polaridad y electronegatividad. (11)

Para estudiar este tipo de sistemas se han definido soluciones ideales en las cuales las propiedades de la mezcla son una relación lineal de las propiedades de las sustancias puras, multiplicadas por la fracción en peso de soluto y de la solución, es decir:  $\phi^s = \sum_i \phi_i^o x_i$  en donde  $\phi$  es la propiedad estudiada.

Estas disoluciones ideales algunas veces se encuentran en la realidad, en mezclas de isótopos de un mismo elemento, o mezclas de gases de peso y características muy semejantes, por ejemplo. La mayoría de las disoluciones reales, sin embargo, se desvían de este comportamiento en forma muy variable. (10)

Existe un grupo de mezclas que se denominan normales, constituidas por sustancias de características químicas muy semejantes, en las cuales se pueden describir aproximadamente las desviaciones de la idealidad en base a consideraciones estadísticas que toman en cuenta las variaciones en distribución de las moléculas dentro de la disolución, así como el efecto por variaciones en tamaño de las diferentes moléculas.

En las situaciones más comunes, sin embargo, estas descripciones no son suficientes, por lo que se han propuesto un número apreciable de ecuaciones empíricas y semi-empíricas que tratan de predecir los valores de las soluciones y sus desviaciones para diferentes propiedades en base a rasgos comunes. (11)

Estas ecuaciones generalmente tienen constantes empíricas de ajuste que tratan de medir el efecto de las interacciones particulares para el sistema en cuestión. En el caso de una solución polimérica la situación se complica debido a la magnitud de la molécula de polímero y a la dificultad de interacción homogénea de las moléculas de solvente con los monómeros en la parte central de la molécula. (3), (30) Existen interacciones muy importantes entre los diferentes monómeros y el movimiento de los mismos se encuentra restringido por los enlaces que existen entre ellos. (10)

Además ya se mencionó, una disolución polimérica se encuentra en una situación compleja respecto de su descripción debido a que los enlaces entre los monómeros de la molécula producen agrupamientos de "soluta" en el seno de la solución, con amplias zonas vacías, conteniendo solamente solvente. (11a)

Todas las propiedades de la disolución se miden en condiciones de equilibrio, pues la cinética de las reacciones de interacción no es la misma para todos los sistemas debido a diferencias en velocidad de difusión, por ejemplo.

Generalmente el procedimiento experimental que se sigue para su medición es determinar la propiedad particular para los componentes puros, por ejemplo su volumen, para posteriormente mezclarlos dejando transcurrir un tiempo adecuado para asegurar que se ha llegado a una mezcla completa, así como un equilibrio térmico. Se mide entonces la propiedad por determinar para la mezcla. (siguiendo el ejemplo, el volumen de la disolución). A la diferencia entre el valor de la propiedad de la solución y el valor de la suma de las propiedades correspondientes a las sustancias puras multiplicadas por la

fracción mol correspondiente para la disolución, se le denomina función exceso de mezclado. Se define entonces una función exceso de mezclado como: <sup>(10)</sup>

$$\Delta \phi = \phi^s - \sum_i \phi_i^o x_i \quad 21)$$

En donde el super-índice <sup>(o)</sup> indica la propiedad del constituyente puro, mientras que <sup>(s)</sup> indica la propiedad de la solución.

Para algunos polímeros, se han medido diferentes propiedades termodinámicas de solución. <sup>(12)</sup> Se ha encontrado por ejemplo, que el calor en exceso de mezclado parece depender de interacciones de tipo estérico y orientaciones de moléculas de disolvente y polímero en la disolución. <sup>(13)</sup> Es de importancia también la forma del solvente. <sup>(14)</sup> Sin embargo, particularmente interesante para nosotros son algunos trabajos relacionados con la variación de viscosidad intrínseca de algunas soluciones de polímero en función del tipo de solvente, en lo que podrían considerarse disoluciones de tipo normal o regular. <sup>(11), (15), (16), (19)</sup>

En estos sistemas, en los que predominan las interacciones de tipo físico, parece haber una relación entre las condiciones de impedimento estérico, y la magnitud del valor de viscosidad intrínseca. (Recordar que de acuerdo con el modelo de Flory, la viscosidad intrínseca depende del tamaño de la molécula de polímero en un disolvente dado, esto a su vez depende de la magnitud y tipo de interacciones entre la molécula de polímero y el solvente). <sup>(20)</sup>

Los polímeros son sistemas que distan mucho de presentar un comportamiento ideal: las interacciones que existen entre los monómeros dentro de la molécula y las restricciones a su movimiento que imponen los enlaces entre los mismos, transforman a una solución polimérica en un sistema de muy difícil descripción.

Algunos conceptos termodinámicos adicionales.

Las tres leyes de la termodinámica definen en forma concreta las limitaciones y posibilidades que existen para modificar los estados de energía de un sistema, así como las rutas a lo largo de las cuales pueden ocurrir estas modificaciones.

La primera ley,  $\Delta E = Q - W$ , nos dice que en un sistema cerrado la cantidad de energía del sistema no puede variar, aunque sí la forma bajo la cual se manifiesta ( $W$  representa el trabajo realizado y  $Q$  el calor absorbido por el sistema durante un cambio de estado).

La segunda ley nos dice que el sentido en el cual el cambio de estado se produce está limitado en una dirección, mientras que todo proceso espontáneo puede producir calor (un cambio de estado químico, la caída de un peso) produciéndose una transformación total. El calor no puede transformarse a energía útil (energía química útil, trabajo mecánico) a menos que se realice una transferencia de calor entre dos puntos a diferente temperatura: del punto de mayor temperatura al de menor temperatura. Aún así, sólo una fracción del calor que fluye se puede transformar a trabajo útil.

La segunda ley se puede enunciar como:

$$ds = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

en donde  $dQ_{rev}$  representa la variación de la cantidad total de calor al producirse flujo del mismo entre los dos puntos a temperatura diferente en un proceso reversible. "S" se conoce con el nombre de entropía.

Un proceso reversible es aquel que se realiza tan lentamente que en cada punto del mismo todo el sistema se encuentra en equilibrio.

Se mencionó que de las transformaciones químicas es posible obtener trabajo útil, lo cual puede incluirse en la expresión que considera la can-

tividad máxima de trabajo obtenible de un sistema en un proceso reversible:

$$W_{rev} = PdV + W^1$$

en donde  $PdV$  representa el trabajo mecánico y  $W^1$  el trabajo químico, que también se conoce como energía libre.

Si combinamos la primera y segunda ley podemos definir las propiedades de estado básicas de un sistema:

A presión constante:

$$dE = Tds - PdV$$

$$dA = -SdT - PdV$$

en donde  $A$  se define como  $A = E - TS$ , y se conoce como función energía libre de Helmholtz.

A volumen constante:

$$dH = dS + VdP$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$G$  es la función energía de Gibbs y  $H$  es la función entalpía que se define como  $H = E + Pv$ . En un proceso químico espontáneo la energía libre disminuye hasta un mínimo ( $dG \leq 0$ ) con lo que el proceso se detiene, por lo que esta propiedad se usa para determinar condiciones de equilibrio químico.

La tercera ley dice que la entropía de un sistema a  $0^\circ K$  es cero. Con este postulado, se han realizado cálculos de entropía a diferentes temperaturas considerando los cambios de fase por los que un sistema debe pasar al aumentar su temperatura.

Por medio de conceptos de probabilidad, haciendo suposiciones de los posibles estados energéticos en que se pueden encontrar las moléculas de un sistema en ciertas condiciones, se han realizado cálculos teóricos de los valores de entropía (mecánica estadística) y los resultados son semejantes a los obtenidos a través de las ecuaciones experimentales.

Al mezclar dos sustancias puras se producen cambios en las propiedades de estado de las mismas.

En una solución regular o normal, en la cual no existen asociaciones u orientaciones entre las diferentes moléculas, las expresiones para las diferentes propiedades desde el punto de vista de mecánica estadística son las siguientes:

$$\Delta S_{mix} = -R(N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2) - (n_1 + n_2) X_1 X_2 \frac{dW}{dT}$$

$$\Delta A_{mix} = RT(N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2) + (n_1 + n_2) X_1 X_2 W$$

$$\Delta H_{mix} = (N_1 + N_2) X_1 X_2 (W - T \frac{dW}{dT})$$

en donde N representa el número de moles, X la fracción mol, W es un parámetro que mide las desviaciones específicas para cada sistema con respecto a la ley de Raoult y R es una constante. Estos resultados se obtienen esencialmente a través de considerar todos los posibles acomodos en los cuales pueden agruparse las moléculas del sistema considerando que no existen factores que lo restrinjan.

Al tratar de aplicar estos resultados a disoluciones de polímeros, se encontraron grandes desviaciones sobre todo en lo que respecta a los valores predichos de entropía. Debido a ello, se propusieron modificaciones importantes ya que el peso molecular de un polímero es variable. La fracción mol



no es una medida adecuada de concentración y se optó por emplear una fracción volumen que se define como:

$$\phi_i = \frac{n_i v_i^0}{\sum_i n_i v_i}$$

En donde  $v_i^0$  es el volumen molar del componente puro.

Por otra parte, se empleó un modelo en el cual se visualiza a la molécula de polímero como segmentos del mismo tamaño que las moléculas de solvente, y que se encuentran unidos entre sí. Estos segmentos se distribuyen en una red tridimensional en los huecos de la cual se supone se encuentran moléculas de solvente. La entropía de la solución se deriva entonces de los diferentes posibles acomodos de todas las moléculas de polímero en solución.

De las consideraciones del modelo se obtienen las ecuaciones:

$$\Delta S_{mix} = -R (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

$$\Delta A_{mix} = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) + w_1 n_1 \phi_2$$

$$\Delta H_{mix} = (w_1 - T \frac{dw}{dt}) n_1 \phi_2$$

Más recientemente se ha intentado desarrollar modelos alternativos o perfeccionar el anterior, conocido como de red líquida, pero los resultados no han sido muy satisfactorios. Se han realizado trabajos experimentales que indican que el problema es mucho más complejo (revisar los trabajos de Genevieve Delmas, algunos reportados en la bibliografía)

Dependencias de la viscosidad con la concentración. (Ecuación de Huggins)

Para extrapolar los valores de viscosidad reducida a concentración cero en una forma lo más lineal posible, se utilizan diferentes relaciones empí-

ricas que tienen como punto de partida en muchas ocasiones la siguiente expresión:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = (\eta) / (1 - K(\eta)c)$$

La ecuación de Huggins se obtiene de desarrollar el denominador de la expresión anterior en una serie. La expresión de Huggins es:

$$\eta_{sp}/c = (\eta) + K'(\eta) \eta_{sp}$$

el significado molecular de  $K'$  no se comprende todavía en forma adecuada. De estudios teóricos se ha propuesto que para moléculas en forma de madejas:

$$K' = K_H (3 A_2 M / (\eta)) f(\alpha)$$

en donde  $f(\alpha)$  es una función del factor de expansión  $\alpha$ ,  $\frac{3 A_2 M}{(\eta)}$   $f(\alpha)$  es un factor termodinámico en donde  $M$  es el peso molecular y  $A_2$  representa interacciones termodinámicas moleculares.  $K_H$  representa interacciones hidrodinámicas moleculares y probablemente tiene valores entre 0.5 y 0.7. Un solvente  $\theta$ ,

en donde  $A_2$  vale 0,  $K$  vale 0.5 a 0.7, en buenos solventes,  $A_2 > 0$  y  $K_H < 0.5-0.7$ , a medida que  $M$  aumenta, se producen variaciones iniciales importantes en el término termodinámico, y posteriormente en forma más lenta, ya que  $f(\alpha)$  no crece en forma proporcional con  $M$ . de la misma manera que  $A_2$  no decrece tan rápidamente como en un factor proporcional con  $M$  (18)

\*\*\*\*\*

## CAPITULO No. 2

### Análisis previo del problema.

En una revisión bibliográfica bastante amplia no se encontró ningún trabajo relacionado con el análisis del comportamiento de la viscosidad intrínseca y/o las constantes de la ecuación de Staudinger en función de la composición para copolímeros. Esta revisión no proporcionó datos experimentales relacionados al tema, ya que para obtenerlos es indispensable consultar todos los artículos originales relacionados, tampoco fue posible encontrar referencias directas al tema: en este sentido se puede decir que no se han realizado trabajos importantes sobre este problema. La revisión bibliográfica se fundamentó en el empleo del Chemical Abstracts de 1970 a 1985.

Se puede mencionar un artículo en el cual se propone relacionar el peso molecular y la viscosidad intrínseca por medio de una expresión en la cual se considera que los valores de las constantes de Staudinger son los mismos independientemente de la composición del copolímero. Sin embargo, no es un intento suficientemente serio por analizar el problema, ya que el interés de los autores se centra en otro aspecto de polímeros en solución. (18)

Por otra parte, en el Polymer Handbook (1975), se encuentran reportadas constantes experimentales para copolímeros de monómeros comunes en diferente concentración. Las constantes fueron determinadas cuidadosamente y difieren entre sí y respecto de los valores correspondientes a los homopolímeros puros, en condiciones semejantes. (19)

El trabajo se inició por recopilar un conjunto de datos para algunos sistemas, los cuales se encuentran en la tabla No. 1, al final del capítulo.

En base a estos datos se realizó todo el trabajo posterior.

Una primera aproximación al problema fue tratar a la viscosidad intrínseca como una función exceso de mezclado para las desviaciones que puedan existir respecto a un comportamiento ideal de acuerdo con la ecuación 21). Al hacer esto, se presupone que hay un equilibrio en la solución, que en este ca-

so estaría representado además por un flujo uniforme, independientemente de que exista equilibrio termodinámico, lo cual en la práctica no es estrictamente cierto. Esta forma de tratar el problema, que inicialmente resultó muy útil pues simplificó el manejo de los datos experimentales y el planteamiento de las diferentes ecuaciones que se utilizaron, finalmente no resultó significativa ya que se obtuvo una expresión total para calcular las constantes K y a, y no sólo sus desviaciones de un comportamiento ideal. Ello anula los problemas que puedan derivarse del empleo de estos conceptos.

Al aceptar la aproximación anterior, la ecuación 21) queda expresada de la siguiente manera:

$$(\eta)^{\circ} = (\eta)^{\circ} - \sum_i (\eta)_i^{\circ} X_i \quad 22)$$

Al emplear esta expresión se llevan implícitas las siguientes consideraciones:

1. El copolímero es una mezcla física de dos homopolímeros en solución. Esta aproximación es útil, ya que el tratamiento riguroso de la situación real está fuera del alcance de este trabajo. Este planteamiento es muy burdo, ya que la situación real es de esperar sea mucho más compleja; una molécula constituida por unidades diferentes presenta un comportamiento que es mezcla de las interacciones que existen entre las diferentes unidades, entre unidades iguales y con el solvente, con las restricciones a movimiento que implica los enlaces químicos entre las unidades consecutivas. Por ello probablemente, las propiedades dinámicas en particular sufren desviaciones muy importantes respecto a un comportamiento lineal. De cualquier manera, emplear esta aproximación simplificó de manera considerable el tratamiento de los datos experimentales.
2. Un copolímero de peso molecular dado, es equivalente a dos homopolímeros de pesos  $X_i$  del peso total, e idealmente, de viscosidad intrínseca tal que la suma correspondiente es equivalente a la viscosidad intrínseca del copolímero.

Ya que los valores de las constantes K y a se manejan en gráficas logarítmicas de peso molecular-viscosidad intrínseca, es más conveniente transformar la expresión 22) a:

$$\Delta \text{Log}(\eta)^s = \text{Log}(\eta)^s - X_1 \text{Log}(\eta)_1^o - X_2 \text{Log}(\eta)_2^o \quad 23)$$

Expresión en la que es válido hacer las siguientes substituciones:

$$\Delta \text{Log}(\eta)^s = \text{Log} K + a \text{Log} Mv \quad 24)$$

$$\Delta \text{Log}(\eta)_1^o = X_1 (\text{Log} K_1 + a_1 \text{Log} Mv) \quad 25)$$

$$\Delta \text{Log}(\eta)_2^o = X_2 (\text{Log} K_2 + a_2 \text{Log} Mv) \quad 26)$$

En donde los subíndices indican los homopolímeros y la ausencia de los mismos, valores en el copolímero. La <sup>(s)</sup> en estas expresiones indica valores en el copolímero, o "solución" por lo que puede descartarse. De la misma manera, <sup>(o)</sup> indica valores de los homopolímeros, o "componentes puros", por lo que también puede descartarse. Se usa indistintamente ( $\Delta$ ) o <sup>(e)</sup> para indicar funciones exceso. De acuerdo con estas reglas y si consideramos exclusivamente los términos en K por una parte y los términos en a por otra, podemos definir:

$$\Delta \text{Log} K = \text{Log} K - X_1 \text{Log} K_1 - X_2 \text{Log} K_2 \quad 27)$$

$$\Delta a = a - X_1 a_1 - X_2 a_2 \quad 28)$$

Obteniéndose finalmente que:

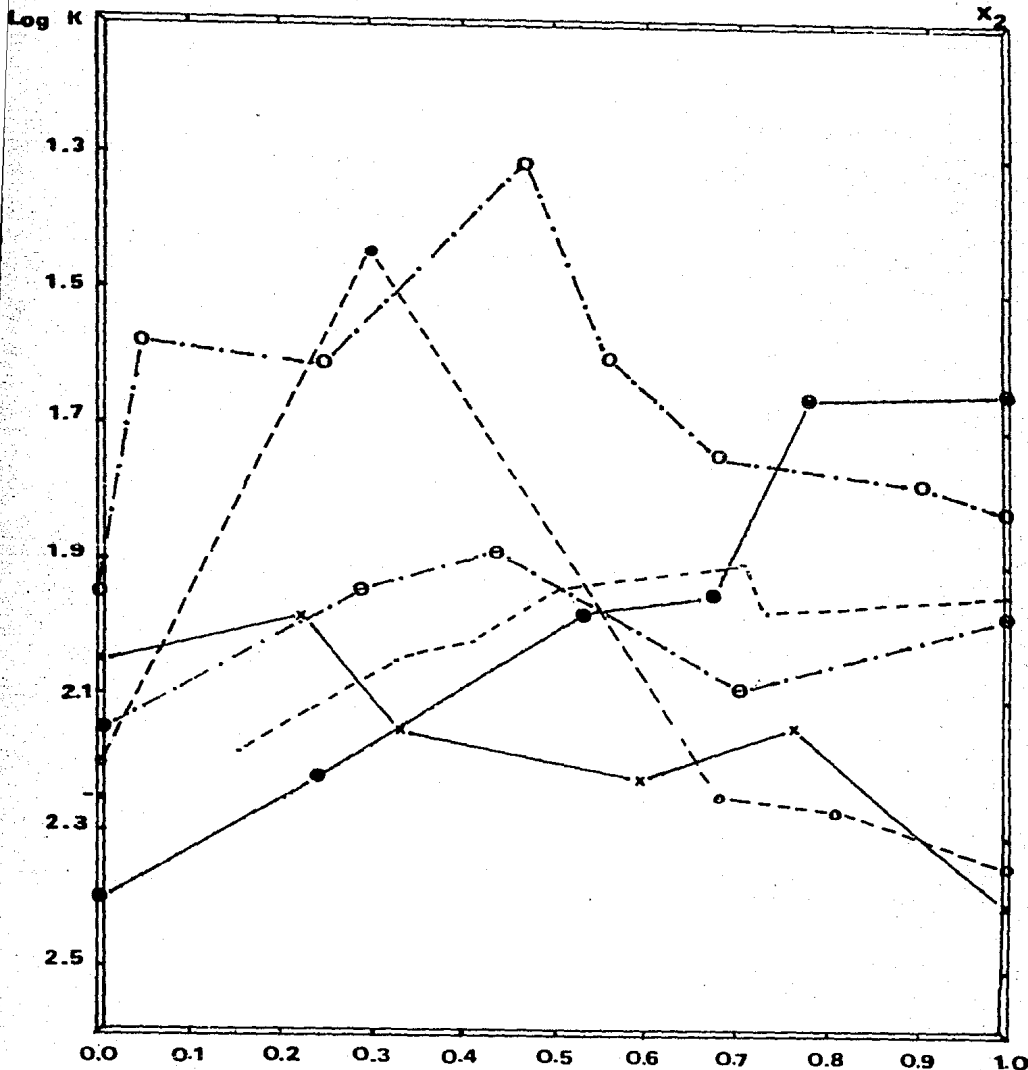
$$\Delta \text{Log}(\eta) = \Delta \text{Log} K + (\Delta a) \text{Log} Mv \quad 29)$$

Es por ello, que desde este momento se manejan en las gráficas los valores de K, a y  $(\eta)$  en forma logarítmica.

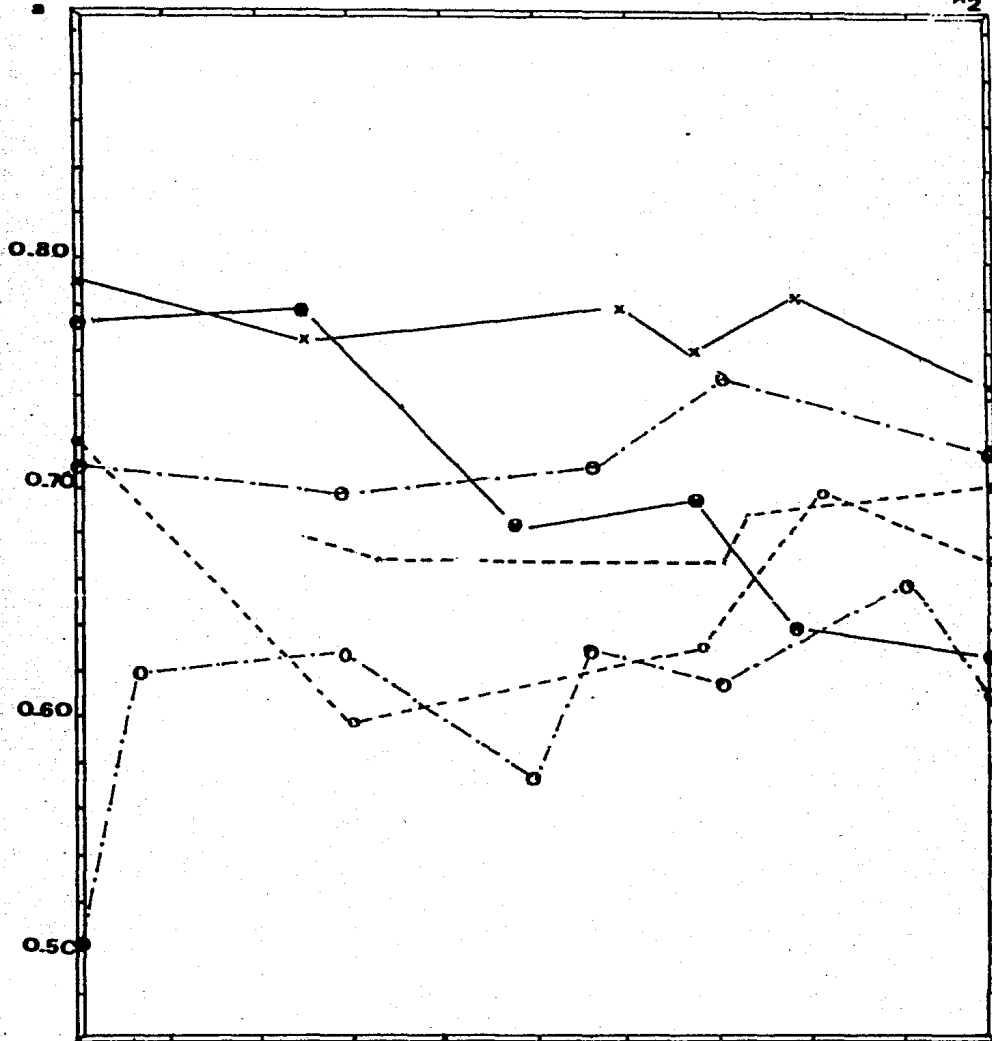
En la gráfica No. 3, pág. 32, se encuentran los valores de Log K para algunos sistemas, de los cuales se tiene información y que se encuentran enlistados en la tabla No. 1. En la gráfica No. 4, pág. 33, se encuentran los datos correspondientes al exponente a, mientras que en la gráfica número 5 se encuentran los valores de viscosidad intrínseca calculados para los mismos sistemas, a un peso molecular teórico de 100,000 u. m. a. (pág. 34).

En la gráfica 3, se observa un comportamiento no lineal para todos los sistemas respecto a K. Obsérvese que cinco de los seis sistemas contienen como uno de los monómeros al estireno (graficado como  $X_2$ ). (Consultar la tabla 1 al final del capítulo). El polímero Dimetil-itaconato/Estireno (DMI/S), se aleja de un comportamiento cuantitativo y cualitativo general en el cual se agrupan los otros cinco sistemas. Obsérvese que mientras las temperaturas son semejantes en casi todos los casos, las diferencias esenciales se centran respecto al disolvente y uno de los monómeros. Obsérvese que en el caso de los sistemas MMA/S en tolueno y MMA/S en 1-clorobutano a 30 ° C, la única diferencia es el solvente. Sin embargo, su comportamiento respecto a K, difiere bastante entre sí.

Los valores de viscosidad intrínseca tienen una alta poli-dispersidad. Las causas de ello son un gran número de factores. Los valores de K y a reportados en la tabla 1 al final del capítulo pueden tener desviaciones importantes respecto a un valor "Real" debido a la distribución de pesos moleculares de la muestra, el equipo que se emplee, pequeñas impurezas con el solvente, etc. Sin embargo, las variaciones que se registran en las gráficas 3, 4 y 5 son muy grandes para deberse únicamente a estos problemas, sobre todo si se considera que los datos reportados para cada sistema fueron generalmente determinados por el mismo equipo de investigadores, debido a que no se pudo utilizar la literatura original no es posible conocer con certeza el error experimental, sin embargo, en algunos sistemas se dispone de datos de las constantes de Staudinger determinados por diferentes investigadores y los valores reportados generalmente son significativos dentro de la tercera cifra para , mientras que para K el error es de una o dos unidades, dentro del mismo orden de magnitud (por la naturaleza de los valores de K, estas variaciones son



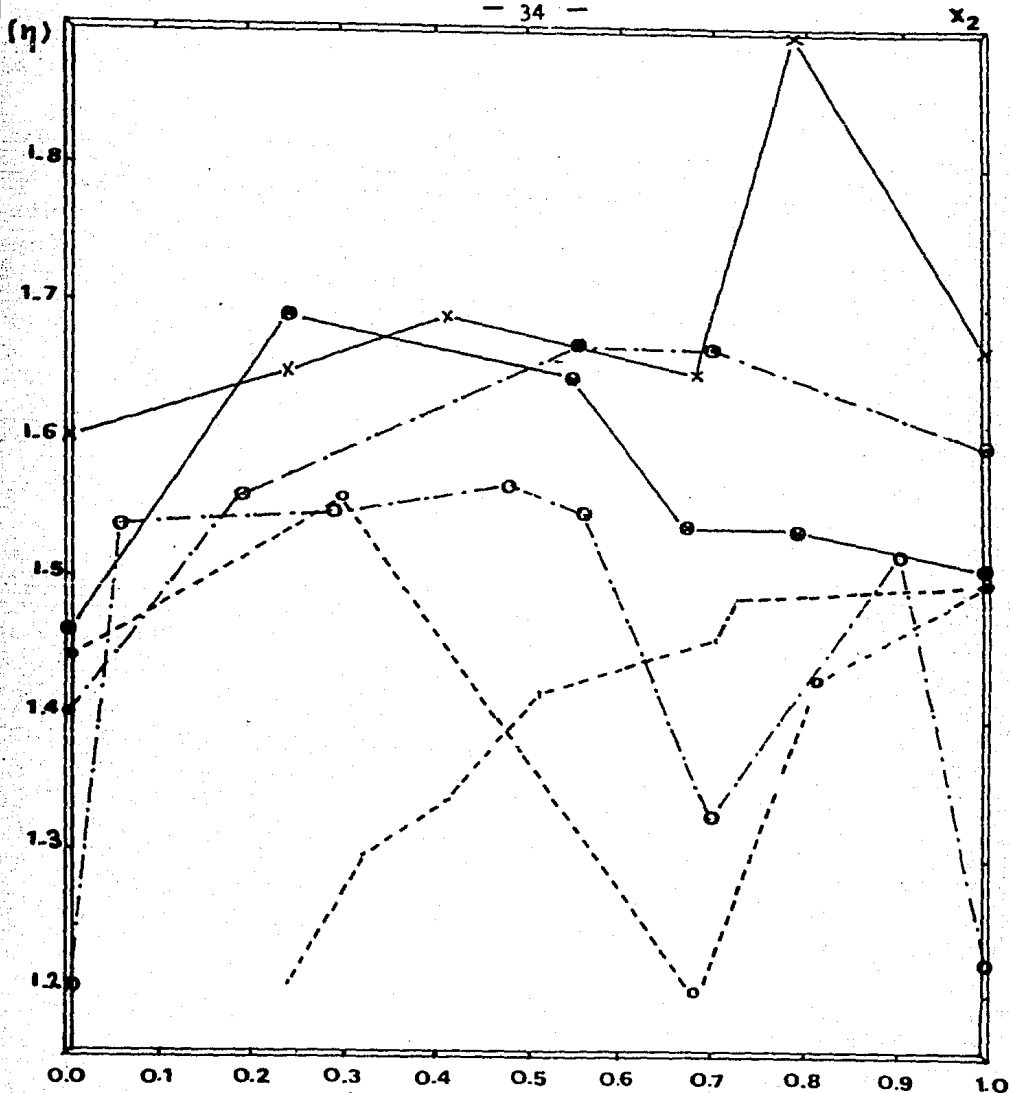
GRAFICA No. 3.  $-\log K$  en función de la composición para copolímeros de: DMI/S en tolueno a 25 °C (°); MMA/MA en butanona a 25 °C (o); Ma/S en benceno a 30 °C (x); MA/S en butanona a 30 °C (●); MMA/S en 1-cloro-butano a 30 °C y 40.8 C (○); y MMA/S en tolueno a 30 °C (⊙).



GRAFICA No.4. a en funcion de la composicion para copolime.

ros. DMI/S en tolueno a 25°C (◐); MMA/MA en butanona a 25°C (◐); Ma/S en benceno a 30°C (x); MA/S en butanona a 30°C (●); MMA/S en 1-clorobutano a 30°C Y 40.8°C (○); MMA/S en tolueno a 30°C (◐)





GRAFICA No. 5 ( $\eta$ ) en funcion de la composicion para copolimeros: DM/S en tolueno a 25°C (-); MMA/MA en butanona a 25°C (○); Ma/S en benceno a 30°C (X); MA/S en butanona a 30°C (●); MMA/S en 1-clorobutano a 30°C y 40.8°C (○) y MMA/S en tolueno a 30°C (⊖).

aceptables). Las desviaciones registradas en las gráficas no pueden atribuirse fácilmente sólo a desviaciones por error experimental.

Mientras que los valores calculados de  $(\eta)$  tienden a curvas monótonas, los valores de  $K$  y  $a$  se comportan en forma más compleja. Sin embargo, si observamos las gráficas 3 y 4, se puede notar semejanza en la forma de las curvas obtenidas para cada constante y aún entre una y otra.

El que ambas constantes de la ecuación de Staudinger tengan un comportamiento semejante no es tan extraño, puesto que la ecuación es una expresión empírica, que trata de describir un fenómeno real de manera imperfecta. Debido a ello, es muy probable que ambas constantes registren el efecto de un solo factor, como se discutió en la parte dedicada a la descripción del modelo de Flory.

Precisamente en este modelo, se considera un factor de expansión que supuestamente representa a las constantes de Staudinger. Este factor de expansión considera las variaciones en volumen que la molécula del polímero sufre en función de las interacciones que tiene con el solvente. Llegaríamos directamente a la idea de que las variaciones en las constantes de la ecuación de Staudinger son debidas a variaciones en el volumen de la molécula a medida que se modifica la composición del copolímero. Estas observaciones, además de ser coherentes con los conceptos más aceptados en el área, sugieren posibles líneas de trabajo para obtener alguna ecuación empírica o semiempírica que describa las variaciones observadas en forma razonablemente precisa. En la gráfica No. 5, se encuentran las curvas correspondientes a las variaciones en viscosidad intrínseca con la composición para los mismos sistemas. Aunque es menos claro, también en este caso los datos siguen un patrón de comportamiento relativamente uniforme.

\*\*\*\*\*

Tabla 1. Constantes K y a para diferentes sistemas (Tomadas del Polymer Hand book, 2nd ed, J. Brandrup, E.A. Immergut, Ed. Wiley -- Interscience, 1975)

Copolímero (composición)	Solvente	t°C	K x 10 <sup>3</sup> Ml/gr	a	Int. Val. M x 10 <sup>-4</sup>
<b>DMI/S</b>					
75/25	Tolueno	25	6.6	0.68	6-22
67/33	"	"	9.0	0.67	4-19
59/41	"	"	9.7	0.67	5-38
49/51	"	"	11.7	0.67	6-24
29.5/70.5	"	"	12.8	0.67	7-36
27/73	"	"	10.9	0.69	6-49
<u>0/100</u>	<u>"</u>	<u>"</u>	<u>11.45</u>	<u>0.712</u>	<u>3-58</u>
<b>MMA/MA</b>					
100/0	Butanona	25	6.9	0.72	13-147
70/30	"	"	36.6	0.60	31-187
32/68	"	"	11.1	0.63	37-137
19/81	"	"	11.7	0.70	56-208
<u>0/100</u>	<u>"</u>	<u>"</u>	<u>14.1</u>	<u>0.67</u>	<u>3-330</u>
<b>Ma/S</b>					
100/0	Benceno	30	4.5	0.79	25-150
76/24	"	"	7.42	0.766	7-28
59/41	"	"	6.15	0.780	7-40
33/67	"	"	7.18	0.759	7-36
22/78	"	"	10.47	0.784	7-100
<u>0/100</u>	<u>"</u>	<u>"</u>	<u>8.93</u>	<u>0.744</u>	<u>8-93</u>
<b>MA/S</b>					
100/0	Butanona	25	3.97	0.772	25-190
76/24	"	"	6.15	0.780	8.9-28
47/53	"	"	10.7	0.724	6.7-24.4
33/67	"	"	11.4	0.696	6.6-36
22/78	"	"	22.1	0.640	2.6-80
<u>0/100</u>	<u>"</u>	<u>"</u>	<u>23.0</u>	<u>0.630</u>	<u>40-379</u>

Copolímero (Composición)	Solvente	t °C	K x 10 <sup>3</sup> Ml/gr	a	Int. Val. M x 10 <sup>-4</sup>
<b>MMA/S</b>					
100/0	1-cloro	35.4	50.5	0.50	13-68
94/06	butano	48.8	27.6	0.620	20-100
71/24	"	30	24.9	0.63	48-81
52/48	"	40.8	49.0	0.575	18-155
44/56	"	40.8	24.9	0.630	5-81
30/70	"	30	17.6	0.617	5-55
10/90	"	40.8	16.6	0.659	20-82
0/100	"	40.8	15.1	0.609	29-106
<b>MMA/S</b>					
100/0	Tolueno	30	7.0	0.71	19-263
71/29	"	"	11.4	0.70	7-106
44/56	"	"	13.2	0.71	4.8-81
30/70	"	"	8.32	0.75	5-55
0/100	"	"	10.6	0.715	4-300

Notas a la tabla:

- a) Las composiciones están dadas en fracción mol.
- b) La columna 1 indica el tipo de polímero y su composición con las siguientes abreviaturas: DMI: Dimetil Itaconato, S: Estireno, E: Etileno, Ms: Alfa metilestireno, MA: Acrilato de Metilo, MMA: Metacrilato de Metilo.
- c) La columna 6 indica el intervalo de pesos moleculares en que se determinó el valor de las constantes. (recordar que ambas varían con el peso molecular).
- d) Los métodos por los cuales se determinó el valor de las constantes son diferentes, aunque las fracciones que se emplearon fueron bastante estrechas, por lo que se acepta la aproximación de que  $\bar{M}_w = \bar{M}_v = \bar{M}_n$ . (Para mayor información, consultar la referencia citada).
- e) Los datos para cada sistema, fueron determinados por el mismo grupo de investigadores. En algunos casos, los datos para los homopolímeros se obtuvieron de fuentes diferentes. En esos casos, cuando existía más de un dato reportado, se consideró un valor promedio. (El caso del estireno, del cual hay bastante información. Para este polímero se consideraron los valores para el polímero al azar.

\*\*\*\*\*

### CAPITULO No. 3

#### Desarrollo del modelo propuesto.

De las observaciones que se hicieron en el capítulo anterior, se obtuvieron las bases para el planteamiento del modelo empírico que se presenta en las siguientes páginas.

Se consideraron esencialmente los siguientes puntos:

1. Existe la tendencia a dos puntos de inflexión en las curvas de comportamiento con la composición para las constantes  $K$  y  $a$  de la ecuación de Staudinger, en las gráficas 3 y 4.
2. Se observa una tendencia a comportamiento simple en los valores de viscosidad intrínseca en la gráfica 5.
3. Diferentes sistemas de copolímero muestran diferencias significativas en la amplitud y posición de los máximos y mínimos para las curvas correspondientes.

En un sistema copolímero-solvente-temperatura, según el modelo de Flory, podemos suponer tres efectos predominantes: interacciones Mon.A-Mon.B, interacciones Mon.A-Solvente e interacciones Mon.B-solvente.

Si consideramos condiciones  $\theta$ , las interacciones que pueden existir son del tipo Monómero A - Monómero B, ya que las interacciones con el solvente son nulas. Desgraciadamente esto es una situación que nunca se presenta en la realidad ya que si existe un solvente  $\theta$  para ambos monómeros, forzosamente debemos tener una semejanza muy grande entre los mismos: un homopolímero.

En la realidad siempre se presentarán las tres interacciones en mayor o menor grado, para diferentes composiciones: únicamente en el caso que el solvente tenga características de solvente  $\theta$  para uno de los monómeros, podemos esperar que el problema se simplifique un poco, existiendo solamente dos interacciones.

Estas tres interacciones determinan las dimensiones finales de la molécula en disolución.

En gráficas como las que se muestran en el capítulo anterior, en las cuales se considera un parámetro del polímero, dependiente de las dimensiones de la molécula, como en el caso de las constantes de Staudinger, podemos esperar lo siguiente:

Al variar la composición, variamos también las relaciones entre las tres diferentes interacciones. A composiciones intermedias predominarán las interacciones de tipo Mon.A-Mon. B, mientras que las otras interacciones predominarán en las zonas de predominio del monómero correspondiente. Una curva que se apegue a las suposiciones anteriores puede presentar hasta dos puntos de inflexión, ya que pueden existir interacciones atractivas y/o repulsivas entre los diferentes componentes del sistema, dependiendo de las características químicas de los mismos: básicamente diferencias en densidad electrónica.

Si consideramos expresiones más simples, como serían las que representan curvas con un solo punto de inflexión, no es posible obtener un ajuste aceptable para los datos experimentales de que se dispone.

Por ejemplo, se emplearon la expresión A y algunas de sus variantes:

$$\phi^E = X_1 X_2 (X_1 P_1 + X_2 P_2) \quad A)$$

$$\phi^E = (\phi^O_1 X_1 + \phi^O_2 X_2) X_1 X_2 \quad B)$$

$$\phi^E = (\phi^O_1 X_1 + \phi^O_2 X_2) X_1 X_2 H \quad C)$$

Las tres expresiones anteriores contienen términos que representan las interacciones monómero-solvente, esto es muy claro en las expresiones B y C. Sin embargo, la dificultad de las mismas se encuentra en que no son capaces de apegarse en forma aceptable al comportamiento de los datos experimentales, partiendo de la suposición de que los mismos tienen errores experimentales pequeños, basada en la semejanza entre los datos reportados por diferentes in-

investigadores para un mismo sistema (particularmente en los sistemas de estireno-acrilatos). Esta suposición es esencial para el desarrollo del trabajo. Si se acepta, podemos obtener la expresión 30), que se ajusta en forma adecuada a los datos experimentales, y que considera los tres tipos de interacción.

$$\rho^e = x_1 x_2 (P_1 x_1 + P_2 x_2 + Q x_1 x_2) \quad 30)$$

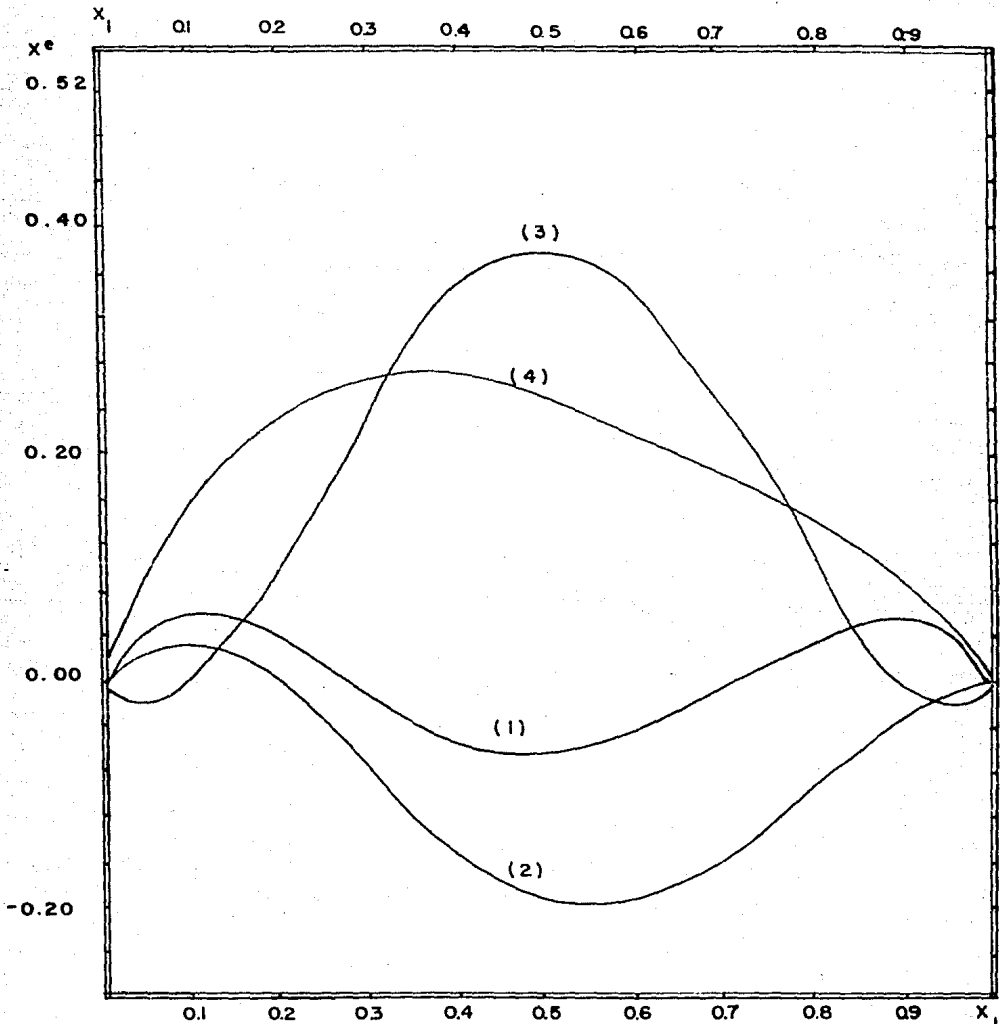
En esta ecuación,  $P_1$  y  $P_2$  representan constantes de ajuste por interacciones monómero-solvente, y por ello están multiplicados por la fracción mol del monómero correspondiente. La constante  $Q$  representa las interacciones entre monómeros, por lo que deben considerarse las fracciones mol de cada uno. El término  $x_1 x_2$  fuera del paréntesis tiene dos funciones: al igual que el término multiplicando a  $Q$ , define una máxima interacción en  $x = 0.5$ . Además este término define los límites de la expresión: cuando  $x_1$  ó  $x_2$  valen 1, la expresión total vale cero (recordemos que la relación entre  $x_1$  y  $x_2$  es  $x_1 = 1 - x_2$ , por lo que si un término vale cero, el otro necesariamente vale 1).

La ecuación es relativamente flexible, dependiendo de los valores que asuman las constantes respectivas.

En la gráfica 6, página 42, se muestran diferentes curvas obtenidas al aplicar diferentes constantes a la ecuación 30. Los valores obtenidos se encuentran en la tabla 2. (Pág. 54)

Como se observa en las curvas presentadas, el efecto de cada una de las constantes no se nota siempre de manera explícita. De tal forma, es posible que un sistema tenga un comportamiento acorde con la expresión 30), sin que se manifieste con claridad. Esto puede ocurrir por ejemplo en las curvas para viscosidad intrínseca, en donde puede encontrarse más enmascarado el efecto total de las interacciones que en las curvas para las constantes correspondientes a la ecuación de Staudinger, en donde la manifestación de los diferentes efectos puede encontrarse más separada.





**Gráfica No 6 Comportamiento de la ecuación 30 para diferentes constantes arbitrarias: (1)  $P_1 = P_2 = 1$ ,  $Q = 5$ . (2)  $P_1 = P_2 = -1$ ,  $Q = 10$ . (3),  $P_1 = 0$ ,  $P_2 = 1$ ,  $Q = 5$ . (4)  $P_1 = 1$ ,  $P_2 = 2$ ,  $Q = -2$ .**

La expresión 30, aun con las consideraciones anteriores sigue siendo esencialmente empírica, ya que aún en el caso de que funcione en forma adecuada para describir el comportamiento de los diferentes sistemas, no sabemos exactamente qué puede determinar las diferentes magnitudes de las constantes.

Para aplicar esta ecuación, es necesario conocer los valores de las constantes de Staudinger para ambos homopolímeros de un sistema. Esta condición se cumple para cinco sistemas en los datos que se reportan en este trabajo. Para el sexto sistema, se propuso un valor para el dato faltante de uno de los homopolímeros para después aplicar el procedimiento de análisis que se describe más adelante. El valor propuesto se modificó en diferentes secuencias de cálculo, hasta obtener el mejor ajuste.

Para calcular el valor de las constantes para cada sistema, se siguió un algoritmo de cálculo muy sencillo. (21), (22)

La expresión 30 se transformó a:

$$\phi^c = x_1 x_2 (P_1 x_1 + P_2 x_2 + Q x_1 x_2) + \theta_1 x_1 + x_2 \theta_2 \quad (31)$$

$\phi^c$  representa el valor de la constante (K en forma logarítmica, a), que se está calculando por medio de la ecuación. Este valor se puede comparar con el valor real de la constante a la composición correspondiente, reportado en la tabla 1, obteniéndose una desviación o error, E, de acuerdo con:

$$E = \phi^r - \phi^c \quad (32)$$

Si el ajuste de los datos experimentales y la ecuación es perfecto, E debe valer cero.

Lo que se hizo fue introducir en una microcomputadora Apple IIe, los datos correspondientes a la función real para cada composición. Se introdujo la ecuación 31, proporcionando los datos para los homopolímeros puros. Se programó la máquina para calcular el valor de  $\phi^c$  y después el valor de E.

Como valores iniciales de  $P_1$ ,  $P_2$  y  $Q$  se tomó 1.0. Se estableció una magnitud aceptable inicial para  $E$ , de 0.2 para los valores iniciales de  $\text{Log } K$ , de 0.02 para  $a$  (valores positivos o negativos).

Debido al reducido número de datos para cada sistema, se identificó a cada uno en forma individual en un arreglo matricial considerando el número de indentificación, el valor de composición y el valor de la constante. De esta manera fue posible plantear a la computadora las siguientes alternativas:

1. Si  $E$  para el dato  $n$  (número de dato) es mayor/menor que 0.02 (positivo/negativo para  $a$ ) resta/suma 0.001 a  $P_2$  (datos abajo de  $X_1$  igual 0.33)
2. Si  $E$  para el dato  $n$  es menor/mayor que  $\pm 0.02$ , pasa a la siguiente serie de datos.
3. Si  $E$  para el dato  $n$  es mayor...etc. (igual que en 1, pero para el caso de los datos con  $X_1$  arriba de 0.67 y modificando  $p_1$ ).
4. Igual que 2.
5. Si  $E$  para el dato  $n$  es mayor, ...etc. (igual que en 1 pero con los datos con  $X_1$  arriba de 0.33 y abajo de 0.67 y modificando  $a$  Q).
6. Igual que en 2.

Todas las instrucciones anteriores se manejaron por medio de subrutinas. Cuando se obtenía un ajuste para todos los datos dentro de los límites indicados, el programa se detenía.

Se plantearon instrucciones para que entonces se mostrara en pantalla los valores de  $E$  para cada dato y los valores calculados para las constantes.

Los límites de  $E$  se modificaron en forma gradual hasta llegar a un punto en que ya no era posible un mejor ajuste (en esas condiciones la máquina se-

guía trabajando en forma indefinida: cuando lograba una constante que permitía calcular el resultado dentro del límite propuesto para un dato, los otros datos se salían de los límites. En la gráfica 7, Pág. 46, se muestra el diagrama de flujo del programa empleado.

El criterio que se siguió para clasificar los datos en grupos fué un tanto arbitrario, pero considerando en qué región tiene mayor efecto la modificación de cada constante.

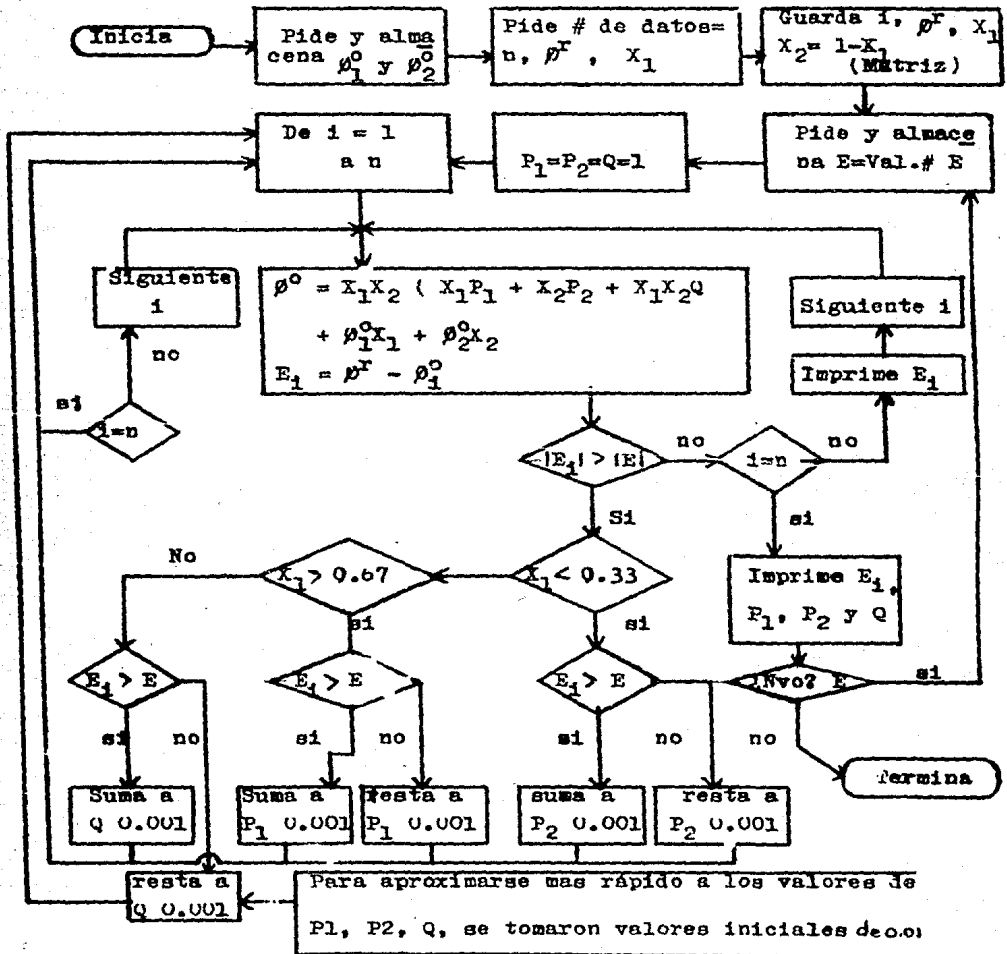
Como ya se mencionó,  $P_1$  predomina en altos valores de  $X_1$ ,  $P_2$  predomina en valores bajos de  $X_1$ , mientras que  $Q$  predomina en valores intermedios.

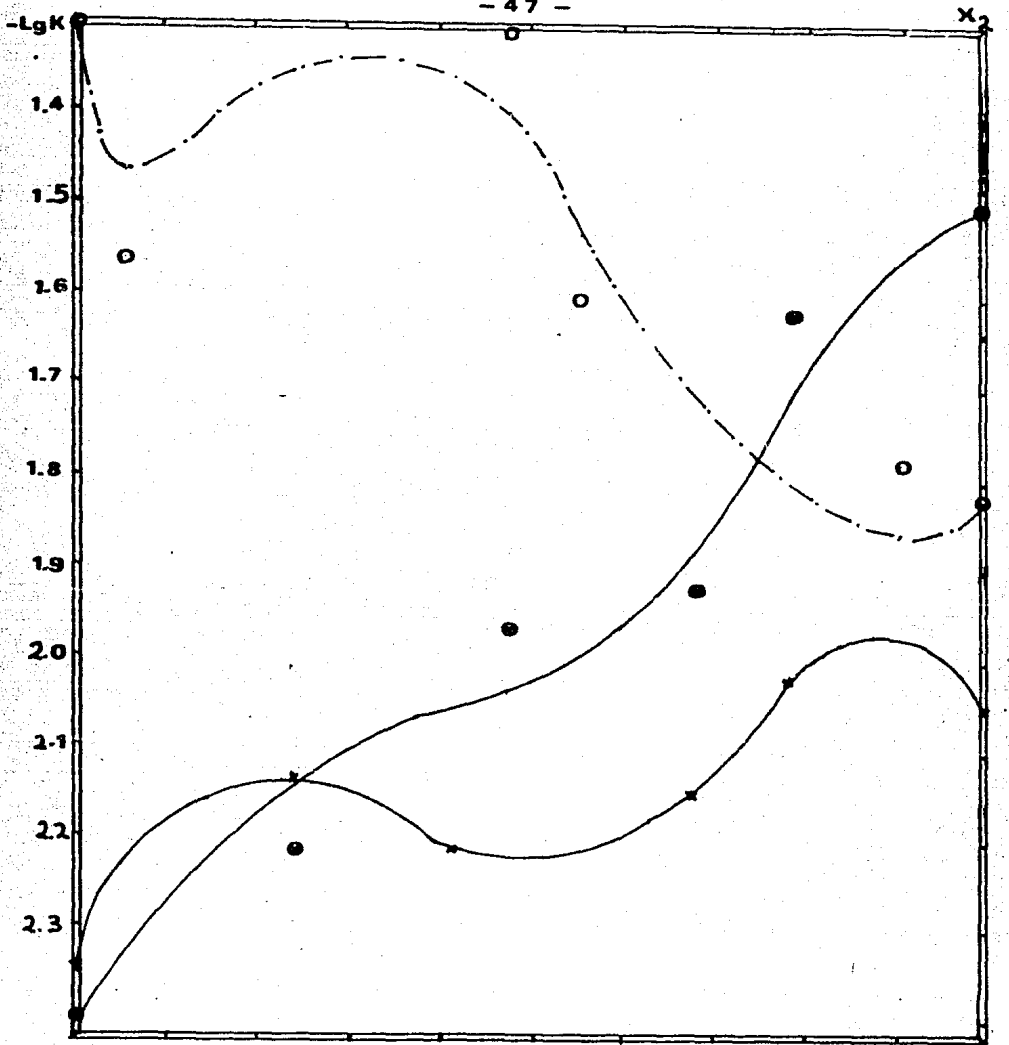
Posteriormente se hizo un programa mucho más sencillo, conteniendo solamente la expresión 31. En el mismo se introdujeron los valores que se obtuvieron para cada constante en los diferentes sistemas, y se calculó el valor de  $\theta^c$  a intervalos de 0.05 en el valor de  $X_1$ , para poder graficar las curvas correspondientes.

Las gráficas de las páginas siguientes muestran los resultados de los cálculos para los diferentes sistemas de la tabla 1. Los puntos representan los datos experimentales mientras que la curva es el resultado de los cálculos de la ecuación 31. En las gráficas 12 y 13 se encuentran las curvas calculadas para el comportamiento de la viscosidad intrínseca a un peso molecular de 100,000. Estas curvas se obtienen en forma indirecta: al calcular los valores de las constantes  $K$  y  $a$  para diferentes composiciones, y utilizando la ecuación de Staudinger para obtener el valor de viscosidad.

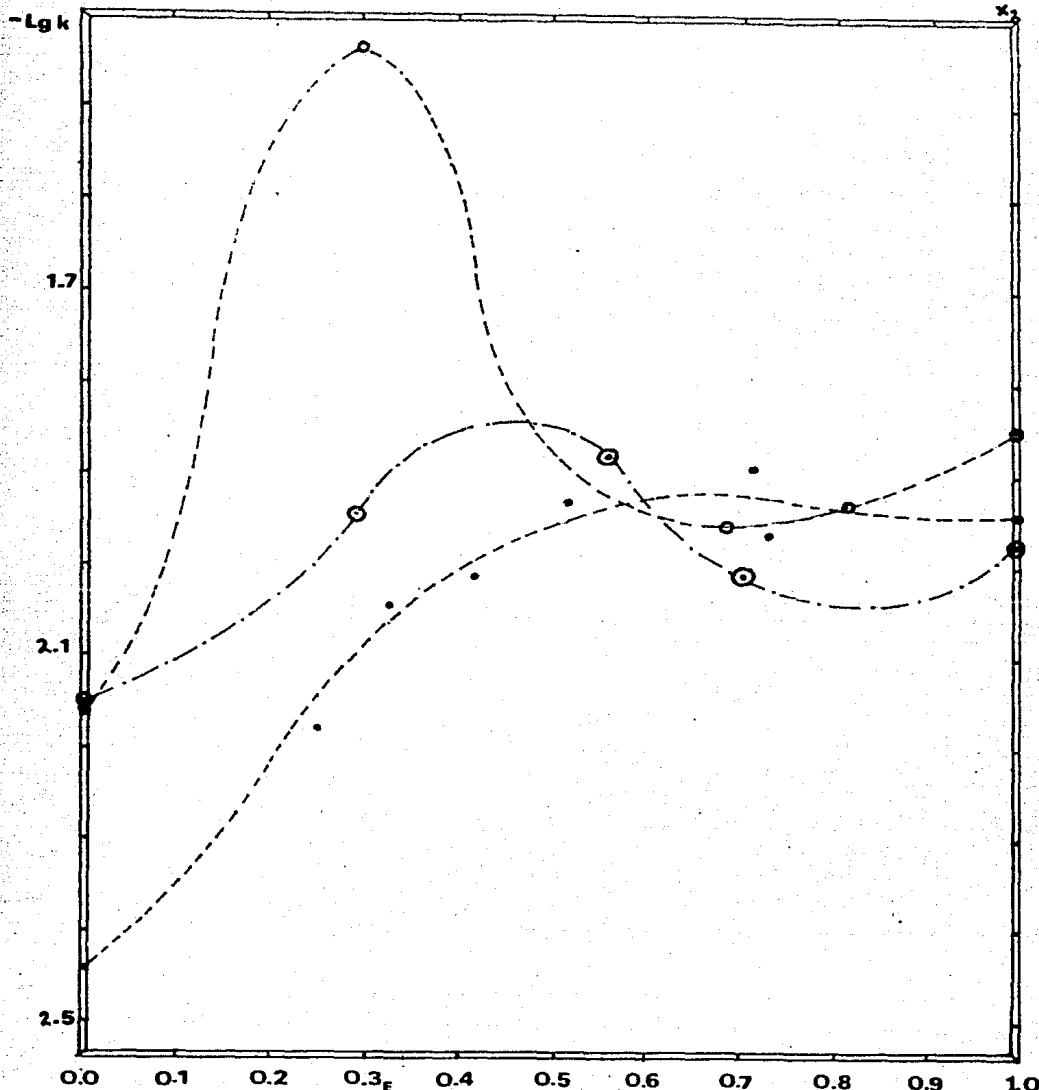
Aquí se vuelve más evidente la razón de haber desarrollado una ecuación para las constantes de Staudinger en lugar de la viscosidad intrínseca: las curvas de viscosidad aparentemente requerirían de una ecuación diferente para cada peso molecular. Al disponer de la ecuación 31), se puede observar, sin embargo, que la misma puede describir también la viscosidad intrínseca, puesto que ésta, en términos logarítmicos, es descrita por una combinación lineal de las constantes  $P_1$ ,  $P_2$  y  $Q$  para los valores  $K$  y  $a$  respectivos. Sin embargo,

Grafica No. 7. Diagrama de Flujo del programa empleado para obtener los valores correspondientes de  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $Q$ , de la ecuación 31 para los diferentes sistemas de wopolimero de la tabla No. 1.

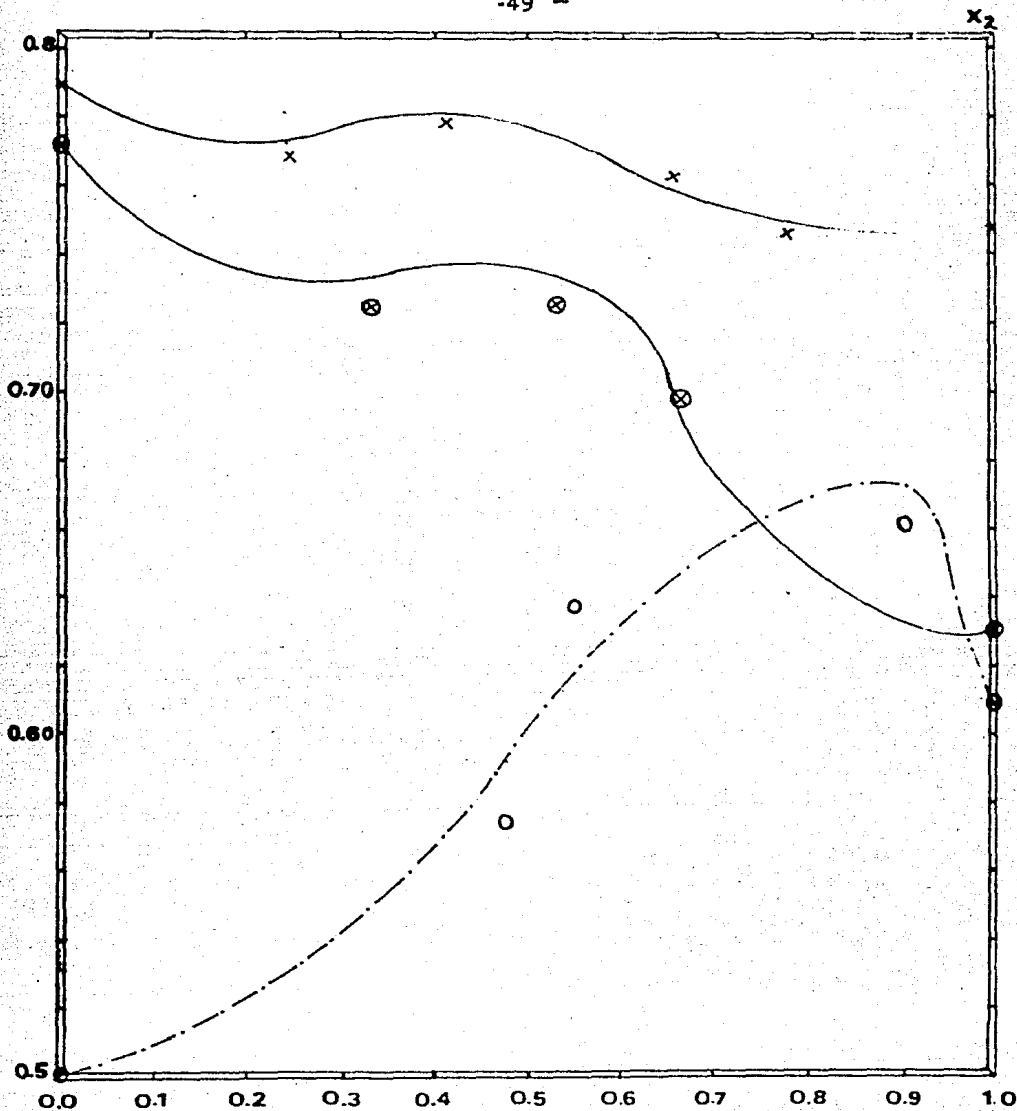




GRAFICA No.8 CURVAS TEORICAS Y PUNTOS EXPERIMENTALES. PARA  $-LgK$  DE LOS SISTEMAS: MMA/S EN 1-CLOROBUTANO A 40.8 °C (O), MA/S EN BENCENO A 30 °C, MA/S EN BUTANONA A 30 °C ((X) Y (●) RESPECTIVAMENTE).

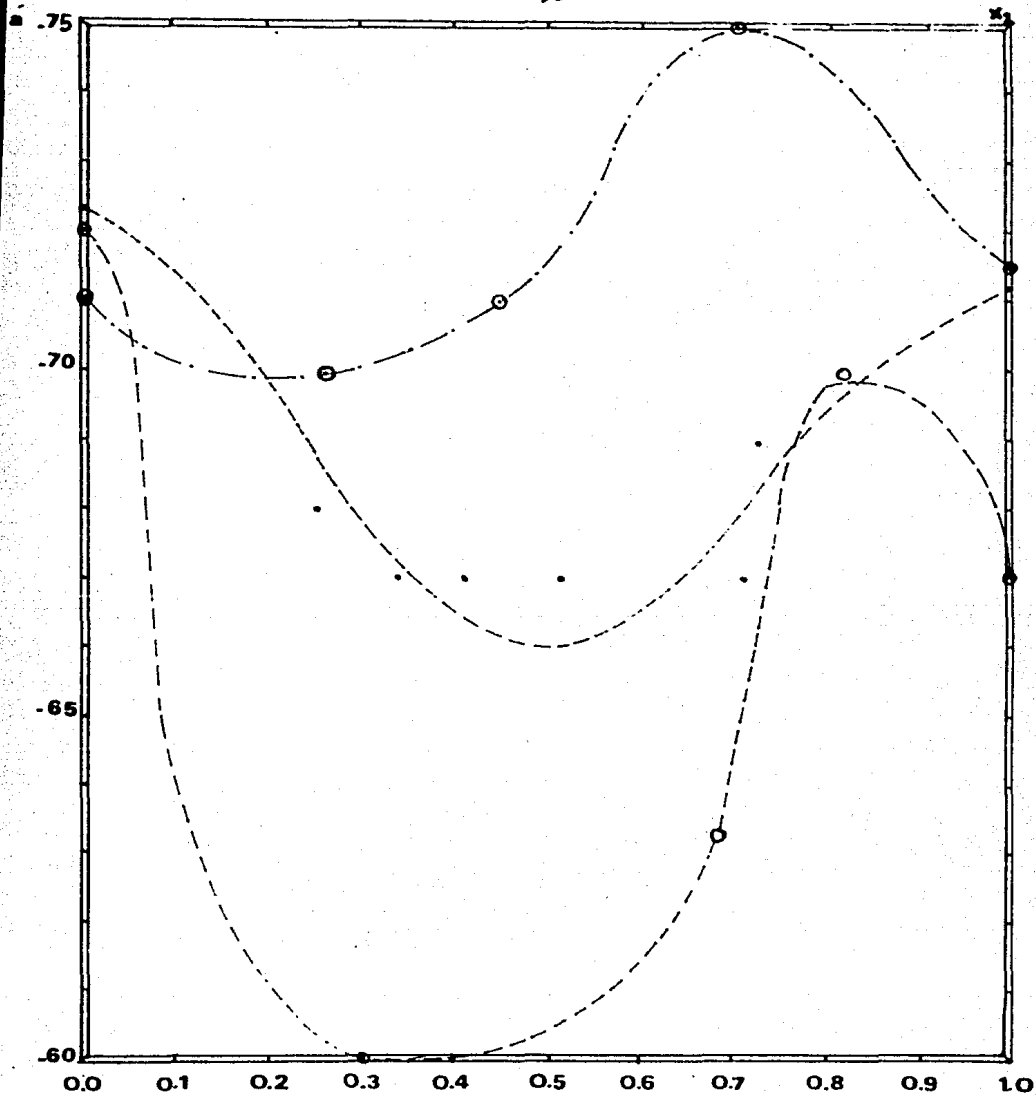


GRAFICA No. 9 CURVAS TEORICAS Y LOS PUNTOS EXPERIMENTALES PARA  $-Lgk$  DE LOS SISTEMAS: DMI/S EN TOLUENO A 25°C (·), MMA/MA EN BUTANONA A 25°C (○), MMA/MA EN BUTANONA A 25°C (●) Y MMA/S EN TOLUENO A 30°C (⊙).

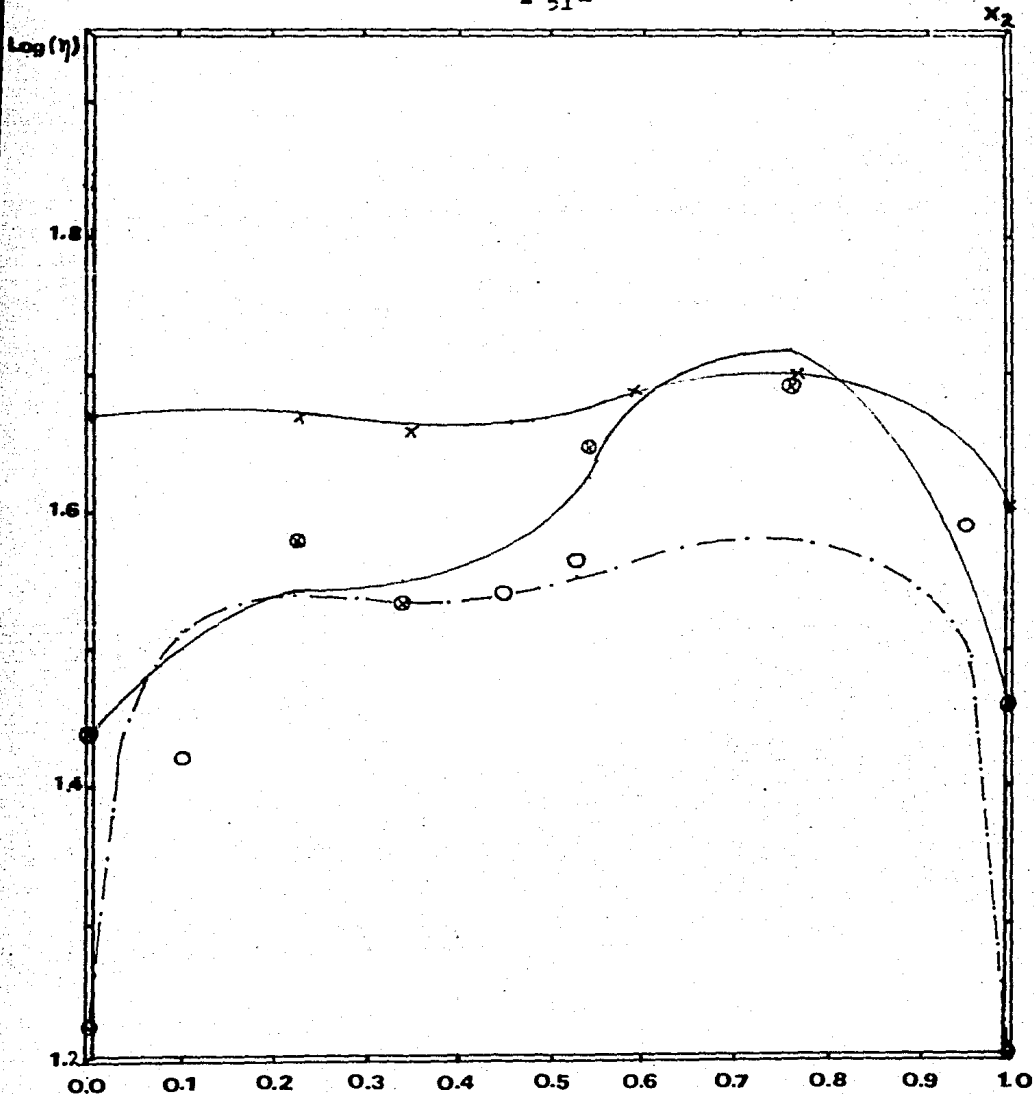


GRAFICA No.10 CURVAS TEORICAS Y PUNTOS EXPERIMENTALES PARA  $a$  DE LOS SISTEMAS: MMA/S EN 1-CLOROBUTANO A 40.8 °C, (O), MA/S EN BENCENO A 30 °C (X), MA/S EN BUTANONA A 30 °C (⊗).

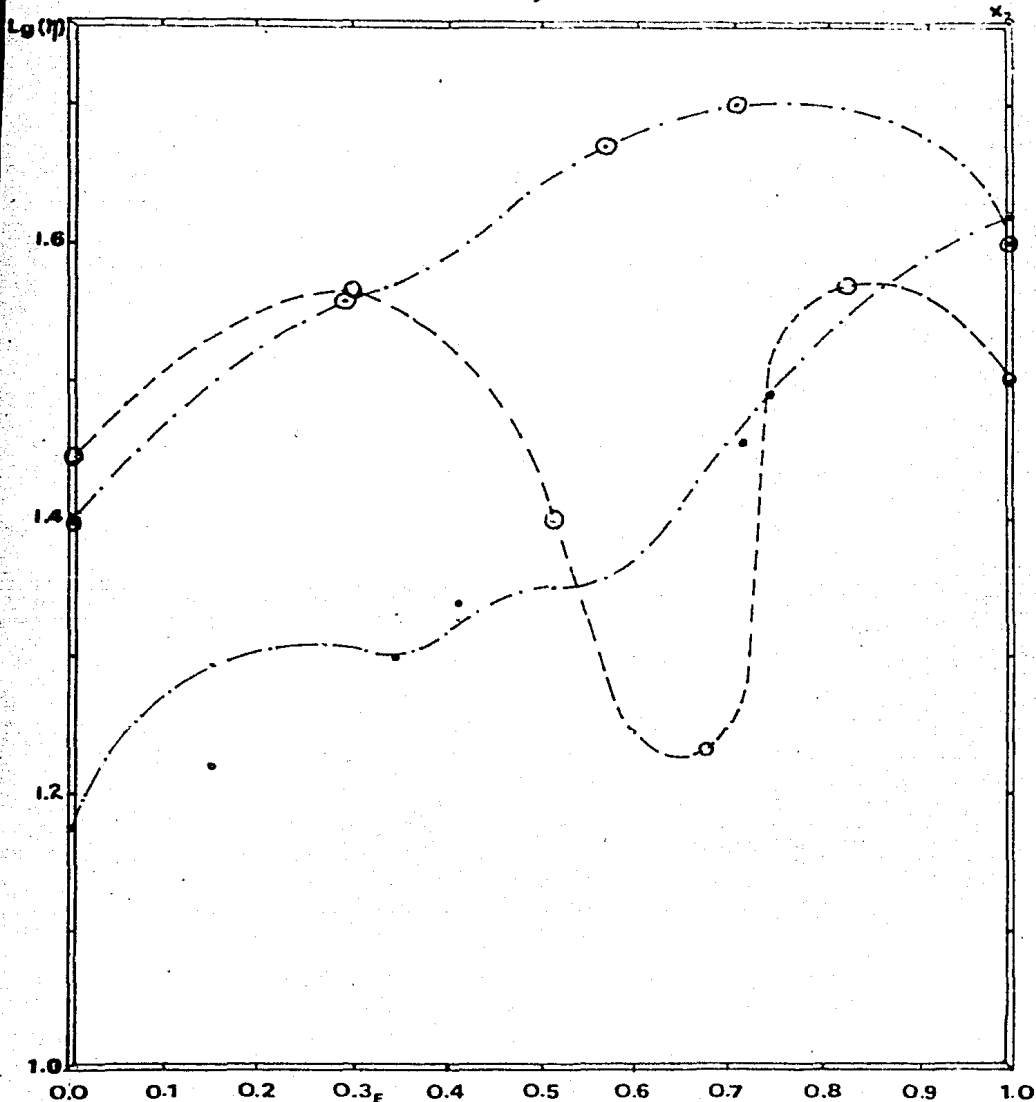




GRAFICA No. 11. CURVAS TEORICAS Y LOS PUNTOS EXPERIMENTALES PARA « DE LOS SISTEMAS: DMI/S EN TOLUENO A 25°C (- · -), MMA/MA EN BUTANONA A 25°C (○); MMA/MA EN BUTANONA A 25°C (·) Y MMA/S EN TOLUENO A 30°C (○).



GRAFICA No.12 CURVAS TEORICAS Y PUNTOS EXPERIMENTALES PARA  $(\eta)$  DE LOS SISTEMAS: MMA/S EN 1-CLOROBUTANO A 40.8 °C, (O), MA/S EN BENCENO A 30°C (X), MA/S EN BUTANONA A 30°C (●). (pm=100,000 u.m.a.).



GRAFICA No.13 CURVAS TEÓRICAS Y LOS PUNTOS EXPERIMENTALES PARA  $(\eta)$  DE LOS SISTEMAS: DMI/S EN TOLUENO A 25°C (·), MMA/MA EN BUTANONA A 25°C (○) Y MMA/S EN TOLUENO A 30°C (●). ( $\rho_m = 100,000 \text{ } \mu\text{m.a.}$ )

la magnitud de la aportación de cada término de la ecuación de Staudinger, depende del peso molecular, y por lo tanto, también un valor de  $P_1$ ,  $P_2$ , y  $Q$ , obtenido directamente para  $(\eta)$ , dependerá del peso molecular, siendo aplicable la ecuación 31). Puede resultar interesante en un trabajo posterior realizar un estudio de dicha dependencia.

La tabla No. 3, Pág. 57, contiene los resultados de los cálculos teóricos comparados con los valores experimentales para cada sistema. Se reportan los valores de  $-\log K$  y de  $K$ , ya que la amplitud de las desviaciones se manifiesta de diferente manera en cada grupo de datos. En la tabla No. 4, se reportan los valores de las constantes correspondientes a la ecuación 31 para cada sistema de acuerdo con el ajuste por computadora que se describió previamente. Igualmente se reporta el valor de las constantes estimadas para el sistema que lo requirió.

Con este método de ajuste es posible modificar en forma alternativa los valores de las diferentes constantes de la expresión 31) hasta ajustar la misma a los valores experimentales. No siempre se logró un ajuste perfecto, como puede notarse en varias gráficas. Esto resulta muy importante, sobre todo si consideramos las características de la ecuación 31). Si desarrollamos la expresión eliminando paréntesis y substituyendo a  $X_2 = 1 - X_1$ , se obtiene que:

$$QX_1^4 + (P_2 - P_1 - 2Q) X_1^3 + (P_1 - 2P_2 - Q) X_1^2 + P_2 X_1 \quad 30')$$

La única diferencia entre el polinomio de 30<sup>1)</sup> y la expresión 31) se encuentra en un término  $X_1 Q_1^0 + X_2 Q_2^0$  al considerar la parte "ideal" del sistema, y que, siendo una línea recta, únicamente modifica el eje de coordenadas de la ecuación 30). El polinomio 30<sup>1)</sup> equivalente a la ecuación 30) es de 4o. grado, con dos raíces que son triviales: en  $X=0$  y  $X=1$  tiene valor de  $\theta^e = 0$ , dentro del intervalo de composiciones de 0-100% existen dos raíces cuya posición se encuentra determinada por los valores relativos de  $P_1$ ,  $P_2$  y  $Q$ . Si contamos con tres datos para el copolímero y los valores correspondientes a los homopolímeros, se pueden substituir los va-

lores de composición en términos de  $X_1$  y el valor de función exceso calculado del valor real menos el término lineal, con lo cual obtenemos un sistema de tres ecuaciones lineales en términos de  $P_1$ ,  $P_2$  y  $Q$ . Los valores de las constantes que se obtienen serán útiles dependiendo de la exactitud de los datos experimentales. Para sistemas con mayor número de datos es posible obtener mejores valores de las constantes empleando un método de ajuste adecuado.

Al aplicar el procedimiento del sistema de ecuaciones a los datos de MMA/NA en Butanona y MMA/S en tolueno, los valores de las constantes coinciden hasta el tercer decimal, por lo que, si bien no se demuestra de manera absoluta la validez del método de ajuste, permite confiar en mucho mayor medida en el mismo.

\*\*\*\*\*

Tabla 2. Valores calculados para la función exceso descrita por la ecuación 30, usando valores arbitrarios de  $P_1$ ,  $P_2$  y  $Q$ .

Col. 2,  $P_1$  igual  $P_2$  igual 1,  $Q$  igual 5.

Col. 3,  $P_1$  igual  $P_2$  igual -1,  $Q$  igual a 10.

Col. 4,  $P_1$  igual 0,  $P_2$  igual 1,  $Q$  igual 5.

col. 5,  $P_1$  igual  $P_2$  igual 2,  $Q$  igual -2

Valor de $X_1$	Col. 2	Col. 3	Col. 4	Col. 5
0.05	0.059	-0.025	0.056	0.088
0.10	0.131	-0.009	0.122	0.155
0.15	0.209	0.035	0.190	0.203
0.20	0.288	0.096	0.0256	0.237
0.25	0.363	0.164	0.316	0.258
0.30	0.431	0.231	0.368	0.269
0.35	0.486	0.290	0.407	0.272
0.40	0.528	0.336	0.432	0.269
0.45	0.554	0.365	0.442	0.261
0.50	0.563	0.375	0.438	0.250
0.55	0.554	0.365	0.418	0.236
0.60	0.528	0.336	0.384	0.221
0.65	0.486	0.290	0.333	0.204
0.70	0.431	0.231	0.284	0.185
0.75	0.363	0.164	0.223	0.164
0.80	0.288	0.096	0.160	0.141
0.85	0.209	0.035	0.100	0.114
0.90	0.131	-0.009	0.064	0.075
0.95	0.59	0.025	0.01	0.045

Tabla No. 3. Valores teóricos y experimentales de las constantes de la Ecuación de Staudinger en función de la composición. (Ref. ver Tabla 1)

Clave	$x_1$	$a^r$	$a^c$	$-\text{Log } K^r$	$-\text{Log } K^c$	$K^r \times 10^3$	$K^c \times 10^3$
1	0.22	0.640	0.649	1.621	1.701	21.1	19.9
	0.33	0.696	0.687	1.943	1.883	11.4	13.1
	0.47	0.724	0.733	1.971	2.040	10.7	9.12
	<u>0.76</u>	<u>0.780</u>	<u>0.772</u>	<u>2.211</u>	<u>2.144</u>	<u>6.15</u>	<u>7.18</u>
2	0.10	0.659	0.673	1.780	1.862	16.6	13.7
	0.44	0.630	0.617	1.604	1.531	24.9	30.1
	0.52	0.575	0.589	1.310	1.401	49.0	39.7
	<u>0.94</u>	<u>0.670</u>	<u>0.657</u>	<u>1.559</u>	<u>1.466</u>	<u>27.6</u>	<u>34.2</u>
3	0.22	0.744	0.743	2.049	2.045	8.9	9.0
	0.33	0.759	0.761	2.144	2.148	7.2	7.1
	0.59	0.780	0.779	2.211	2.208	6.1	6.2
	<u>0.76</u>	<u>0.766</u>	<u>0.765</u>	<u>2.130</u>	<u>2.126</u>	<u>7.4</u>	<u>7.5</u>
4	0.30	0.750	0.750	2.080	2.080	8.32	8.32
	0.44	0.710	0.710	1.879	1.879	13.2	13.2
	<u>0.71</u>	<u>0.700</u>	<u>0.700</u>	<u>1.943</u>	<u>1.943</u>	<u>11.4</u>	<u>11.4</u>

5	0.19	0.700	0.699	1.932	1.932	11.7	11.7
	0.32	0.630	0.630	1.954	1.954	11.1	11.1
	<u>0.70</u>	<u>0.600</u>	<u>0.600</u>	<u>1.435</u>	<u>1.435</u>	<u>36.6</u>	<u>36.6</u>
6	0.27	0.690	0.683	1.963	1.926	10.9	11.9
	.295	0.670	0.679	1.893	1.924	12.8	11.9
	0.49	0.670	0.660	1.932	1.951	11.7	11.2
	0.59	0.670	0.664	2.013	2.004	9.7	9.9
	0.67	0.670	0.674	2.046	2.066	9.0	8.6
	<u>0.75</u>	<u>0.680</u>	<u>0.688</u>	<u>12.180</u>	<u>2.145</u>	<u>6.6</u>	<u>7.2</u>

Notas a la tabla:

Las claves representan los siguientes sistemas:

1. Acrilato de metilo-estireno en butanona a 30 C.
2. Metacrilato de metilo-estireno en clorobutano a 40.8 C.
3. Acrilato de metilo-estireno en benceno a 30 C.
4. Metacrilato de metilo-estireno en tolueno a 30 C.
5. Metacrilato de metilo-ácido metacrílico en butanona a 25 C.
6. Dimetil itaconato-estireno en tolueno a 25 C.

Para el sistema 2, Metacrilato de metilo-estireno en clorobutano, solamente se tomaron los datos de la tabla 1 correspondientes a 40.8 C. Los que se reportan a 30 C. no son suficientes para calcular las constantes de la ecuación 31, y no se consideró conveniente utilizar los datos a dos temperaturas diferentes para evitar la introducción de otros factores de error adicionales.

\*\*\*\*\*



Tabla No. 4. Valores de  $P_1$ ,  $P_2$  y  $Q$  para los diferentes sistemas.

Sistema / función	T <sup>o</sup> C	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	Q	$\theta^{0,c}$
MMA/S-Clorobutano					
-log K	Varias	4.30	-1.016	-1.46	-
a	"	0.898	0.856	0.945	-
MA/S-Butanona					
-Log K	25	2.20	2.37	-10.08	-
a	"	0.055	-0.328	1.257	-
MMA/S-tolueno					
-Log K	30	-1.75	-4.396	16.00	-
a	"	+0.3545	0.943	-2.8223	-
Ma/s-Benceno					
-Log K	30	2.708	1.3485	-9.08	-
a	"	-0.310	0.318	1.531	-
Ma/MMA-Butanona					
-Log K	25	3.35	-0.51	-8.851	-
a	"	0.85	1.10	-5.20	-
DMI/S-Tolueno					
-log K	25	0.63	0.287	1.92	0.00364
a	"	0.025	0.067	-1.10	0.723

Notas a la tabla:

Los valores de K están dados en ml/gr.

$\phi^{0,C}$  es el valor de la constante para el homopolímero, calculado con la ecuación 31 y que se estimó para el homopolímero DMI en el sistema DMI/S en tolueno a 25<sup>o</sup> C, introduciendo valores supuestos de K y a para DMI y calculando las constantes de la ecuación 31. Los valores del homopolímero se modificaron hasta obtener un buen ajuste con los valores conocidos del sistema.

\*\*\*\*\*

#### CAPITULO No. 4

##### Discusión de resultados.

##### A) Respecto de la ecuación propuesta.

La ecuación que se propone es bastante flexible, de tal manera que es posible en principio obtener un buen ajuste entre varios puntos cuya relación es poco marcada.

Para los sistemas que se trabajaron, se involucraron cinco puntos experimentales como mínimo. En el caso del DMI/S se cuenta con 7 datos diferentes y el ajuste es relativamente bueno. Es de notar sobre todo la concordancia que existe entre lo que esperamos de acuerdo con las bases en que se propuso el modelo y las características químicas de los sistemas. Si se logra un buen ajuste en una constante para un sistema determinado, al igual que si el ajuste es malo, el mismo comportamiento se repite para la otra constante.

Esto es importante sobre todo si recordamos que por el procedimiento que se emplea para determinar las constantes de Staudinger, si se cometen errores experimentales, se ven afectadas varias constantes. (25) Esto descarta en buena manera la posibilidad de un ajuste entre los datos experimentales y la ecuación en base a relaciones fortuitas, que no tendrían por qué ser iguales de una constante a otra en un mismo sistema.

Los valores que se estimaron para las constantes de Staudinger por medio de la ecuación 31, pueden al menos compararse en calidad a los valores que se obtendrían de realizar una interpolación lineal entre dos valores cuando no se conoce un dato intermedio. Sin embargo, probablemente los resultados son mucho mejores que eso: como ya se mencionó en páginas anteriores, se necesitan como mínimo cinco datos experimentales para poder obtener resultados que puedan tener cierta validez. Con cinco datos, los valores que se obtienen dependen en gran medida de la calidad de los datos experimentales. De los sistemas

que se utilizaron, solamente dos se encuentran en este caso, en los otros cuatro, el ajuste que se realizó a los datos experimentales puede considerarse más confiable.

Resulta muy interesante observar que para los cuatro sistemas las desviaciones a un ajuste exacto son de aproximadamente el mismo orden de magnitud (para los valores de  $\log K$  generalmente en el segundo decimal y para los valores de  $a$  en el tercer decimal, mientras que las diferencias entre cada valor experimental son en el primero y segundo decimal, respectivamente). Ello tiene dos implicaciones muy importante, una, que el error en los valores experimentales de las constantes  $K$  y  $a$ , tiene la magnitud mencionada antes, lo cual coincide con las diferencias que generalmente se observan en la literatura, y segunda, que el error al predecir los valores de las constantes por medio de la ecuación propuesta es mucho menor a las diferencias entre cada valor, por lo que es posible que la ecuación esté describiendo un fenómeno real y no meras fluctuaciones experimentales.

La ecuación contiene tres términos cuya interpretación es problemática, si tienen realmente un sentido físico como el que se propone en este trabajo, es difícil de demostrar mientras no se realice un trabajo más profundo.

De los seis sistemas estudiados, cinco contienen como monómero común el estireno. Si observamos las gráficas 8 a 13 con cuidado, podemos notar que existe una relación (la cual no es muy clara) entre la forma general de las curvas y las características de los copolímeros: (1), (23) los sistemas que se pueden suponer más semejantes entre sí en cuanto a polaridad, por ejemplo MA/S en benceno (X), tienden a un comportamiento que se aproxima a la linealidad en las tres variables:  $K$ ,  $a$ , ( $\eta$ ). (Estas observaciones, como ya se mencionó, son poco claras) Los sistemas más polares tienen un comportamiento más irregular. En general, parece que existe una relación entre las características químicas de cada componente de los sistemas estudiados, y los valores obtenidos de las constantes respectivas. (19), (23)

Es de notar también que en general, las curvas de viscosidad intrínseca al peso molecular que se adoptó, tienden a valores mayores en las composicio-

nes centrales del copolímero, lo que indicaría una tendencia a predominar las interacciones repulsivas entre diferentes sistemas. (Revisar los conceptos del modelo de Flory).

Resultaría aventurado tratar de proponer una interpretación más directa de los resultados, debido a la falta de información general. Por la misma razón, resulta difícil interpretar los valores obtenidos para las constantes de la ecuación 31) para los diferentes sistemas.

Hasta ahora se ha estado manejando el fenómeno de las desviaciones de la viscosidad intrínseca en función de "interacciones". Sin embargo, si intentamos hacer un análisis más detallado, deberemos considerar que las interacciones parecen estar constituidas por dos tipos de fenómenos: características químicas relativas de los componentes del sistema, que se manifiestan como atracciones y repulsiones, y características físicas, tales como impedimento estérico y forma de las moléculas de solvente y monómero, así como arreglos terciarios de las moléculas de polímero (configuraciones helicoidales, etc.) Para realizar un análisis formal y explicar a que se debe el valor de la constante correspondiente en términos reales, deben considerarse todos estos factores. (7), (8), (20), (26), (11a)

Como una nota adicional importante, debemos llamar la atención al hecho de que la ecuación propuesta indica una relación entre los valores de  $K$  y los valores de  $a$ : tal parece que ambas constantes son la descripción individual en forma parcial de un fenómeno que se registra aparentemente en forma más simple en el comportamiento de la viscosidad intrínseca, si es que los valores de las constantes para la ecuación 31 contienen información física, contienen parámetros mezclados, al igual que las constantes de Staudinger.

La idea queda más clara si consideramos situaciones extremas ideales:

En el caso en el que el peso molecular fuera cero, el comportamiento de la viscosidad intrínseca con la composición sería el mismo que el de la constante  $K$ .

Cuando el peso molecular fuese infinito, el comportamiento de la viscosidad intrínseca con la composición, sería el predicho por la constante  $a$ .

En las situaciones intermedias que normalmente se manejan en la realidad, la viscosidad intrínseca, que es la propiedad medible experimentalmente, tiene una forma aparentemente simple pero dentro de la cual pueden encontrarse enmascarados fenómenos más complejos como los que parecen indicar el comportamiento de las constantes.

Recordemos que desde el punto de vista del modelo de Flory,  $K$  es un valor de tipo esencialmente hidrodinámico, que representa las dimensiones "básicas" de la molécula mientras que  $a$ , comparable con  $\alpha$ , representa desviaciones por condiciones "perturbadas", interacciones químicas, etc.

#### B. Aplicación del modelo a un problema práctico.

##### Comparación de valores de peso molecular obtenidos por el modelo y por medio de cromatografía de permeación en gel.

Dentro del laboratorio de polímeros de la división de posgrado, se reciben muestras de polímeros industriales que son caracterizados respecto a su peso molecular y otras propiedades.

Las muestras se encuentran lejos de ser el ideal desde el punto de vista de investigación, <sup>(27)</sup> pero permitieron ilustrar el uso que puede darse a la ecuación propuesta. Las muestras que se utilizaron son de copolímero de metacrilato de metilo-estireno, con alta polidispersidad (superior a 2.0).

Procedimiento experimental. (28)

1. Purificación de las muestras.

Se utilizó tolueno como solvente, siguiendo el procedimiento descrito a continuación, con objeto de eliminar posibles impurezas tales como tensoactivos, precipitantes, iniciadores, etc. (Los polímeros se obtuvieron por polimerización en emulsión)

Se calentó la muestra ligeramente en tolueno, (temperatura menor a 70°C para evitar degradación), hasta disolución total (la disolución es lenta).

Una vez disuelta la muestra en la mínima cantidad posible de solvente, se enfrió y se agregó etanol hasta precipitación.

El precipitado se lava varias veces en etanol y se transfiere a un vidrio de reloj. Se secó en estufa de vacío a 60°C durante dos horas. En algunos casos se repitió el procedimiento dos veces.

2. Determinación de peso molecular por medio de cromatografía de permeación en gel. (28), (29)

Se preparó una solución de polímero en tolueno a una concentración de 0.25% ( $2.5 \times 10^{-3}$  gr/ml). Se inyectaron 10 ml de solución al cromatógrafo. Se determinaron los tiempos de elución comparando contra la curva patrón previamente determinada de muestras comerciales de poliestireno, para obtener el peso molecular correspondiente.

El equipo empleado es un cromatógrafo Waters Associates con detector de refractómetro diferencial y control de temperatura.

### 3. Determinación de composición por medio de espectro de RMN.

Las muestras se enviaron al departamento de espectroscopía, que proporcionó los espectros necesarios. (1), (30)

### 4. Determinación de viscosidad intrínseca. (28)

Se preparó solución de alrededor de 0.5% de polímero en tolueno, de la siguiente manera:

La muestra se vació en un matraz aforado de 25 ml y se agregó solvente hasta dos tercios de su volumen total, se agitó durante un tiempo para evitar que el polímero se adhiriese a las paredes del matraz. Se dejó en reposo por una noche para asegurar disolución total. Se aforó equilibrando el matraz a 30°C.

En todo el proceso de determinación de viscosidad intrínseca se utilizó material previamente calibrado para tolueno a 30°C.

#### Realización de las determinaciones.

Se utilizó un baño de agua de temperatura constante (+ 0.2 C.) con termómetro graduado en décimas de grado. Adicionalmente se usaron pipetas volumétricas, un viscosímetro tipo Ubbelohde No. (A.21), y un cronómetro eléctrico de precisión Scientific Company (GCA Corp.)

Se introdujo el viscosímetro en el baño de agua y se permitió que llegara al equilibrio en cinco minutos. Se agregó entonces una alícuota de 10 ml de solución de polímero, se dejó equilibrar por otros cinco minutos y se llenó el bulbo del viscosímetro aplicando vacío y tapando el tubo de entrada de aire. Se determinó el tiempo de vaciado entre las marcas del viscosímetro. Se aceptaron dos lecturas con una diferencia de 0.3 seg. o tres lecturas con una diferencia de 0.5 seg.



Una vez obtenidas las lecturas para la concentración inicial, se agregó una alícuota de solvente puro. Se aplicó vacío por el tubo de llenado tapando el tubo de entrada de aire para mezclar perfectamente. Se dejó equilibrar por cinco minutos y se tomaron las lecturas correspondientes. El procedimiento se repitió agregando una tercera alícuota de disolvente en el viscosímetro.

El viscosímetro se lavó con THF y posteriormente con tolueno. Se determinó entonces el tiempo de flujo del solvente puro. El procedimiento se repitió para cada una de las muestras.

#### Cálculos realizados

Determinación de peso molecular por medio de cromatografía de permeación en gel. (29)

El valor final que se obtiene es un peso molecular diferente al peso molecular viscosidad promedio. Para obtener una estimación de peso molecular viscosidad promedio se calcula la altura de la línea base al pico de la muestra en el cromatograma, se multiplica por 2/3 y se localiza en la curva a la derecha la misma altura. Esto proporciona una estimación del peso deseado.

#### Determinación de composiciones por RMN. (31)

1. Se determina el valor de la integración de la porción alifática y la porción aromática.
2. La integración aromática se divide por el número de protones correspondiente al estireno, en este caso 7.
3. La integración alifática se divide por el número de protones de este tipo, en este caso 9.

4. Se divide el valor del protón aromático por la suma del protón alifático y aromático, lo que da el porcentaje de estireno presente en la muestra.

Determinación de la viscosidad intrínseca. (28)

Se utiliza un artificio matemático que permite generar un mayor número de datos obteniéndose dos rectas de pendientes diferentes cuya intersección se encuentra en el valor de abscisa (concentración) de cero, correspondiente a la viscosidad intrínseca buscada. Se realizan para ello los siguientes cálculos.:

Recta 1:

Graficar  $(\eta_r - 1) / C$  contra  $C$

En donde  $C$  es la concentración y  $\eta_r$  es la viscosidad reducida que se obtiene como cociente  $\eta/\eta_0$ , donde  $\eta$  es la viscosidad de la solución y  $\eta_0$  es la viscosidad del solvente puro.

Además, ya que  $\eta/\eta_0$  igual a  $t/t_0$  donde  $t$  es el tiempo de flujo de la solución y  $t_0$  es el tiempo de flujo del solvente puro, la ecuación anterior se puede expresar como:

$$(t-t_0) / t_0 C.$$

Recta 2

Se grafica  $\ln \eta_r / c$  contra  $C$

En donde  $\ln \eta_r$  es el logaritmo natural de la viscosidad reducida.

Las dos rectas se grafican juntas para obtener la intersección común de las mismas sobre el eje de ordenadas, y que corresponde al valor buscado de viscosidad intrínseca.

Para realizar los cálculos en forma más precisa, una vez que se verificó en las gráficas que los datos cayeran en forma adecuada sobre las rectas, se aplicó un ajuste de mínimos cuadrados a cada conjunto de datos para obtener el valor de viscosidad intrínseca. (32)

#### Determinación de las constantes de Huggins.

Para obtener los valores de las constantes de Huggins se utilizó la ecuación presentada en el Capítulo 1, después de realizar un despeje:

$$K^1 = \frac{\eta_{sp}/c - (\eta)}{(\eta) \eta_{sp}}$$

Los valores de viscosidad intrínseca se tomaron del ajuste de mínimos cuadrados realizado en las determinaciones de viscosidad.

El valor de  $\eta_{sp}$  se calculó a partir de la pendiente obtenida en el ajuste de mínimos cuadrados y usando el valor de viscosidad intrínseca obtenido.

Ya que el factor de correlación fue en todos los casos mayor a 0.98, se consideraron datos puntuales.

#### Aplicación del modelo propuesto.

Con el conocimiento de los valores de viscosidad intrínseca y de los valores de composición, fue posible realizar un cálculo de pesos moleculares para las diferentes muestras utilizando la ecuación 31 con las constantes correspondientes al sistema. La forma de la ecuación 31 para este sistema fué:

$$\Delta \log K = X_1 X_2 (16.00 X_1 X_2 - 1.75 X_1 - 4.396 X_2) + 2.155$$

$$X_1 - 1.975 X_2$$

$$\Delta a = X_1 X_2 ( 0.3545 X_1 + 0.943 X_2 - 2.8223 X_1 X_2 ) \\ + 0.710 X_1 + 0.715 X_2$$

Los resultados finales se encuentran reportados en la Tabla No. 4.

$X_1$  representa el contenido de metacrilato de metilo.

Como puede verse de los resultados de la tabla, las diferencias entre la viscosidad intrínseca y su predicción del peso molecular, y los valores de peso molecular obtenidos por GPC, están en la mayoría de los casos dentro de los límites aceptables, dado la polidispersidad de las muestras empleadas.

Como método previo de caracterización la ecuación 31 puede utilizarse esperando obtener resultados aceptables. En un momento dado, es posible que se puedan calcular los valores de peso molecular deseados con sistemas en los cuales se tenga poco conocimiento, una vez que pueda aceptarse la validez de la ecuación propuesta.

Las diferencias que se observan en los valores reportados de peso molecular, además de la polidispersidad de las muestras, puede deberse a impurezas aún presentes en el polímero además de la dificultad de comparación que siempre existe entre los dos métodos. Para obtener un resultado que permita rechazar o aceptar definitivamente la ecuación debe considerarse el empleo de un mayor número de constantes experimentales y su comparación con el modelo propuesto.

En la Tabla No. 5 se reportan también valores de la constante de Kraemer para diferentes composiciones del copolímero. En la Gráfica 14 se encuentran los valores de la constante de Huggins graficadas contra la composición.

Los datos comparados de peso molecular no son determinantes para rechazar o aceptar la ecuación 31.

Por otra parte, la forma de la curva en la Gráfica 14 se asemeja a la curva obtenida para viscosidad intrínseca para este sistema. La constante de Kraemer es menos dependiente del peso molecular que la viscosidad intrínseca, lo que posiblemente permite obtener una curva más clara, a pesar de los diferentes pesos moleculares de las muestras.

Aunque ambas curvas son simples, es interesante observar que mientras la curva de viscosidad intrínseca presenta un máximo, la curva de la constante de Huggins presenta un mínimo. Más aún, la ubicación de los mismos no se encuentra en los mismos valores de composición.

Si consideramos la explicación que se ha dado al significado de  $K^1$  desde el punto de vista teórico, el comportamiento de  $K^1$  con la composición se comprende al considerar el término de viscosidad intrínseca que se encuentra en el denominador del término de interacciones hidrodinámicas: la viscosidad intrínseca y la constante  $K^1$  están relacionadas en forma inversamente proporcional, lo que explica entonces las diferencias en las curvas. Más aún, este comportamiento coherente de los datos experimentales con la teoría tiende a reforzar en gran medida las suposiciones hechas hasta ahora: el modelo propuesto, explicado en base a interacciones entre los diferentes monómeros, si bien no puede demostrarse como válido con los datos experimentales de que se dispone, no se contradice en ninguna manera con los mismos.

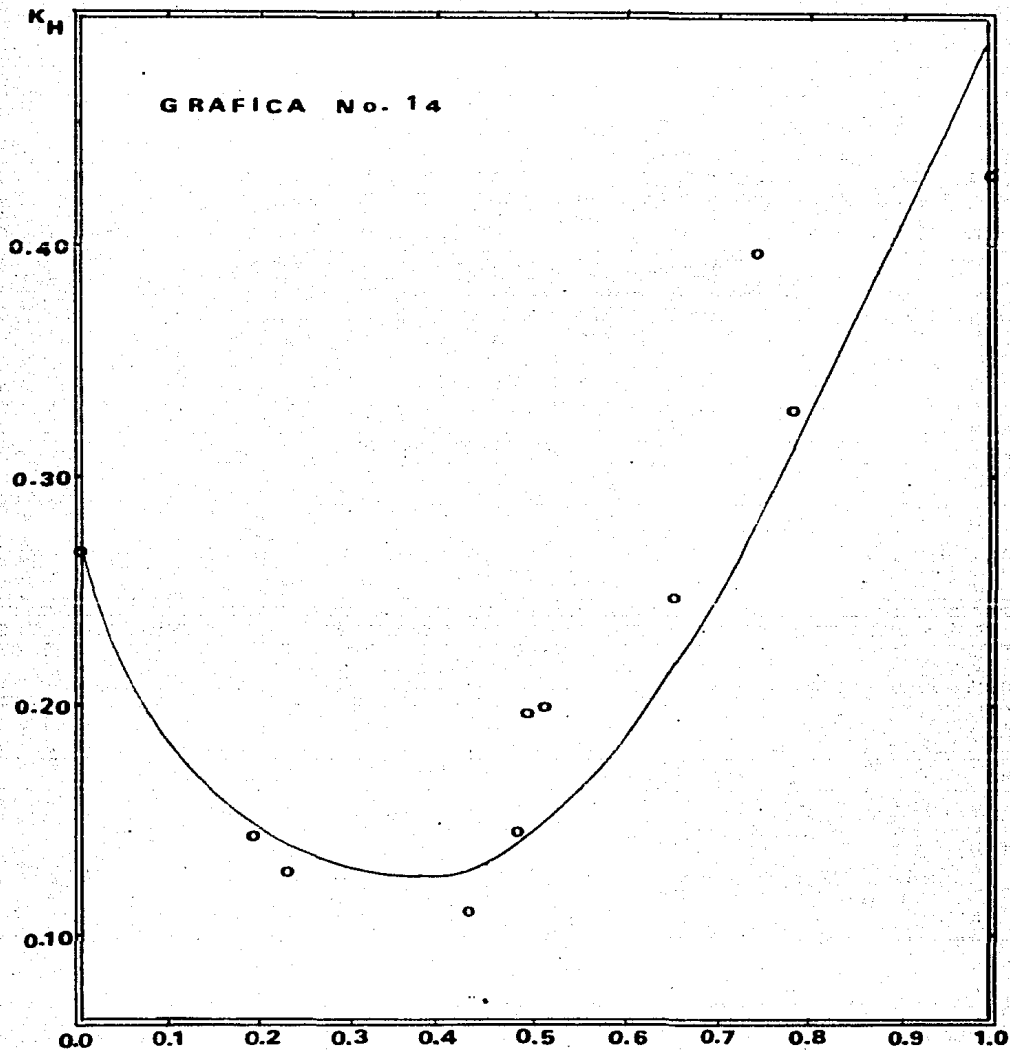
Estudios adicionales deberán contemplar la posibilidad de encontrar curvas con comportamientos semejantes entre  $K^1$  y  $(\eta)$ , para otros sistemas, aún cuando las curvas no sean simples, como en el caso del sistema MA/S en butanona a 30° C (Gráfica 4 Página 33).

Si bien los valores de las constantes  $K$  y  $a$  que se obtienen en base a determinaciones de viscosidad, tienen grandes variaciones debido al error experimental que se comete en este tipo de mediciones, no es posible suponer que el comportamiento de los datos se pueda ajustar a una curva simple para todos los sistemas: el error experimental que ello implica es excesivo. Consultando bibliografía es fácil de comprobar que generalmente el error en los valores

de  $K$  y  $a$  se encuentra en el tercer decimal para diferentes investigadores, mientras que el error que estaríamos aceptando al ajustar los datos a curvas simples, se encuentra en el segundo decimal para  $a$ , mientras que para  $K$  es mucho mayor. (analizar las gráficas presentadas en el Capítulo III).

Como se puede ver de los valores de la tabla para los pesos  $\bar{M}_v$  y  $\bar{M}_{gpc}$ , no es posible una comparación razonable entre los mismos, si no se obtienen valores para muestras con polidispersidad conocida y pequeña, así como equipos en excelentes condiciones; por ejemplo en el caso de las dos muestras de composición  $x_1 = 0.513$ , los valores  $\bar{M}_{gpc}$  y  $\bar{M}_v$  no son consistentes. No es posible decir con facilidad si el error se encuentra en el cromatógrafo o en las determinaciones viscosimétricas, o aún, la diferencia se deba a características de las muestras, tales como polidispersidad.

\*\*\*\*\*



Constante de Huggins graficada contra la composición para el sistema MMA/S en tolueno a partir de los datos de la tabla No. 5.

Tabla No. 5. Comparación entre los resultados calculados por medio de la ecuación de Staudinger y usando la ecuación 31, y los resultados por GPC para peso molecular de muestras industriales. Se presentan además los valores calculados para la constante de Huggins,  $K^1 \bar{M}_{gpc}$  en tolueno,  $\bar{M}_v$  en tolueno, ambos a 30° C.

Composición (Como X <sub>1</sub> MMA)	Visc. int. ml/gr.	$\bar{M}_{gpc} \times 10^4$	$\bar{M}_v^0 \times 10^4$ Calc con 31	$K^1$
0.000	124+ 2	41.3	32.5	0.266
0.192	124+ 3	37.0	39.6	0.147
0.211	134+ 4	47.0	41.2	0.115
0.229	131+ 1	32.3	39.6	0.127
0.255	112+ 2	26.3	31.9	0.400
0.255	115+ 1	37.1	37.5	0.328
0.421	148+ 3	53.0	58.5	0.110
0.468	197+ 2	66.1	78.1	-----
0.474	154+ 4	64.0	75.5	0.142
0.515	150+ 2	43.7	58.1	0.221
0.513	149+ 3	43.4	56.1	0.221
0.513	192+ 3	53.1	56.1	0.201
1.000				0.445 <sup>(20)</sup>

$\bar{M}_{gpc}$  es el peso molecular obtenido por medio de cromatografía de permeación en gel. La columna de composición indica el porcentaje de contenido de metilmetacrilato en el copolímero MMA/S (muestras industriales). La columna de  $\bar{M}_v^0$  contiene los datos de peso molecular calculados con la ecuación 31 y la ecuación de Staudinger:  $K^1 \bar{M}_v^0 = (\eta)$ .



## CAPITULO No. 5

### Conclusiones.

Las desviaciones de las constantes de Staudinger para copolímeros, no han recibido mucha atención, según se puede deducir de la inexistencia de bibliografía al respecto. Esto es curioso, sobre todo considerando el gran interés que han suscitado los copolímeros recientemente. La explicación a esta aparente falta de interés en el fenómeno debe encontrarse en las dificultades tan grandes que representa un estudio cuidadoso, partiendo desde la falta de información experimental, hasta las dificultades teóricas que implica proponer un modelo formal. Sin embargo, el trabajo desarrollado en las páginas anteriores muestra varios puntos importantes que de tomarse en cuenta, es de esperar que planteen al menos líneas sobre las cuales abordar el problema formal:

1. Se encontró de los datos experimentales, que existe una serie de desviaciones a un comportamiento lineal de los valores de los parámetros de Staudinger en función de la composición.
2. Las desviaciones no lineales registradas, siguen un comportamiento no atribuible totalmente a factores aleatorios.
3. Las desviaciones registradas, parecen ser la manifestación de un fenómeno reproducible, de acuerdo con el punto anterior.
4. Se plantearon una serie de razonamientos fundamentados en los conceptos más aceptados en la actualidad para el comportamiento de soluciones de copolímeros, hasta obtener una expresión semi-empírica que pretende describir el comportamiento de los datos experimentales.
5. La expresión obtenida, basada en conceptos de atracciones y repulsiones entre los diferentes componentes del sistema de copolímeros y

empleando un planteamiento semejante al de funciones exceso de solución, parece describir en forma aceptable el comportamiento de los datos experimentales.

Las consideraciones anteriores presentan una serie de posibilidades muy interesantes: la ecuación propuesta contiene constantes de ajuste experimentales, que en un momento dado tal vez puedan ser explicadas de manera formal.

Se cuenta con indicaciones que apoyan la ecuación propuesta:

Las curvas de viscosidad intrínseca - composición muestran en forma definitiva que no existe una relación lineal entre las dos variables. La gráfica de constante de Huggins contra composición para los datos experimentales de este trabajo, confirma la existencia de un comportamiento no lineal entre la viscosidad intrínseca. Adicionalmente muestra una relación entre la constante de Huggins y la viscosidad, que hace difícil pensar en variaciones aleatorias de los valores experimentales como causas de la forma de las curvas mencionadas.

Si siguiendo este razonamiento debemos aceptar que los valores de las constantes  $K$  y  $a$  se encuentran cercanos a la realidad para los datos reportados, ya que las curvas de viscosidad intrínseca se calcularon usando dichos valores.

Desgraciadamente no se cuenta con información concluyente para ningún sistema de los presentados en este trabajo, ni aun para el sistema MMA/S en tolueno, el cual se utilizó para realizar las determinaciones experimentales presentadas.

Para lograr una decisión más definitiva es necesario reunir la siguiente información:

a) Valores experimentales de las constantes K y a para diferentes sistemas, determinados de muestras de muy estrecha distribución de pesos moleculares y por métodos absolutos como son los descritos en el Capítulo 1. Las composiciones de los copolímeros deben cubrir al máximo todas las posibilidades entre un homopolímero y otro.

b) La información de las constantes debe obtenerse para diferentes tipos de copolímeros. Los copolímeros que se estudiaron en este trabajo están muy estrechamente relacionados, por lo que no podemos realizar suposiciones sobre los resultados obtenidos, para extrapolarlas a sistemas diferentes.

c) Los valores de las constantes de ajuste que se obtengan deben tener la máxima precisión, para poderlas relacionar a modelos teóricos. Para ello, es necesario realizar al menos un análisis estadístico de los datos que permita afirmar la validez del ajuste de la ecuación a los mismos.

Una vez logrando dar mayor validez al modelo propuesto, las ventajas son enormes: desde el punto de vista teórico, podremos encontrar información que nos permita comprender con mayor claridad el fenómeno completo en una solución de polímeros y copolímeros, de ahí obteniendo información hacia la comprensión más clara de estructura e interacciones en una macromolécula.

Desde el punto de vista experimental, la posibilidad de predecir las constantes de ajuste del modelo en base a consideraciones físicas o químicas de los componentes, junto con la facilidad y economía para determinar viscosidades intrínsecas, puede abaratar de manera substancial el control de calidad de copolímeros industriales, lo cual es prioritario en nuestro país. El tiempo de determinación de pesos moleculares por este medio es muy corto: obtención de un espectro de RMN para determinar composición (que en la actualidad debe obtenerse independientemente del sistema de caracterización que se utilice), determinación de la viscosidad intrínseca y correlación con las constantes de la ecuación empírica propuesta del valor determinado de compo-

ción, para obtener los valores predichos de las constantes de Staudinger. Finalmente aplicación de la ecuación de Staudinger para determinar el peso molecular: se requieren dos datos experimentales; viscosidad intrínseca y composición.

Mientras que el método no puede igualar la velocidad de métodos más sofisticados (en realidad únicamente GPC), el costo del equipo es infinitamente menor.

Se propusieron posibilidades, se llamó la atención a un problema y se discutieron sus aparentes causas. Se plantearon líneas de investigación y se esbozó un modelo. Lo que se logró en este trabajo esencialmente fue plantear preguntas. Pero algunos dicen que no existen problemas sino oportunidades...

\*\*\*\*\*

BIBLIOGRAFIA

1. Morrison r. L. and Boyd, R. N. Organic Chemistry 3rd Ed. Boston Allyn and Bacon, 1972
2. Fred W. Billmeyer, Jr. Textbook of Polymer Science, 2nd. Ed. Wiley Interscience, 1971.
3. Paul J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press. 1953.
4. Thomas Carl Ward.  $\bar{M}_w$  and  $\bar{M}_w$  in Synthetic Polymers (a review) Journal of Applied Polymer Science 17,2327-33 (1978)
5. H. M. Quackenbos, Journal of Applied Polymer Science. 21,1435-12 (1980)
6. Rodríguez Ferdinand. Principles of Polymer Systems. Mc Graw Hill, 1970
7. Y. Miyaki and H. Fujita. Macromolecules 1981, 14, 742-46
8. Robert Ullman. Macromolecules. 1981, 14,746-55.
9. Gilbert, W. Castellan. Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano, 1971.
10. Adamson, Arthur, W. A Textbook of Physical Chemistry. Academic Press, 1973.
11. Antonio Reyes Chumacero. Termodinámica Fenomenológica en Sistemas Cerrados y Abiertos. Trillas (pre- edición 1976.
12. Ref. 2, Cap. 2.

13. Hong Phuong-Nguyen and Genevieve Delmas. *Macromolecules*, 12, 4. 740-45, 1979.
14. Hong Phuong - Nguyen and Genevieve Delmas. *Macromolecules*, 12, 4. 746-52. 1979.
15. Danielle Filiatrault, H. Phuong-Nguyen, Genevieve Delmas. *Journal of Polymer Science. Polymer Physics Ed.* 19, 763-771 (1981)
16. Danielle Filiatrault and Genevieve Delmas. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Ed.* 19.773-787. (1981)
17. Sen, Ujjwal K., Mandal, Broja M., Bhattacharyya, Sailendra N. J. *Polym. Science, Polym. Lett. Ed.* 1981, 19 (11) .523-7.
18. Elías Georg. *Macromolecules 1. Structure and Proprieties.* Plenum Press N. Y. & London. 1977.
19. V. P. Monakov, Yu B., Duvakina, N. V., Geller, B. N., *Vysokomol-soedin., Ser A.* 1974 (17) 1587-92.
20. J. Brandrup, E. A. Immergut, Ed. *Polymer Handbook.* Wiley Interscience, 1975 (2nd. Ed.).
21. Edwards, S. F., Freed, Karl F. *Polym Prepr., American Chemical Society, Div. Polym. Chem.* 1974. 15(2).120-25
22. Herbert Beckman, Wade Celis, Jr. *Basic para Apple II. Manual Práctico.* Mc. Graw Hill, 1984.
23. *Manuales de operación del usuario, Apple IIe.*
24. Stanley A. Pine et al. *Organic Chemistry, 4th Ed.* Mc Graw Hill, 1980
25. *The Merck Index. 10th Ed.* Merick & Co. Inc. 1983.

26. Park M. Reilly, B. M. E. Van der Hoff, M. Zicgas. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 24, 1087-100 (1979).
27. Pierre Giles de Güennes. Scaling Concepts in Polymer Physics. Cornell University Press, 1979.
28. H. M. Quachenbos. Journal of Applied Polymer Science, 25, 1435-42 (1980).
29. Edward S. Collins. Jan Barés. Experiments in Polymer Science. Wiley Interscience, 1973.
30. H. Determan. Gel Chromatography. Soriger-Verlag, N. Y. 1968.
31. Seymour, Raymond Benedict. Polymer Chemistry, an Introduction. N. Y. Dekker, 1981.
32. Koenig, Jack L. Chemical Microstructure of Polymer Chains. John Wiley & Sons, 1980.
33. Howard B. Christensen. Estadística paso a paso. Trilla s, 1983.

\*\*\*\*\*