



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

"DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES EN EL COPOLIMERO
DE ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO, UTILIZANDO LA
TECNICA DE C. P. G."

S U S T E N T A N T E

ESTEBAN RAFAEL CRUZ VARGAS

C A R R E R A

I N G E N I E R O Q U I M I C O

México, D. F.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

TABLA DE SIMBOLOS

\AA	Angstrom. (10^{-10} m.)
A	Area bajo la curva del cromatograma, correspondiente a cada incremento de volumen.
a	Constante de la Ecuación de Mark-Houwink.
b	Parámetro ajustable de la Distribución de Schulz.
Cum W_i	Fracción acumulada
c	Concentración. (mg/ml)
c_w	Concentración del soluto. (mg/ml)
dM	Diferencial del peso molecular.
dW	Incremento del peso de la muestra.
dV	Incremento de volumen.
D_0, D_1, D_2, D_3	Coefficientes de la curva de calibración.
E	Parámetro de grado de polimerización o peso molecular.
e	Exponencial.
F(M)	Función frecuencia.
F	Flujo. (ml/min)
H_i	Altura de cada especie i del cromatograma. (mm)
h_i	Altura del cromatograma. (mm)
I(M)	Fracción acumulada.
K	Constante de la Ecuación de Mark-Houwink.
K_d	Relación entre los volúmenes disponibles de poro.
Log.	Logaritmo en base 10.
Ln.	Logaritmo natural.
M, MW	Peso molecular (g/mol)

M_i	Peso molecular de cada especie i. (g/mol)
\bar{M}_i	Peso molecular promedio i-ésimo. (g/mol)
\bar{M}_n	Peso molecular número promedio. (g/mol)
\bar{M}_w	Peso molecular peso promedio. (g/mol)
\bar{M}_z	Peso molecular z promedio. (g/mol)
\bar{M}_v	Peso molecular viscosidad promedio. (g/mol)
M_0	Parámetro de ajuste de la Distribución logarítmica normal o de Wesslau.
N	Número de Avogadro. (6.02×10^{23} moléculas/mol).
N_i	Número de moles de cada especie i.
Q	Flujo de disolvente. (ml/min)
$R_{1,2}$	Resolución de dos muestras monodispersas.
R_e	Radio equivalente. (Å)
R_g	Radio de giro. (Å)
RT	Tiempo de retención. (min.)
t_{r1}	Tiempo de retención. (min.)
V_0	Volumen de la fase móvil.
V_{ip}	Volumen interno de poro.
V_{r1}	Volumen de retención de la especie 1.
V_{r2}	Volumen de retención de la especie 2.
V_p	Velocidad del papel. (cm/min)
V_h	Volumen hidrodinámico. ($\text{cm}^3/\text{molécula}$).
V_e	Volumen de elución. (ml)
V_i	Volumen de elución. (ml)
V_{R1}	Volumen de retención. (ml)
w_i	Peso de cada fracción i.

$W(M)$ Fracción en peso.

W_1 Ancho del cromatograma. (cm)

x Distancia medida en el cromatograma. (cm)

x_i Fracción acumulada.

X_i Distancia desde el inicio del cromatograma hasta que empieza a eluir la muestra. (cm)

X_f Distancia desde el inicio del cromatograma hasta que termina de eluir la muestra. (cm)

X_i Fracción relativa.

y Parámetro ajustable de la Distribución de Tung.

z Parámetro de ajuste de la Distribución de Tung.

SIMBOLOS GRIEGOS

α	Constante de la ecuación de Mark-Houwink.
α	Parámetro ajuste de la distribución de Schulz.
β	Parámetro ajuste de la distribución logarítmica normal o de Wesslau.
Γ	Función gamma. $\Gamma(n) = \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt \quad n > 0$
γ	Parámetro de Simha.
Δ	Incremento.
Δr _i	Incremento del índice de refracción.
ΔV	Incremento del volumen.
ΔM _i	Incremento del peso molecular.
Δc _i	Incremento de la concentración.
η	Viscosidad intrínseca. (cm ³ /g) o (dl/g)
n _s	Índice de refracción de la solución.
n _i	Índice de refracción del disolvente.
n _{sl}	Índice de refracción del soluto.
μ ₀	Momento cero de la distribución.
μ ₁	Primer Momento de la distribución.
μ ₂	Segundo Momento de la distribución.
μ ₃	Tercer Momento de la distribución.
μ _i	Momento i-ésimo de la distribución.
μ _m	Milimicra (10 ⁻⁹ m.)
μ _l	Micro litro (1 microlitro 10 ⁻³ ml.)
π	Constante. (3.1416)

Σ

Sumatoria

φ₀

Parámetro de la ecuación de Flory-Fox.

φ

Fracción volumen de las esferas suspendidas.

φ

Parámetro de Flory.

I N D I C E

	Página
1.- INTRODUCCION.	1
2.- ANTECEDENTES TEORICOS.	3
2.1.- Caracterización de los polímeros.	3
2.2.- Distribución de los pesos moleculares.	4
2.3.- Distribución de los pesos moleculares y su- representación gráfica.	8
2.4.- Funciones de Distribución.	11
2.5.- Métodos para establecer la Distribución de- los Pesos Moleculares.	13
2.6.- Cromatografía de permeación en gel.	14
2.7.- Descripción del Cromatógrafo de Permeación- en gel.	16
2.8.- Empaque de columnas.	21
2.9.- Mecanismo de separación de la columna.	23
2.10.- Calibración del sistema de cromatografía de permeación en gel.	27
2.11.- Interpretación de los cromatogramas.	37
3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.	43
3.1.- Calibración	44
3.2.- Preparación de las muestras de los estanda- res.	44
3.3.- Condiciones de operación.	46
3.4.- Especificaciones de las columnas.	47
3.5.- Datos para obtener la gráfica de la curva - de calibración.	48
3.6.- Origen de las muestras del copolímero de es- tireno-acrilato de butilo.	52

3.7.- Preparación de las muestras de los copolímeros.	57
3.8.- Obtención de las curvas de elución o cromatogramas y su interpretación.	59
3.9.- Cromatogramas de los copolímeros de estireno-acrilato de butilo y poliestireno.	64
4.- RESULTADOS.	68
4.1.- Gráficas de las curvas de distribución.	68
4.2.- Función de Distribución de Tung.	86
4.3.- Distribución logarítmica normal o de Wesslau.	102
4.4.- Pesos moleculares promedio experimentales.	117
4.5.- Gráficas de los pesos moleculares promedio obtenidos experimentalmente en función de la composición.	118
4.6.- Gráficas de la viscosidad intrínseca y del volumen hidrodinámico.	133
4.7.- Gráficas del volumen hidrodinámico en función del peso molecular (\bar{M}_n) promedio y del peso molecular (\bar{M}_w) promedio experimentales.	137
4.8.- Discusión de resultados.	149
5.- CONCLUSIONES.	157
6.- BIBLIOGRAFIA.	159

1. INTRODUCCION

Los polímeros presentan una distribución de sus pesos moleculares o tamaños, debido principalmente a la naturaleza aleatoria del proceso de síntesis.

El presente trabajo tuvo como finalidad la caracterización de una muestra de poliestireno y cuatro muestras de copolímero de estireno-acrilato de butilo de diferentes composiciones, las cuales fueron sintetizadas en el laboratorio de Ingeniería Química.

La caracterización se hizo de acuerdo a la Distribución de sus pesos moleculares, utilizando la técnica de cromatografía de permeación en gel.

La técnica de cromatografía de permeación en gel se ha utilizado recientemente para fraccionar muestras poliméricas y obtener fracciones homogéneas, para caracterizarlas de acuerdo a su peso molecular o tamaño y determinar la distribución de sus pesos moleculares.

La C.P.G. utiliza como base para separar la muestra polimérica, un conjunto de columnas empacadas, de diferentes tamaños de poro, en donde se efectúa la separación de acuerdo al tamaño de las moléculas. Las columnas se calibraron en base a estándares de poliestireno.

En este trabajo se obtuvieron las gráficas de la Dis-

tribución Diferencial e Integral de los pesos moleculares de las muestras analizadas, estableciendo una comparación entre las respectivas curvas de elución o cromatogramas con la curva de calibración.

Con los datos experimentales de los pesos moleculares promedio de cada muestra, se trató de establecer una comparación con los valores que se predicen en base a los modelos -- teóricos de la Distribución de Tung y la Distribución logarítmica normal o de Wesslau.

2. ANTECEDENTES TEORICOS

2.1. Caracterización de los polímeros. (1)

Posterior a la síntesis del polímero, se procede a --
efectuar la caracterización del producto.

Existe una clasificación de la caracterización de --
acuerdo a dos propiedades, las cuales son:

Estructura molecular	<ul style="list-style-type: none"> Peso molecular número promedio. Peso molecular peso promedio. Peso molecular \bar{z} promedio. Distribución del peso molecular. Cristalinidad. Orientación de la estructura química. Configuración y conformación. Espectrometría de masa y espectroscopía. Difracción de rayos X y métodos ópticos.
Propiedades físicas.	<ul style="list-style-type: none"> Punto de fusión cristalino. Temperatura de transición vítrea. Solubilidad. Densidad. Propiedades mecánicas. Propiedades de flujo y procesamiento. Pruebas ópticas. Permeabilidad. Flamabilidad. Propiedades biológicas y toxicológicas.

El presente trabajo, se enfocó al estudio de las siguientes propiedades:

2.2. Distribución de los pesos moleculares. (2), (3), (4), (5), (6), (7) y (8).

Casi todos los polímeros sintéticos, con composición química uniforme, contienen moléculas de diferentes tamaños.

Esto se debe principalmente a la naturaleza aleatoria de los procesos de polimerización.

Para el caso específico de la polimerización de los compuestos vinílicos, los monómeros se adicionan al radical activo, para formar cadenas macromoleculares largas.

Las especies activas del iniciador, se pueden estar formando instantáneamente al inicio de la polimerización o formarse y destruirse durante el curso de la misma.

Las etapas de terminación y transferencia, también pueden alterar el número y longitud de las cadenas macromoleculares del polímero formado.

A la distribución se le representa matemáticamente como una función discreta.

Debido a que se tienen solamente cantidades enteras de unidades.

Representada por una función de frecuencia $F(M)$, la cual está definida como la fracción de moléculas de tamaño M . La cual al normalizarse resulta:

$$\sum_{M=1}^{\infty} F(M) = 1$$

Esta función discreta, se puede reemplazar por una función continua $F(M) dM$, la cual representa la fracción de moléculas comprendidas entre M y $M + dM$.

A esta función se le normaliza y se le representa como:

$$\int_0^{\infty} F(M) dM = 1$$

Sin embargo no se puede caracterizar una distribución- utilizando un solo valor. Por lo que es necesario describirla completamente, mediante el conjunto de n -momentos de la distribución.

Se define al momento i -ésimo de la distribución como:

$$\mu_i = \int_0^M M^i F(M) dM = \sum_0^M M^i F(M)$$

El promedio de la distribución está definido por:

$$\bar{M}_i = \frac{\sum_0^M M^i F(M)}{\sum_0^M M^{i-1} F(M)} = \frac{\int_0^M M^i F(M) dM}{\int_0^M M^{i-1} F(M) dM} = \frac{\mu_i}{\mu_{i-1}}$$

Por definición al peso molecular número promedio, se le expresa por la relación entre el primer momento y el momento -cero.

$$\bar{M}_n = \frac{\mu_1}{\mu_0} = \frac{\int_0^M M F(M) dM}{\int_0^M F(M) dM}$$

Para efectuar los cálculos necesarios, a partir de los datos de fraccionamiento, se prefiere sustituir la integral -- por una sumatoria, quedando:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_0^M N_i M_i}{\sum_0^M N_i}, \text{ el producto } N_i M_i \text{ representa}$$

el peso total de todas las especies del soluto, dividido -- por el número total de moles presentes en el sistema.

N_i = el número de moles de cada especie i .

M_i = el peso molecular de cada especie i .

El peso molecular número promedio, es altamente sensible a la presencia de un número pequeño de fracciones de macro moléculas de bajo peso molecular.

El peso molecular peso promedio, se le define como, la relación entre el segundo momento con respecto al primer momento.

$$\bar{M}_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{\int_0^M M^2 F(M) dM}{\int_0^M M F(M) dM}$$

Utilizando el criterio del promedio anterior, se substituye la integral por una sumatoria teniendo lo siguiente:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_0^M N_i M_i^2}{\sum_0^M N_i M_i}$$

El peso molecular peso promedio, es altamente sensible

a la presencia de pequeñas cantidades de macromoléculas de alto peso molecular.

El peso molecular z promedio, se le define como: la relación entre el tercer momento con respecto al segundo momento.

$$M_z = \frac{\int_0^M M^3 F(M) dM}{\int_0^M M^2 F(M) dM}$$

Es posible seguir obteniendo pesos moleculares mayores, solamente incrementando los valores de los exponentes de M_i .

Las expresiones para los pesos moleculares promedio, se pueden simplificar aún más, para poder correlacionarlos con los métodos de fraccionamiento.

Considerando que el número de moles, se expresa, por la siguiente expresión:

$$N = \frac{w}{M}, \text{ tomando para cada especie } i.$$

$$\text{Se tiene: } N_i = \frac{w_i}{M_i}$$

Finalmente se tendrán expresados los pesos moleculares promedio, por las expresiones:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_0^M N_i M_i}{\sum_0^M N_i} = \frac{\sum_0^M w_i}{\sum_0^M w_i / M_i} \quad \bar{M}_v = \left[\frac{\sum_0^M N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_0^M N_i M_i} \right]^{1/\alpha}$$

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_0^M w_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_0^M w_i} \right]^{1/\alpha}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_0^M N_i M_i^2}{\sum_0^M N_i M_i} = \frac{\sum_0^M w_i M_i}{\sum_0^M w_i}$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_0^M N_i M_i^3}{\sum_0^M N_i M_i^2} = \frac{\sum_0^M w_i M_i^2}{\sum_0^M w_i M_i}$$

2.3. Distribución de los Pesos Moleculares y su representación gráfica.

Debido a la naturaleza aleatoria de la mayoría de las reacciones, por las cuales se sintetizan las macromoléculas, se observa una distribución más o menos amplia de sus pesos moleculares.

En varios casos se prefiere determinar solamente los momentos y los promedios de la distribución en vez de expresar su distribución completa, debido a la dificultad para obtenerla. Sin embargo se ha utilizado una técnica analítica experimental (C.P.G.) para representar la distribución de los pesos moleculares. A partir de la interpretación de las curvas de elución (cromatogramas), y disponiendo de una curva de calibración previa, lo cual ha venido a simplificar para ciertos casos los métodos tradicionales de fraccionamiento de los sistemas poliméricos.

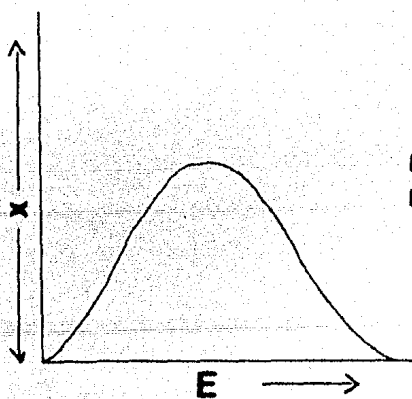
La función de Distribución, el momento y sus promedios,

se expresan en función de los pesos moleculares, en vez de sus grados de polimerización, a pesar de que teóricamente, la distribución en función de los grados de polimerización daría como resultado final, un mejor conocimiento a cerca del mecanismo por el cual procede la polimerización.

La propiedad factible de medirse experimentalmente es el peso molecular y no su grado de polimerización.

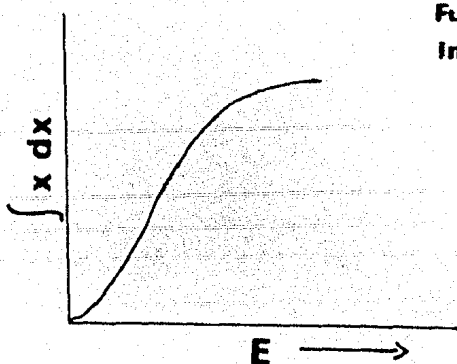
Las funciones de distribución se pueden clasificar como continuas o discontinuas. (9).

Las funciones de distribución continuas, se clasifican a su vez en funciones de distribución diferencial e integral.



Función de Distribución Diferencial.

Fig 1



Función de Distribución Integral.

Las funciones de distribución discontinuas, se clasifican a su vez en funciones de distribución de frecuencia y funciones de distribución acumulada.

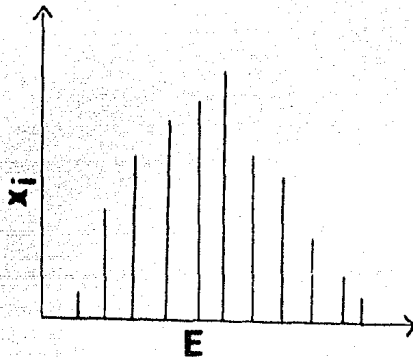
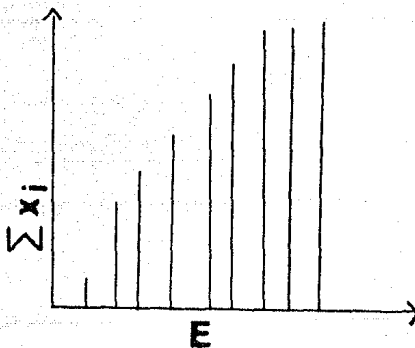


Fig. 2

Función de Distribución de frecuencia,



Función de Distribución Acumulada.

Las funciones de distribución discontinuas, se pueden transformar en funciones de distribución continuas, cuando la diferencia entre las propiedades cercanas es muy pequeña comparada con todo el intervalo de los valores de la propiedad que se está midiendo.

Por lo que la distribución de frecuencia se transforma en la correspondiente distribución diferencial.

Y a su vez las distribuciones acumuladas se transforman en sus respectivas distribuciones integrales.

2.4. Funciones de distribución. (10), (11)

La distribución de los pesos moleculares de los polímeros, se puede describir por funciones analíticas de dos o más parámetros.

Varias funciones de distribución se han propuesto.

Las que se han utilizado en el área de los polímeros son:

- 1).- La función de Distribución de Schulz.
- 2).- La función de Distribución de Tung.
- 3).- La función de Distribución logarítmica normal o de Wesslau.

La función de Distribución de Schulz, se expresa de la siguiente forma:

$$W(M) = \frac{(-\ln \alpha)^{b+2}}{\Gamma(b+2)} M^{b+1} \alpha^M$$

Fue establecida por Schulz para el caso de la polimerización vinílica. Los parámetros α y b se pueden ajustar a la distribución del polímero, y $\Gamma(b+2)$ es la función gamma de $(b+2)$.

El parámetro b , varía inversamente proporcional con la amplitud de la distribución.

Los parámetros a y b determinan la media del peso molecular promedio de la distribución.

La función de Distribución de Tung, Tiene la siguiente expresión:

$$W(M) = y z e^{-yM^z} M^{z-1}$$

Es una función de distribución empírica que fué utilizada primeramente por Tung, para ajustar la distribución de los pesos moleculares, de los datos experimentales obtenidos del fraccionamiento del polímero.

Se ha encontrado que la función propuesta por Tung, ajusta bastante bien en muchos casos de polimerizaciones de tipo vinílico.

Los dos parámetros que deben ajustarse son y , z ; se ha observado que z varía inversamente con la amplitud de la distribución.

La ecuación anterior se integra analíticamente:

$$I(M) = \int_0^M W(M) dM = 1 - e^{-yM^z}$$

La tercera función de distribución es la Distribución logarítmica normal.

La cual se expresa de la siguiente forma:

$$W(M) = \frac{1}{\beta\sqrt{2\pi}} \frac{1}{M} e^{-\frac{1}{2\beta^2} \ln^2(M/M_0)}$$

Los dos parámetros ajustables en la expresión son β y M_0 . β se incrementa con el aumento de la amplitud de la distribución, con M_0 y β se determinan los pesos moleculares promedios de la distribución.

2.5.- Métodos para establecer la Distribución de los Pesos Moleculares. (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18).

Fraccionamiento de polímeros.

Fraccionar una sustancia polimérica significa la separación de esa sustancia en sus diferentes especies moleculares -- utilizando una técnica experimental adecuada para obtener fracciones homogéneas.

Existen diferentes métodos para fraccionar polímeros, entre los cuales podemos citar:

- 1).- Fraccionamiento por solubilidad.
- 2).- Fraccionamiento por cromatografía.
- 3).- Fraccionamiento por sedimentación.
- 4).- Fraccionamiento por difusión.
- 5).- Fraccionamiento por filtración a través de membranas porosas.

6).- Fraccionamiento por zona de fusión.

La mayoría de las técnicas empleadas para fraccionar -- polímeros, se refieren al fraccionamiento según el peso molecular. Para lo cual se necesita separar las especies moleculares de la muestra por alguna técnica de fraccionamiento y determinar las cantidades y pesos moleculares de todas las fracciones.

Esto se puede realizar separadamente, utilizando algún fraccionamiento clásico, el cual se basa en la dependencia entre el peso molecular y la solubilidad del polímero.

O bien efectuarse en un solo paso, utilizando una técnica cromatográfica, como la cromatografía de permeación en gel, la cual se basa en la separación de acuerdo al tamaño molecular.

La cromatografía de permeación en gel, se ha utilizado recientemente para determinar la distribución de los pesos moleculares.

2.6.- Cromatografía de permeación en gel.

La cromatografía de permeación en gel, es una técnica analítica nueva, que se utiliza para fraccionar y caracterizar sistemas poliméricos.

Se ha hecho común su utilización en el área de los polímeros, para la determinación de la distribución de los pesos -- moleculares de los polímeros y como medio para fraccionar polí-

meros de alto peso molecular. Puesto que con la ayuda de esta técnica es posible obtener fracciones homogéneas del sistema polimérico.

La cromatografía de permeación en gel, se inició en 1964 con John C. Moore y se ha discutido bastante, si el término es el adecuado para describir el proceso, en el cual las moléculas del sistema polimérico, se separan de acuerdo a su volumen hidrodinámico o según su tamaño molecular.

Efectuándose la separación dentro de una columna empacada con gel.

Secuencia

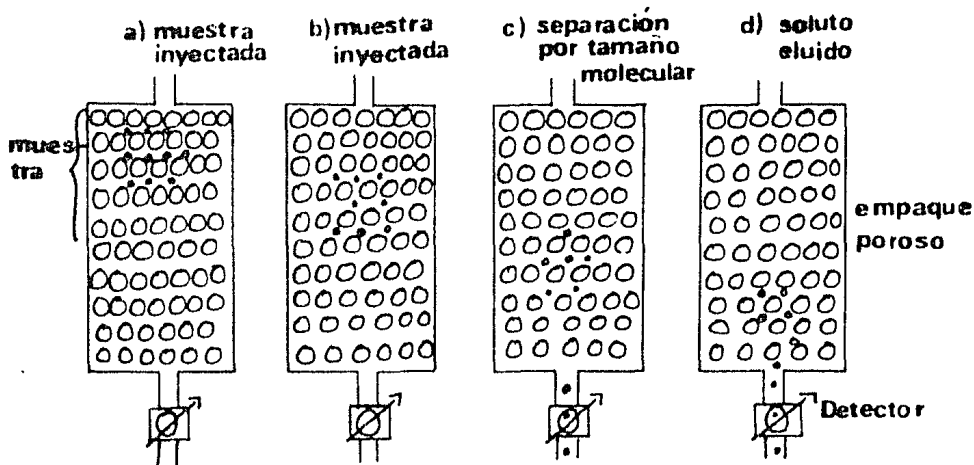
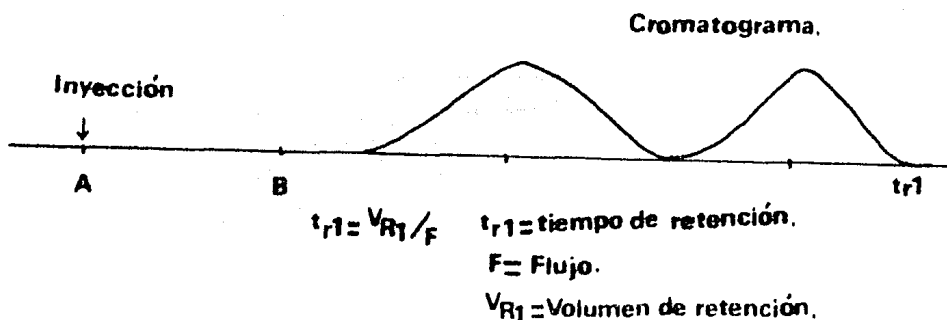


Fig. 3 Separación en CPG de acuerdo al tamaño molecular.



Inicialmente Moore preparó geles de diferentes tamaños de poro e ilustró la utilidad de la técnica para determinar la distribución de las sustancias poliméricas.

La separación de las especies moleculares, se supone -- que ocurre como un resultado de la diferencia (en el grado en que las diferentes especies penetran en las partículas de gel) en la permeabilidad de las partículas en el gel.

Las moléculas mayores que el tamaño máximo de poro, pasan a través de la columna en el volumen intersticial.

Las moléculas menores que el tamaño máximo de poro, penetran dentro del gel, en mayor o menor grado, dependiendo de -- su tamaño y de la distribución de los tamaños de poro, que se -- encuentren disponibles dentro de las partículas de gel.

Por lo que las moléculas más grandes emergeran primero - de la columna empacada con gel, seguidas posteriormente de las - moléculas de un tamaño intermedio y al final emergen las más pequeñas, las cuales deberán recorrer un camino tortuoso a través - de la columna y por lo tanto eluirán al final.

2.7.- Descripción del Cromatógrafo de Permeación en Gel.

(18), (19), (20), (21).

La cromatografía de permeación en gel, es una variante - de la cromatografía de exclusión líquida. Distinguiéndose sola-

mente en el material que se utiliza como empaque de la(s) columnas, dentro de las cuales, se efectúa la separación de las moléculas de acuerdo a su tamaño.

Diagrama del Cromatógrafo de permeación en gel.

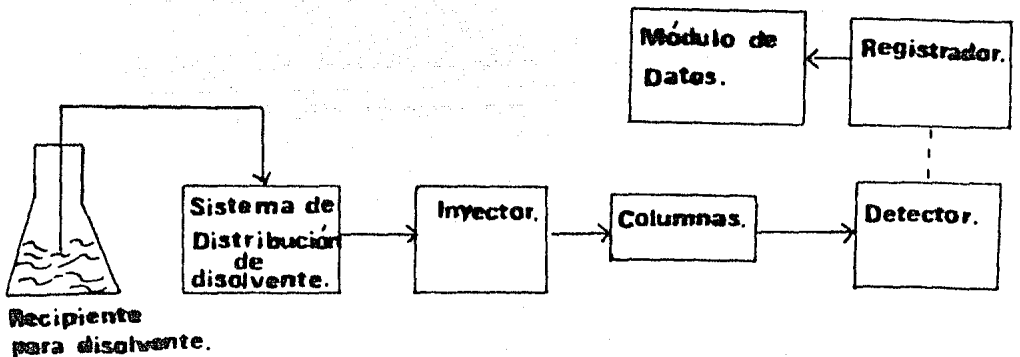


Fig. 4 Diagrama de bloques de las partes del cromatógrafo Waters.

Recipiente para disolvente..- Se utiliza como reserva de disolvente para asegurar una estabilidad en la elución cromatográfica.- Deberá ser un sistema aislado del medio ambiente, pa-

ra evitar contaminación del mismo y asegurar que sea inerte.

Sistema de distribución de disolvente.- Consta fundamentalmente de dos bombas, las cuales se encargan de bombear -- la solución a través del sistema, para hacerla llegar a la cabeza de las columnas.

Debido a que diferentes polímeros disueltos tienen diferentes viscosidades será necesario que la velocidad de flujo -- del disolvente se mantenga constante.

Sistema de inyección.- Alimenta la solución polimérica en el sistema de flujo de disolvente. Con este dispositivo se puede variar el volumen inyectado al sistema, de acuerdo a las condiciones de operación.

Debido a que el cromatógrafo opera con un disolvente el cual está fluyendo continuamente.

El inyector deberá operar sin distorsionar este flujo.

Para lo cual se dispone de una válvula de circuito para lograr esta finalidad.

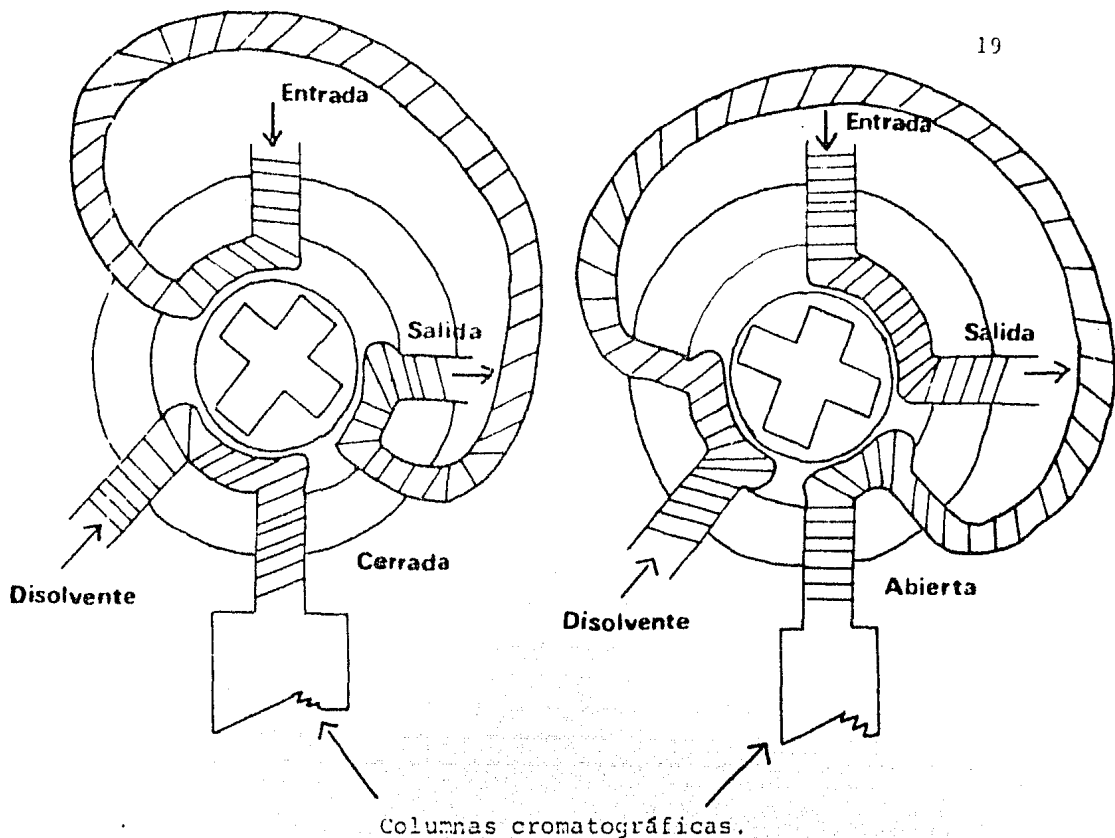


Fig. 5 Diagrama de la válvula de circuito del sistema de inyección.

Columnas.- Se utiliza un conjunto de columnas empacadas con esferas semi-rígidas de copolímero entrecruzado de estireno/divinil benceno de aproximadamente 10 μm . de diámetro.

Se disponen de columnas con un intervalo amplio de tamaño de poro, que comprende 10^6 \AA a 100 \AA .

Con un rango de separación entre 10.000.000 a 500 de peso molecular.

Dentro de las columnas es donde se efectua la separación de la muestra polimérica disuelta en un disolvente adecuado, según su tamaño y de esta forma obtener la distribución de los pesos moleculares.

Las columnas colocadas en serie, mejoran la eficiencia del fraccionamiento y se colocan en orden descendente de acuerdo a su tamaño de poro.

Detector.- El detector se encarga de monitorear, la concentración del volumen que va emergiendo de las columnas.

Para lo cual se utiliza un refractómetro diferencial - el cual proporciona una señal, que es proporcional al incremento de la diferencia del índice de refracción entre el disolvente y el flujo emergente de las columnas. Se ha utilizado también un detector de ultravioleta conectado en serie.

Registrador.- Se utiliza para convertir la señal del detector en un trazo continuo en el papel, en donde se imprime dicha señal.

La respuesta del mismo deberá ser confiable y reproducible, para que se puede establecer una comparación entre los cromatogramas.

De la curva trazada por el registrador sobre el papel (cromatograma de elución), es posible obtener los datos para construir la curva de distribución diferencial e integral de -

los pesos moleculares de las muestras poliméricas.

Equipo de manejo automático de datos. (Módulo de Datos).

Registra y proporciona los valores numéricos de los promedios \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z , \bar{M}_v y n de las muestras poliméricas analizadas.

2.8.- Empaque de columnas. (22), (23), (24), (25).

La clasificación de los empaques utilizados en la cromatografía de permeación en gel de acuerdo al tipo de material son:

- i).- Geles orgánicos semi-rígidos.
- ii).- Empaques rígidos.

i).- Geles orgánicos semi-rígidos.- Las columnas empacadas con esferas semi-rígidas de copolímero entrecruzado de estireno-divinilbenceno de aproximadamente $10\mu\text{m}$. de diámetro, tienen diferentes tamaños de poro para separar muestras poliméricas (estándares de poliestireno) de peso molecular entre 1×10^7 hasta 500.

Tabla 1.

Copolímero entrecruzado de estireno divinil ben ceno.	Empaque de columna. (μ -Styragel)	Tamaño de partícula. (μ m)	Rango aprox. de fracciona miento. (MW) Peso Molecu lar.	Presión sión. (psi)	Fase móvil.
	10^6 Å	10 ± 1	1×10^5 1×10^7	3000	Di
	10^5 Å	10 ± 1	1×10^4 1×10^7	3000	sol
	10^4 Å	10 ± 1	7×10^3 2×10^6	3000	ven
	10^3 Å	10 ± 1	4×10^2 4×10^5	3000	tes.
	500 Å	10 ± 1	1×10^2 8×10^4	3000	Orgá
	100 Å	10 ± 1	1×10 3×10	3000	nicos.

ii).- Empaques rígidos.- Los materiales que se han utilizado son de sílica.- Las columnas empacadas con estos materiales presentan ciertas ventajas sobre los geles orgánicos, puesto que las partículas rígidas son fácil de empacar dentro de -- las columnas, se estabilizan rápidamente cuando se utilizan diferentes disolventes y se pueden utilizar fases móviles acuosas y orgánicas.

Sin embargo tienen la desventaja de que presentan adsorción o degradación de los solutos.

Existe una clasificación de los empaques de acuerdo al tipo de disolvente que se utiliza para inundar la columna:

1).- Para disolventes acuosos.

2).- Para disolventes no acuosos.

1).- Para disolventes acuosos se utilizan:

Los dextranos entrecruzados, se preparan con varios -- grados de entrecruzamiento y por lo tanto de diferente permeabilidad.- Geles de poliacrilamida, geles naturales como los de derivados celulósicos, de agar y gelatina.

2).- Para disolventes no acuosos se utilizan:

Geles de poliestireno y polietileno entrecruzado.

Geles de sílica gel.- Se preparan con sílica gel porosa.

En Francia se le distribuye comercialmente como Spherosil y en Estados Unidos por la casa Waters como Porosil.

Empaques de copolímero de metacrilato de metilo dimetil acrilato de etilenglicol.

Vidrio poroso.- Se ha utilizado como empaque de las columnas, ofrece la ventaja de ser insensible a la temperatura - tienen tamaño de poro uniforme que se puede variar de acuerdo al proceso de fabricación. Comercialmente se le conoce como Bio-glas.

2.9.- Mecanismo de separación de la columna. (26), (27), (28), - (29), (30), (31).

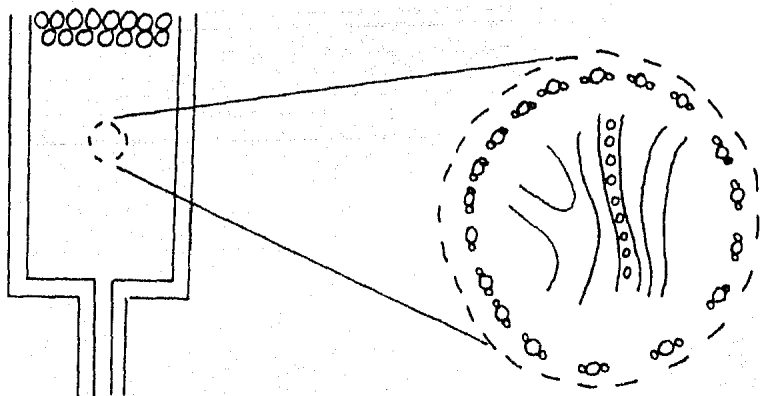


Fig. 6 Esquema de la columna de C.P.G. y sus poros.

Las moléculas de polímero en disolución al entrar a la columna se separan de acuerdo a su tamaño, según su habilidad para penetrar dentro de los volúmenes internos de las partículas de gel, con las cuales están empacadas las columnas.

Esto constituye la fase estacionaria del sistema. A medida que las moléculas de la muestra polimérica en solución, se va moviendo a través de la columna, junto con la fase móvil las moléculas de mayor tamaño se excluyen casi completamente de la fase estacionaria. Mientras que las más pequeñas, con facilidad irán penetrando en lo que constituye la fase estacionaria.

Para las moléculas de mayor tamaño, las cuales se excluyen completamente del gel, su volumen de retención es equivalente al volumen intersticial o volumen de la fase móvil V_0 y para las moléculas pequeñas será $V_r = V_0 + V_i$, V_i es el volumen del poro del gel.

Las especies intermedias tendrán volúmenes de retención $V_r = V_0 + K_d V_i$, donde K_d es la relación entre los volúmenes disponibles de poros, para esas especies, con respecto al volumen total del poro.

El valor de K_d varía entre 0 y 1 para C.P.G. y todas las especies eluidas están comprendidas entre V_0 y $V_0 + V_i$.

El mecanismo mediante el cual, se efectúa la separación de las moléculas en C.P.G. todavía no está bien establecido.

Laurent y Killander, Squire y Porath han tratado de establecer relaciones entre el peso molecular del polímero y su volumen de elución, considerando solamente el efecto de exclusión. Haciendo la suposición de que se alcanza un equilibrio instantáneo entre la fase móvil y la estacionaria.

También se ha propuesto un mecanismo de transferencia de masa en estado de no-equilibrio, para tratar de interpretar los resultados cuantitativos que se obtienen experimentalmente en la C.P.G.

Giddings y Mallik, Smith y Killmansberger, han propues

to un mecanismo que ha tenido aceptación en el cual han demostrado el efecto de las velocidades finitas de difusión.

Haciendo la suposición de que las moléculas del polímero se separan en base a su disponibilidad de difusión dentro de los poros del gel.- Las moléculas pequeñas se difundirán -- con mayor velocidad, que las moléculas grandes. Y lo han explicado mediante la suposición de coeficientes de difusión menores para las moléculas grandes. O por un mayor efecto estérico en la exclusión de las moléculas grandes.

Se dispone de ciertas observaciones experimentales para tratar de entender lo que ocurre a medida que se lleva a cabo la separación.

Se ha observado experimentalmente que la resolución -- que se obtiene de una columna empacada con gel aumenta en los siguientes casos:

1).- Al aumentar la velocidad de flujo del disolvente dentro de la columna. Lo cual se refleja en la disminución -- del ancho de la curva de elución (cromatograma).

2).- Al incrementar la temperatura del flujo del disolvente. Esto se explica por el hecho de que al aumentar la temperatura la viscosidad de la solución es menor, debido a que existe una mayor libertad de movimiento de las moléculas en solución a medida que se incrementa la temperatura.

La resolución consiste de dos efectos:

- i).- La magnitud de separación del gel.
- ii).- La eficiencia o amplitud del cromatograma.

La magnitud de separación del gel está en función de -- su tamaño de poro y de la distribución de los tamaños de poro, -- con respecto a la muestra por separar.

La eficiencia o amplitud del cromatograma, depende de - la naturaleza del empaque de la columna.

La resolución para dos muestras monodispersas, está definida por la siguiente ecuación:

$$R_{1,2} = 2[(V_{r1} - V_{r2}) / (W_1 + W_2)] \geq 1$$

V_r es el volumen de retención.

W_1 es el ancho del cromatograma.

Para una separación completa, R deberá ser mayor o igual que 1

2.10.- Calibración del sistema de cromatografía de permeación en gel. (32), (33), (34), (35), (36), (37), (38), (39)

La cromatografía de permeación en gel ha tenido aceptación como método para determinar la distribución de los pesos - moleculares promedio.

En esta técnica, las moléculas del polímero disuelto--
fluyen a través de la columna empacada con un gel poroso.

El material con el que se empaqueta la columna presenta --
una distribución de tamaño de poro.

Lo que hace factible que las moléculas se separen debi--
do a que presentan diferencias en sus tamaños moleculares efec--
tivos en solución.

Las moléculas grandes que no son capaces de penetrar --
dentro de los poros, no se retienen en el empaque de la colum--
na y eluyen primero.

Las moléculas de menor tamaño penetran dentro de algu--
nos poros, y serán retenidas en el empaque de la columna, por--
lo que eluirán después.

Y finalmente las moléculas más pequeñas, podrán pene--
trar en la mayoría de los poros, se retendrán en la columna y--
eluirán al final.

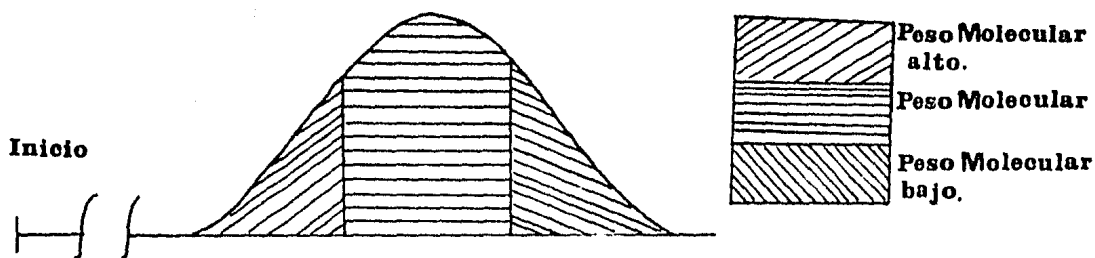


Fig.7 Diagrama de la curva de elución(cromatograma).
Mostrando las diferentes zonas de los pesos moleculares.

En la cromatografía de permeación en gel, la mayoría de las veces se observan cromatogramas amplios, debido a que en su mayoría, las muestras de los polímeros sintéticos tienen distribuciones amplias de sus pesos moleculares.

En la cromatografía de permeación en gel, la curva de elución (cromatograma) se observa como un perfil de la distribución del tamaño molecular de la muestra y esto simplemente es una representación para establecer comparativamente los perfiles con otras muestras similares o diferentes de los sistemas poliméricos.

Lo más importante es que a partir de estos perfiles de distribución, se deberán extraer los datos necesarios para obtener las gráficas convencionales de las distribuciones de los pesos moleculares promedio.

Para lo cual se necesita tener una curva de calibración, que relacione el volumen de elución con respecto al peso molecular de una muestra polimérica estandar.

Existen varios métodos para establecer una curva de calibración entre los que podemos citar:

- 1).- Método de calibración utilizando estandares de poliestireno. (Calibración Directa)

Para la calibración de las columnas que se utilizan en

la C.P.G., se necesita establecer una relación entre el volumen de elución y el peso molecular de las fracciones monodispersas del polímero.

Cuando se dispone de un número considerable de estándares de poliestireno, se puede determinar con exactitud la curva de calibración particular para el conjunto de columnas y el sistema polímero/solvente.

Los estándares con las características anteriormente citadas son los de poliestireno. Por lo que se han utilizado frecuentemente para preparar curvas de calibración.

Por lo que se ha hecho práctica común interpretar la distribución de los pesos moleculares, en unidades equivalentes al poliestireno.

Para construir la curva de calibración, utilizando estándares de poliestireno, se necesita determinar el volumen de retención para cada estándar que se inyecta en el sistema cromatográfico hasta el máximo de la curva de elución y graficar los datos en papel semi-logarítmico, en el eje de las X, el dato del volumen de elución y en el eje de las Y, el peso molecular correspondiente a cada estándar.

La curva de calibración se representa en la siguiente figura:

Fig. 8
Diagrama
de una curva
de calibración.

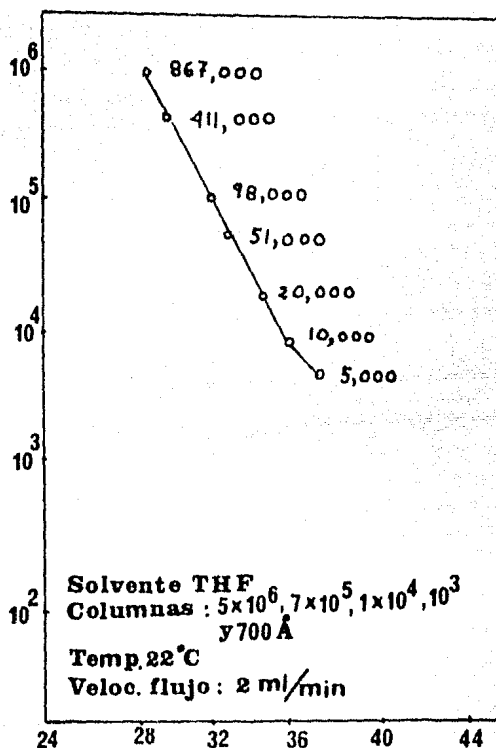
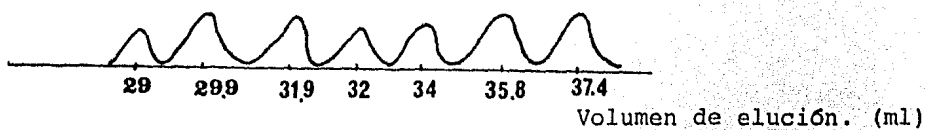


Fig. 9 Representación de los cromatogramas de los estándares - de poliestireno.



2).- Calibración Universal. (40), (41), (42), (43), ---
 (44), (45), (46).

El método de calibración universal fué ideado por Be---
 noit, trató de hallar un parámetro de calibración que fuera in-

dependiente de la naturaleza química del polímero. El parámetro de calibración, lo encontró experimentalmente y lo definió como el producto del peso molecular por la viscosidad intrínseca de la muestra polimérica. ($[\eta]M$).

La viscosidad intrínseca η es un dato experimental derivado de la determinación de la viscosidad de la solución polimérica.- El valor de η para un polímero lineal en un disolvente específico, se relaciona con el peso molecular del polímero utilizando la ecuación de Mark-Houwink $\eta = K \bar{M}_v^\alpha$

Los valores de K y α están en función del tipo de polímero/disolvente y la temperatura a la cual se hace la determinación.

Experimentalmente la viscosidad intrínseca se le define como:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{rel}}{c} - 1$$

η_{rel} (viscosidad relativa) = $\eta_{solución} / \eta_{disolvente}$

η_{sp} (viscosidad específica) = $\eta_{rel} - 1$

c es igual a la concentración de la solución polimérica.

La determinación del valor de $[\eta]$, se puede efectuar haciendo una extrapolación de la viscosidad, cuando el límite de la concentración tiende a cero. Para el caso de soluciones diluidas, el valor $\lim_{c \rightarrow 0}$ de las viscosidades expresadas mediante las ecuaciones anteriores se aproximan a un mismo valor-

de $[\eta]$

El producto $[\eta]M$ de una cadena polimérica en solución varía directamente proporcional, al volumen hidrodinámico de una esfera equivalente. Por lo que el volumen hidrodinámico se utiliza como parámetro de correlación entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular del sistema polimérico.

Lo cual se expresa por la siguiente expresión:

$$[\eta] \propto \frac{V_h}{M}$$

La predicción de dicho parámetro asociado con el proceso de separación de C.P.G. requiere del conocimiento de las moléculas del polímero en solución. La descripción cuantitativa de las dimensiones de la molécula es bastante complicada, pues to que involucra dos factores:

- i).- La variedad de conformaciones que la molécula puede asumir.
- ii).- La solvatación con el disolvente utilizado.

Trataron de encontrar una relación entre el volumen aparente de la molécula individual, con respecto al promedio de los volúmenes de poro disponibles en el gel.

Y si llegase a existir una razón entre el promedio de volúmenes de poro accesible del gel y el parámetro que se utiliza para la calibración.- Se obtendría una curva de calibración

Universal verdadera que sería independiente del peso molecular y del tipo de polímero.

La solvatación de las moléculas con el disolvente, dificulta la determinación de las dimensiones efectivas de la molécula de polímero en disolución. Y se hace difícil la determinación de la distribución de los segmentos de las moléculas de polímero. Sin embargo trataron de simplificar esto utilizando un modelo en el cual consideraron los movimientos de las moléculas aisladas y representando a la molécula del polímero como una esfera hidrodinámica impenetrable.

El radio equivalente (R_e) de esta esfera está en función de la distancia medida desde el centro de la molécula hasta la interfase entre lo solvatado y el disolvente que rodea a la molécula.

El radio de giro (R_g) se calcula a partir del momento de inercia de los segmentos de las cadenas poliméricas hasta su centro de masa.

Einstein encontró que la viscosidad de una suspensión de esferas separadas lo suficientemente para evitar interacciones entre sí y originar perturbaciones en el flujo, se relacionaba con la fracción volumen ϕ de las esferas suspendidas.- Representando a las moléculas de polímero disuelto como esferas suspendidas.

$\phi = (N c / M) V_h$ ϕ = fracción volumen de las esferas--
 suspendidas.
 c = concentración. (g/cm³)
 M = peso molecular. (g/mol)
 N = número de Avogadro.
 6.02×10^{23} moléculas/mol
 V_h = volumen hidrodinámico (cm³/molécula).

Relacionando la viscosidad intrínseca con la fracción - volumen de las esferas suspendidas, cuando el límite de la concentración tiende a cero. Se tiene la siguiente expresión:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{(\phi)}{c} \right) = \frac{\gamma N V_h}{M}$$

η = Viscosidad intrínseca.

$\gamma = 2.5$ Parámetro de Simha

Flory-Fox llegaron a la siguiente expresión.- Obtenida de sus experimentaciones para calcular el volumen hidrodinámico.

$$[\eta] \bar{M} = \phi_c V_h$$

η = es la viscosidad intrínseca.

\bar{M} = es el peso molecular promedio del polímero (g/mol).

ϕ_c = es la constante de Flory-Fox (2.8×10^{21} molécula/mol).

V_h = Es el volumen hidrodinámico ocupado por una macromolécula-

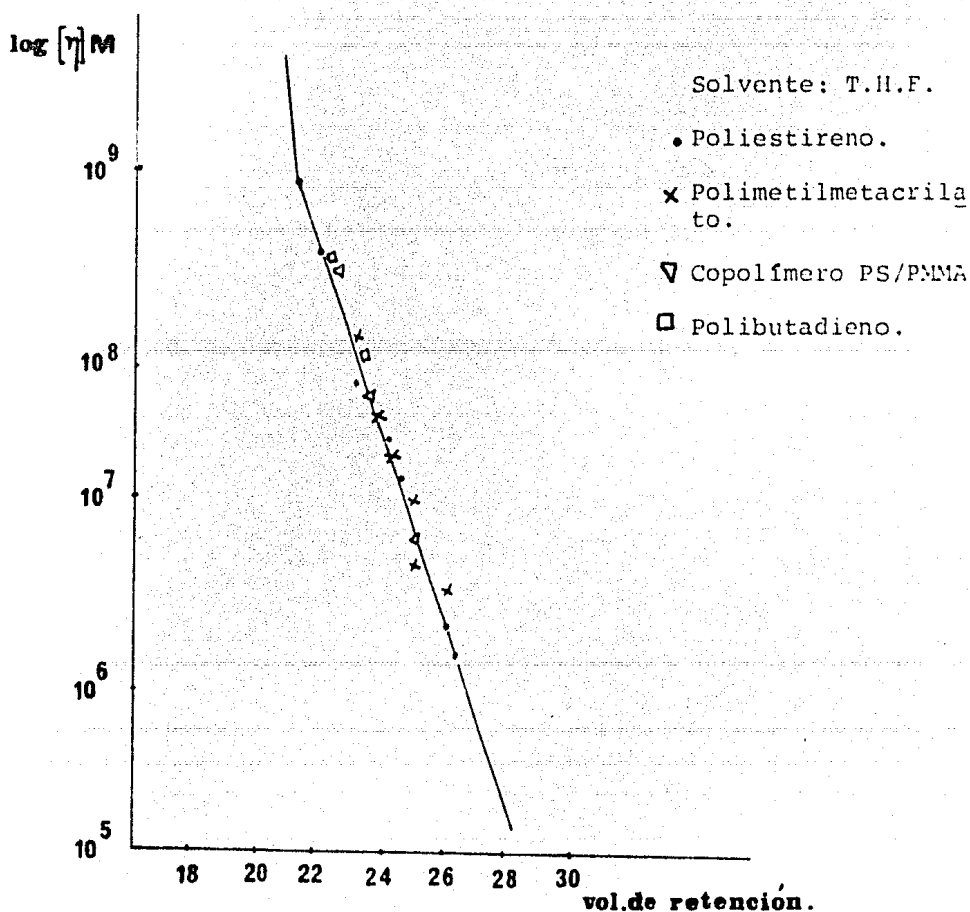
($\text{cm}^3/\text{molécula}$).

El método de calibración Universal, ha encontrado utilidad para los casos en que se tienen polímeros ramificados, muestras poliméricas no homogéneas y en la determinación de la composición de copolímeros y en mezclas poliméricas.

La curva de calibración Universal se ilustra en la siguiente figura:

Figura 10.

Curva de calibración Universal.



2.11. Interpretación de los cromatogramas. (47), (48), (49), -- (50), (51), (52), (53), (54), (55).

La cromatografía de permeación en gel es una técnica bien establecida para obtener la distribución de los pesos moleculares de los materiales poliméricos. En la cual un volumen determinado de la solución polimérica se inyecta a través de una válvula de circuito en el extremo de la columna empacada y se eluye mediante un flujo continuo de disolvente y a medida que emergen diferentes fracciones de la columna, éstas pasan a través de la celda del detector.

El cromatógrafo Waters utiliza como detector un refractómetro diferencial el cual registra las variaciones del índice de refracción. El cromatograma que se obtiene muestra un perfil de la diferencia en los índices de refracción entre el disolvente y la solución en función del volumen de elución.

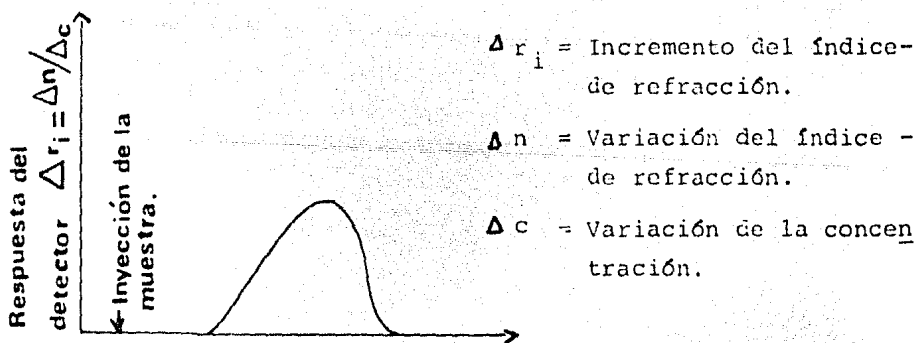


Fig. 11 Esquema de la curva de elución.

Para el refractómetro diferencial Waters se ha demostrado que:

El incremento del índice de refracción con la concen---

tracción ($\Delta n/c$) varia en forma lineal para varios sistemas poliméricos, esto es válido puesto que se utilizan bajas concentraciones de la muestra.

La concentración en peso del soluto de una disolución - muy diluida se expresa como:

$$c_w = \frac{\eta_s - \eta_1}{\eta_{sl} - \eta_1}$$

c_w = concentración en g/ml ó mg/ml.

η_s = índice de refracción de la solución.

η_1 = índice de refracción del disolvente.

η_{sl} = índice de refracción del soluto.

Por lo que la diferencia entre el índice de refracción de la solución y el disolvente ($\eta_s - \eta_1$) es proporcional a la altura del cromatograma.

El cromatograma representa la concentración del polímero vs. el volumen de elución.

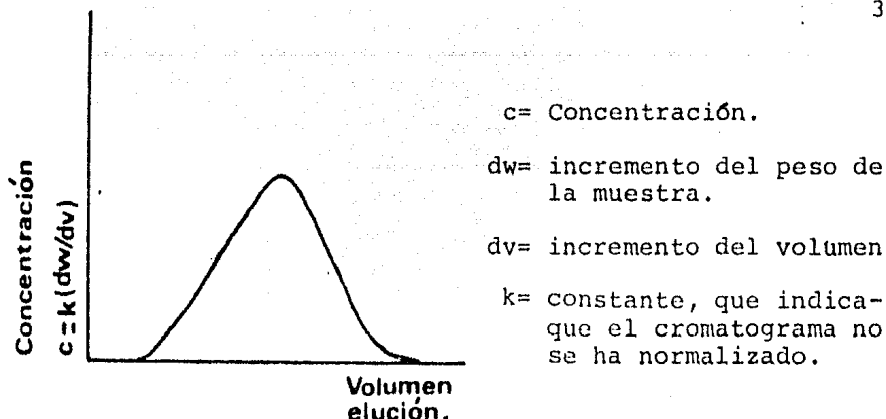


Fig. 12. Diagrama del cromatograma de C.P.G. en función del volumen de elución.

La curva de calibración de las columnas se representa como una función del logaritmo del peso molecular vs. el volumen de elución. $\log M = f(V_e)$. Disponiendo de los cromatogramas de las respectivas muestras y la curva de calibración del conjunto de las columnas, se puede establecer una comparación entre el volumen de elución leído en el cromatograma y su correspondiente valor en la curva de calibración, para así obtener el logaritmo del peso molecular, al cual se le extrae su antilogaritmo para obtener finalmente el dato del peso molecular correspondiente a ese volumen de elución.

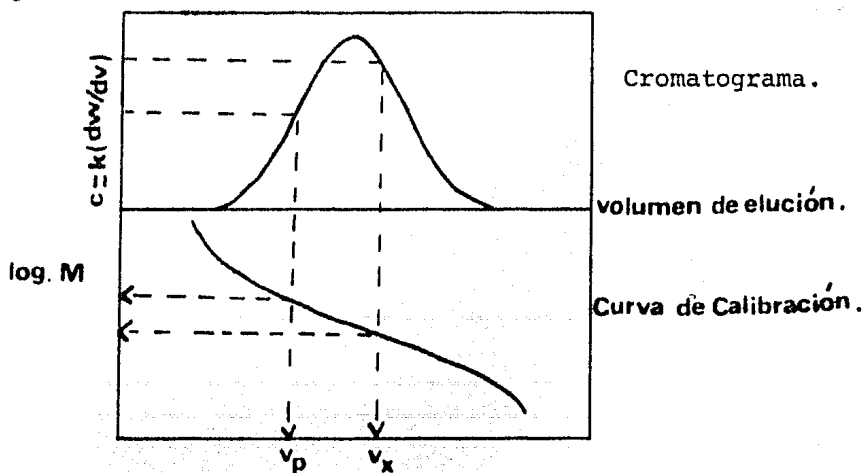


Fig. 13.- Comparación entre la curva de elución y la curva de calibración de C.P.G.

Para efectuar el análisis de la distribución del peso molecular se necesita tener la siguiente expresión:

$$\frac{dw}{d(\log M)} = f(\log M) \quad w = \text{peso de la fracción del polímero.}$$

Donde $f(\log M)$ es una función que se obtiene de la siguiente manera:

Secuencia para la transformación del cromatograma a una distribución de los pesos moleculares.

1).- Construir la línea base.- Se unen los dos extremos del cromatograma antes de que empiece a eluir la muestra y al final de la elución.

2).- Dividir la línea base en n -intervalos iguales. Cada intervalo corresponde a un determinado volumen de elución o cuenta y se trazan líneas verticales desde la línea base hasta que intercepten el cromatograma o curva de elución.

3).- Normalizar el cromatograma.- La longitud de las líneas verticales (o alturas del cromatograma) son proporcionales al peso de cada fracción por unidad de volumen de elución.

Y se divide cada una de las alturas del cromatograma. (H_i) correspondiente a cada intervalo de volumen de elución entre la sumatoria de todas las alturas del cromatograma.

Con esto se dice que el cromatograma se ha normalizado-

y el valor resultante representa la fracción en peso de las -- fracciones que eluyen en determinado volumen de elución (dw/dv)

4).- Asignar a cada valor del volumen de elución ó cuenta su respectivo peso molecular.- Esto se logra mediante la correlación del volumen de elución ó cuenta leído en el cromatograma y transportando su valor a la respectiva curva de calibración, representada por la función del logaritmo del peso molecular, al cual se le extrae su antilogaritmo para obtener finalmente el peso molecular de la fracción correspondiente al volumen de elución.

Después de que se ha seguido la secuencia anterior, se necesita transformar los valores de las fracciones en peso por volumen de elución (dw/dv) a una fracción en peso por incremento del logaritmo del peso molecular ($dw/d \log M$).

Esto se logra multiplicando los datos del cromatograma normalizado por el cociente del incremento del volumen de elución con respecto al incremento del peso molecular de cada fracción.

Resultando finalmente la expresión a la que se quería llegar:

$$\frac{dw}{d(\log M)} = \frac{dw}{dv} \times \frac{dv}{d(\log M)}$$

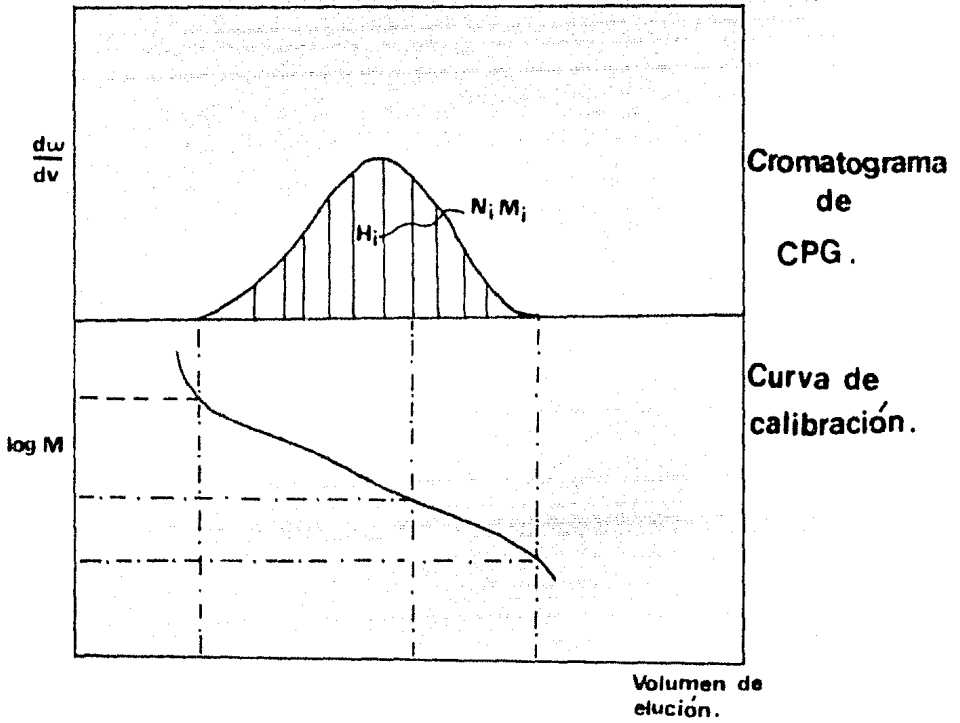
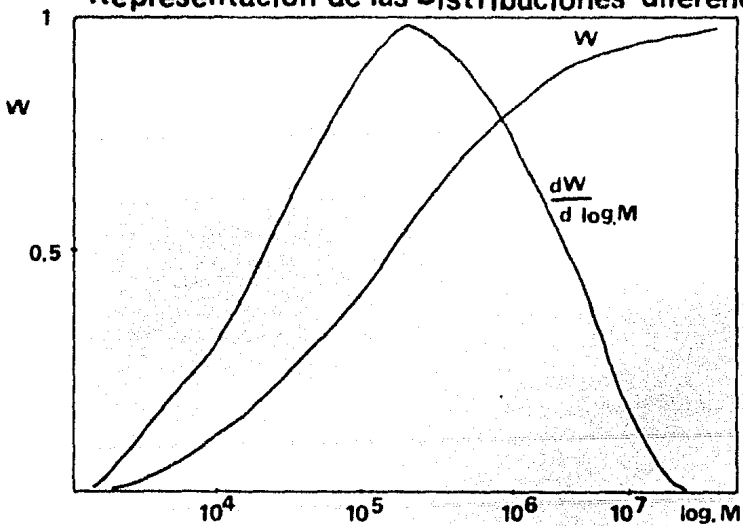


Fig.14 Interpretación del cromatograma y Representación de las Distribuciones diferencial e integral.



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Diagrama de secuencia para la preparación de las --
muestras de los estandares de poliestireno.

Preparar los matraces
aforados y etiquetarlos.

Pesar las muestras de
poliestireno.

Disolverlas con el disol-
vente (tolueno)

Dejarlas reposar durante
24 horas.

Aforarlas a 10 ml.

Homogenizar las muestras.

Filtrar las muestras en
filtro de 0.5 μm .
(tamaño de poro).

Tomar muestras de
100 μl .

Inyectarlas en la válvula
del cromatógrafo.

Determinar sus volúmenes
de elución.

Hacer gráficas de log. M
vs. volumen de elución.

3.1.- CALIBRACION.

Para preparar la curva de calibración del conjunto de columnas de μ Styragel, se utilizaron cinco estandares de poliestireno fabricados por Waters, con los siguientes pesos moleculares peso promedio (\bar{M}_w): 3.700,000, 2.700,000, 470,000, 200,000 y 110,000 g/mol.

3.2.- Preparación de las muestras de los Estandares. (56).

TABLA 2

Preparación de los estandares de poliestireno.

Estandares de poliestireno,	Peso molecular peso promedio g/mol (\bar{M}_w)	Peso muestra del estandar g.	Concentración. g/ml.
1	3.700,000	0.005	0.0005
2	2.700,000	0.005	0.0005
3	470,000	0.010	0.001
4	200,000	0.025	0.0025
5	110,000	0.025	0.0025

Procedimiento :

Se pesaron 0.005 g., 0.005 g., 0.010 g., 0.025 g., y 0.025 g. de los respectivos estandares.

Se pusieron en matraces aforados de 10 ml. - Se les

adicionó tolueno como disolvente hasta aproximadamente dos - terceras partes de su capacidad.

La temperatura de adición fué la ambiente. Poste-- riormente se taparon perfectamente. Para evitar que hubiese evaporación del disolvente.

Se disolvieron las muestras, durante veinticuatro - horas. Se aforaron hasta la marca del matraz con tolueno, - completando un volumen de 10 ml.

Filtración de las muestras.- El contenido de los ma-- traces aforados de 10 ml. se transfirió a vasos de precipita-- dos de 10 ml., para posteriormente tomar volúmenes de la so-- lución polimérica con una jeringa, la cual se conectó en el-- extremo de un embudo de filtración empacado con filtros Mi-- llipore de tamaño de poro 0.5 μ m. (milimicrones).

La filtración de las muestras es importante, puesto que retiene microgeles de muestra que pudieran existir en so-- lución, lo cual ocasionaría oclusión en el conjunto de co-- lumnas empacadas.

Las soluciones filtradas se colectaron en vasos de-- precipitados de 10 ml. para de ahí tomar volúmenes de 100 mi-- crolitos con una microjeringa e introducirlos en la válvula-- de circuito del sistema de inyección del cromatógrafo y pro-- ceder a obtener las curvas de elución de los estándares de - poliestireno.

Las condiciones de trabajo para la preparación de -

la curva de calibración fueron las siguientes:

3.3.- CONDICIONES DE OPERACION.

- 1.- Mantener el flujo del disolvente (tolueno) en -
1 ml/min.
- 2.- Velocidad del papel 0.5 cm/min.
- 3.- Temperatura ambiente.
- 4.- Presión en el sistema 1000 psig.

Se utilizó un sistema de tres columnas empacadas de μ Styragel (copolímero entrecruzado de estireno-divinilbenceno), con tamaño de poro 10^6 Å, 10^5 Å y 10^4 Å, conectadas en serie.

3.4.- ESPECIFICACIONES DE LAS COLUMNAS. (57)

TABLA 3.

Longitud de columna.	30 cm.
Diámetro interno.	7.8 mm.
Presión máxima.	3000 psig.
Compatibilidad de disolvente.	tolueno
Velocidad máxima de flujo con el disolvente.	3 ml/min.
Viscosidad del disolvente @20°C (centipoise).	0.59
Indice de refracción del tolueno @20°C.	1.4969
Ultravioleta. (n.m)	285
Material de empaque.	copolímero poroso entrecruzado de estireno-divinil benceno.
Tamaño de partícula.	10 micrones.

Tamaño de poro.	$10^4, 10^5, 10^6 \text{ \AA}$
Método de separación.	Separar las moléculas por tamaño.
Platos por columna. (mínimo)	3,000 platos/30 cm.

3.5.- Datos para obtener la gráfica de la curva de calibración. (58), (59).

Con la ayuda del Módulo de Datos Waters se determinaron los tiempos de retención de cinco estándares de poliestireno y se generó la siguiente tabla:

TABLA 4

Pico	RT (tiempo de retención) min.	Peso molecular peso promedio.	log. peso molecular.
1	20.10	0.370000 E 7	6.568
2	20.63	0.270000 E 7	6.431
3	23.90	0.470000 E 6	5.672
4	25.56	0.200000 E 6	5.301
5	26.56	0.110000 E 6	5.041

Con estos datos el módulo de Datos Waters calculó los coeficientes de una ecuación polinomial de tercer orden.

Resumidos en la siguiente tabla:

TABLA 5

D_0	0.340235	E 2	Coficiente de correlación:
D_1	-0.317765	E 1	0.9972
D_2	0.126179	E 0	Desviación estandar:
D_3	-0.179295	E-2	0.50341 E-1

Estos coeficientes se substituyen en la ecuación -- que relaciona el logaritmo del peso molecular en función del tiempo de retención.

$$\log.M = D_0 + D_1 (RT) + D_2 (RT)^2 + D_3 (RT)^3.$$

Sustituyendo los valores tenemos la siguiente expresión: $\log M = 34.0235 - 3.17765(RT) + 0.126179(RT)^2 - 0.00179295(RT)^3$.

Con los datos de la Tabla 4, se hizo la transformación del tiempo de retención a volumen de elución, utilizando la siguiente expresión:

$$Q \times RT = V_e$$

Q es el flujo del disolvente (ml/min)

RT es el tiempo de retención (min).

V_e es el volumen de elución(ml).

Para las condiciones de trabajo se mantuvo siempre un flujo constante de 1 ml/min. y utilizando la expresión anterior se substituyen valores para un tiempo de retención de 20.10 min., teniendo lo siguiente:

$$(1 \text{ ml/min}) (20.10 \text{ min.}) = 20.10 \text{ ml.}$$

Los datos transformados se resumen en la Tabla 6.

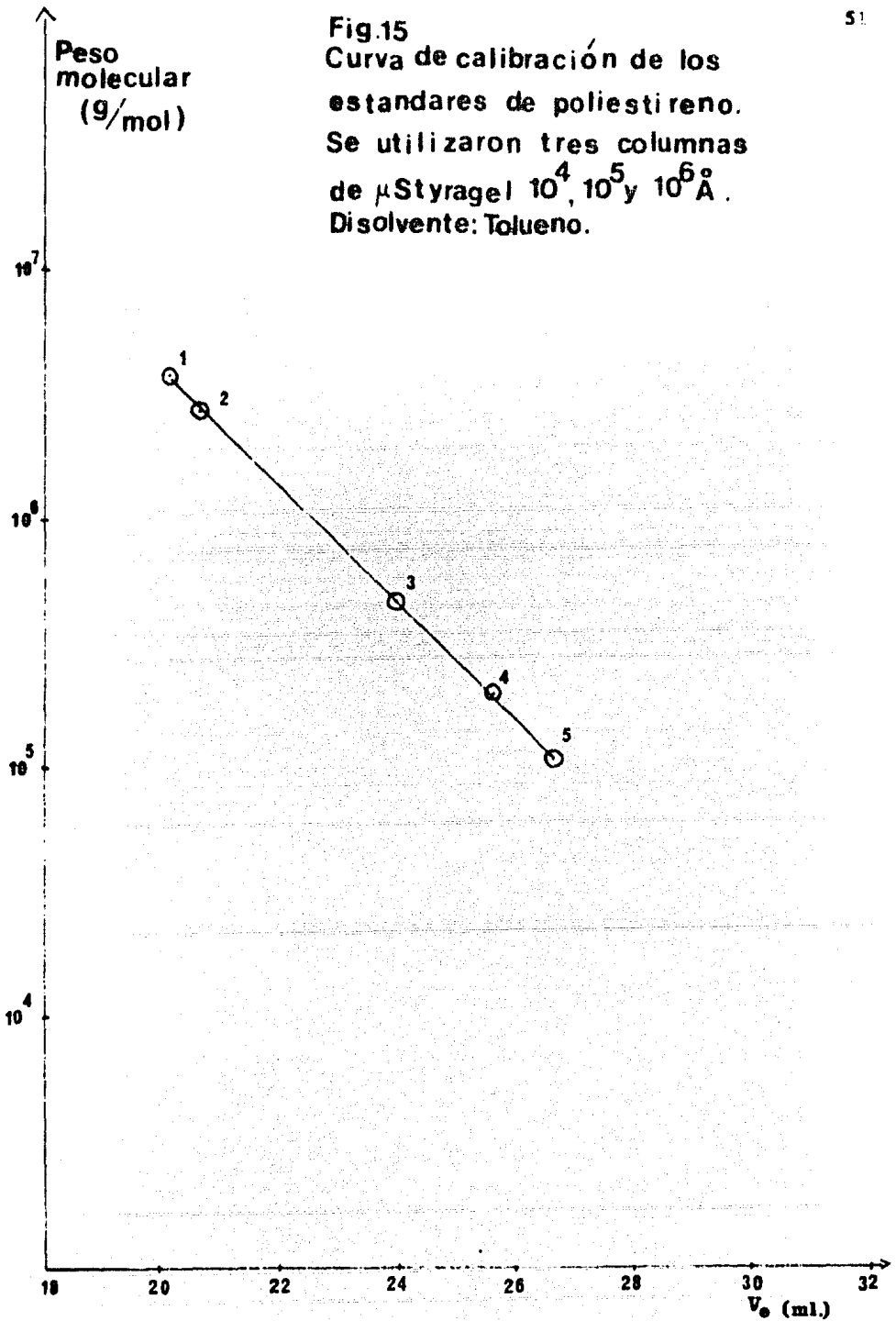
Pico	Volumen de elución (ml)	Peso molecular peso promedio g/ml	Log. del Peso molecular.
1	20.10	0.370000 E 7	6.568
2	20.63	0.270000 E 7	6.431
3	23.90	0.470000 E 6	5.672
4	25.56	0.200000 E 6	5.301
5	26.56	0.110000 E 6	5.041

Con estos datos se representó gráficamente la curva de calibración que relaciona el logaritmo del peso molecular de los estándares en función de los volúmenes de elución.

$$\text{Log. } M = f(V_e).$$

Se graficaron los datos de la tabla 6 en papel semilogarítmico, en el eje de las abscisas se graficó el volumen de elución y en el eje de las ordenadas que está en escala logarítmica se graficaron los pesos moleculares. Se - -

Fig.15
Curva de calibración de los
estándares de poliestireno.
Se utilizaron tres columnas
de μ Styragel 10^4 , 10^5 y 10^6 Å.
Disolvente: Tolueno.



unieron los puntos graficados y se obtuvo una línea recta.

La curva de calibración se ilustra en la Figura 15.

Diagrama de preparación de las muestras del copolímero de estireno-acrilato de butilo, para posteriormente analizarse en el cromatógrafo.

Preparar los matraces aforados y etiquetarlos.

Pesar las muestras de los copolímeros.

Disolverlas en el disolvente (tolueno).

Dejarlas reposar durante 24 horas.

Aforarlas a 10 ml.

Homogenizar las muestras.

Filtrar las muestras.

Tomar muestras de 200 μ l.

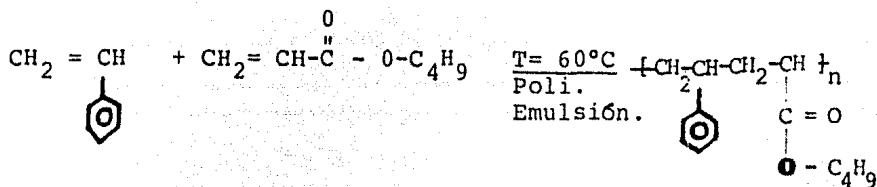
Injectarlas en el cromatógrafo.

Obtener las curvas de elución.

Interpretar los resultados para obtener las distribuciones de sus pesos moleculares.

3.6.- Origen de las muestras del copolímero de estireno-acrilato de butilo.

La reacción del estireno y el acrilato de butilo para producir el copolímero de estireno-acrilato de butilo, se describe a continuación:



Estireno	Acrilato de	Copolímero de
P.M. 104.14	butilo (P.M.128.17 g/mol)	estireno-acrila-
g/mol		to de butilo.

Proceso: Se sintetizaron las muestras del copolímero de estireno-acrilato de butilo, utilizando la técnica de polimerización en emulsión, bajo la supervisión del Dr. Leonardo Ríos, en el laboratorio de Ingeniería Química.

(60) Se efectuó en un reactor con capacidad de un litro, con tres accesos:

- a).- Toma de muestra de reacción.
- b).- Medición de temperatura.
- c).- Entrada de nitrógeno.

Utilizaron en cada corrida 400 ml. de agua, 8 gramos de emulsificante (dodecil sulfato de sodio), 5 ml. de tetracloruro de carbono, sistema de iniciador Redox (200 mg. de persulfato de potasio y 200 mg. de bisulfato de sodio) y un baño María para mantener la temperatura a 60°C.

El cambio en cada corrida fué la relación de volúmenes de los monómeros, siendo en todos los casos un volumen de 200 ml.

DIAGRAMA SECUENCIAL DEL PROCESO

- a).- Colocar en baño María, el reactor conteniendo 400 ml. de agua y burbujear nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto.
- b).- Adicionar emulsificante, 8 gramos de dodecil sulfato de sodio y 5 ml. de tetracloruro de carbono.
- c).- Adicionar al reactor el volumen de monómero de acuerdo a la corrida.
- d).- Poner en el sistema el iniciador Redox, todo esto con agitación continua, desde la adición del emulsificante.
- e).- A diferentes tiempos de reacción, se tomaron muestras de 25 ml. y se coagularon con un volumen igual de una solución saturada de CaCl_2 (cloruro de calcio).
- f).- El latex se agregó al cloruro de calcio, gota a gota con fuerte agitación y lentamente para evitar aglomeración de las partículas, eludiendo así problemas de purificación del producto.
- g).- El copolímero se separó de la solución mediante filtración al vacío, usando filtros de vidrio poroso, tratando de eliminar cualquier cantidad de líquido.

h).- Purificación del producto.- Todo el copolímero se disolvió en metil-etil-cetona, para que inmediatamente y con agitación continua se reprecipitara con metanol.

Sistema Poliestireno-acrilato de butilo.

TABLA 7

Relación (% en volumen) en la alimentación.	20-80	40-60	50-50	80-20
Tiempo de reacción (min).	10	20	20	20
Volumen de monómero (Estireno) ml.	40	80	100	160
Volumen de monómero (Acrilato de buti-- lo). ml.	160	120	100	40
Moles iniciales (Estireno) mol.	0.334	0.668	0.836	1.34
Moles iniciales (Acrilato de bu tilo) mol.	1.085	0.8136	0.6780	0.2712
% en peso del estireno en el copolímero.	60	64.58	70.23	87.98
% en peso del acrilato de bu tilo en el copolímero.	40	35.42	29.77	12.02

Composición de los copolímeros. (61).

Para determinar la composición de los copolímeros - de estireno-acrilato de butilo (% en peso), se corrieron los espectros de dichas muestras, después de purificadas.

Utilizaron un espectrómetro de resonancia magnética nuclear marca Varian de 90 MHz.

Los espectros fueron corridos a temperatura ambiente, el disolvente empleado fué cloroformo deuterado, el peso de las muestras fué de 20 a 30 mg., utilizando filtros de - 0.05 seg., tiempo de barrido 5 min., amplitud del espectro - 5000, radiofrecuencia de 0.05 mg.- La referencia fué tetrametil-silano.

3.7.- Preparación de las muestras de los copolímeros:

Tabla 8.

Muestras de los copolímeros de estireno-acrilato de butilo.

Muestra	Lote	Composición		Peso muestra g.	Concentración (g/ml)
		alim.	final		
		(%vol.)	(%peso)		
1 (CSAB)	1.1	(20/80)	(60/40)	0.025	0.0025
2 (CSAB)	1.1	(40/60)	(64.58/35.42)	0.025	0.0025
3 (CSAB)	1.1	(50/50)	(70.23/29.77)	0.025	0.0025
4 (CSAB)	1.1	(80/20)	(87.98/12.02)	0.025	0.0025
5 (PS)	1.1	(100)	(100.00)	0.025	0.0025

CSAB = copolímero de estireno-acrilato de butilo.

PS = poliestireno.

Se pesaron 0.0250 g. de cada muestra y se colocaron en matraces aforados de 10 ml.- Se les adicionó tolueno como disolvente, hasta aproximadamente dos terceras partes de su capacidad, la temperatura de adición fué la ambiente.- Después se taparon para evitar que hubiese evaporación de disolvente.

Se dejaron reposar durante veinticuatro horas y se aforaron hasta 10 ml. con tolueno.

Filtración de las muestras.- El contenido de los matraces aforados de 10 ml., se transfirió a vasos de precipitados de 10 ml., para posteriormente tomar volúmenes de solución polimérica con una jeringa, la cual se conectó en el extremo de un embudo de filtración empacado con filtro Millipore de tamaño de poro 0.5 milimicras (μ m).- La filtración de las muestras es una etapa muy importante, puesto que ayuda a retener microgeles que pudieran estar en la solución, lo cual ocasionaría oclusión en las columnas.- Las soluciones filtradas se colectaron en vasos de precipitados de 10 ml.

Análisis de las muestras.- Se tomaron volúmenes de 200 microlitros (0.2 ml., 1 microlito = 10^{-3} ml). de las soluciones poliméricas filtradas, con una microjeringa, para introducirlos en el sistema de inyección a través de la válvula de circuito del cromatógrafo.

Las condiciones de trabajo fueron:

Flujo de disolvente: 1 ml/min.

Velocidad de la carta: 0.5 cm/min.

Temperatura ambiente: 20°C

Presión: 1000 psig.

Se utilizó un sistema de tres columnas empacadas de μ Styragel de tamaño de poro 10^6 \AA , 10^5 \AA , 10^4 \AA , conectadas en serie.

3.8.- Obtención de las curvas de elución o cromatogramas y su interpretación. (62)

El perfil del cromatograma o curva de elución que se obtuvo para la muestra de copolímero de estireno-acrilato de butilo (20/80) (%en volumen) y composición (60-40) (% en peso), se representa a continuación.

Cromatograma de Estireno-Acrilato de Butilo.



X_i = Distancia desde el inicio del cromatograma hasta que empieza a eluir la muestra.

X_f = Distancia desde el inicio del cromatograma hasta que termina de eluir la muestra.

La curva de elución representa la variación del índice de refracción medido por el detector (refractómetro diferencial) sobre la línea base.

Se unen los extremos X_i y X_f mediante una línea de proyección.- Se midió con una regla, la distancia en centímetros desde el inicio del cromatograma hasta que empezó a eluir la muestra analizada, $X_i = 3.2$ cm., $X_f = 13.95$ cm. -

Se necesita relacionar el volumen de elución con la distancia medida en el cromatograma.

Se utilizó la siguiente expresión:

$$\frac{X \text{ (cm)}}{V_p \text{ (cm/min)}} \times Q \text{ (ml/min)} = V_e \text{ (ml)}$$

X = distancia medida en el cromatograma. (cm)

V_p = velocidad del papel (cm/min)

Q = flujo del disolvente (ml/min)

V_e = volumen de elución (ml)

$$\text{Para } X_i \quad \frac{8.2 \text{ cm}}{0.5 \text{ cm/min}} \times \frac{1 \text{ ml}}{\text{min}} = 16.4 \text{ ml (} V_i \text{)}$$

$$\text{Para } X_f \quad \frac{13.95 \text{ cm}}{0.5 \text{ cm/min}} \times \frac{1 \text{ ml}}{\text{min}} = 27.9 \text{ ml (} V_f \text{)}$$

La misma secuencia se siguió para las muestras restantes.

Valores de los volúmenes de elución de las muestras analizadas.

	V_i (ml) antes de eluir	V_f (ml) termina de eluir.
CSAB (20/80)	16.4	27.9
CSAB (40/60)	19.0	28.0
CSAB (50/50)	18.0	33.0
CSAB (80/20)	18.4	29.4
PS (100)	18.8	31.3

Curva de calibración.- El módulo de datos calcula los coeficientes D_0 , D_1 , D_2 y D_3 en base a los datos reportados en la Tabla 4.- Y ajusta la curva de calibración a una curva polinomial de tercer orden, que se expresa como:

$\log M = D_0 + D_1 (RT) + D_2 (RT)^2 + D_3 (RT)^3$.- Relaciona el logaritmo del peso molecular en función de los tiempos de retención. Para transformar los datos de tiempo de retención a volumen de elución se utiliza la siguiente expresión: $Q \times RT = V_e$; Q (ml/min), RT (min), V_e (ml).- La curva de ajuste polinomial se hizo en el intervalo de 18.0 ml a 32.0 ml.

La curva de calibración se ilustra en la figura 16- y los datos para hacer la gráfica se resumen en la Tabla 9.-

Se graficó en papel semilogarítmico, en el eje de las ordenadas en escala logarítmica el peso molecular y en -

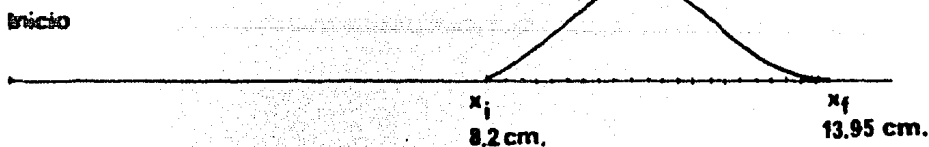
el eje de las abscisas el volumen de elución.

Para efectuar la transformación de las curvas de elución o cromatogramas de las muestras analizadas a las respectivas distribuciones diferencial e integral. Se prepararon tablas que contienen los datos para cada muestra. (63).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V_e	h_i	Σh_i	A	Cum- W_i	M_i	$h_i/\Sigma h_i$	Prom.	ΔM_i	$\Delta V/M_i$	X_i
										$h_i/\Sigma h_i$

1.- Volumen de elución (ml). Se dividió el cromatograma desde X_i hasta X_f en distancias de 0.25 cm., y se relacionó el valor de la distancia al volumen de elución, utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{X \text{ (cm)}}{V_p \text{ (cm/min)}} \times Q \text{ (ml/min)} = V_e \text{ (ml)}$$



2.- Altura del cromatograma.- Leído desde la línea base hasta la intersección de la curva de elución.

3.- Sumatoria de todas las alturas del cromatograma

desde $i = 1$ hasta n .

4.- Area correspondiente a cada incremento de volumen de elución (V_i a V_{i+1}).- Se calcularon de la siguiente manera

$$\text{Area} = \frac{h_i + \Delta h_i}{2 \cdot \epsilon}$$

5.- Fracción en peso acumulado, se obtiene dividiendo el área parcial entre el área total bajo la curva.

6.- Peso molecular correspondiente, valor obtenido de la siguiente expresión:

$$\log M = 34.0235 - 3.17765 (RT) + 0.126179 (RT)^2 - 0.00179295 (RT)^3.$$

7.- Cociente de las alturas correspondientes a un valor determinado del volumen de elución, dividido entre la suma total de alturas del cromatograma ($h_i / \sum h_t$) representa (dw/dv). La altura es proporcional al peso de la muestra -- eluida.

8.- Promedio de la columna anterior.

9.- Incremento del peso molecular, desde un valor i hasta $i + 1$.

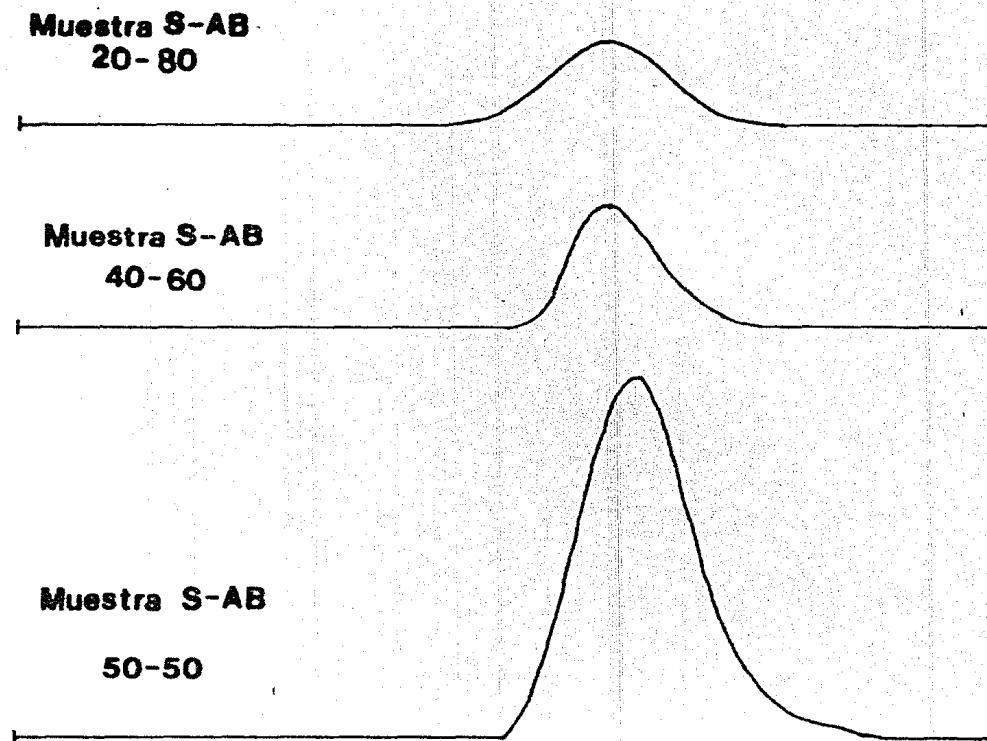
10.- Recíproco del volumen de elución, al valor numérico del peso molecular.

11.- X_i fracción relativa en peso de la muestra que eluye, se obtiene multiplicando las columnas 6 x 8 x 10.

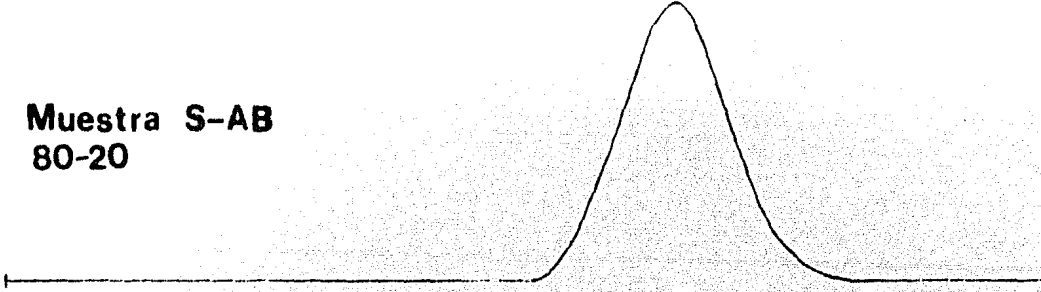
Representa

$$\frac{dw}{dv} \times \frac{dv}{d \log M} = \frac{dw}{d \log M}$$

**3.9 Cromatogramas de los copolímeros
de Estireno - Acrilato de Butilo
y Poliestireno.**



Muestra S-AB
80-20



Muestra PS-100

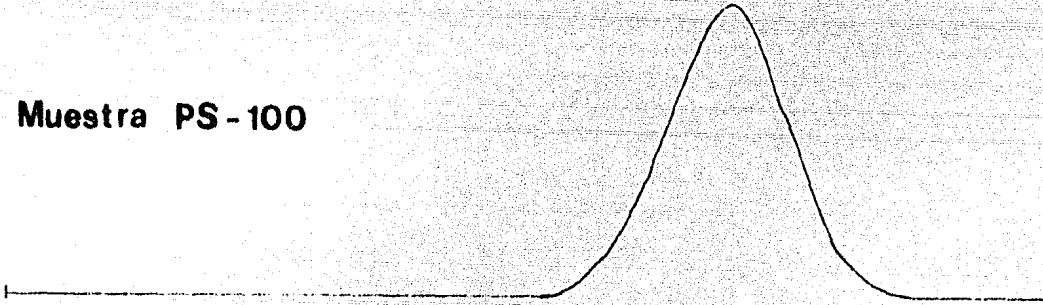
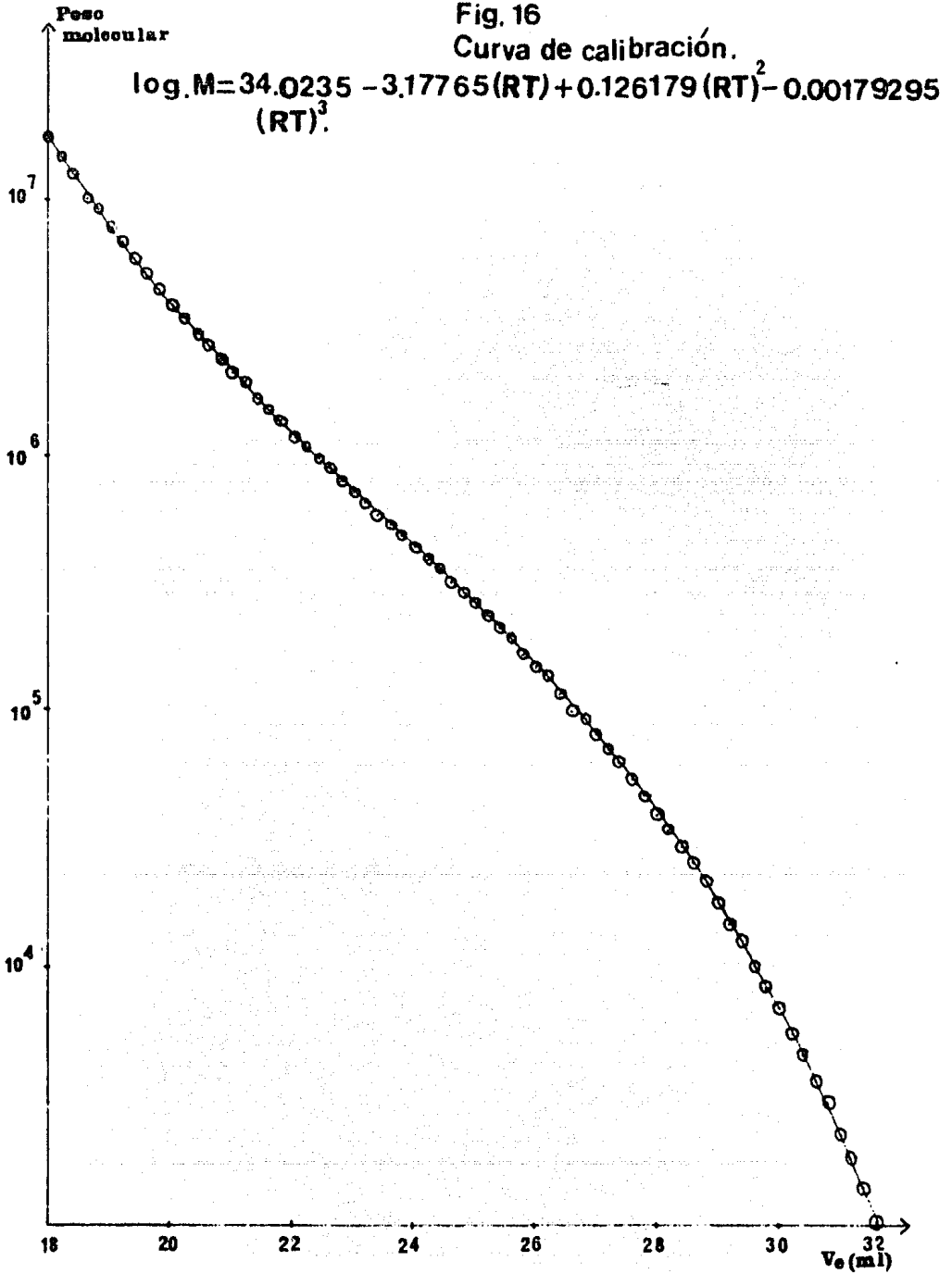


Tabla 9

Datos para obtener la curva de calibración.
 Ecuación utilizada para el cálculo del Peso Molecular.
 $\log M = D_0 + D_1(RT) + D_2(RT)^2 + D_3(RT)^3$.

V_e	$\log M$	M	V_e	$\log M$	M	V_e	$\log M$	M
18	7.251	1.783×10^7	23.4	5.784	6.083×10^5	28.8	4.335	2.164×10^4
18.2	7.176	1.502×10^7	23.6	5.74	5.503×10^5	29	4.259	1.819×10^4
18.4	7.104	1.272×10^7	23.8	5.697	4.977×10^5	29.2	4.182	1.521×10^4
18.6	7.034	1.083×10^7	24	5.653	4.5×10^5	29.4	4.101	1.264×10^4
18.8	6.966	9.264×10^6	29.2	5.609	4.067×10^5	29.6	4.019	1.044×10^3
19	6.9	7.96×10^6	24.4	5.564	3.672×10^5	29.8	3.933	8.582×10^3
19.2	6.836	6.869×10^6	24.6	5.52	3.313×10^5	30	3.845	7.005×10^3
19.4	6.774	5.953×10^6	24.8	5.475	2.985×10^5	30.2	3.754	5.681×10^3
19.6	6.714	5.18×10^6	25	5.429	2.697×10^5	30.4	3.66	4.576×10^3
19.8	6.555	4.525×10^6	25.2	5.382	2.414×10^5	30.6	3.563	3.661×10^3
20	6.598	3.967×10^6	25.4	5.332	2.151×10^5	30.8	3.463	2.908×10^3
20.2	6.542	3.489×10^6	25.6	5.287	1.939×10^5	31	3.36	2.294×10^3
20.4	6.488	3.079×10^6	25.8	5.238	1.732×10^5	31.2	3.254	1.795×10^3
20.6	6.435	2.726×10^6	26	5.188	1.544×10^5	31.4	3.144	1.394×10^3
20.8	6.383	2.42×10^6	26.2	5.137	1.372×10^5	31.6	3.031	1.075×10^3
21	6.333	2.154×10^6	26.4	5.085	1.217×10^5	31.8	2.914	820×10^3
21.2	6.283	1.921×10^6	26.6	5.031	1.076×10^5	32	2.794	622×10^3
21.4	6.235	1.718×10^6	26.8	4.977	9.486×10^4			
21.6	6.187	1.54×10^6	27	4.92	8.333×10^4			
21.8	6.14	1.382×10^6	27.2	4.862	7.294×10^4			
22	6.094	1.243×10^6	27.4	4.803	6.361×10^4			
22.2	6.048	1.119×10^6	27.6	4.742	5.526×10^4			
22.4	6.003	1.009×10^6	27.8	4.679	4.781×10^4			
22.6	5.959	9.108×10^5	28	4.614	4.119×10^4			
22.8	5.915	8.228×10^5	28.2	4.548	3.532×10^4			
23	5.871	7.437×10^5	28.4	4.479	3.015×10^4			
23.2	5.827	6.725×10^5	28.6	4.406	2.561×10^4			



4.- RESULTADOS

4.1.- Gráficas de las curvas de distribución.

Las curvas de distribución que se obtuvieron experimentalmente son:

- 1).- La Distribución Integral o Acumulativa. y
- 2).- La Distribución Diferencial.

Se analizaron cuatro muestras de copolímero de estireno-acrilato de butilo con las siguientes composiciones en la alimentación (% en volumen) (20-80), (40-60), (50-50), -- (80-20) y una muestra de poliestireno (100).

Sus composiciones en (% en peso son: (60%S-40%AB), - (64.58%S-35.42%AB), (70.23%-29.77%AB), (87.98%S-12.02%AB) y - (100%S).

La curva de distribución integral o acumulativa, representa las fracciones acumuladas en función de sus respectivos pesos moleculares.

Para graficar la distribución integral de las muestras analizadas, se utilizó papel semilogarítmico.

En el eje de las abscisas (que está en escala logarítmica) se graficó el valor del peso molecular de cada fracción (corresponde a los datos de la columna 6 y en el eje de las ordenadas, se graficaron los valores de la fracción acumulada (corresponde a los datos de la columna 5).- Estos valores se obtuvieron de dividir el área parcial de cada frac-

ción entre el área total bajo la curva del cromatograma.

Ejemplo:

Para la muestra (20-80), tenemos lo siguiente:

Fracción	Columna 5	Cum W_i	Columna 6 ($M_i \times 10^6$)
10	<u>Area parcial</u>	45.70	0.608368
	Area total	172.65	

Se graficaron los valores de Cum W_i vs. M_i .

Los datos para las muestras analizadas se resumen en las tablas, 10,11,12,13, y 14.

Y las gráficas de la distribución integral o acumulativa se ilustran en las figuras 17,18,19,20 y 21.

La curva de distribución diferencial, representa la fracción relativa en función del peso molecular.

Para obtener las gráficas de las muestras analizadas, se graficaron los datos en papel semilogarítmico.- En el eje de las abscisas (en escala logarítmica) el valor del peso molecular de la fracción (corresponde a los datos de la columna 6 y en el eje de las ordenadas, la fracción relativa (corresponde a los datos de la columna 11); cuyos valores se obtuvieron de multiplicar las columnas:

$$\begin{array}{ccccccc}
 6 & \times & 8 & \times & 10 & = & 11 \\
 M_i \times 10^6 & & \text{Prom. } h_i / \Sigma h_i & & \Delta V / \Delta M_i \times 10^{-6} & & X_i
 \end{array}$$

Ejemplo: Para la Muestra (20-80)

Fracción	Columna 6 $M_i \times 10^6$	Columna 8 Prom. $h_i / \Sigma h_i$	Columna 10 $\Delta V / M_i \times 10^{-6}$	Columna 11 X_i
10	0.608368	0.037593	3.702606	8.46×10^{-2}

Se graficaron los datos de X_i , vs. M_i .- Los datos de las muestras analizadas, se resumen en las tablas 10,11, 12,13 y 14.

Y las gráficas de la distribución diferencial se -- ilustran en las figuras 22,23,24,25 y 26.

Tabla 10

Ecuación generada por el módulo de datos.

$$\log M = 34.0235 - 3.17765(RT) + 0.126179(RT)^2 - .00179295(RT)^3$$

Muestra S-AB Lote 11 (20-80) Composición (60 % S-40 % AB).

	V_e	h_i	h_i	A	Cum W_i	$M_i \times 10^6$	$h_i / \sum h_i$	Prom h_i / Z_h	$\Delta M_i \times 10^6$	$\Delta V / \Delta M_i \times 10^{-6}$	X_i
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
24	16.4	0	172.9	172.9	1.0	86.804411			36.108610	.01399289	
23	16.9	.5	172.9	172.65	.998	50.695801	.002891	.001445	19.861053	.025175	1.84×10^{-3}
22	17.4	1.5	172.4	171.65	.992	30.834748	.008675	.004337	11.363117	.04400206	5.98×10^{-3}
21	17.9	2.8	170.9	169.5	.98	19.471631	.01940	.008097	6.745012	.07412899	1.16×10^{-2}
20	18.4	3.5	168.1	166.35	.96	12.726619	.020242	.010121	4.143842	.1206605	1.55×10^{-2}
19	18.9	5.5	164.6	161.85	.93	8.582777	.031810	.015905	2.628871	.1901959	2.59×10^{-2}
18	19.4	8.0	159.1	155.10	.89	5.953906	.046269	.023134	1.718542	.2909453	4.0×10^{-2}
17	19.9	10	151.1	146.10	.84	4.235364	.057836	.028918	1.155373	.4327621	5.3×10^{-2}
16	20.4	12	141.1	135.10	.78	3.079991	.069404	.034702	.797372	.6270606	6.7×10^{-2}
15	20.9	14	129.1	122.10	.70	2.282619	.080971	.040485	.563927	.8866427	8.19×10^{-2}
14	21.4	15.8	115.1	107.2	.62	1.718692	.091382	.045691	.408007	1.225469	9.62×10^{-2}
13	21.9	16.1	99.3	91.25	.52	1.310685	.093117	.046558	.301456	1.658611	1.01×10^{-1}
12	22.4	16	83.2	75.2	.43	1.009229	.092539	.046269	.227012	2.202536	1.02×10^{-1}
11	22.9	15	67.2	59.7	.34	.782217	.086755	.043377	.173849	2.876075	9.75×10^{-2}
10	23.4	13	52.2	45.7	.26	.608368	.075187	.037593	.135039	3.702606	8.46×10^{-2}
9	23.9	11.5	39.2	33.45	.19	.473329	.066512	.033256	.106071	4.713868	7.42×10^{-2}
8	24.4	8	27.7	23.7	.14	.367258	.046269	.023134	.083957	5.955358	5.05×10^{-2}
7	24.9	7	19.7	16.2	.09	.283301	.040485	.020242	.066707	7.495577	4.76×10^{-2}
6	25.4	5	12.7	10.2	.06	.216594	.028918	.014459	.052979	9.437701	2.95×10^{-2}
5	25.9	3.1	7.7	6.15	.035	.163615	.017929	.008964	.041875	11.94029	1.75×10^{-2}
4	26.4	2.1	4.6	3.55	.02	.121740	.012145	.006072	.032793	15.24715	1.12×10^{-2}
3	26.9	1.5	2.5	.75	.01	.088947	.008675	.004337	.025790	19.73943	7.61×10^{-3}
2	27.4	1	1	.5	.003	.063157	.005783	.002891	.018754	26.02269	4.78×10^{-3}
1	27.9	0	0	0	0	.044403					

Tabla 11

Ecuación generada por el módulo de datos.

$$\log. M = 34.0235 - 3.17765(RT) + 126179(RT)^2 - .00179295(RT)^3$$

Muestra S-AB Lote 11(40-60) Composición (64.58 % S-35.42 % AB).

	1	2	3	4	5	6	7	Pro 8	9	10	11
	V_e	h_i	h_i	A	Cum W_i	$M_i \times 10^6$	$h_i / \sum h_i$	$h_i / \sum h_i$	$\Delta M_i \times 10^6$	$\Delta V / \Delta M_i \times 10^{-6}$	X_i
19	19	0	194.5	194.5	1	7.960217			2.408982	.207556	
18	19.5	3	194.5	193	.99	5.551235	.015424	.007712	1.58389	.315678	.0135
17	20	7	191.5	188	.96	3.967345	.035989	.017994	1.070593	.467030	.0333
16	20.5	14	184.5	177.5	.91	2.896752	.071979	.035989	.742587	.673321	.0701
15	21	19	170.5	161	.83	2.154165	.097686	.048843	.52765	.947597	.0997
14	21.5	22	151.5	140.5	.72	1.626515	.11311	.056555	.38342	1.304052	.1199
13	22	24	129.5	117.5	.60	1.243095	.123393	.061696	.284418	1.757975	.1348
12	22.5	23.5	105.5	93.75	.48	.958677	.120822	.060411	.214942	2.326208	.1347
11	23	20.5	82	71.75	.37	.743735	.105398	.052699	.165111	3.028265	.1186
10	23.50	17	61.5	53	.27	.578624	.087423	.043701	.128572	3.888871	.0983
9	24	14	44.5	37.5	.19	.450052	.071979	.035989	.101175	4.941932	.08
8	24.5	10	30.5	25.5	.13	.348877	.051413	.025706	.080169	6.236824	.0559
7	25	7	20.5	17	.08	.268708	.035989	.017994	.063713	7.847691	.0379
6	25.5	5	13.5	11	.05	.204995	.025706	.012853	.050571	9.887089	.0260
5	26	3.5	8.5	6.75	.03	.154424	.017994	.008997	.039913	12.527246	.0174
4	26.5	2.5	5	3.75	.01	.114511	.012853	.006426	.03117	16.041065	.0118
3	27	1.5	2.5	1.75	.009	.083341	.007712	.003856	.024017	20.818586	.0066
2	27.5	1	1	.5	.003	.059324	.005141	.002570	.018134	27.572515	.0042
1	28	0	0	0		.041190					

Tabla 12

Ecuación generada por el módulo de datos.

$$\log M = 34.0235 - 3.17765(RT) + .126179(RT)^2 - .00179295(RT)^3$$

Muestra (S-AB) Lote 11(50-50) Composición (70.23% S-29.77 % AB)

	1	2	3	4	5	6	7	Pro ⁸	9	10	11
	V _e	h _i	h _i	A	Cum W _i	M _i × 10 ⁶	h _i / z h _i	h _i / z h _i	ΔM _i × 10 ⁶	ΔV / ΔM _i × 10 ⁻⁶	X _i
31	18	0	733.25	733.25	1	17.83658			6.102456	.081934	
30	18.5	2	733.25	733.25	1	11.734124	.002727	.001363	3.773907	.132488	.002118
29	19	6	731.25	726.75	.9924	7.960217	.008182	.004091	2.408982	.207556	.006608
28	19.5	12	725.25	719.25	.9822	5.551235	.01636	.0081	1.58389	.315678	.014194
27	20	21	713.25	702.75	.9597	3.967345	.0286	.0143	1.070593	.46703	.026496
26	20.5	30.5	692.25	677	.9245	2.896752	.04159	.02079	.742587	.673321	.040549
25	21	40	661.75	641.75	.8764	2.154165	.05455	.02727	.527650	.947597	.055665
24	21.5	50	621.75	596.75	.8149	1.626515	.06818	.03409	.383420	1.304052	.072306
23	22	59	571.75	542.25	.7405	1.243095	.08046	.04023	.284418	1.757975	.087915
22	22.5	65	512.75	480.25	.6558	.958677	.08864	.04432	.214942	2.326208	.098837
21	23	69	447.5	413.25	.5643	.743735	.09410	.04705	.165111	3.028265	.105967
20	23.5	70	378.75	343.75	.4694	.578624	.09546	.04773	.128572	3.888871	.107401
19	24	67	308.75	275.25	.3758	.450052	.09137	.04568	.101175	4.941932	.101609
18	24.5	57	241.75	213.25	.2912	.348877	.07773	.038865	.080169	6.236824	.084565
17	25	43	184.75	163.25	.2229	.268708	.05864	.0293	.063713	7.847691	.061786
16	25.5	38	141.75	122.75	.1676	.204995	.051824	.025912	.050571	9.887089	.052518
15	26	30	103.75	88.75	.1212	.154424	.040913	.024565	.039913	12.527246	.047521
14	26.5	22	73.75	62.75	.0856	.114511	.030003	.015001	.031170	16.041065	.027555
13	27	14.5	51.75	44.5	.0607	.083341	.019774	.009887	.024017	20.818586	.017154
12	27.5	11	37.25	31.75	.0433	.059324	.015001	.0075	.018134	27.572515	.012267
11	28	7.5	26.25	22.75	.0310	.041190	.010228	.005114	.013384	37.358039	.007868
10	28.5	5	18.75	16.25	.0221	.027806	.006818	.003409	.009612	52.0183	.004930
9	29	4	13.75	11.75	.0160	.018194	.005455	.002727	.006691	74.727245	.003707
8	29.5	2.5	9.75	8.5	.0116	.011503	.003409	.001704	.004498	111.160516	.002178
7	30	1.75	7.25	6.37	.0086	.007005	.002386	.001193	.002908	171.939477	.001436
6	30.5	1.5	5.5	4.75	.0064	.004097	.002045	.001022	.001803	277.315585	.001161
5	31	1.3	4	3.35	.0045	.002294	.001772	.000886	.001069	467.726847	.00095
4	31.5	1.2	2.7	2.1	.0028	.001225	.001636	.000818	.000602	830.564784	.000832
3	32	1	1.5	1	.0013	.000623	.001363	.000681	.000323	1547.987616	.000656
2	32.5	.5	.5	.25	.0003	.0003	.000681	.00034	.000163	3067.484663	.000312
1	33	0	0	0	0	.000137					

Tabla 13

Ecuación generada por el módulo de datos.

$$\log M = 34.0235 - 3.17765(RT) + .126179(RT)^2 - .00179295(RT)^3$$

Muestra(S-AB) Lote 11 (80-20) Composición (87.98 %S-12.02 % AB)

	1	2	3	4	5	6	7	Pro 8	9	10	11
	V_e	h_i	Σh_i	A	Cum W_i	$M_i \times 10^6$	$h_i/z h_i$	$h_i/\Sigma h_i$	$M_i \times 10^6$	$\Delta V / M_i \times 10^{-6}$	X_i
23	18.4	0	414	414	—	12,726619	—	—	4.143842	.120660	—
22	18.9	1	414	413.5	.9987	8,582777	.002415	.001207	2,628871	.190195	.001970
21	19.4	3	413	411.5	.9975	5,953906	.007246	.003623	1,718542	.290944	.005275
20	19.9	8	410	406	.9903	4,235364	.01932	.00966	1,155373	.432760	.017705
19	20.4	13	402	395.5	.9710	3,079991	.0314	.0157	.797372	.627059	.030321
18	20.9	20	389	379	.93	2,282619	.0483	.02415	.563927	.886639	.043876
17	21.4	26	369	356	.89	1,718692	.0628	.0314	.408007	1,225469	.066134
16	21.9	33	343	326.5	.82	1,310685	.07971	.03985	.301456	1,658616	.086630
15	22.4	39	310	290.5	.74	1,009229	.0942	.0471	.227012	2,202526	.104694
14	22.9	44	271	249	.65	.782217	.1062	.0531	.173849	2,876059	.119459
13	23.4	45.5	227	204.25	.54	.608368	.1099	.05495	.135039	3,702634	.124112
12	23.9	44	181.5	159.5	.43	.473329	.1062	.0531	.106071	4,713823	.118476
11	24.4	38	137.5	118.5	.33	.367258	.09178	.04589	.083957	5,955429	.100369
10	24.9	32	99.5	83.5	.24	.283301	.07729	.03864	.066707	7,495465	.08205
9	25.4	24	67.5	55.5	.16	.216594	.05797	.02898	.052979	9,437701	.059239
8	25.9	16	43.5	35.5	.10	.163615	.03864	.01932	.041875	11,940298	.037743
7	26.4	11	27.5	22	.06	.12174	.02657	.01328	.032793	15,247156	.02465
6	26.9	7	16.5	13	.03	.088947	.0169	.00845	.02579	19,387359	.014571
5	27.4	4	9.5	7.5	.02	.063157	.009661	.00483	.018754	26,660978	.008132
4	27.9	3	5.5	4	.01	.044403	.007246	.003623	.014251	35,085257	.005644
3	28.4	1.5	2.5	1.75	.006	.030152	.003623	.001811	.010295	48,567265	.002652
2	28.9	1	1	.5	.0024	.019857	.002415	.001207	.007213	69,319284	.001661
1	29.4	0	0	0	—	0,12644	—	—	—	—	—

Tabla 14

Ecuación generada por el módulo de datos.

$$\log M = 34.0235 - 3.17765(RT) + 0.126179(RT)^2 - 0.0179295(RT)^3$$

Muestra PS Lote 1.1 (100) Composición 100 % S

	1	2	3	4	5	6	7	Pro 8	9	10	11
	Ve	h _i	Σ h _i	A	Cum W _i	M _i × 10 ⁶	h _i /Σ h _i	h _i /Σ h _i	M _i × 10 ⁶	ΔV/Δ M _i × 10 ⁻⁶	X _i
26	18.8	0	510	509.5	1	9.264481			2.872273	.174078	
25	19.3	1	510	509.5	1	6.392208	.00196	.00098	1.866731	.267847	.0016
24	19.8	2.5	509	507.75	.99	4.525477	.004901	.00245	1.248173	.400585	.0044
23	20.3	4.5	506.5	504.25	.98	3.277304	.088235	.044117	.857037	.583405	.00843
22	20.8	7	502	498.5	.97	2.420267	.013725	.006862	.603249	.828845	.0137
21	21.3	10.5	495	489.75	.96	1.817018	.020588	.010294	.434535	1.150655	.0215
20	21.8	14	484.5	477.5	.93	1.382483	.02745	.013725	.319759	1.563677	.0296
19	22.3	20	470.5	460.5	.90	1.062724	.039215	.019607	.23992	2.984028	.0434
18	22.8	27	450.5	437	.85	.822804	.044705	.022352	.183153	2.729958	.0502
17	23.3	33.5	423.5	406.75	.79	.639651	.065686	.032843	.141896	3.523707	.0740
16	23.8	40	390	370	.72	.497755	.078431	.039215	.111237	4.494907	.0877
15	24.3	45	350	327.5	.64	.386518	.088235	.044117	.087939	5.685759	.0969
14	24.8	47.5	305	281.25	.55	.298579	.093137	.046568	.069839	7.159323	.0995
13	25.3	48	257.5	233.5	.45	.22874	.094117	.047058	.055491	9.01047	.0968
12	25.8	44.5	209.5	187.25	.36	.173249	.087254	.043627	.043919	11.384594	.086
11	26.3	40	165	145	.28	.12933	.078431	.039215	.034469	14.505787	.0735
10	26.8	35	125	107.5	.21	.094861	.068627	.034313	.026707	18.721683	.0609
9	27.3	29	90	75.5	.14	.068154	.056862	.028431	.02034	24.582104	.0476
8	27.8	22	61	50	.09	.047814	.043137	.021568	.015159	32.983706	.034
7	28.3	16	39	31	.06	.032655	.031372	.015686	.011012	45.405012	.0232
6	28.8	10.5	23	17.75	.03	.021643	.020588	.010294	.007765	64.3915	.0143
5	29.3	6.5	12.5	9.25	.01	.013878	.012745	.006372	.005296	94.410876	.0083
4	29.8	3.5	6	4.25	.008	.008582	.006862	.003431	.003479	143.719459	.0042
3	30.3	1.5	2.5	1.75	.003	.005103	.002941	.00147	.002195	227.790432	.0017
2	30.8	1	1	0.5	.0009	.002908	.00196	.00098	.001324	377.643504	.001
1	31.3	0	0	0		.001584					

Fig.17
Distribución Integral. Muestra S-AB Lote 1.1
20-80 Composición 60 % S - 40 % AB

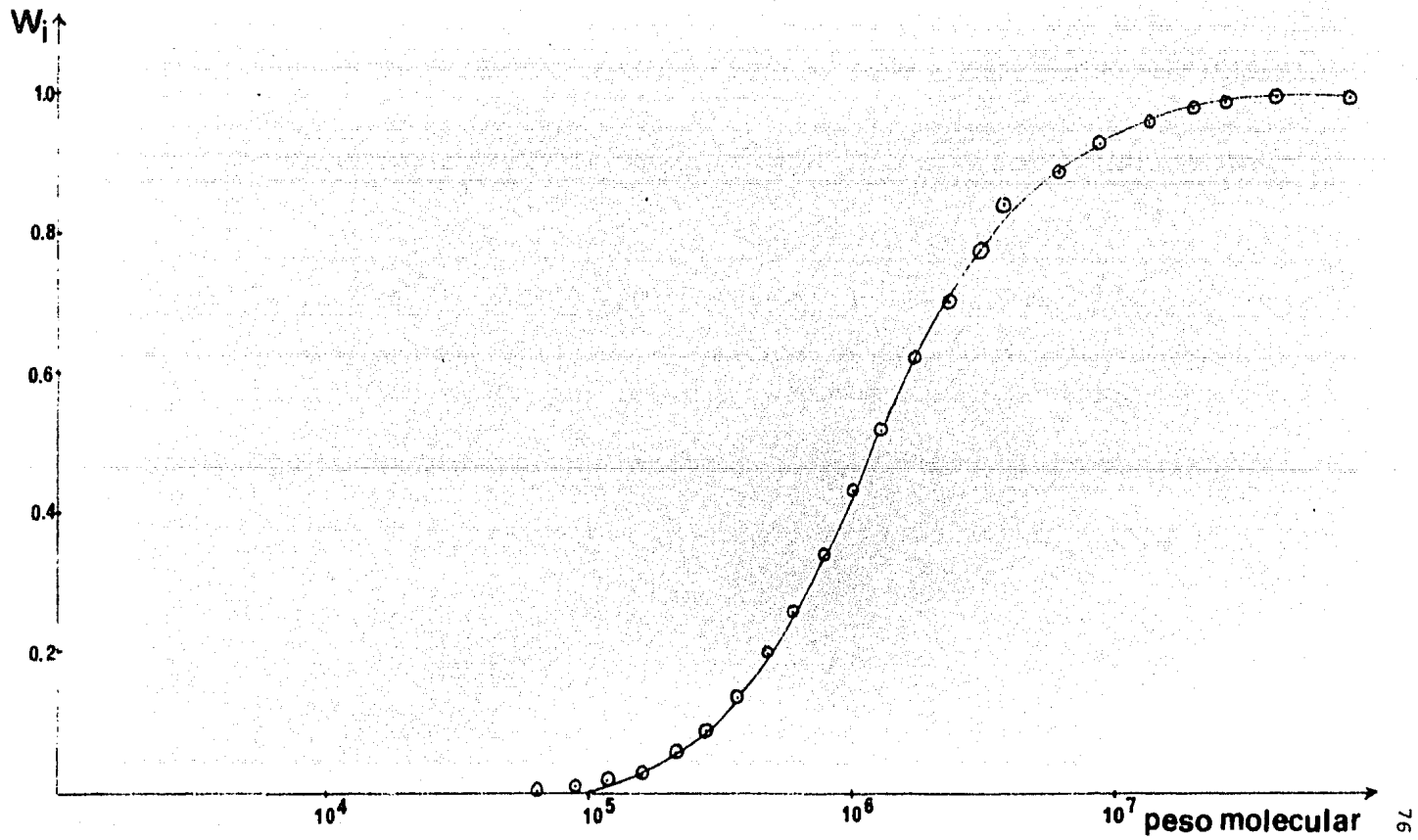


Fig. 18

Distribución Integral. Muestra S-AB Lote 11
40-60 Composición 64.58 % S-35.42 % AB

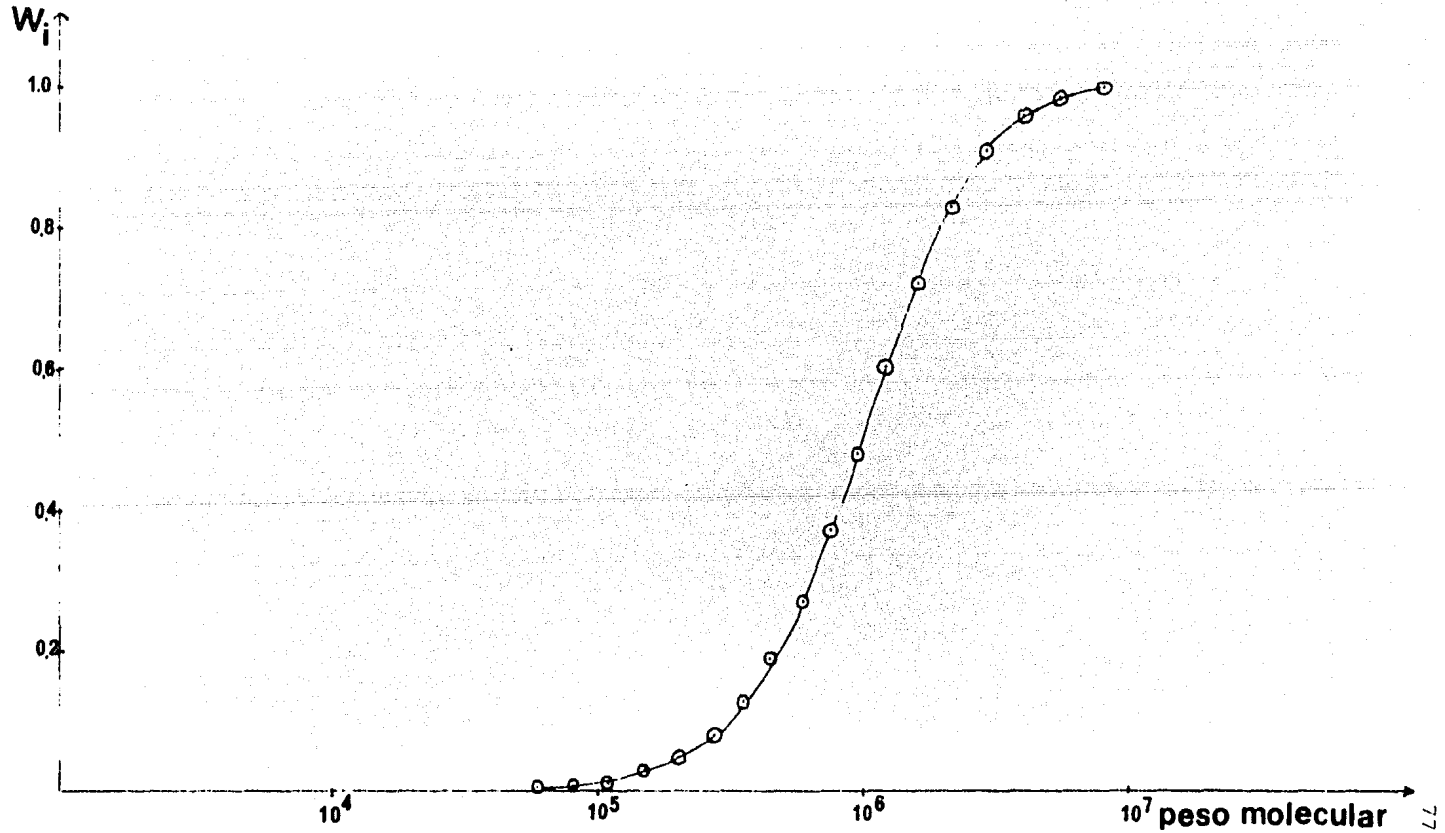


Fig. 19

Distribución Integral, Muestra S-AB Lot#11

50-50 Composición 70.23 % S - 29.77 % AB

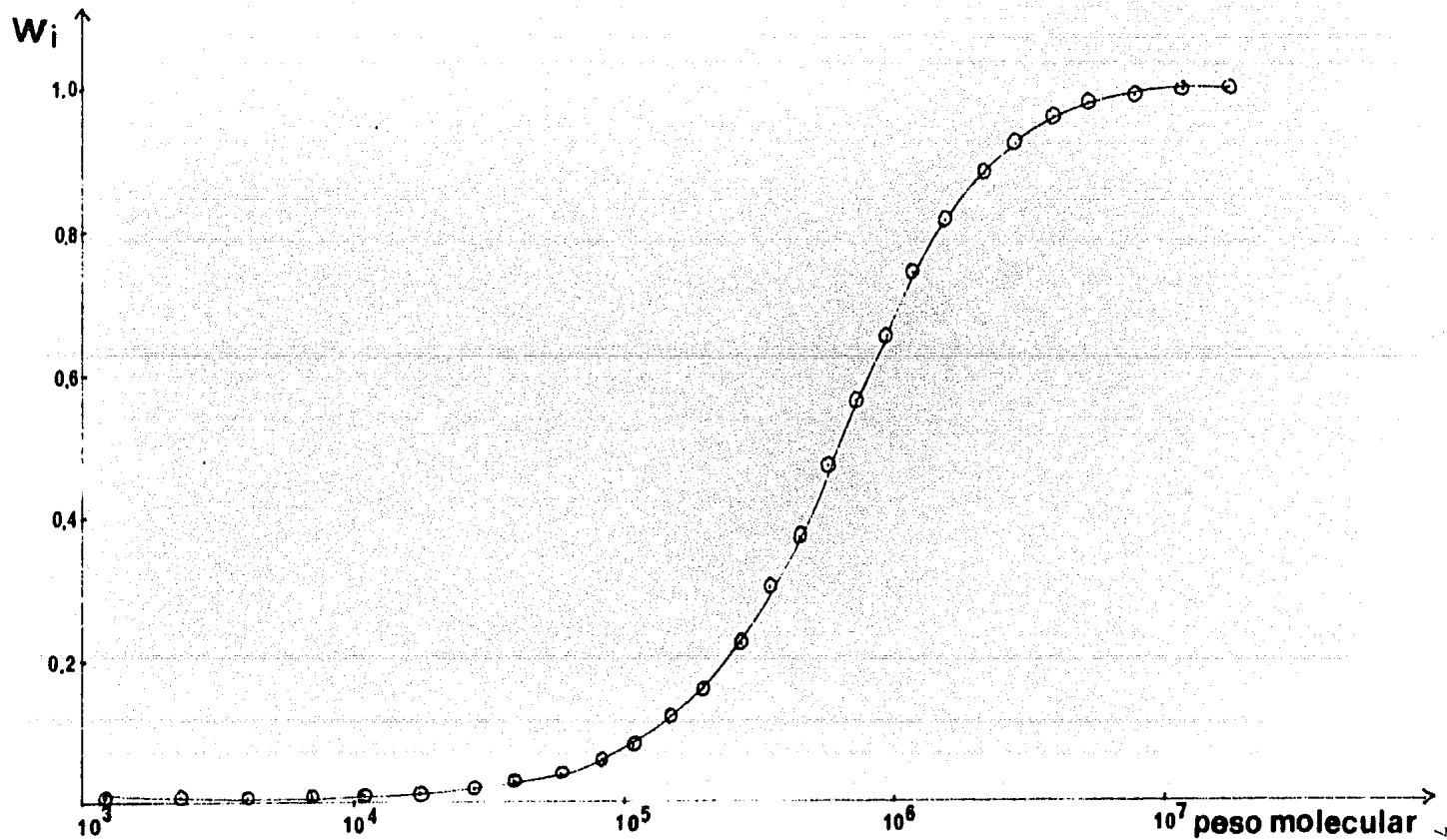


Fig. 20

Distribución Integral, Muestra S-AB Lote 11

80-20 Composición 87.98 % S-12.02 % AB

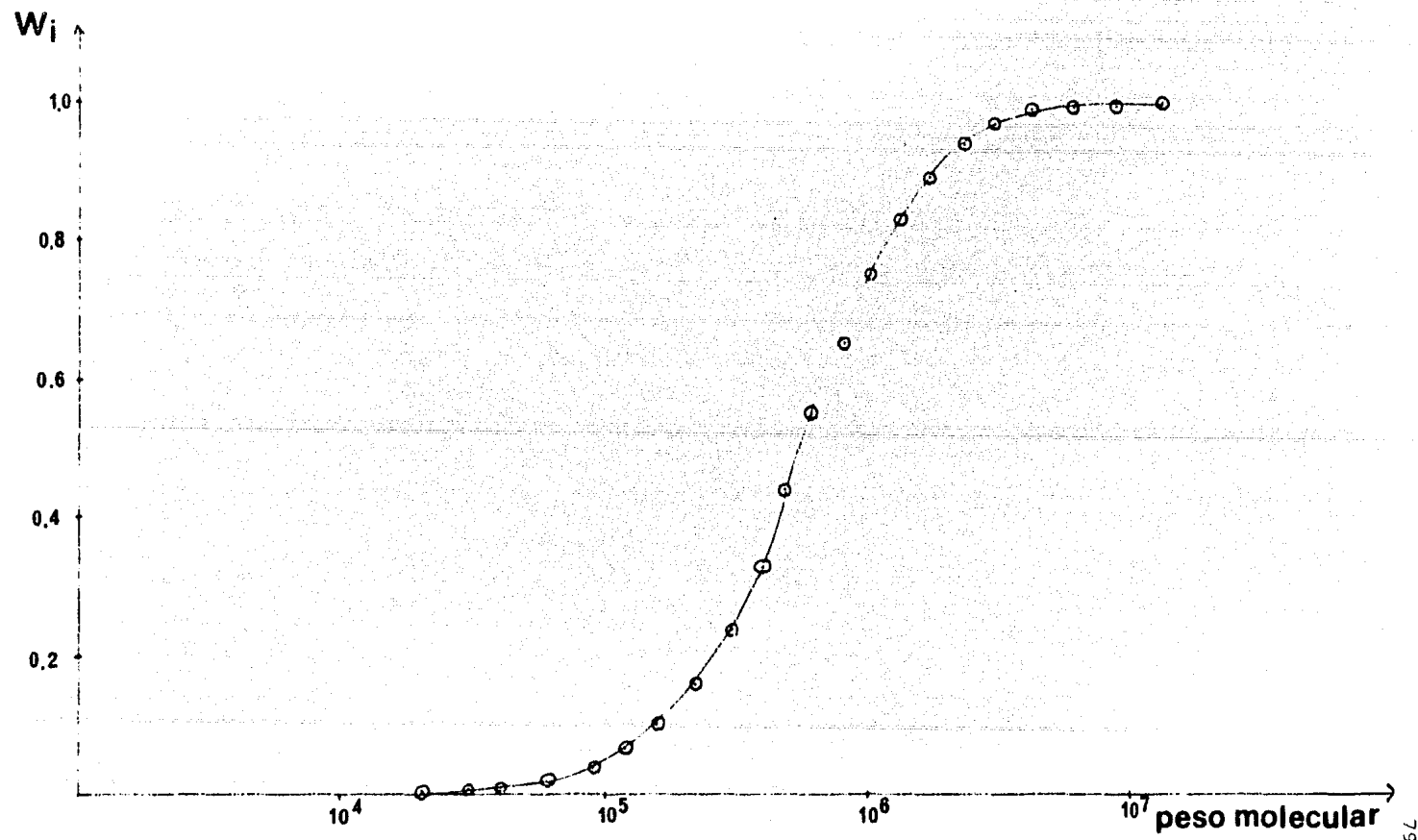


Fig. 21

Distribución Integral, Muestra PS-100

Composición 100 % S

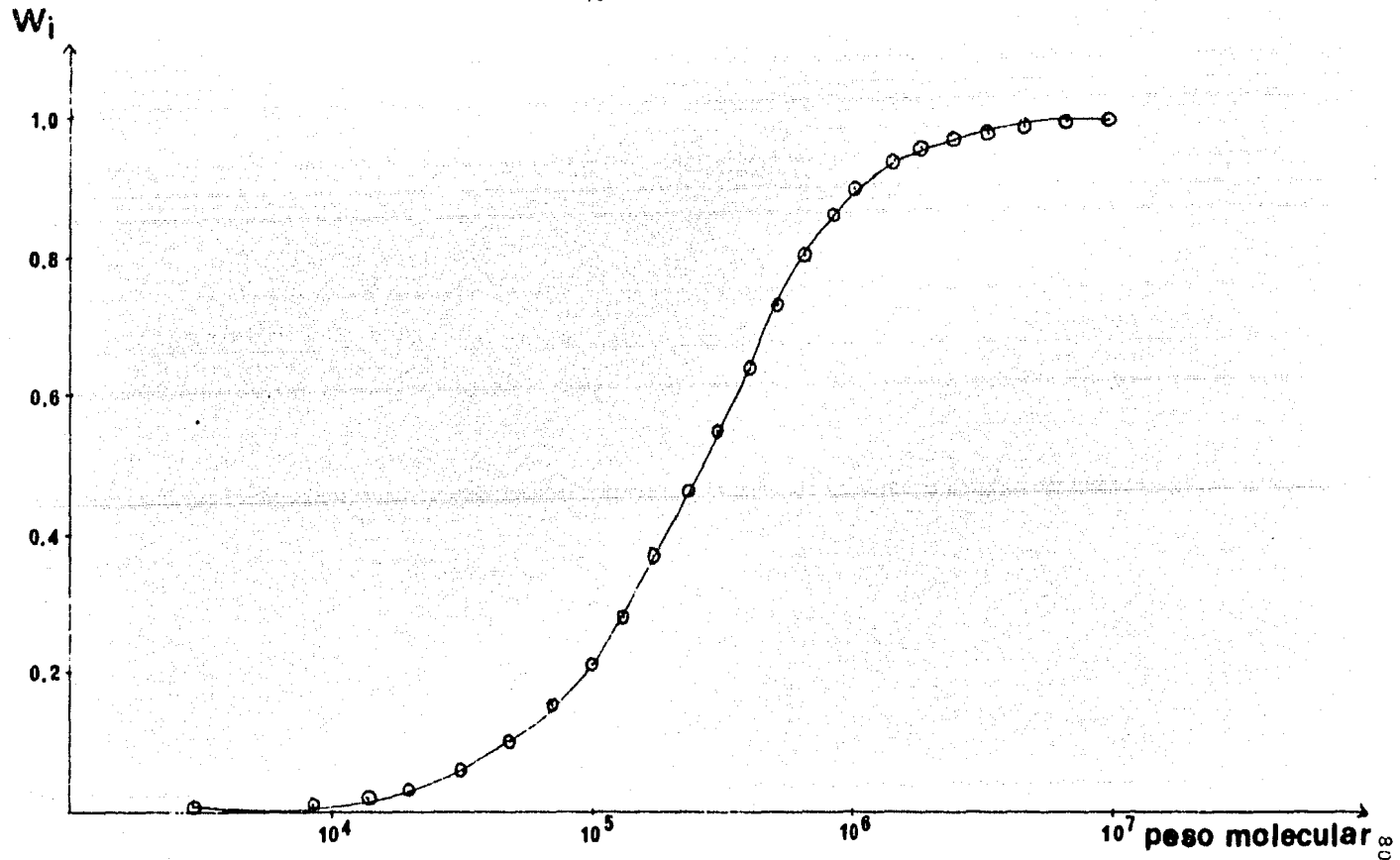


Fig.22

Distribución Diferencial, Muestra S-AB Lote 1.1

20-80 Composición 60 % S - 40 % AB

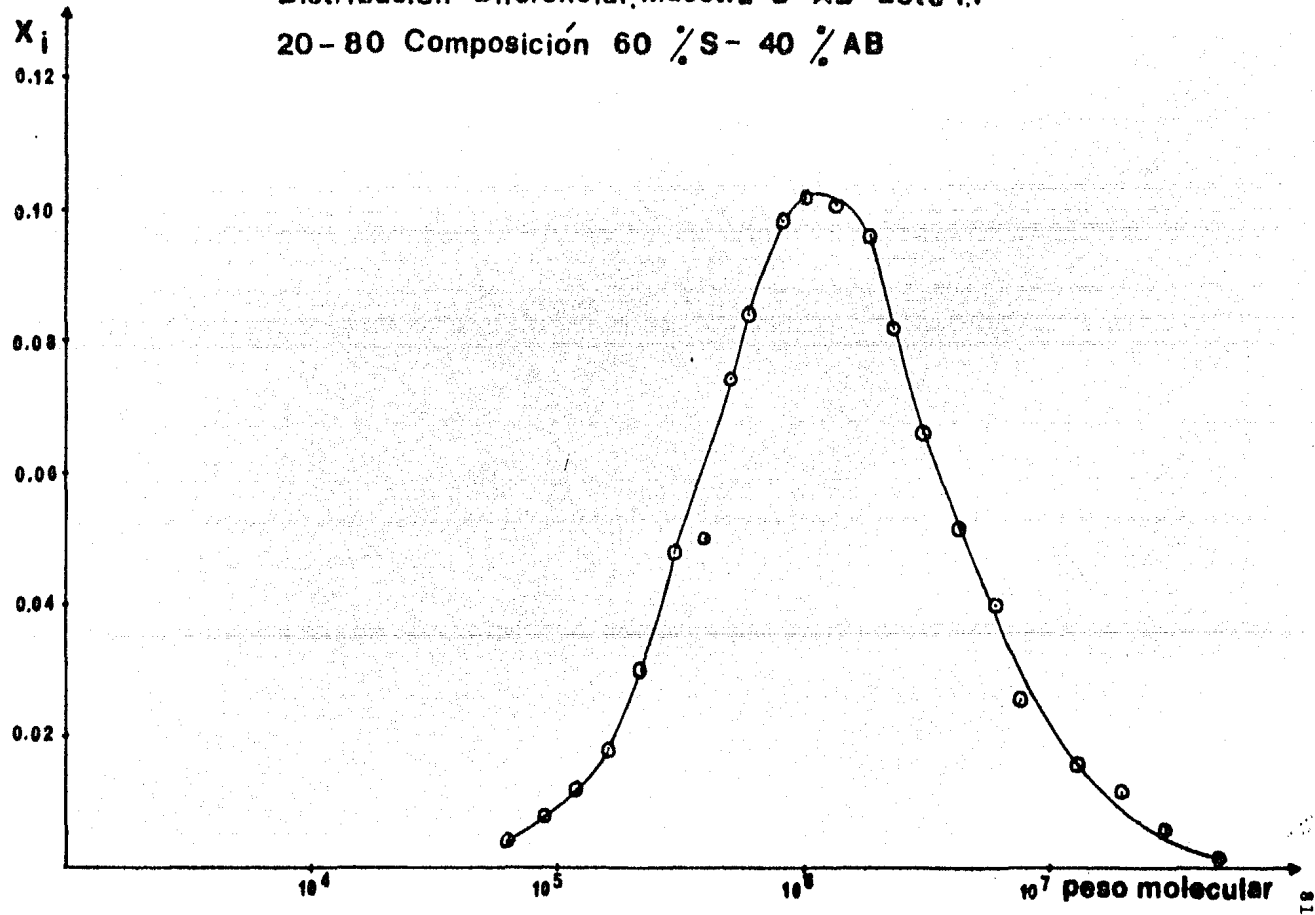


Fig. 23

Distribución Diferencial, Muestra

S-AB Lote 1,1 40-60

Composición 64.58 % S - 35.42 % AB

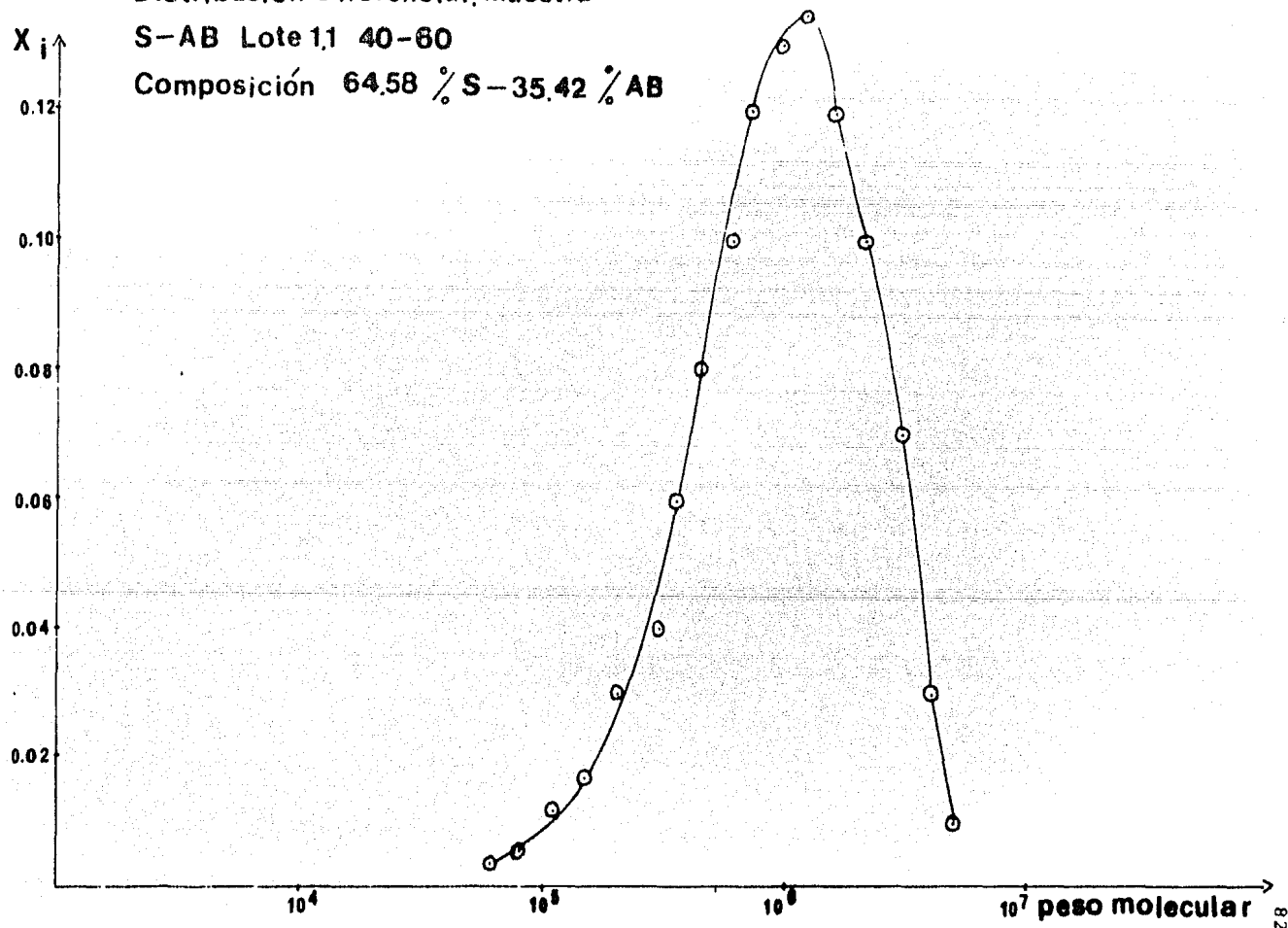


Fig. 24

Distribución Diferencial, Muestra S-AB Lote 11
50-50 Composición 70.23 % S - 29.77 % AB

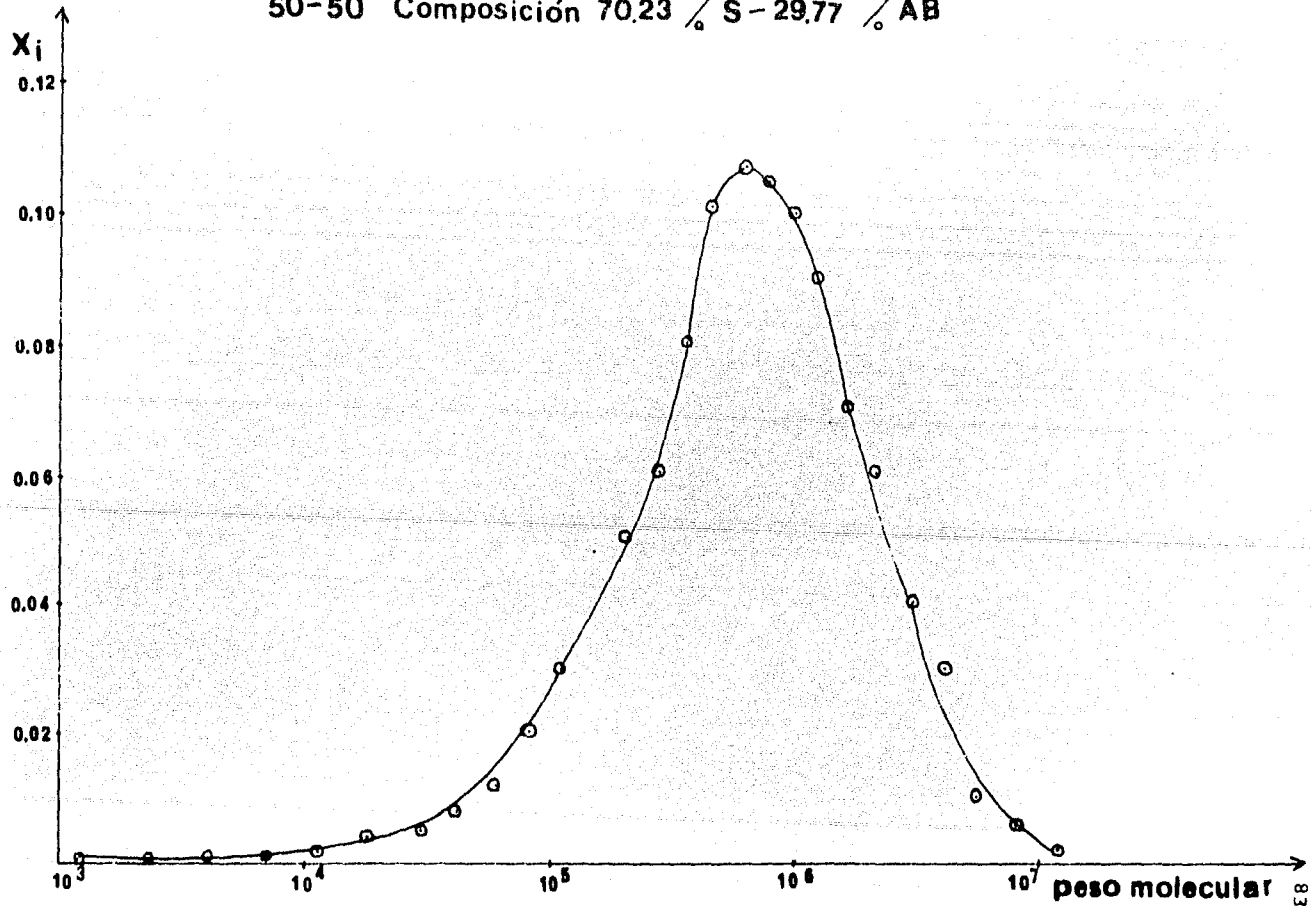


Fig. 25

Distribución Diferencial, Muestra S-AB 80-20

Lote 1.1 Composición 87.98 % S - 12.02 % AB

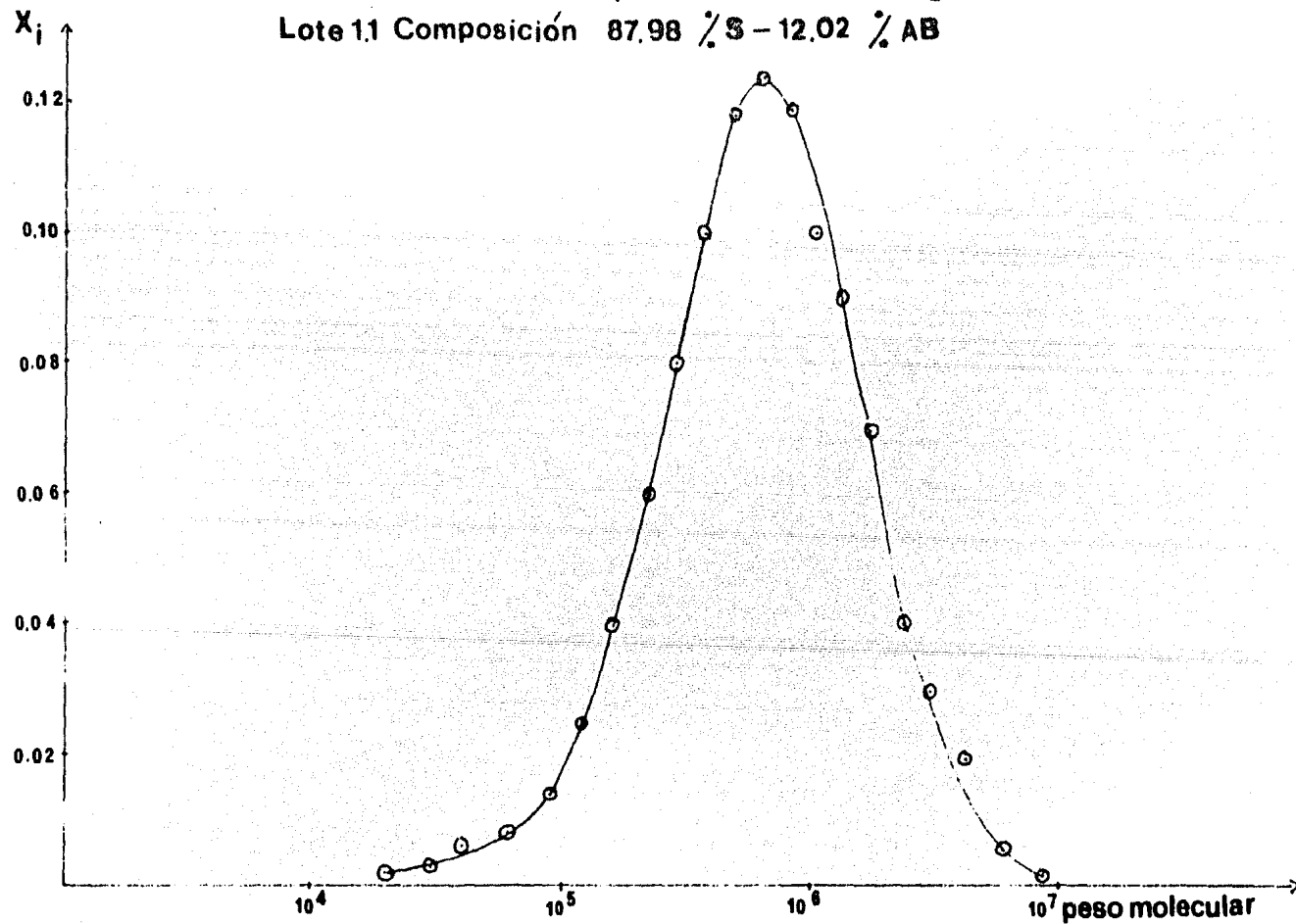
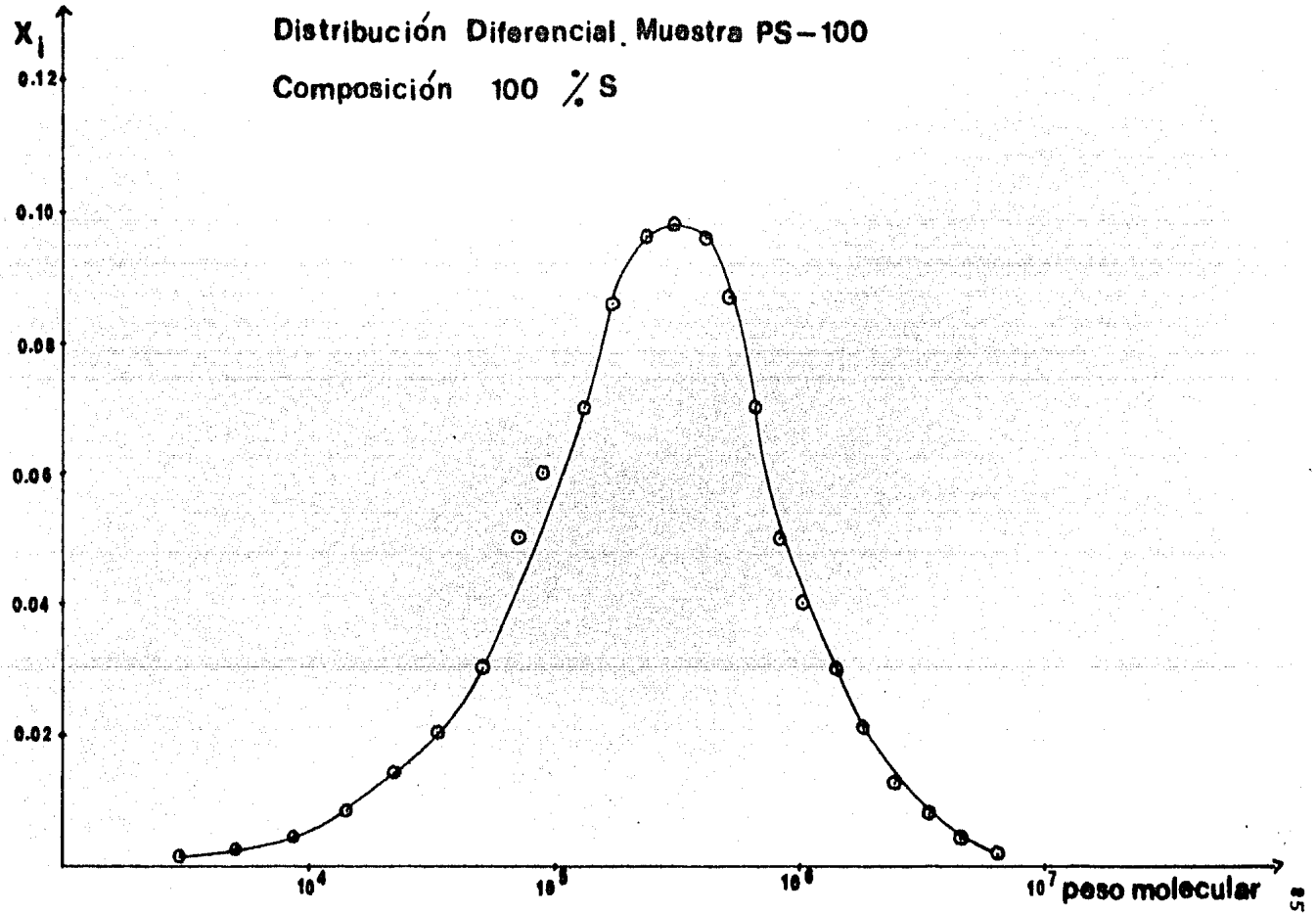


Fig. 26

Distribución Diferencial. Muestra PS-100

Composición 100 % S



4.2.- Función de Distribución de Tung. (64), (65), (66).

Se analizaron cuatro muestras de copolímeros de estireno-acrilato de butilo de diferentes composiciones y una muestra de poliestireno.

Se trató de establecer una comparación entre los datos experimentales de los pesos moleculares promedio (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y \bar{M}_v) con los datos calculados teóricamente utilizando las funciones de Distribución.- Los modelos teóricos estudiados fueron:

1.- Función de Distribución de Tung.

2.- Función de Distribución logarítmica normal ó de Wesslau.

1.- La función de Distribución de Tung se expresa como:

$W(M) = y z e^{-y M^z} M^{z-1}$; donde $W(M)$ es la fracción en peso comprendida en el rango de M y $M + dM$, y, z son los parámetros que se necesitan evaluar.

Integrando la función de Distribución, se obtienen las siguientes expresiones:

$$I(M) = \int_0^M W(M) dM ; I(M) = \int_0^M y z e^{-y M^z} M^{z-1} dM;$$

$I(M) = 1 - e^{-y M^z}$; donde $I(M)$ es la fracción acumulada en peso. La expresión anterior se simplifica y tenemos que:

$$\ln \frac{1}{1 - I(M)} = y M^z. \text{ Cambiando la base del logaritmo natu-}$$

ral a base diez y sacando logaritmo nuevamente, se tiene la siguiente expresión:

$$\log \left(\log \left[\frac{1}{1-I(M)} \right] \right) = \log (y/2.303) + z \log M$$

Secuencia para evaluar los parámetros y,z.

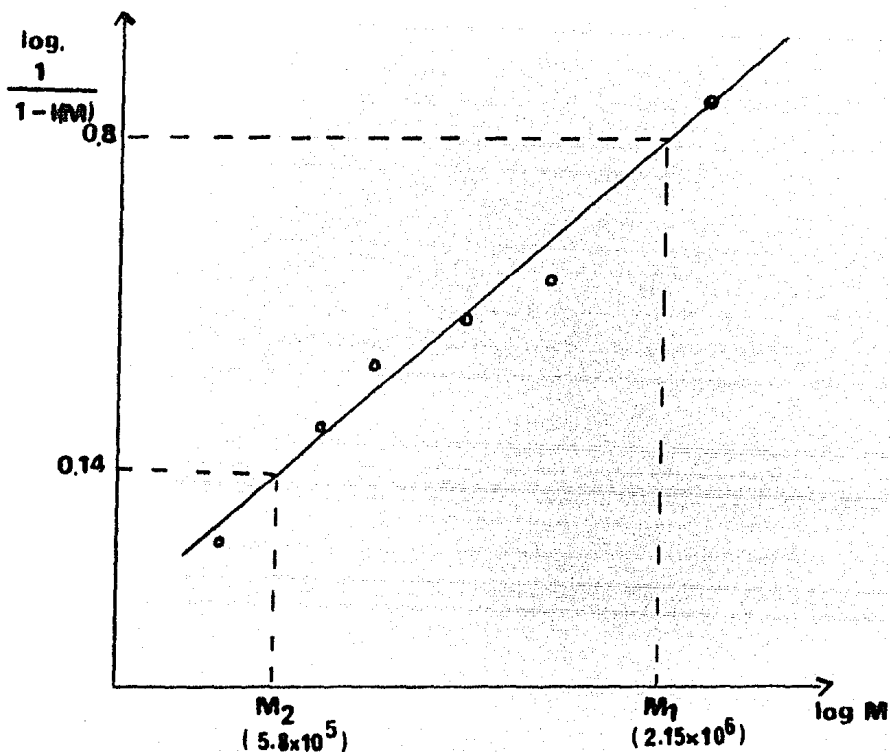
Para ejemplificar se seguirá la secuencia para el análisis de la muestra (40-60) de composición (64.58%S-35.42%AB)

1.- Preparar una tabla con las siguientes columnas:

1	2	3	4	5	6	
Fracción	I(M)	1-I(M)	1/(1-I(M))	M_i	$\log 1/1-I(M)$	-

Los datos se encuentran resumidos en la tabla 16.

2.- Graficar los datos en papel log-log, en el eje de las abscisas graficar los datos de la columna 5 y en el eje de las ordenadas los datos de la columna 6; y unir mediante una línea recta el mayor número de puntos.



3.- De la gráfica que se obtuvo en el paso 2, se extrae el logaritmo a 0.8 ≈ -0.097 y se relaciona con el valor de $M_1 = 2.15 \times 10^6$ y el log 0.14 ≈ -0.854 con el valor de $M_2 = 5.8 \times 10^5$.

Se tiene el sistema de ecuaciones:

$$\log (y/2.303) + z \log M_1 = \log 0.8$$

$$\log (y/2.303) + z \log M_2 = \log 0.14$$

4.- Despejando el valor de y , z de la ecuación anterior y substituyendo valores tenemos:

$$y = 2.303 / (2.15 \times 10^6)^{1.4} = 2.8 \times 10^{-9}$$

$$z = 1 / \log \left[\frac{2.15 \times 10^6}{5.8 \times 10^5} \right]^{1.4}$$

5.- Obtenidos los parámetros y , z .- Se procede a encontrar los promedios de la distribución del Tung.

(\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y \bar{M}_v) se define como:

$$\bar{M}_n = [y^{1/z} \Gamma(1 - 1/z)]^{-1}$$

$$\bar{M}_w = [y^{-1/z} \Gamma(1 + 1/z)]$$

$$\bar{M}_z = [y^{-1/z} \Gamma(1 + 2/z)]$$

$$\bar{M}_v = [y^{-1/z} \Gamma(1 + a/z)]^{1/a}$$

Γ es la función gamma.- Sus valores se encuentran reportados en tablas. (67).

a es la constante de la ecuación de Mark-Houwink, se utilizó el valor de 0.78, reportado para el poliestireno disuelto en tolueno a 20°C. (68).

Sustituyendo los valores de los parámetros y, z en las expresiones anteriores se tiene:

$$\bar{M}_n = [(2.8 \times 10^{-9})^{0.714} \Gamma(0.286)]^{-1} = 613,213$$

$$\bar{M}_w = [(2.8 \times 10^{-9})^{-0.714} \Gamma(1.714)] = 1.176,349$$

$$\bar{M}_z = [(2.8 \times 10^{-9})^{-0.714} \Gamma(2.428)] = 1.430,794$$

$$\bar{M}_v = [(2.8 \times 10^{-9})^{-0.714} \Gamma(1.557)]^{1.282} = 1.128,287$$

Los valores de los pesos moleculares promedio calculados corresponden a la muestra analizada de composición (64.58%S - 35.42%AB).

Una secuencia análoga se utilizó para las muestras restantes.

Tabla 15

1	2 I (M)	3 1-I (M)	4 1/1-I (M)	5 M_i	6 log 1/1-I (M)
1	0.035	0.965	1.0362	1.63615×10^5	0.015443
2	0.06	0.94	1.0638	2.16594×10^5	0.026859
3	0.09	0.91	1.0989	2.83300×10^5	0.040958
4	0.14	0.86	1.1627	3.67258×10^5	0.065467
5	0.19	0.80	1.2500	4.73328×10^5	0.096910
6	0.26	0.74	1.3513	6.08368×10^5	0.130751
7	0.34	0.66	1.5151	7.82216×10^5	0.180441
8	0.43	0.57	1.7543	1.009227×10^6	0.244103
9	0.52	0.48	2.0833	1.310684×10^6	0.318751
10	0.62	0.38	2.6315	1.718691×10^6	0.420203
11	0.70	0.30	3.3333	2.282616×10^6	0.522874
12	0.78	0.22	4.5454	3.079987×10^6	0.657572
13	0.84	0.16	6.25	4.235356×10^6	0.795880
14	0.89	0.11	9.0909	5.953892×10^6	0.958606
15	0.93	0.07	14.2857	8.582760×10^6	1.154901
16	0.96	0.04	25.00	1.2726617×10^7	1.397940
17	0.98	0.02	50.00	1.9471616×10^7	1.698970
18	0.99	0.01	100.00	3.0834719×10^7	2.000000

Distribución de Tung. Muestra S-AB
 Lote 11 20-80 Composición 60% S-40% AB

Fig. 27

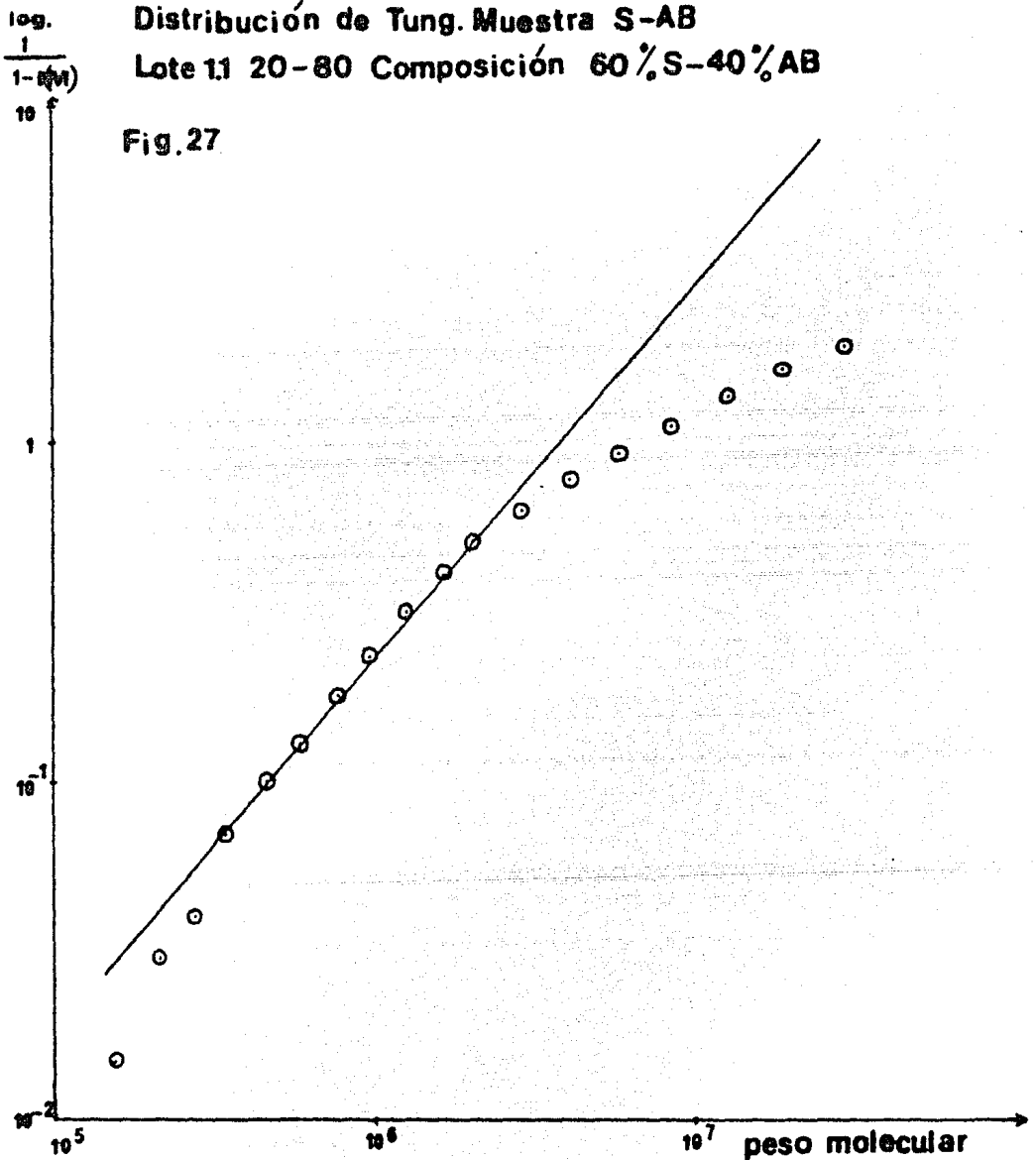


Tabla 16

1	2	3	4	5	6
	I (M)	1-I (M)	1/1-I (M)	M_i	$\log 1/1-I (M)$
1	0.03	0.97	1.0309	1.54424×10^5	0.0132
2	0.05	0.95	1.0526	2.04995×10^5	0.0222
3	0.08	0.92	1.0869	2.68708×10^5	0.0361
4	0.13	0.87	1.1494	3.48877×10^5	0.0604
5	0.19	0.81	1.2345	4.50052×10^5	0.0914
6	0.27	0.73	1.3698	5.78624×10^5	0.1366
7	0.37	0.63	1.5873	7.43735×10^5	0.2006
8	0.48	0.52	1.9230	9.58677×10^5	0.2839
9	0.60	0.40	2.50	1.243095×10^6	0.3979
10	0.72	0.28	3.5714	1.626515×10^6	0.5528
11	0.83	0.17	5.8823	2.154165×10^6	0.7695
12	0.91	0.09	11.1111	2.896752×10^6	1.0457
13	0.96	0.04	25.000	3.967345×10^6	1.3979
14	0.99	0.01	100.00	5.551235×10^6	2.0000

Fig.28
 Distribución de Tung. Muestra S-AB
 Lote 1.1 Composición 64.58 %S-35.42 %AB

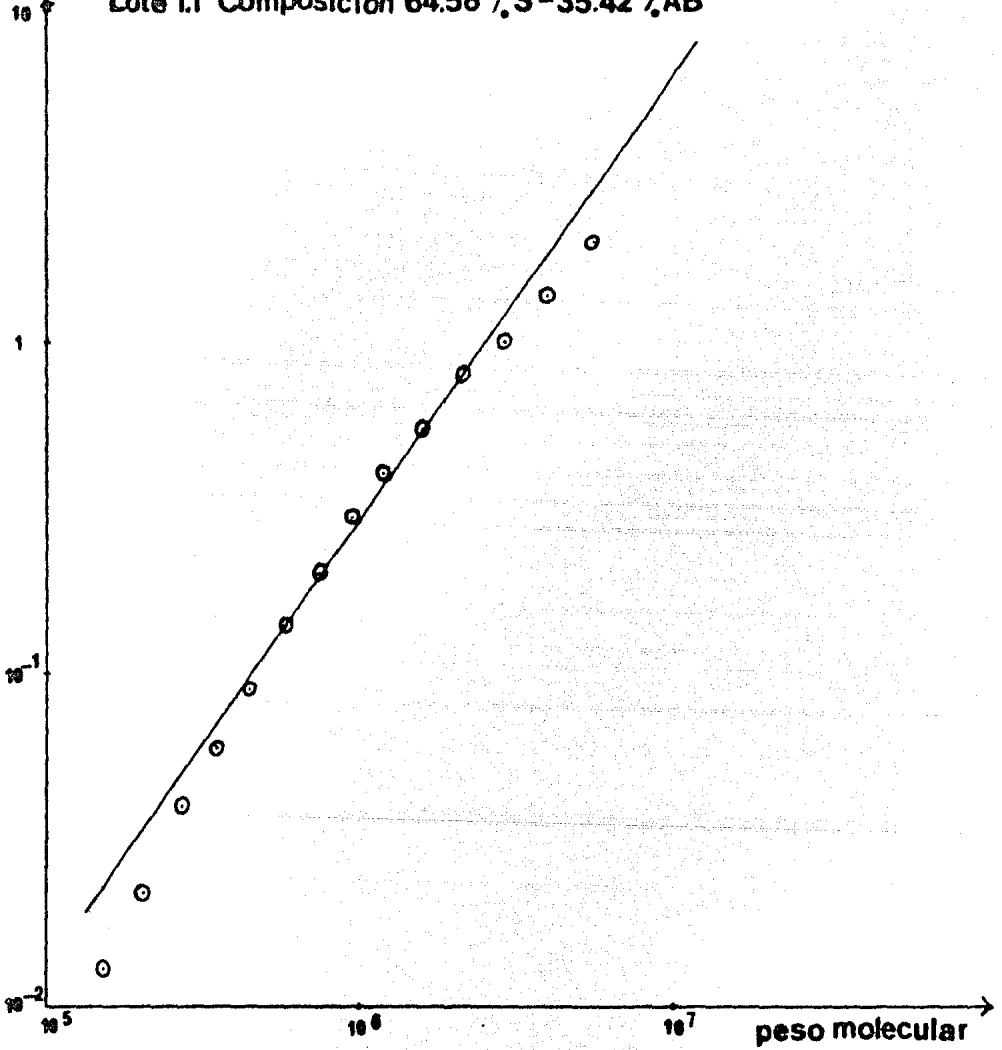


Tabla 17

1	2	3	4	5	6
	I (M)	1-I (M)	1/1-I (M)	M_i	log 1/1-I (M)
1	0.0310	0.969	1.032	4.1190×10^4	0.01367
2	0.0433	0.956	1.046	5.9324×10^4	0.01953
3	0.0607	0.939	1.064	8.3341×10^4	0.02694
4	0.0856	0.914	1.094	1.14511×10^5	0.03901
5	0.1212	0.878	1.138	1.54424×10^5	0.05614
6	0.1676	0.832	1.201	2.04995×10^5	0.07954
7	0.2229	0.777	1.287	2.68708×10^5	0.10957
8	0.2912	0.708	1.412	3.48877×10^5	0.14983
9	0.3758	0.624	1.602	4.50052×10^5	0.20466
10	0.4694	0.530	1.886	5.78624×10^5	0.27554
11	0.5643	0.435	2.299	7.43735×10^5	0.36153
12	0.6558	0.344	2.906	9.58677×10^5	0.46329
13	0.7405	0.259	3.861	1.243095×10^6	0.58669
14	0.8149	0.185	5.405	1.626515×10^6	0.73279
15	0.8764	0.123	8.130	2.154165×10^6	0.91009
16	0.9245	0.075	13.333	2.896752×10^6	1.12492
17	0.9597	0.040	25.00	3.967345×10^6	1.39794
18	0.9822	0.017	58.82	5.551235×10^6	1.76952
19	0.9924	0.007	142.85	7.960217×10^6	2.15488

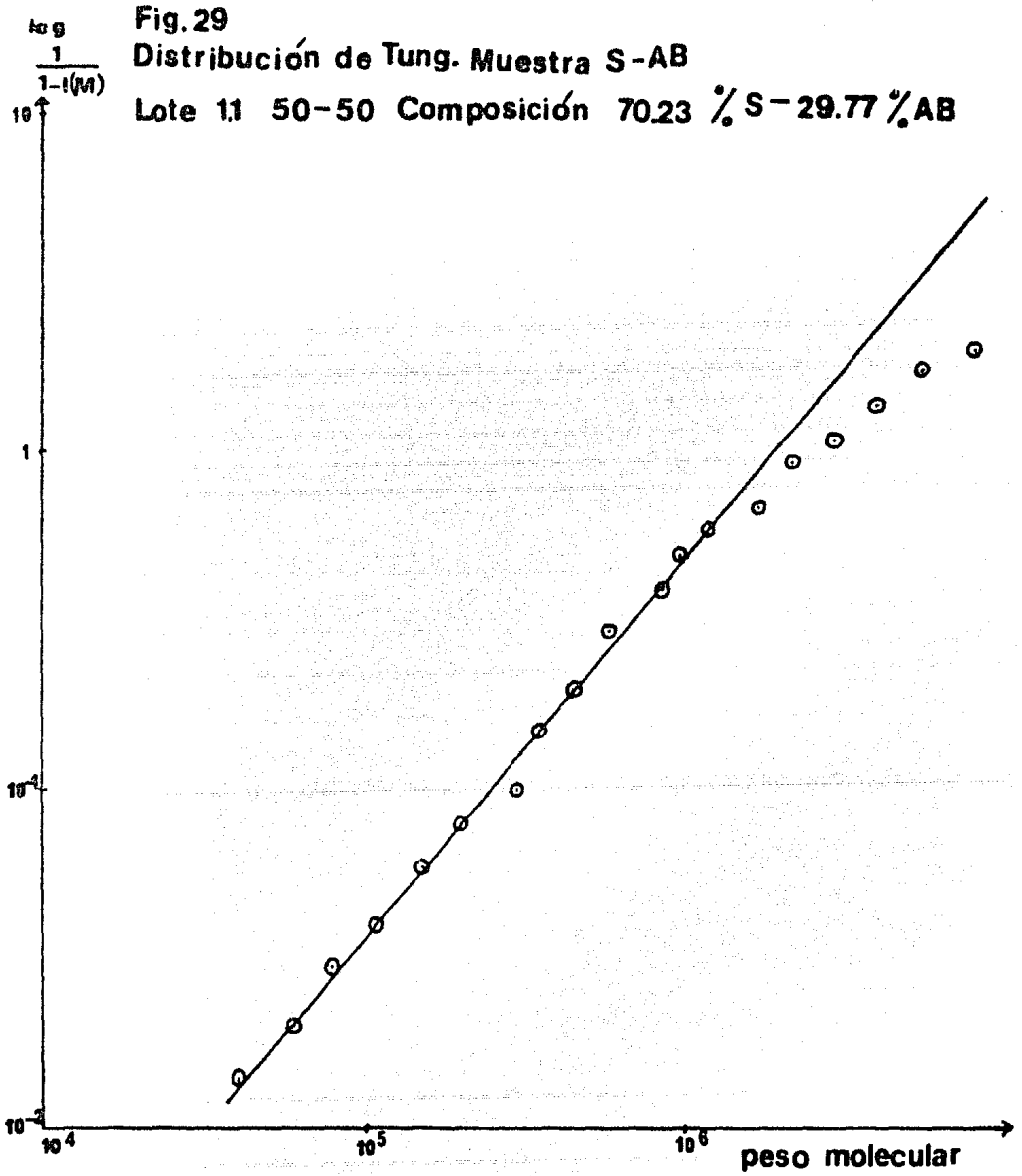


Tabla 18

1	2	3	4	5	6
	I (M)	1-I (M)	1/1-I (M)	M_i	$\log 1/1-I (M)$
1	0.02	0.98	1.020	6.3157×10^4	0.0086
2	0.03	0.97	1.030	8.8947×10^4	0.0128
3	0.06	0.94	1.063	1.21740×10^5	0.0265
4	0.10	0.90	1.111	1.63615×10^5	0.0457
5	0.16	0.84	1.190	2.16594×10^5	0.0755
6	0.24	0.76	1.315	2.83301×10^5	0.1189
7	0.33	0.67	1.492	3.67258×10^5	0.1737
8	0.43	0.57	1.754	4.73329×10^5	0.2440
9	0.54	0.46	2.173	6.08368×10^5	0.3370
10	0.65	0.35	2.857	7.82217×10^5	0.4559
11	0.74	0.26	3.846	1.009229×10^6	0.5850
12	0.82	0.18	5.555	1.310685×10^6	0.7446
13	0.89	0.11	9.090	1.718692×10^6	0.9585
14	0.93	0.07	14.285	2.282619×10^6	1.1548
15	0.97	0.03	33.33	3.079991×10^6	1.5228
16	0.99	0.01	100.00	4.235364×10^6	2.00
17	0.997	0.003	333.33	5.953906×10^6	2.5228
18	0.998	0.002	500.00	8.582777×10^6	2.6989

Fig.30

Distribución de Tung. Muestra S-AB

Lote 1.1 80-20 Composición 87.98 % S-12.02 % AB

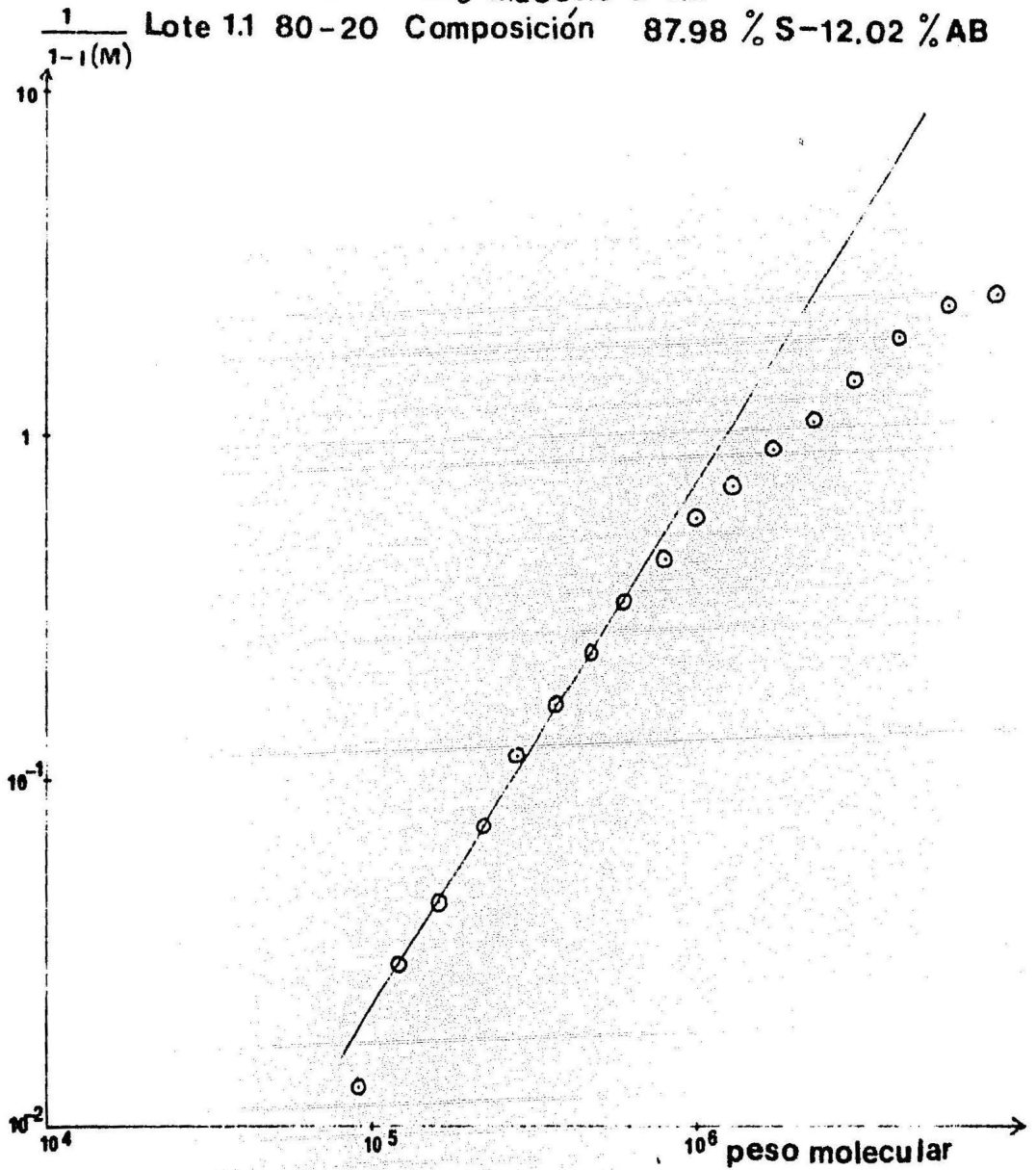
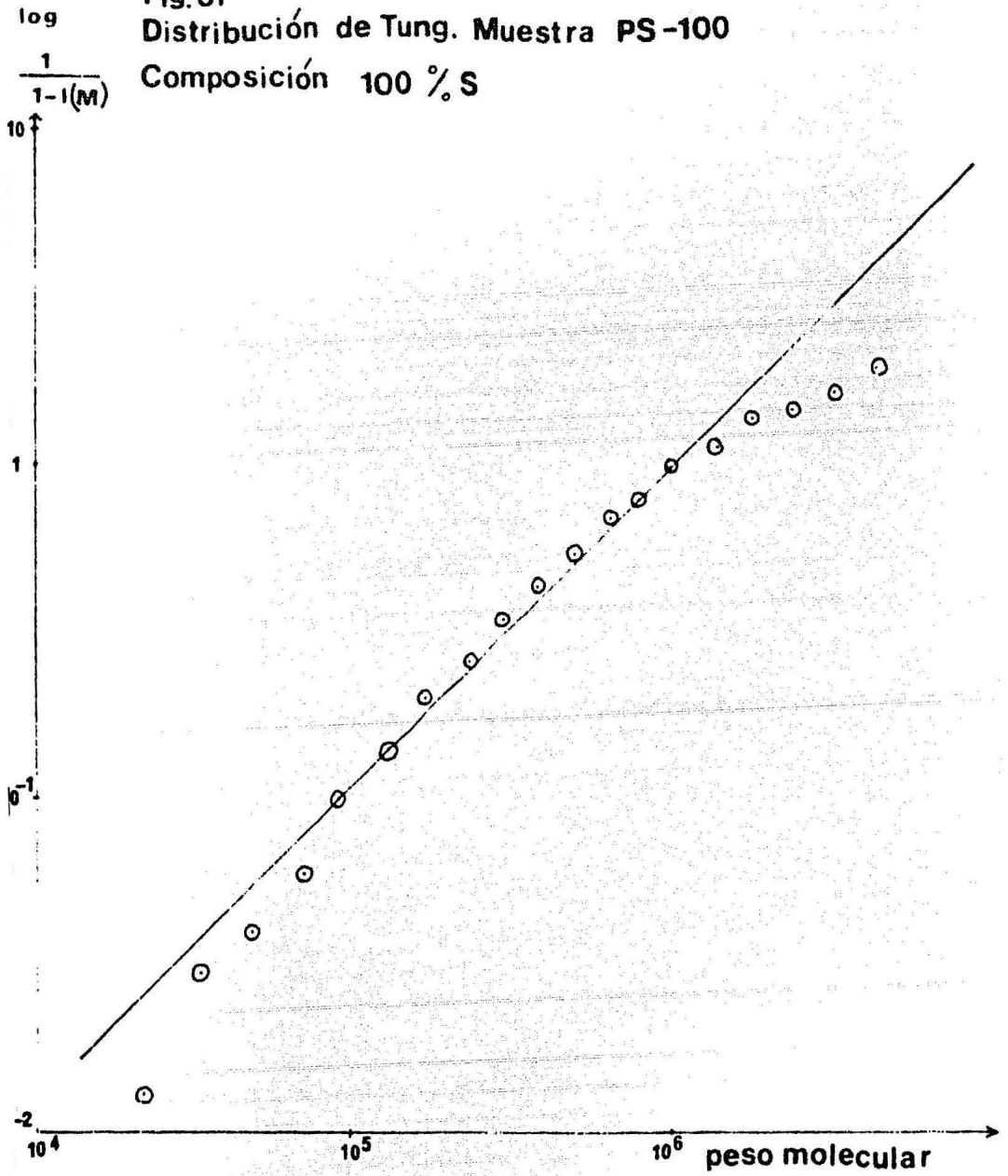


Tabla 19

1	2	3	4	5	6
	I (M)	1-I (M)	1/1-I (M)	M_i	log 1/1-I (M)
1	0.03	0.97	1.030	2.1643×10^4	0.0128
2	0.06	0.94	1.063	3.2655×10^4	0.0265
3	0.09	0.91	1.098	4.7814×10^4	0.0406
4	0.14	0.86	1.162	6.8154×10^4	0.0652
5	0.21	0.79	1.265	9.4861×10^4	0.1020
6	0.28	0.72	1.388	1.29330×10^5	0.1423
7	0.36	0.64	1.562	1.73249×10^5	0.1936
8	0.45	0.55	1.818	2.28740×10^5	0.2595
9	0.55	0.45	2.222	2.98578×10^5	0.3467
10	0.64	0.36	2.777	3.86518×10^5	0.4435
11	0.72	0.28	3.571	4.97755×10^5	0.5527
12	0.79	0.21	4.761	6.39651×10^5	0.6776
13	0.85	0.15	6.666	8.22804×10^5	0.8238
14	0.90	0.10	10.00	1.062724×10^6	1.00
15	0.93	0.07	14.285	1.382483×10^6	1.1548
16	0.96	0.04	25.00	1.817018×10^6	1.3979
17	0.97	0.03	33.33	2.420267×10^6	1.5228
18	0.98	0.02	50.00	3.277304×10^6	1.6989
19	0.99	0.01	100.00	4.525477×10^6	2.0000

Fig. 31
Distribución de Tung. Muestra PS-100
Composición 100 % S



Datos teóricos calculados de la
Distribución de Tung.

Tabla 20

Datos experimentales
C.P.G.

	Muestra	Composición S-AB	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
1	20-80	60-40	406,028	1,164,239	1,617,407	1,098,302	2.8	1.3	535,060	1,656,430	5,425,410	1,443,280	3.09	3.27
2	40-60	64,58-35,42	613,213	1,176,349	1,430,799	1,128,287	1.9	1.2	558,175	1,197,150	1,990,950	1,120,470	2.1	1.66
3	50-50	70,23-29,77	53,816	539,852	617,813	499,475	10.0	1.1	158,529	1,044,000	2,548,360	928,208	6.7	2.44
4	80-20	87,98-12,02	103,465	296,876	412,389	280,143	2.8	1.3	297,165	841,928	1,783,220	767,803	2.8	2.11
5	100	100	84,254	248,248	348,833	231,122	2.9	1.3	92,202	413,235	1,382,550	357,402	4.5	3.34

Parámetros ajuste

Distribución de Tung.

	Muestra	Composición S-AB	Y	Z
1	20-80	60 - 40	2.8×10^{-9}	1.4
2	40-60	64,58-35,42	3.9×10^{-11}	1.7
3	50-50	70,23-29,77	4.7×10^{-11}	1.1
4	80-20	87,98-12,02	1.9×10^{-8}	1.4
5	100	100	5.7×10^{-10}	1.8

Los datos experimentales y teóricos
(\bar{M}_w/\bar{M}_n y \bar{M}_z/\bar{M}_w) teóricos calculados
de la distribución de Tung
y los parámetros
se resumen en la tabla 20.

4.3.- Distribución logarítmica normal ó de Wesslau.

(67), (68), (69), (70), (71), (72).

La función de Distribución logarítmica normal ó de Wesslau, se define como:

$$W(M) = \frac{1}{\beta \sqrt{2\pi}} \frac{1}{M} e^{-1/2\beta^2 \ln^2(M/M_0)}$$

$W(M)$ es la fracción en peso de la muestra, comprendida entre M y $M + dM$, β y M_0 son los parámetros de ajuste.

La evaluación de los parámetros se efectuó gráficamente siguiendo la secuencia que se describe a continuación:

1.- La función de Distribución Integrada se expresa como.

$$I(M) = \int_0^M W(M) dM = \frac{1}{\beta \sqrt{2\pi}} \int_0^M \frac{1}{M} e^{-\frac{1}{2\beta^2} \ln^2(M/M_0)} dM.$$

$$\text{Si } u = \frac{\sqrt{2}}{\beta} \ln M/M_0$$

Se tiene lo siguiente:

$$I(M) = \frac{1}{\beta \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u e^{-u^2/2} du$$

La integral tiene la propiedad de ser simétrica con respecto al origen:

$$\int_{-\infty}^u e^{-u^2/2} du = \int_u^{\infty} e^{-u^2/2} du$$

Se llega a la siguiente expresión:

$$I(M) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(\int_{-\infty}^0 e^{-u^2/2} du + \int_{-u}^u e^{-u^2/2} du \right)$$

Si la integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2/2} du = \sqrt{2\pi}$$

Se tendrá finalmente la expresión:

$$I(M) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-u}^u e^{-u^2/2} du \right)$$

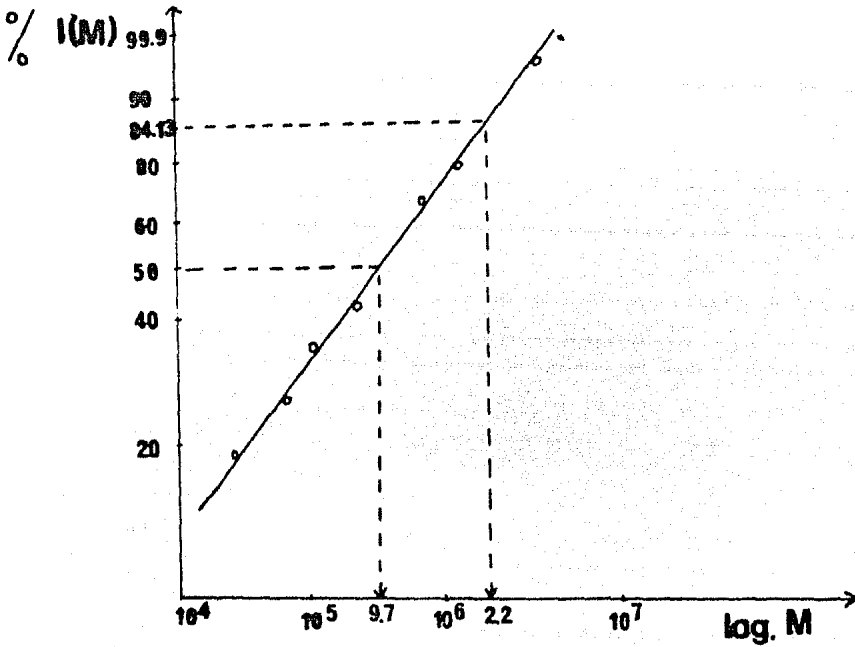
2.- Para ejemplificar seguiré la secuencia para la muestra -
(40-60) con composición % en peso (64.58% S-35.42% AB).

Hacer una tabla con las siguientes columnas:

1	2	3	4
Fracción	I (M)	%I(M)	M

Los datos se encuentran resumidos en la tabla 22.

3.- Graficar en papel logarítmico de probabilidad, los datos de la columna 3 en el eje de las ordenadas y los de la - columna 4 en el eje de las abscisas. Unir el mayor número de puntos.



4.- De la expresión integrada;

$$I(M) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-u}^u e^{-u^2/2} du \right).$$

Cuando u , vale cero, la expresión toma el valor de 0.5 y leyendo en la gráfica el $\% I(M) = 50$, le corresponde el valor de 9.7×10^5 a M_0 .- Los valores de $f(u) = \int_{-u}^u e^{-u^2/2} du$, se encuentran en tablas. (69)

Cuando u vale 1, $I(M) = 0.8413$, leyendo en la gráfica el $\% I(M) = 84.13$, le corresponde el valor de 2.2×10^6 igual a M .

El parámetro β se determina de la siguiente expresión:

$$\beta = \sqrt{2} \ln(M/M_0) = \sqrt{2} \ln(2.2 \times 10^6 / 9.7 \times 10^5) = 1.158$$

Habiendo evaluado los parámetros M_0 y β .- Se procede a-

determinar los promedios de la distribución, los cuales están definidos por las siguientes expresiones:

$$\bar{M}_n = M_0 e^{-\beta^2/4} = (9.7 \times 10^5) e^{-(1.158)^2/4} = 693,550$$

$$\bar{M}_w = M_0 e^{\beta^2/4} = (9.7 \times 10^5) e^{(1.158)^2/4} = 1,356,060$$

$$\bar{M}_z = M_0 e^{3\beta^2/4} = (9.7 \times 10^5) e^{3(1.158)^2/4} = 2,652,950$$

$$\bar{M}_v = M_0 e^{\alpha\beta^2/4} = (9.7 \times 10^5) e^{0.78(1.158)^2/4} = 1,259,060$$

Secuencia análoga se siguió para las muestras restantes.

Tabla 21.

1	2	3	4
	I (M)	% I (M)	N_i
1	0.003	0.3	6.3157×10^4
2	0.01	1.0	8.8947×10^4
3	0.02	2.0	1.21740×10^5
4	0.035	3.5	1.63615×10^5
5	0.06	6.0	2.16594×10^5
6	0.09	9.0	2.83301×10^5
7	0.14	14.0	3.67258×10^5
8	0.19	19.0	4.73329×10^5
9	0.26	26.0	6.08368×10^5
10	0.34	34.0	7.82217×10^5
11	0.43	43.0	1.009229×10^6
12	0.52	52.0	1.310685×10^6
13	0.62	62.0	1.718692×10^6
14	0.70	70.0	2.282619×10^6
15	0.78	78.0	3.079991×10^6
16	0.84	84.0	4.235364×10^6
17	0.89	89.0	5.953906×10^6
18	0.93	93.0	8.582777×10^6
19	0.96	96.0	1.2726619×10^7
20	0.98	98.0	1.9471631×10^7
21	0.992	99.2	3.0834748×10^7
22	0.998	99.8	5.0695801×10^7
23	1.000	100.0	8.6804411×10^7

Distribución logarítmica normal. Muestra S-AB 20-80

Composición 60% S-40% AB

Fig. 32

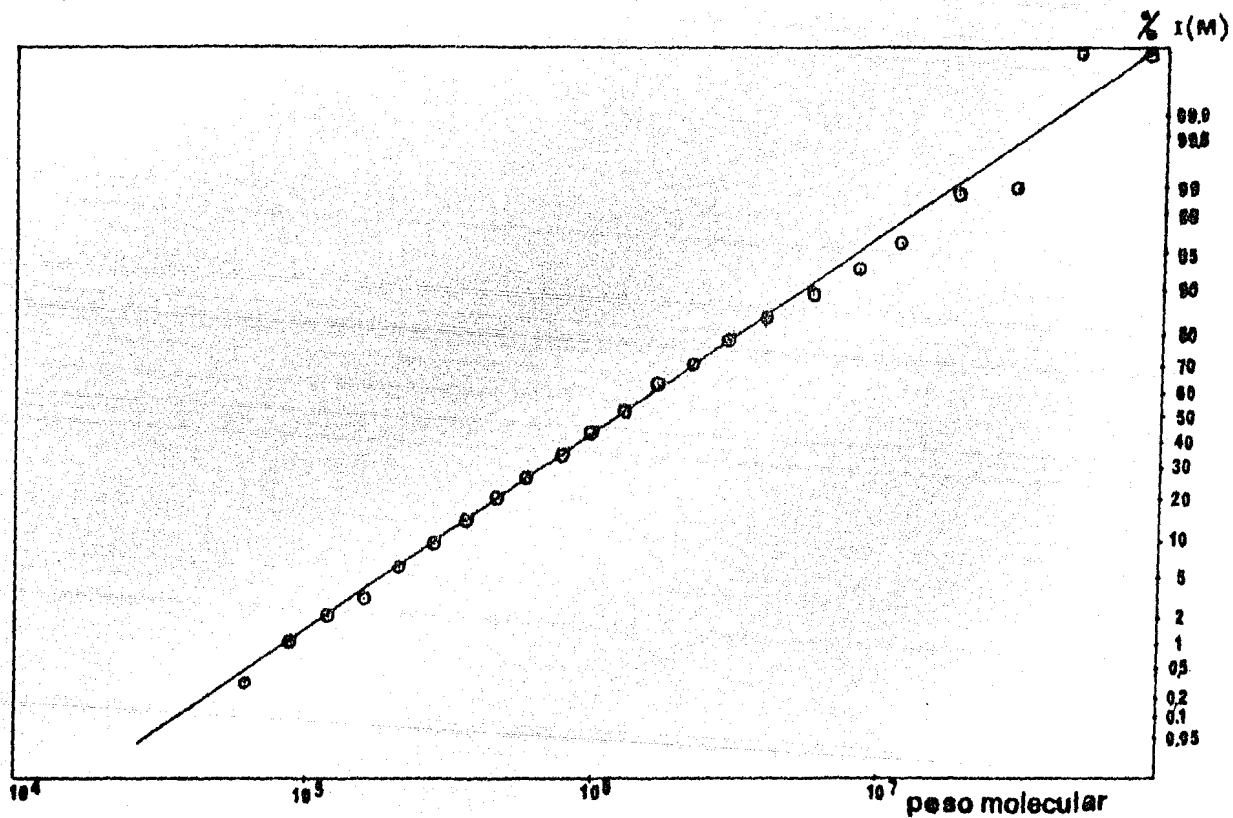


Tabla 22.

1	2	3	4
	I (M)	% I (M)	M_i
1	0.003	0.3	5.9324×10^4
2	0.009	0.9	8.3341×10^4
3	0.01	1.0	1.14511×10^4
4	0.03	3.0	1.54424×10^5
5	0.05	5.0	2.04995×10^5
6	0.08	8.0	2.68708×10^5
7	0.13	13.0	3.48877×10^5
8	0.19	19.0	4.50052×10^5
9	0.27	27.0	5.78624×10^5
10	0.37	37.0	7.43735×10^5
11	0.48	48.0	9.58677×10^5
12	0.60	60.0	1.243095×10^6
13	0.72	72.0	1.626515×10^6
14	0.83	83.0	2.154165×10^6
15	0.91	91.0	2.896752×10^6
16	0.96	96.0	3.967345×10^6
17	0.99	99.0	5.551235×10^6
18	1.00	100.0	7.960217×10^6

Distribución logarítmica normal, Muestra S-AB 40-60

Composición 64.58 % S - 35.42 % AB

Fig. 33

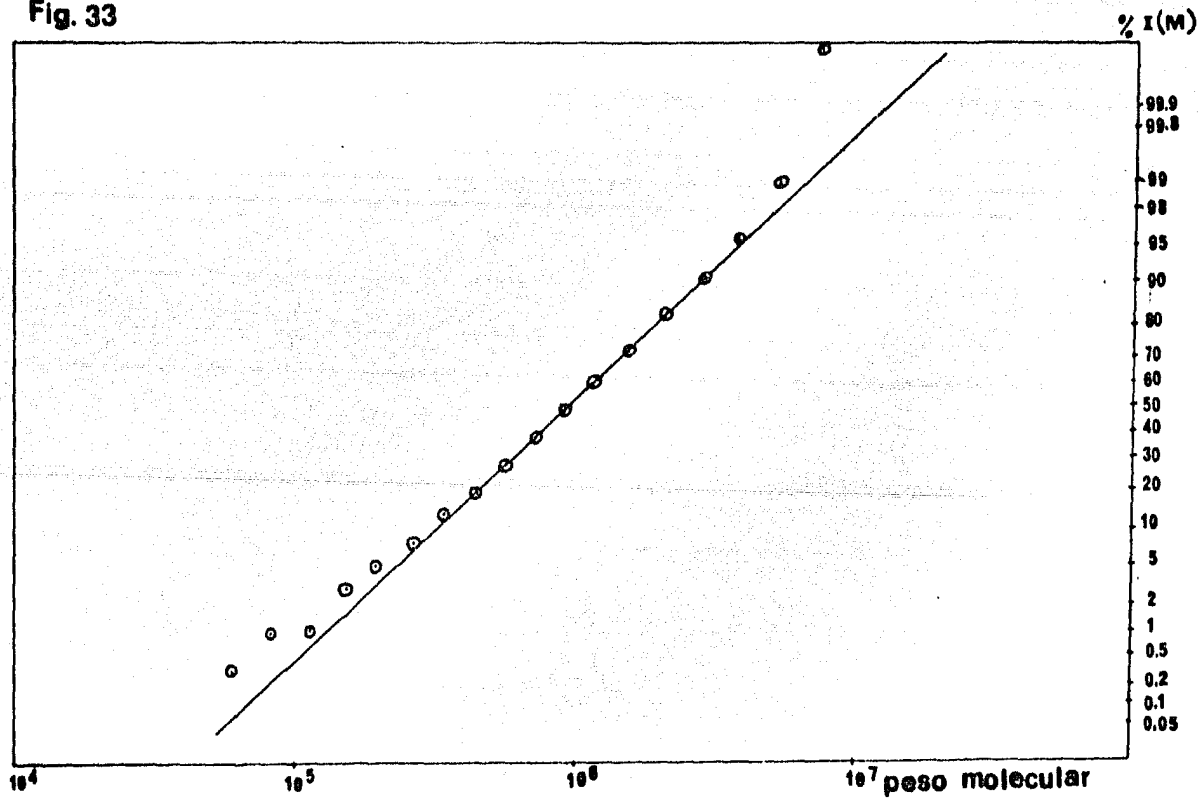


Tabla 23.

1	2	3	4
	I (M)	% I (M)	M_i
1	0.0116	1.16	1.1503×10^4
2	0.0160	1.60	1.8194×10^4
3	0.0221	2.21	2.7806×10^4
4	0.0310	3.10	4.1190×10^4
5	0.0433	4.33	5.9324×10^4
6	0.0607	6.07	8.3341×10^4
7	0.0856	8.56	1.14511×10^5
8	0.1212	12.12	1.54424×10^5
9	0.1676	16.76	2.04995×10^5
10	0.2229	22.29	2.68708×10^5
11	0.2912	29.12	3.48877×10^5
12	0.3758	37.58	4.50052×10^5
13	0.4694	46.94	5.78624×10^5
14	0.5643	56.43	7.43735×10^5
15	0.6558	65.58	9.58677×10^5
16	0.7405	74.05	1.243095×10^6
17	0.8149	81.49	1.626515×10^6
18	0.8764	87.64	2.154165×10^6
19	0.9245	92.45	2.896752×10^6
20	0.9597	95.97	3.967345×10^6
21	0.9822	98.22	5.551235×10^6
22	0.9924	99.24	7.960217×10^6
23	1.00	100.00	1.1734124×10^7

Distribución logarítmica normal, Muestra S-AB 50-50

Composición 70.23 % S-29.77 % AB

Fig. 34

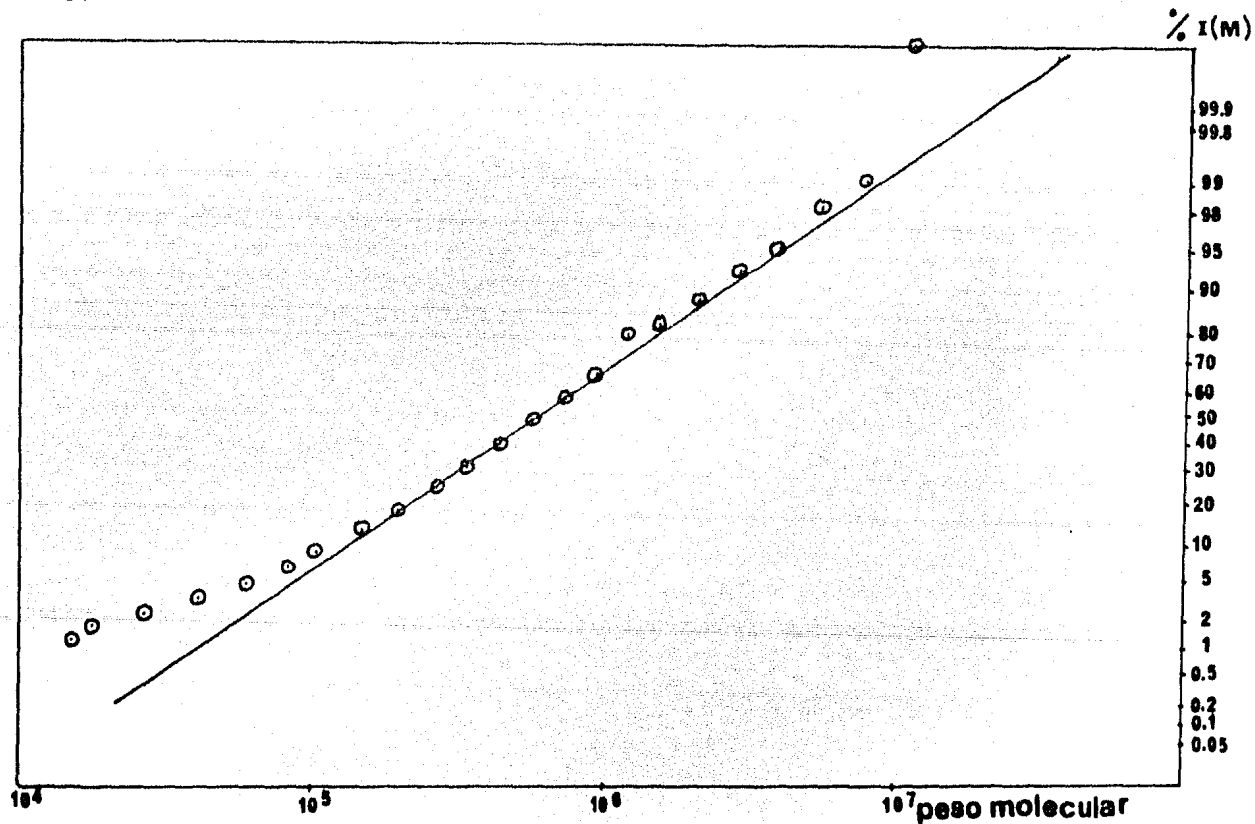


Tabla 24.

1	2	3	4
	I (M)	% I (M)	M_i
1	0.0024	0.24	1.9857×10^4
2	0.0060	0.60	3.0152×10^4
3	0.01	1.00	4.4403×10^4
4	0.02	2.00	6.3157×10^4
5	0.03	3.00	8.8947×10^4
6	0.06	6.00	1.21740×10^5
7	0.10	10.00	1.63615×10^5
8	0.16	16.00	2.16594×10^5
9	0.24	24.00	2.83301×10^5
10	0.33	33.00	3.67258×10^5
11	0.43	43.00	4.73329×10^5
12	0.54	54.00	6.08368×10^5
13	0.65	65.00	7.82217×10^5
14	0.74	74.00	1.009229×10^6
15	0.82	82.00	1.310685×10^6
16	0.89	89.00	1.718692×10^6
17	0.93	93.00	2.282619×10^6
18	0.9710	97.10	3.079991×10^6
19	0.9903	99.03	4.235364×10^6
20	0.9975	99.75	5.953906×10^6
21	0.9987	99.87	8.582777×10^6
22	1.00	100.00	1.2726619×10^7

Fig. 35
Distribución logarítmica normal, Muestra S-AB 80-20
Composición 87.98% S - 12.02% AB

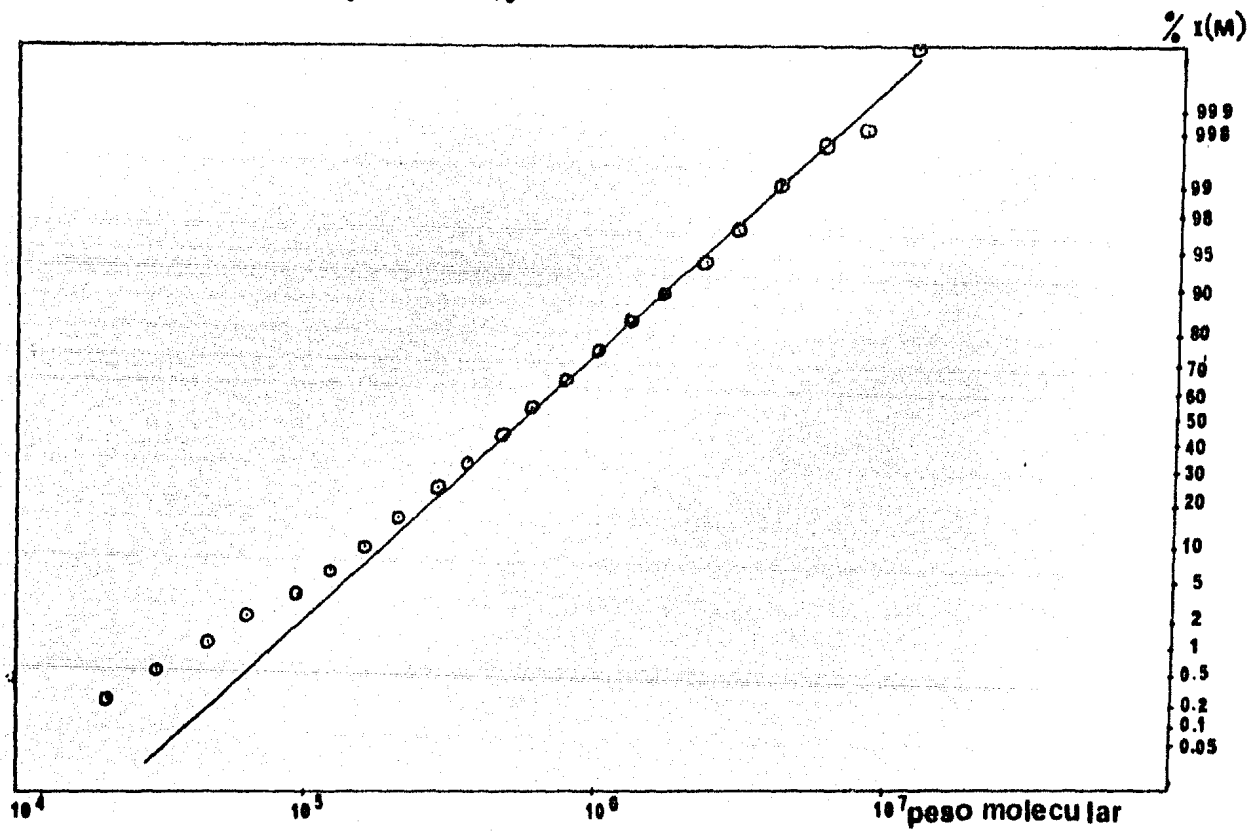
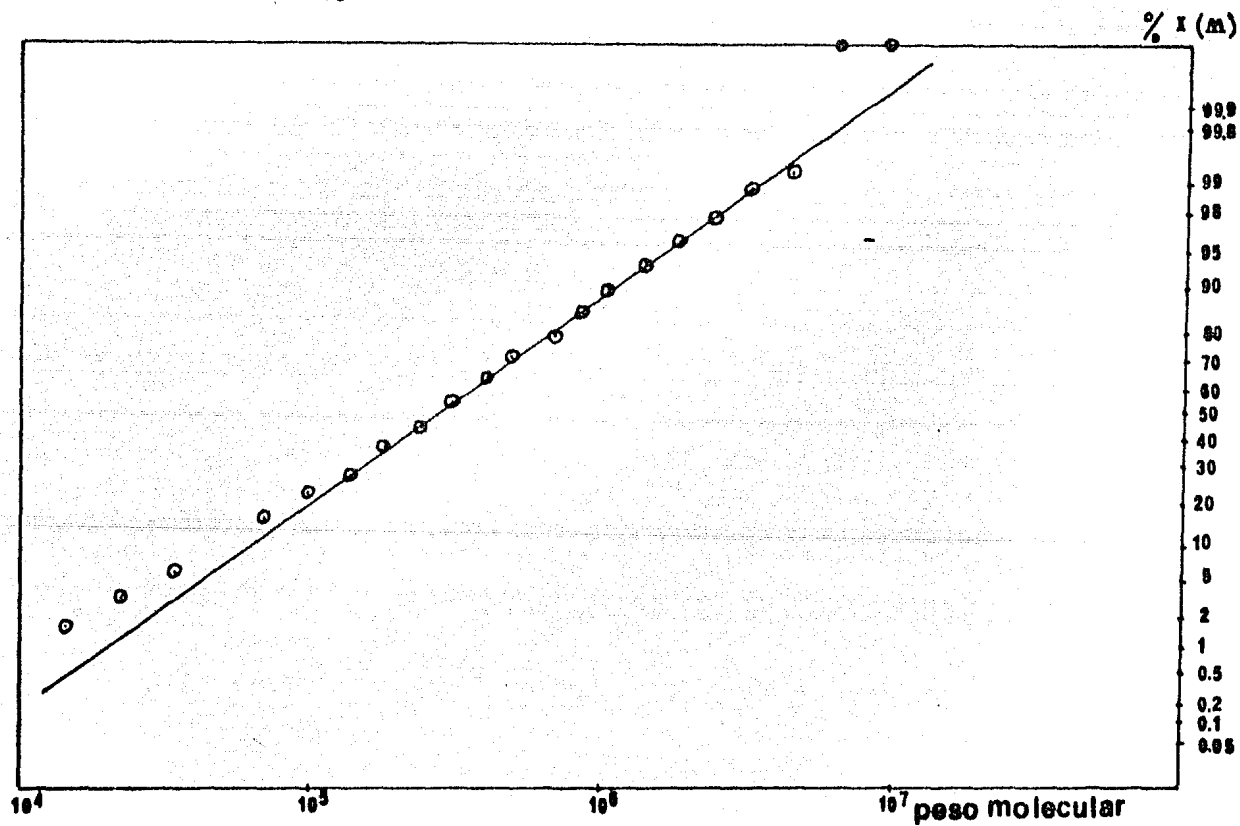


Tabla 25.

1	2	3	4
	I (M)	% I (M)	M_i
1	0.01	1.00	1.3878×10^4
2	0.03	3.00	2.1643×10^4
3	0.06	6.00	3.2655×10^4
4	0.09	9.00	4.7814×10^4
5	0.14	14.00	6.8154×10^4
6	0.21	21.00	9.4861×10^4
7	0.28	28.00	1.29330×10^5
8	0.36	36.00	1.73249×10^5
9	0.45	45.00	2.28740×10^5
10	0.55	55.00	2.98579×10^5
11	0.64	64.00	3.86518×10^5
12	0.72	72.00	4.97755×10^5
13	0.79	79.00	6.39651×10^5
14	0.85	85.00	8.22804×10^5
15	0.90	90.00	1.062724×10^6
16	0.93	93.00	1.382483×10^6
17	0.96	96.00	1.817018×10^6
18	0.97	97.00	2.420267×10^6
19	0.98	98.00	3.277304×10^6
20	0.99	99.00	4.525477×10^6
21	1.00	100.00	6.392208×10^6

Fig. 36

Distribución logarítmica normal, Muestra PS-100
Composición 100 % S



Datos teóricos calculados de la
Distribución log. normal.

Tabla 26

Datos Experimentales.
C.P.G.

	Muestra	Composición S-AB	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
1	20-80	60-40	600,600	2,810,600	13,122,200	2,371,200	4.6	4.66	535,060	1,656,430	5,425,410	1,443,280	3.09	3.27
2	40-60	64.58-35.42	693,550	1,356,060	2,652,950	1,259,060	1.9	1.95	558,175	1,197,150	1,990,950	1,120,470	2.1	1.66
3	50-50	70.23-29.77	220,500	1,801,800	14,742,000	1,428,840	8.1	8.18	156,529	1,044,000	2,548,360	928,206	6.7	2.44
4	80-20	87.98-12.02	393,120	798,000	1,619,520	738,080	2.0	2.0	297,169	841,926	1,783,220	767,803	2.8	2.11
5	100	100	192,140	370,500	751,920	342,680	1.9	2.0	92,202	413,235	1,382,550	357,402	4.5	3.34

Parámetros ajuste Distribución
Logarítmica normal.

	Muestra	Composición S-AB	β	M_0
1	20-80	60-40	1.756	1.3×10^6
2	40-60	64.58-35.42	1.158	9.7×10^5
3	50-50	70.23-29.77	2.08	6.2×10^5
4	80-20	87.98-12.02	1.19	5.6×10^5
5	100	100	1.09	2.6×10^5

Los pesos moleculares promedio ($\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ y \bar{M}_v) teóricos calculados de la distribución logarítmica-normal ó de Weibull y los parámetros de ajuste. Se reúnen en la tabla 26.

4.4.- Pesos moleculares promedio experimentales.

Los datos experimentales de los pesos moleculares \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y \bar{M}_v , de las cinco muestras analizadas se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 27.

	Muestra	Composición S - AB	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
1	20-80	60-40	535,060	1,656,430	5,425,410	1,443,280	3.09	3.27
2	40-60	64.58-35.42	558,175	1,197,150	1,990,950	1,120,470	2.1	1.66
3	50-50	70.23-29.77	156,529	1,044,000	2,548,360	928,206	6.7	2.44
4	80-20	87.98-12.02	297,169	841,926	1,783,220	767,803	2.8	2.11
5	100	100	92,202	413,235	1,382,550	357,402	4.5	3.34

4.5.- Gráficas de los pesos moleculares promedio obtenidos - experimentalmente en función de la composición.

Se hicieron las siguientes gráficas.

1.- Peso molecular número promedio (\bar{M}_n).

- a).- En función de la composición (% en peso) del monómero de estireno.
- b).- En función de la composición (% en peso) del monómero de acrilato de butilo.

Los datos se encuentran tabulados en la Tabla 28 y las gráficas en las figuras 37 y 38.

2.- Peso molecular peso promedio (\bar{M}_w).

- a).- En función de la composición (% en peso) del monómero de estireno.
- b).- En función de la composición (% en peso) del monómero de acrilato de butilo.

Los datos se encuentran tabulados en la Tabla 29 y las gráficas en las figuras 39 y 40.

3.- Peso molecular z-promedio (\bar{M}_z).

- a).- En función de la composición (% en peso) del monómero de estireno.
- b).- En función de la composición (% en peso) del monómero de acrilato de butilo.

Los datos se encuentran tabulados en la tabla 30 y las gráficas en las figuras 41 y 42.

4.- Peso molecular viscosidad promedio (\bar{M}_V).

a).- En función de la composición (% en peso) del monómero de estireno.

b).- En función de la composición (% en peso) del monómero de acrilato de butilo.

Los datos se encuentran tabulados en la tabla 31 y las gráficas en las figuras 43 y 44.

5.- Índice de los pesos moleculares (\bar{M}_w/\bar{M}_n).

a).- En función de la composición (% en peso) del monómero de estireno.

b).- En función de la composición (% en peso) del monómero de acrilato de butilo.

Los datos se encuentran tabulados en la tabla 32 y las gráficas en las figuras 45 y 46.

6.- Relación de los índices de los pesos moleculares.

(\bar{M}_w/\bar{M}_n) en función del índice (\bar{M}_z/\bar{M}_w). Los datos se encuentran tabulados en la tabla 32 y las gráficas en la figura 47.

Tabla 28.

Muestra	Composición alimentación.	Composición final		\bar{M}_n (g/mol)
		%S en peso	%AB	
1	(20-80)	60	40	535,060
2	(40-60)	64.58	35.42	558,175
3	(50-50)	70.23	29.77	156,529
4	(80-20)	87.98	12.02	297,169
5	(100)	100.00		92,202

Tabla 29.

Muestra	Composición alimentación	Composición final		\bar{M}_w (g/mol)
		%S en peso	%AB	
1	(20-80)	60	40	1.656,430
2	(40-60)	64.58	35.42	1.197,150
3	(50-50)	70.23	29.77	1.044,000
4	(80-20)	87.98	12.02	841,926
5	(100)	100.00		413,235

Tabla 30.

Muestra	Composición alimentación	Composición final		\bar{M}_z (g/mol)
		%S en peso	%AB	
1	(20-80)	60	40	5.425,410
2	(40-60)	64.58	35.42	1.990,950
3	(50-50)	70.23	29.77	2.548,360
4	(80-20)	87.98	12.02	1.783,220
5	(100)	100.00		1.382,550

Tabla 31.

Muestra	Composición alimentación	Composición (%S) en peso (%AB)		\bar{M}_v (g/mol)
1	(20-80)	60	40	1.443,280
2	(40-60)	64.58	35.42	1.120,470
3	(50-50)	70.23	29.77	928,206
4	(80-20)	87.98	12.02	767,803
5	(100)	100.00		357,402

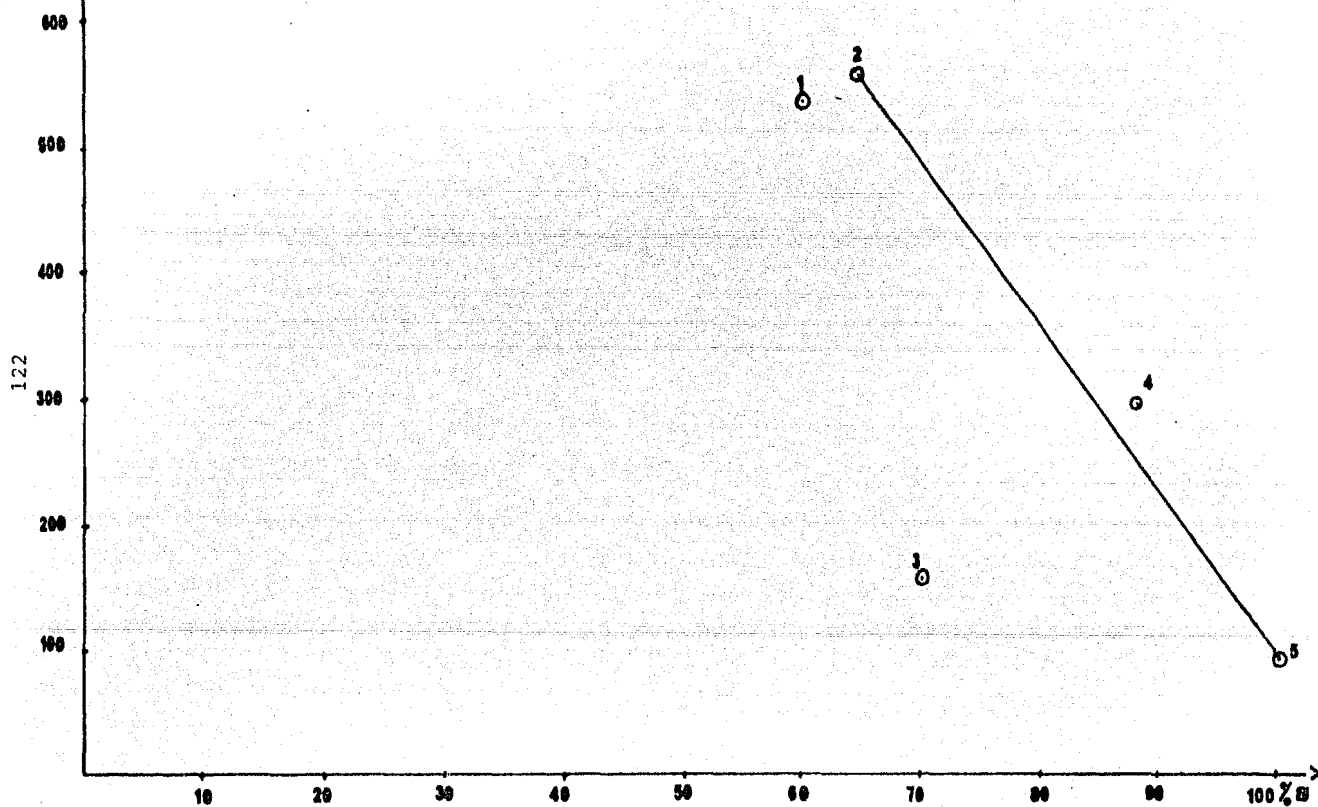
Tabla 32.

Muestra	Composición alimentación	Composición (%S) en peso (%AB)		\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
1	(20-80)	60	40	3.09	3.27
2	(40-60)	64.58	35.42	2.1	1.66
3	(50-50)	70.23	29.77	6.7	2.44
4	(80-20)	87.98	12.02	2.8	2.11
5	(100)	100.00		4.5	3.34

$\bar{M}_n \times 10^{-3}$
g/mol

Fig.37

\bar{M}_n vs. Composición



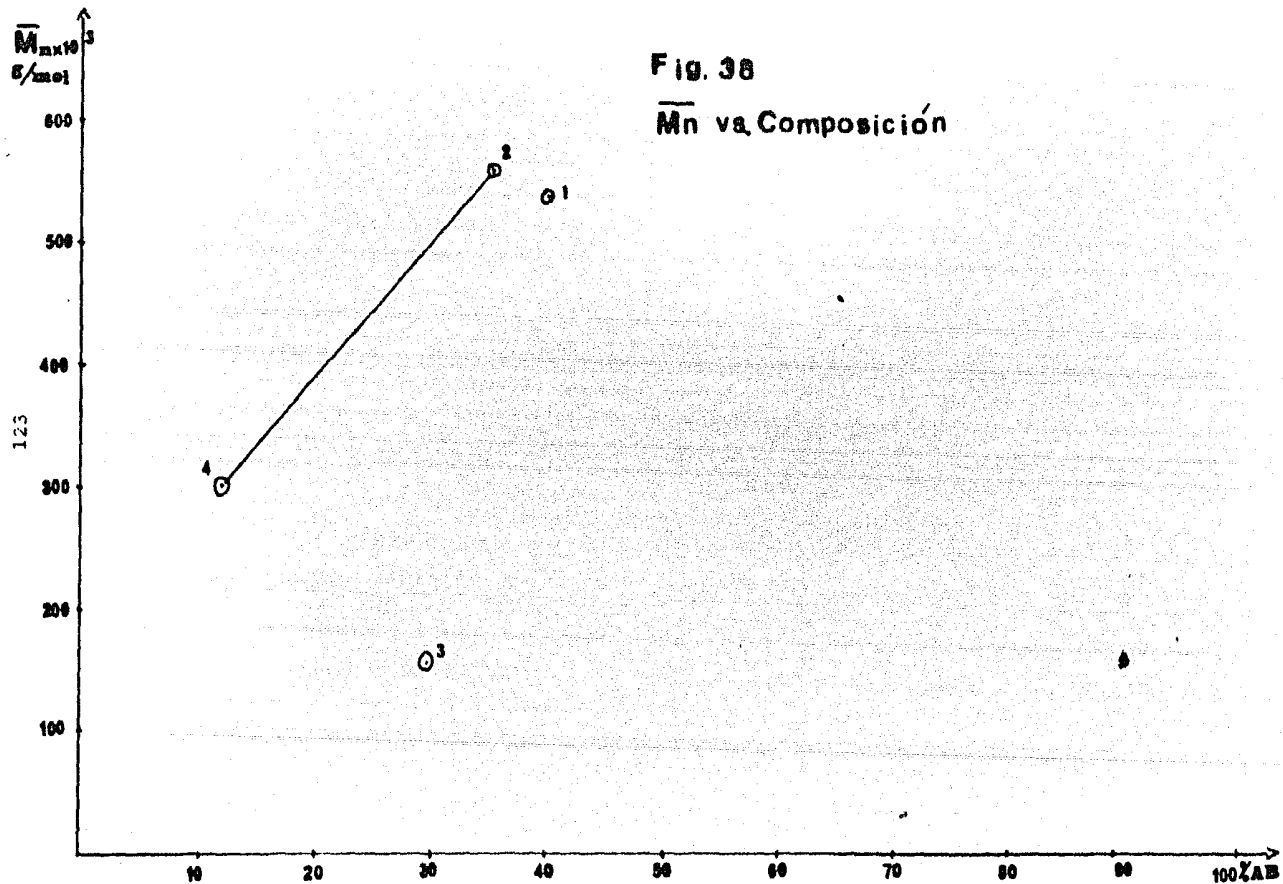


Fig. 39
 \overline{M}_w vs. Composición

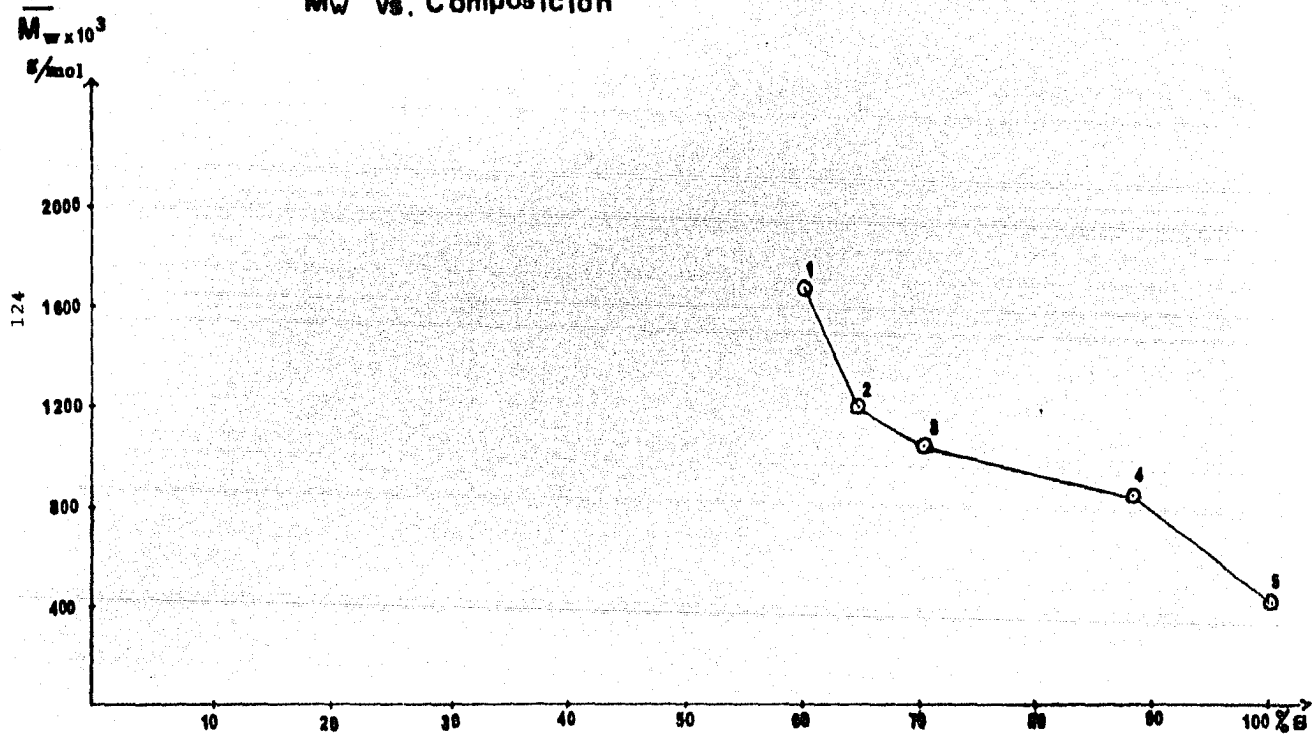
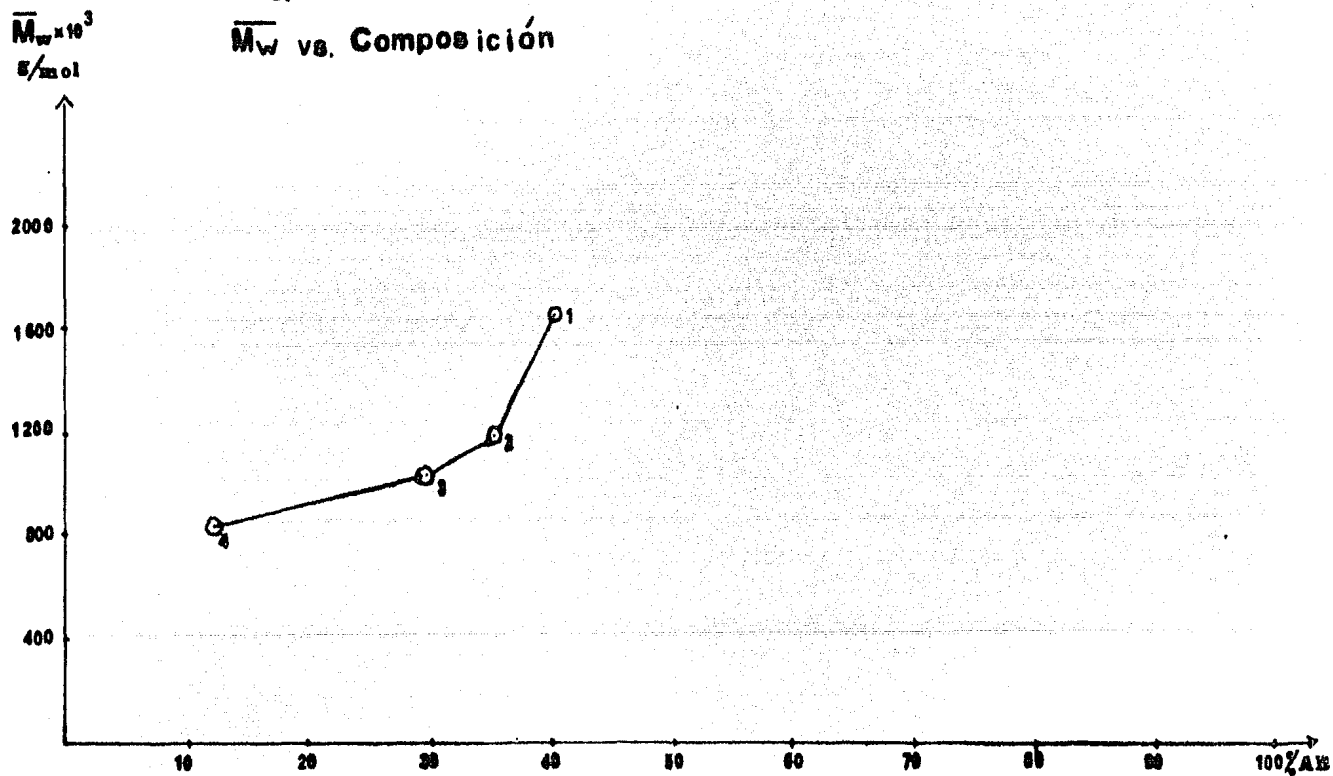
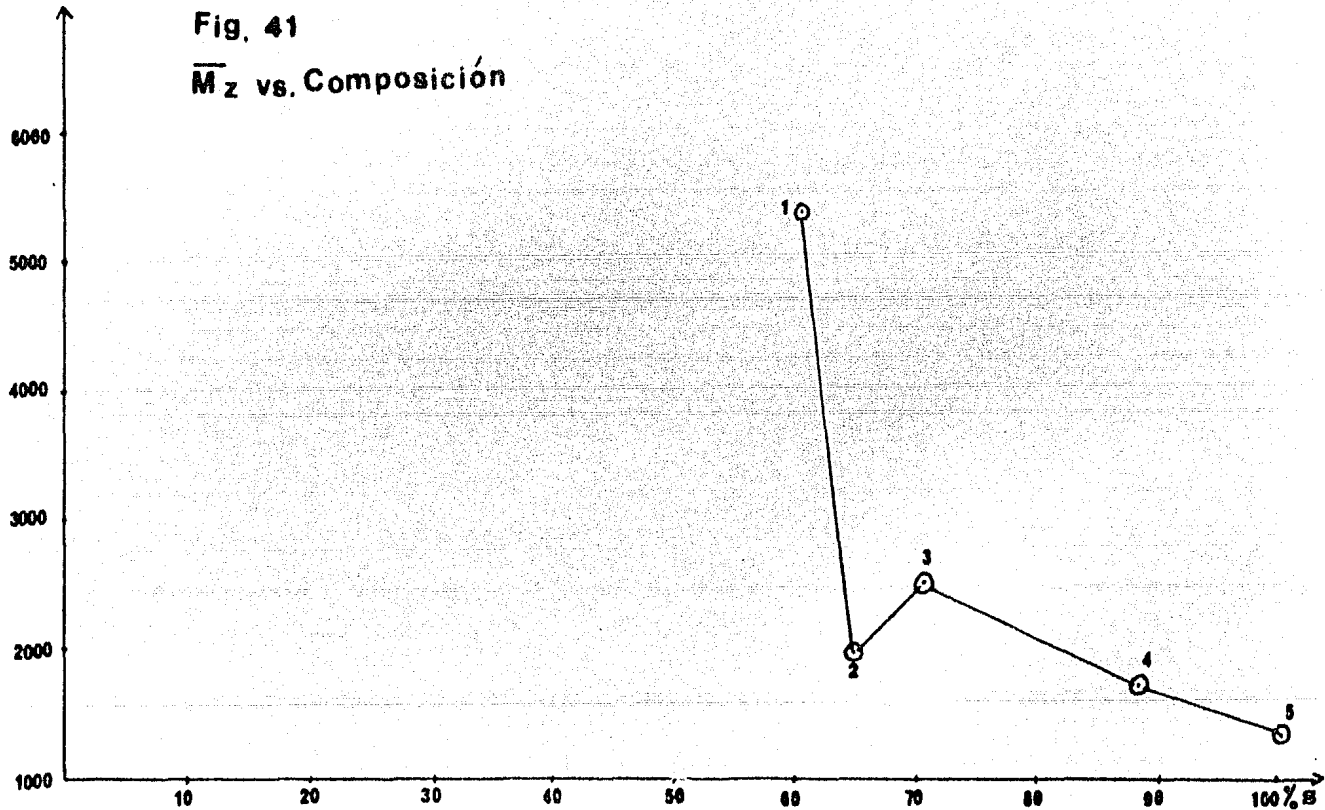


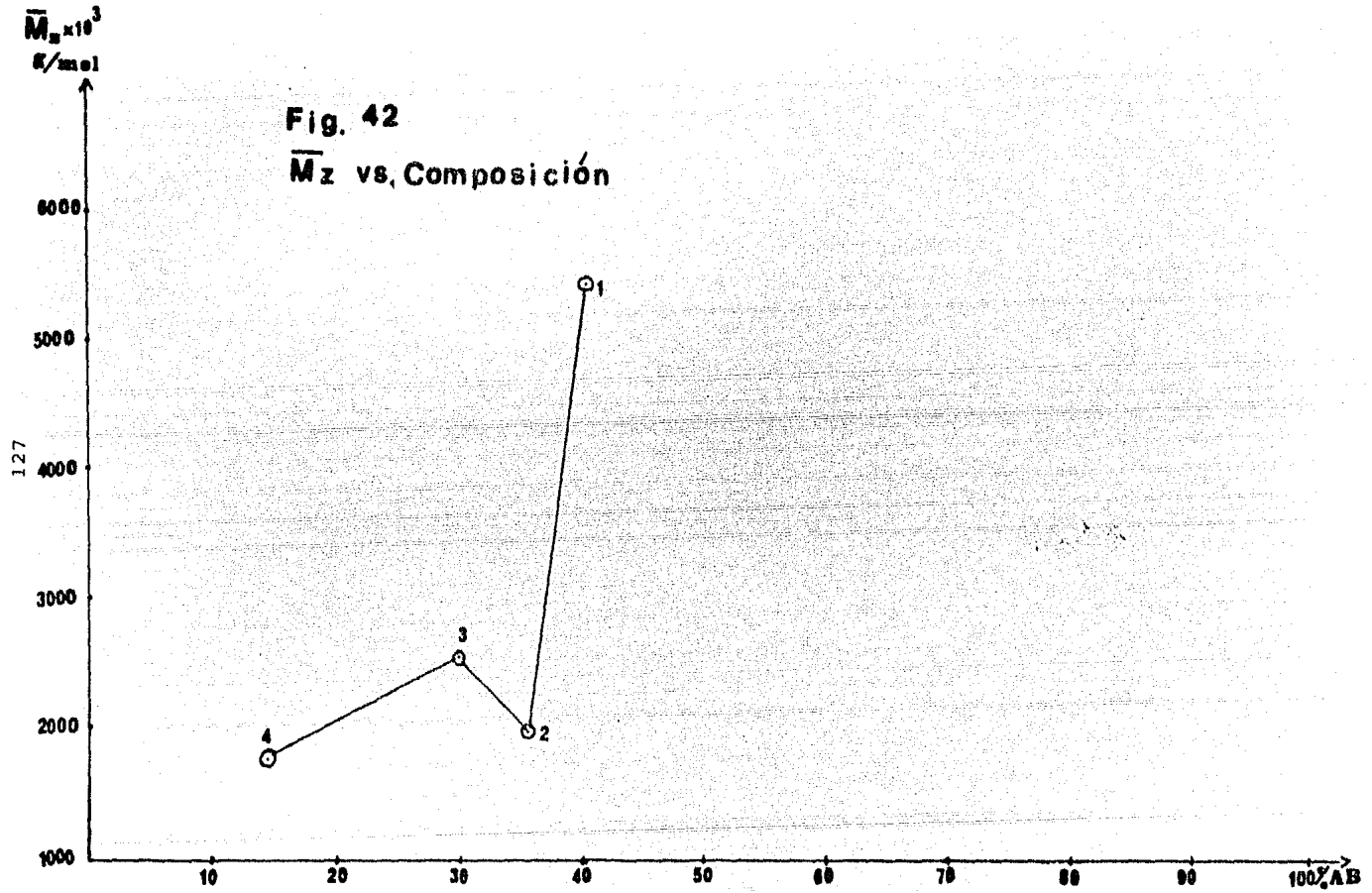
Fig. 40
 \bar{M}_w vs. Composición



$126 \bar{M}_n \times 10^3$
g/mol

Fig. 41
 \bar{M}_z vs. Composición





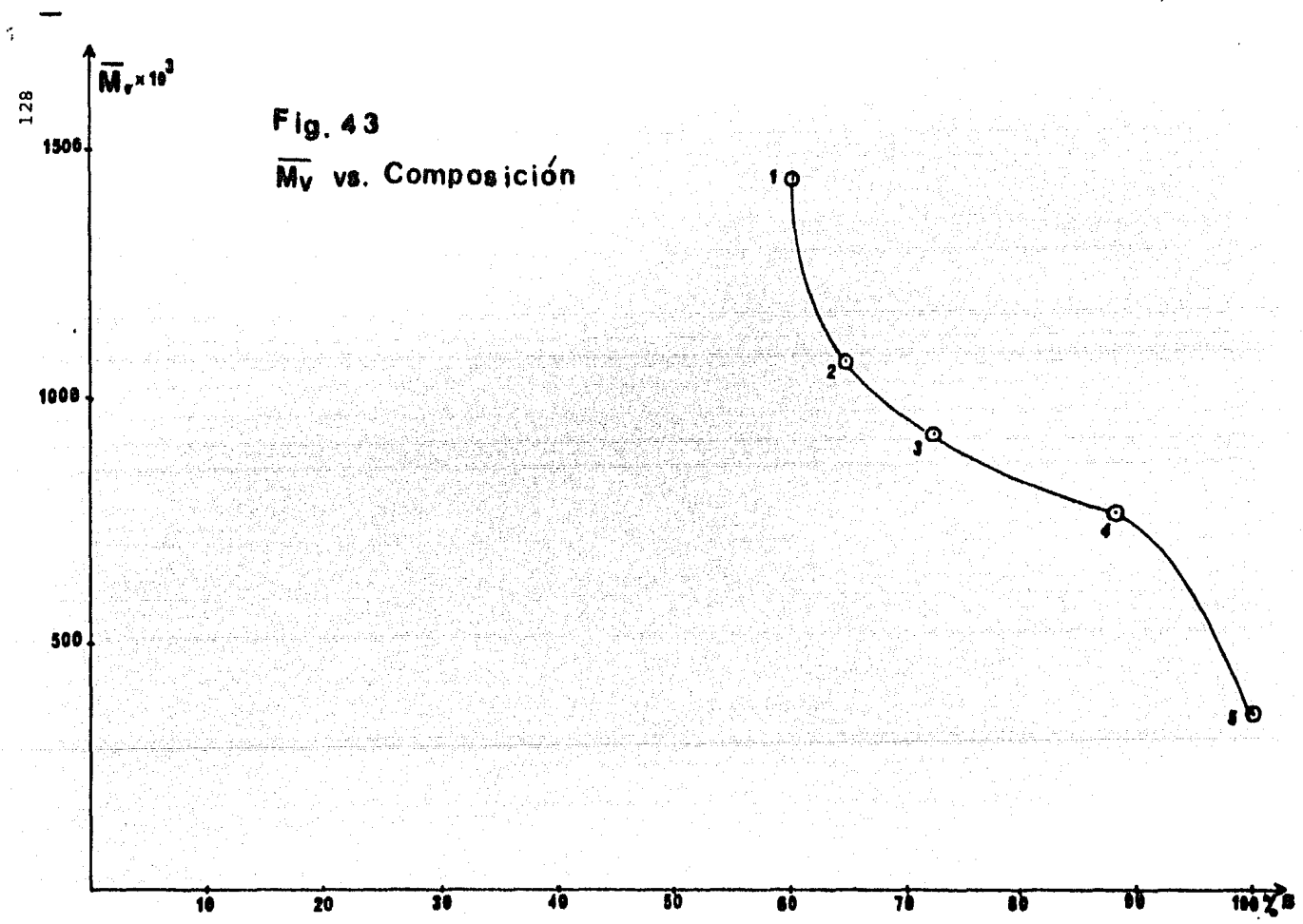


Fig. 43
 \bar{M}_v vs. Composición

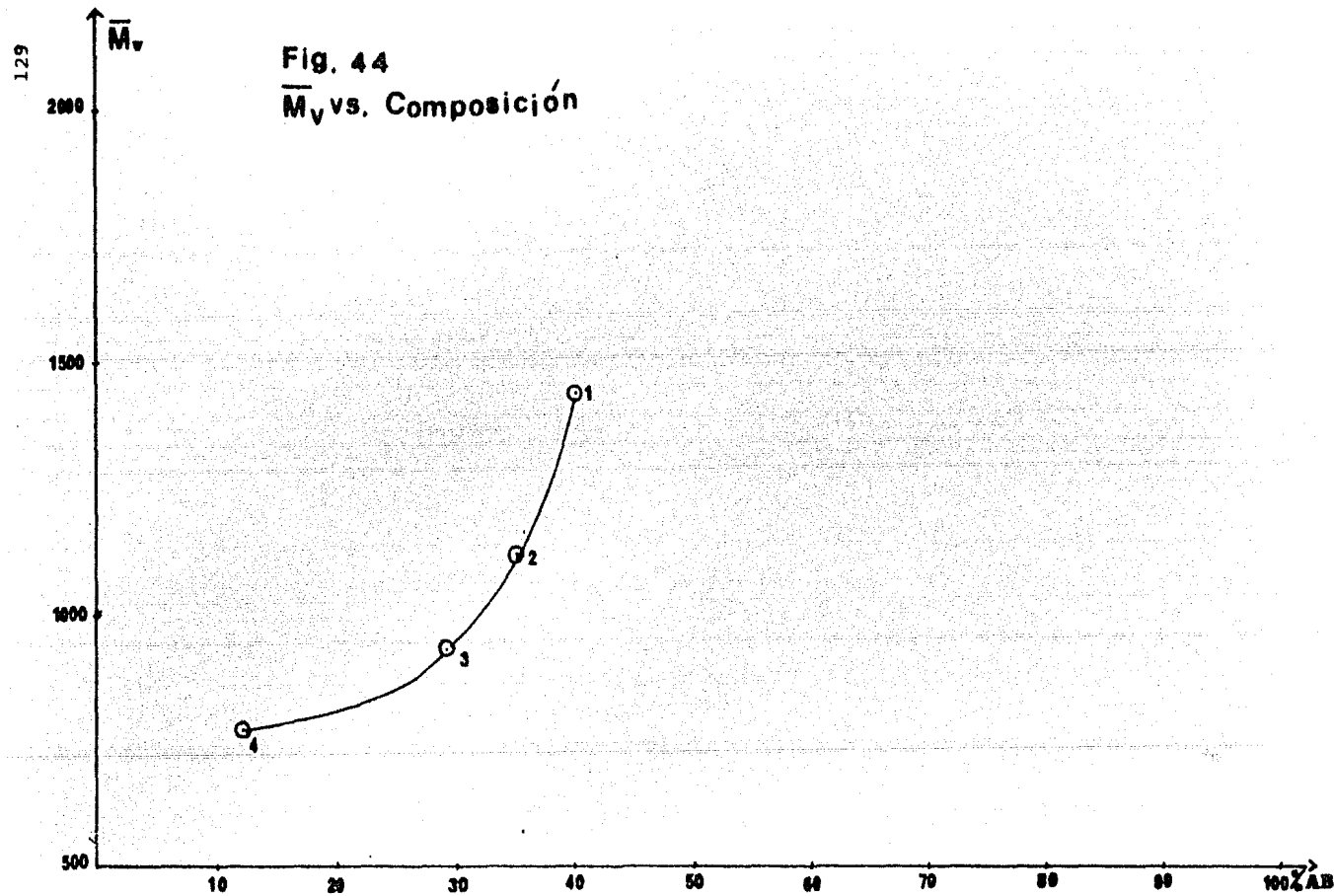


Fig. 44
 \bar{M}_v vs. Composición

129

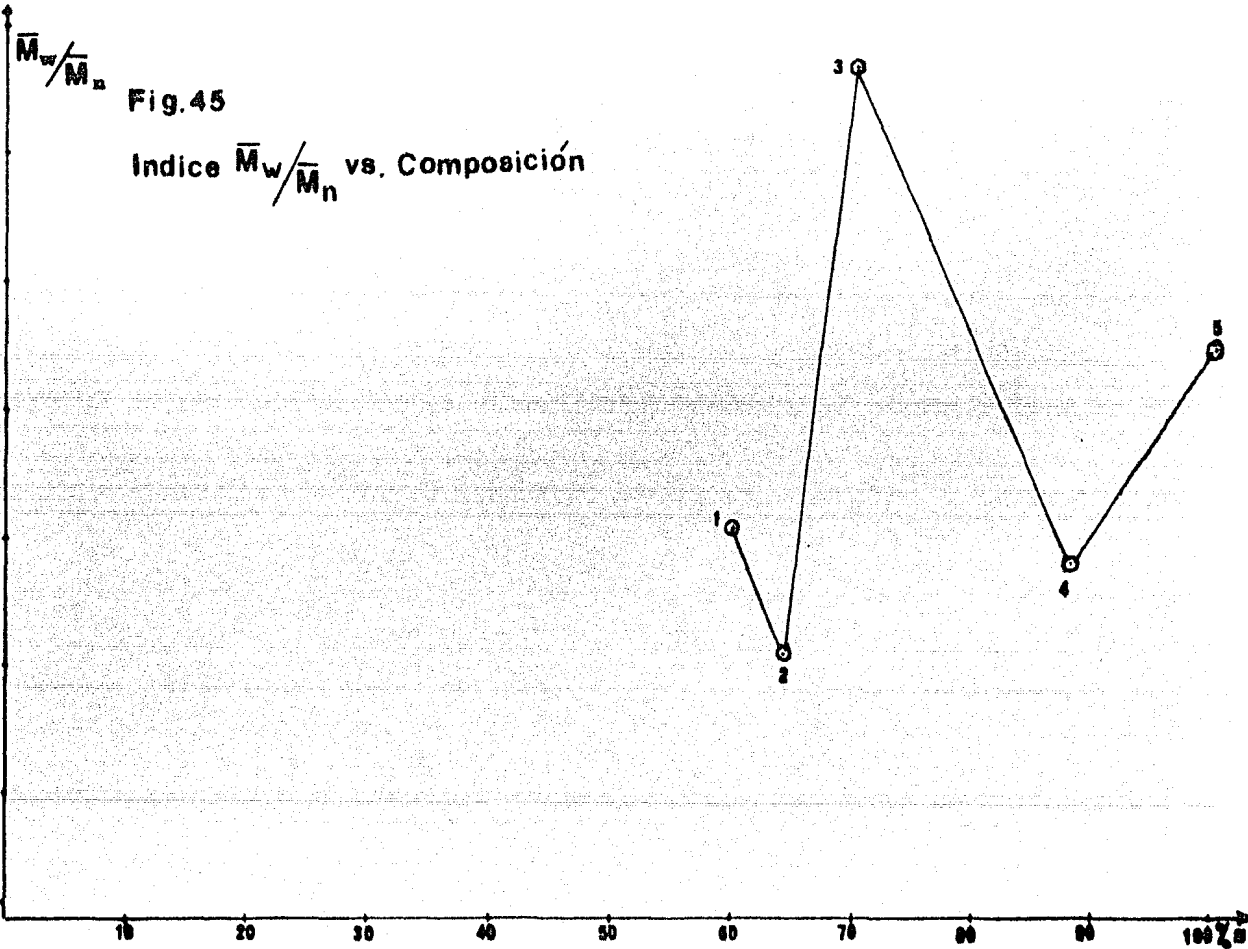


Fig.45

Indice \bar{M}_w/\bar{M}_n vs. Composición

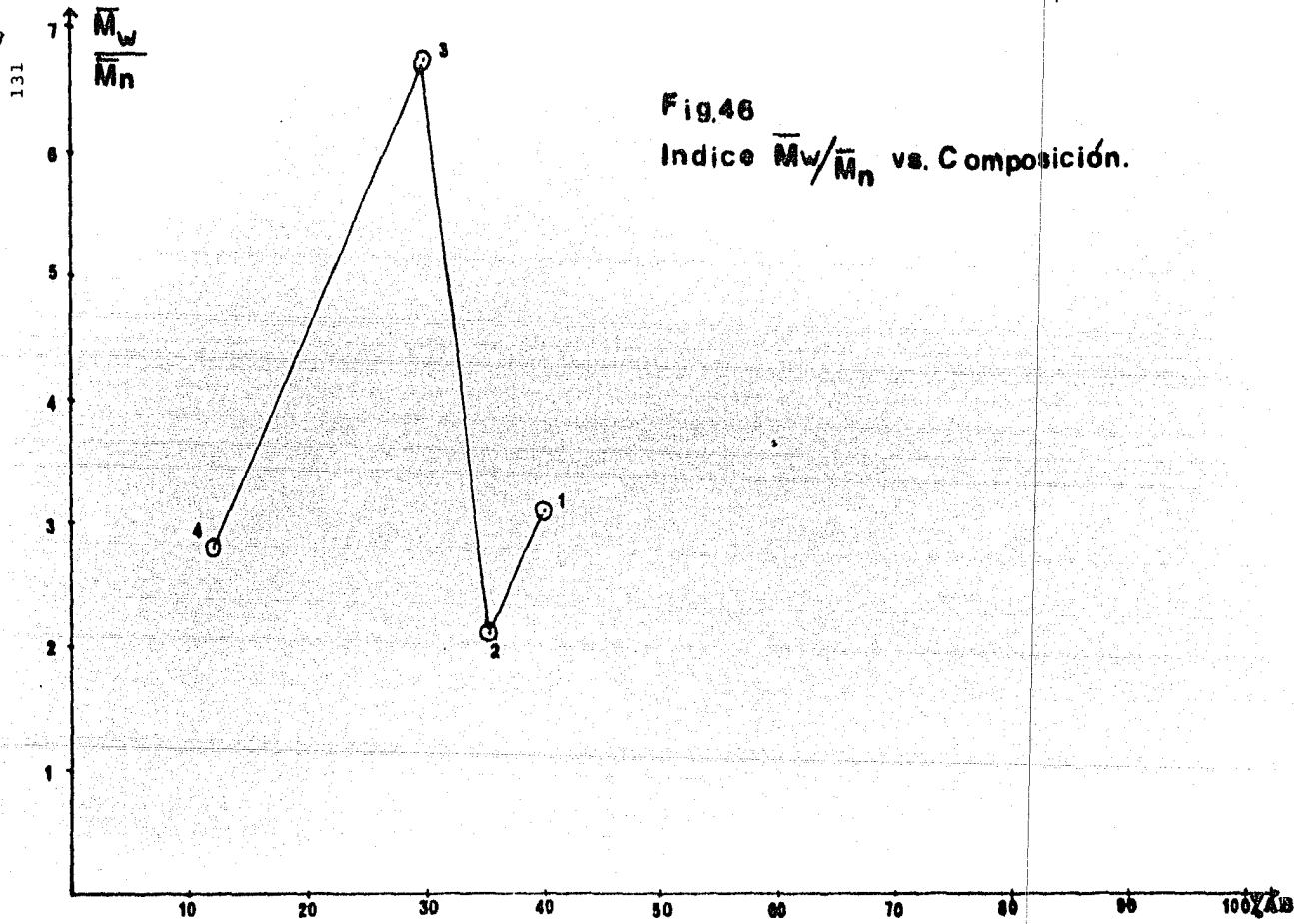


Fig.46
 Índice $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ vs. Composición.

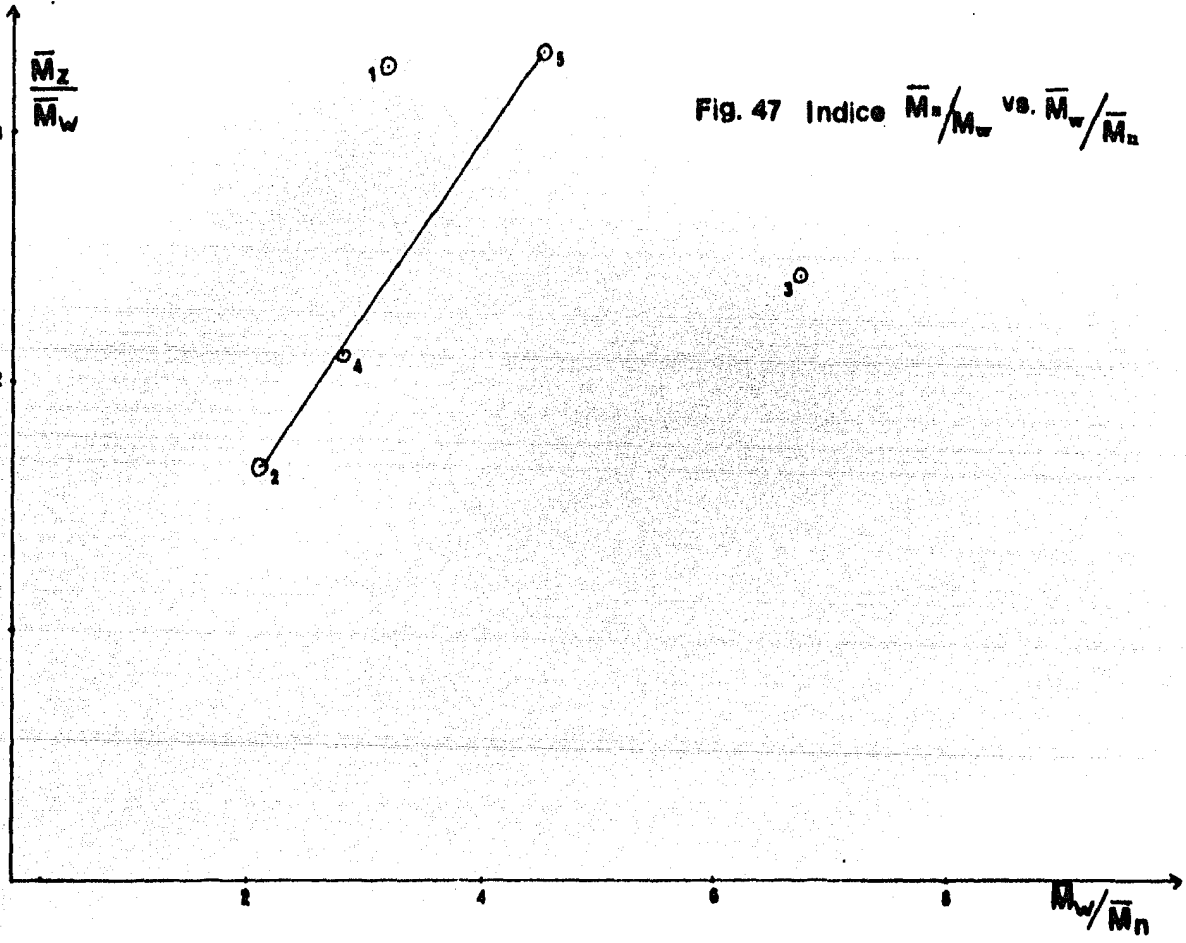


Fig. 47 Indice \bar{M}_z/\bar{M}_w vs. \bar{M}_w/\bar{M}_n

4.6.- Gráficas de la viscosidad intrínseca y del volumen hidrodinámico.

Se hicieron las gráficas de la viscosidad intrínseca en función de:

- a).- La composición en % en peso del monómero de estireno.
- b).- La composición en % en peso del monómero de acrilato de butilo.

Los datos se encuentran resumidos en la tabla 33 y las gráficas en las figuras 48 y 49.

Las gráficas del volumen hidrodinámico en función de:

- a).- La composición en % en peso del monómero de estireno.
- b).- La composición en % en peso del monómero de acrilato de butilo.

Los datos se encuentran resumidos en las tablas 34 y 35 y las gráficas en las figuras 50, 51, 52 y 53.

Volumen hidrodinámico. (73), (74), (75).

El volumen hidrodinámico está expresado por la siguiente ecuación:

$$a) V_h = \frac{[\eta] M}{2.5 \times N_1}$$

2.5 = Constante de Simha.

η = viscosidad intrínseca. --
(cm^3/g).

M = peso molecular peso promedio (g/mol).

N_1 = número de Avogadro 6.02×10^{23} moléculas/mol.

V_h = volumen hidrodinámico. --
($\text{cm}^3/\text{molécula}$).

Como ejemplo se seguirá la secuencia para la muestra (40-60), con composición (64.58%S-35.42%AB). Se utilizó el dato del peso molecular peso promedio experimental.

$$V_h = \frac{(0.0217 \text{ dl/g}) (100 \text{ cm}^3/1 \text{ dl}) (1.197,150 \text{ g/mol})}{2.5 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}} = 1.7 \times 10^{-18}$$

La misma secuencia se siguió para las demás muestras.

Los valores numéricos se resumen en la tabla 34.

b).- En la literatura consultada se encontró que existe otra expresión para calcular el volumen hidrodinámico, utilizando la siguiente expresión:

$$V_h = \frac{4 - [\cdot]M}{3 \cdot \eta} \quad \begin{array}{l} \pi = \text{constante (3.1416)} \\ \eta = \text{viscosidad intrínseca (cm}^3/\text{g)} \end{array}$$

M = Peso molecular promedio (g/mol).

ϕ = constante de Flory 3.1×10^{24} cuando $[\eta]$ tiene las unidades de cm^3/g .

V_h = volumen hidrodinámico ($\text{cm}^3/\text{molécula}$)

Para evaluar las unidades de la constante de Flory (ϕ). Se despejó de la ecuación anterior y se obtuvo la siguiente expresión:

$\phi = \frac{4\pi[\eta]M}{3V_h}$. Efectuando el análisis dimensional se tiene que:

$$\phi = \frac{(\text{cm}^3/\text{g})(\text{g/mol})}{(\text{cm}^3/\text{molécula})} = \text{molécula/mol.}$$

Como ejemplo seguiré la secuencia para la muestra --- (40-60) con composición (64.58%S-35.42%AB).

$$V_h = \frac{(4)(3.1416)(0.0217\text{dl/g})(100\text{cm}^3/1\text{dl})(1.197,150\text{g/mol})}{3 \times 3.1 \times 10^{24} \text{molécula/mol}}$$

$$V_h = 3.5 \times 10^{-18} \text{cm}^3/\text{molécula.}$$

La misma secuencia se siguió para las demás muestras.

Los valores numéricos se resumen en la tabla 35.

Tabla 33.

Muestra	Composición alimentación	Composición (%S) en peso (%AE)		Viscosidad - intrínseca- (exp) (dl/g).
1	(20-80)	60	40	0.0265
2	(40-60)	64.58	35.42	0.0217
3	(50-50)	70.23	29.77	0.0187
4	(80-20)	87.98	12.02	0.0162
5	(100)	100.00		0.0089

Tabla 34.

Muestra	Composición alimentación	Composición (%S) en peso (%AB)		Volumen hidro- dinámico. (cm ³ /molécula)
1	(20-80)	60	40	2.9×10^{-18}
2	(40-60)	64.58	35.42	1.7×10^{-18}
3	(50-50)	70.23	29.77	1.3×10^{-18}
4	(80-20)	87.98	12.02	0.9×10^{-18}
5	(100)	100.00		0.2×10^{-18}

Tabla 35.

Muestra	Composición alimentación	Composición (%S) en peso (%AB)		Volumen hidro- dinámico. (cm ³ /molécula)
1	(20-80)	60	40	5.9×10^{-18}
2	(40-50)	64.58	35.42	3.5×10^{-18}
3	(50-50)	70.23	29.77	2.6×10^{-18}
4	(80-20)	87.98	12.02	1.8×10^{-18}
5	(100)	100.00		0.5×10^{-18}

4.7.- Gráficas del volúmen hidrodinámico en función del peso - molecular (\bar{M}_n) promedio y del peso molecular (\bar{M}_w) promedio experimentales.

- a).- Los datos para graficar el volumen hidrodinámico - vs. el peso molecular número promedio (\bar{M}_n) se resumen en las tablas 36 y 37 y las gráficas en las figuras 54 y 55.
- b).- Los datos para graficar el volumen hidrodinámico - vs. el peso molecular peso promedio (\bar{M}_w) se resumen en las tablas 38 y 39 y las gráficas en las figuras 56 y 57.

Tabla 36.

Muestra	Composición (%S) en peso (%AB)		Volumen hidrodinámico (cm ³ /molécula)	\bar{M}_n (g/mol)
1	60	40	2.9×10^{-18}	535,060
2	64.58	35.42	1.7×10^{-18}	558,175
3	70.23	29.77	1.3×10^{-18}	156,529
4	87.98	12.02	0.9×10^{-18}	297,169
5	100.00		0.2×10^{-18}	92,202

Tabla 37

Muestra	Composición (%S) en peso (%AB)		Volumen hidrodinámico cm ³ /molécula	\bar{M}_n (g/mol)
1	60	40	5.9×10^{-18}	535,060
2	64.58	35.42	3.5×10^{-18}	558,175
3	70.23	29.77	2.6×10^{-18}	156,529
4	87.98	12.02	1.8×10^{-18}	297,169
5	100.00		0.5×10^{-18}	92,202

Tabla 38

Muestra	Composición (%S) en peso (%AB)		Volumen hidrodinámico cm ³ /molécula	\bar{M}_w (g/mol)
1	60	40	2.9×10^{-18}	1.656,430
2	64.58	35.42	1.7×10^{-16}	1.197,150
3	70.23	29.77	1.3×10^{-18}	1.044,000
4	87.98	12.02	0.9×10^{-18}	841,926
5	100.00		0.2×10^{-18}	413,235

Tabla 39

Muestra	Composición (%S) en peso (%AB)		Volumen hidrodinámico cm ³ /molécula	\bar{M}_w (g/mol)
1	60	40	5.9×10^{-18}	1.656,430
2	64.58	35.42	3.5×10^{-18}	1.197,150
3	70.23	29.77	2.6×10^{-18}	1.044,000
4	87.98	12.02	1.8×10^{-18}	841,926
5	100.00		0.5×10^{-18}	413,235

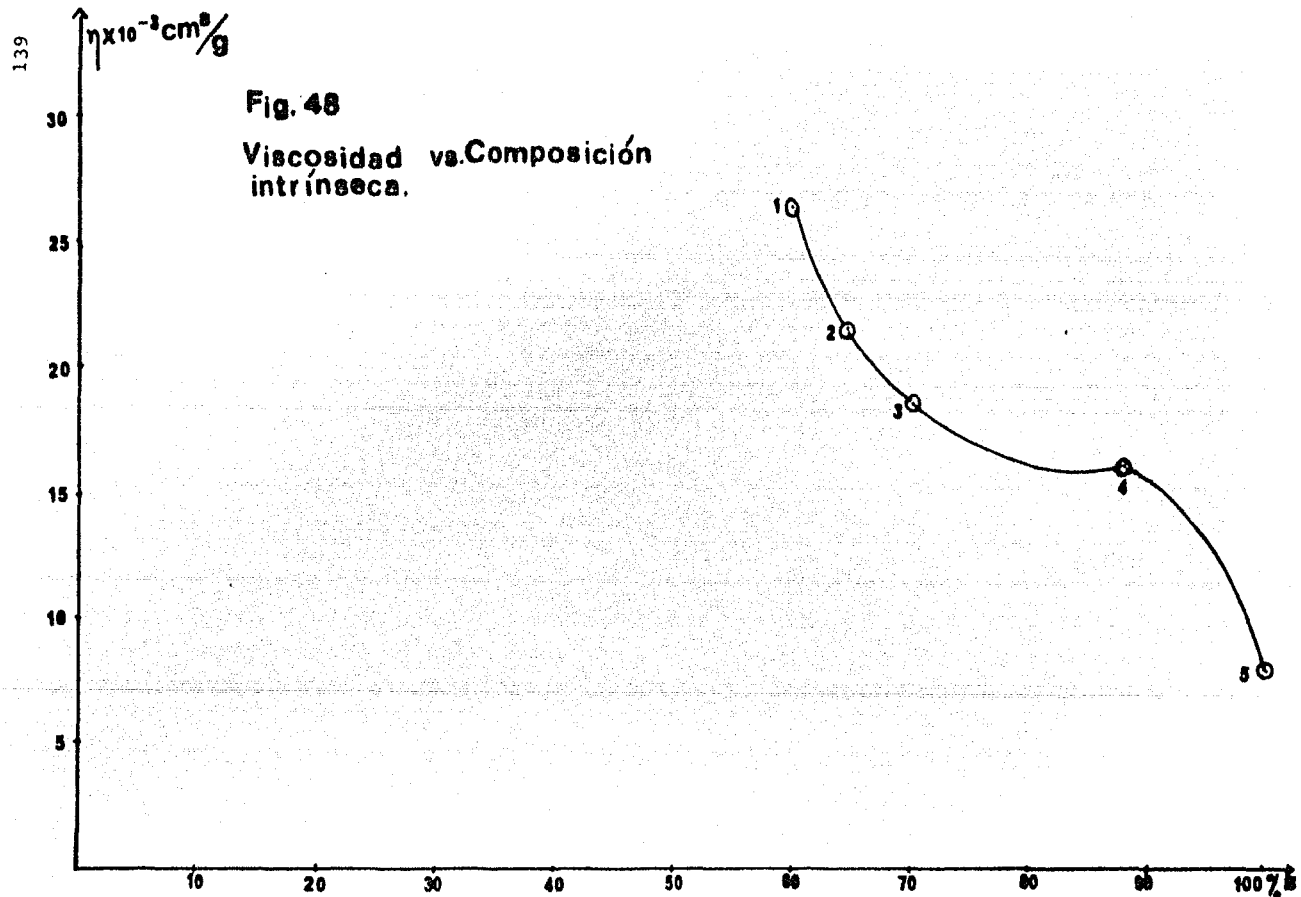


Fig. 48
Viscosidad vs. Composición
intrínseca.

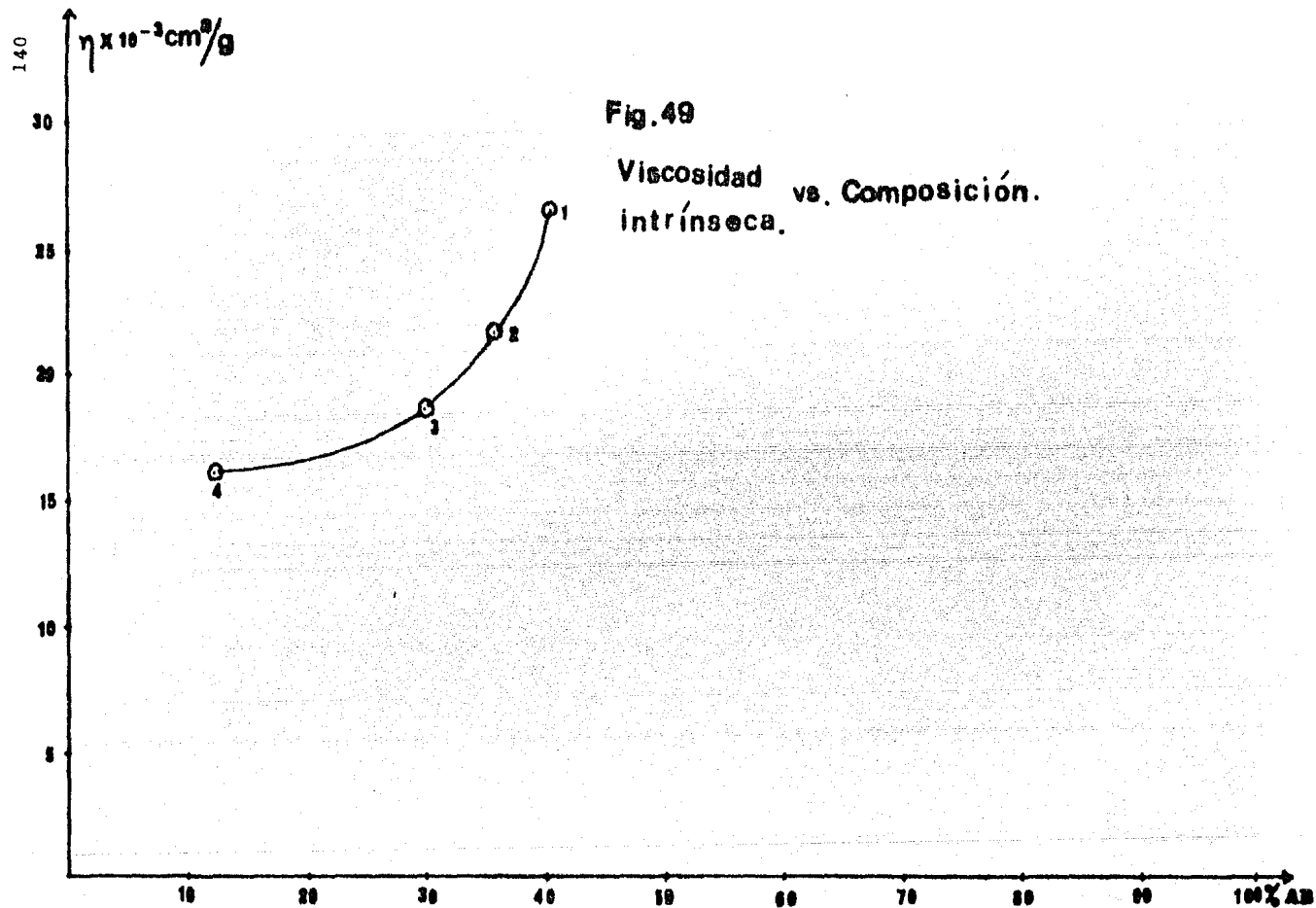
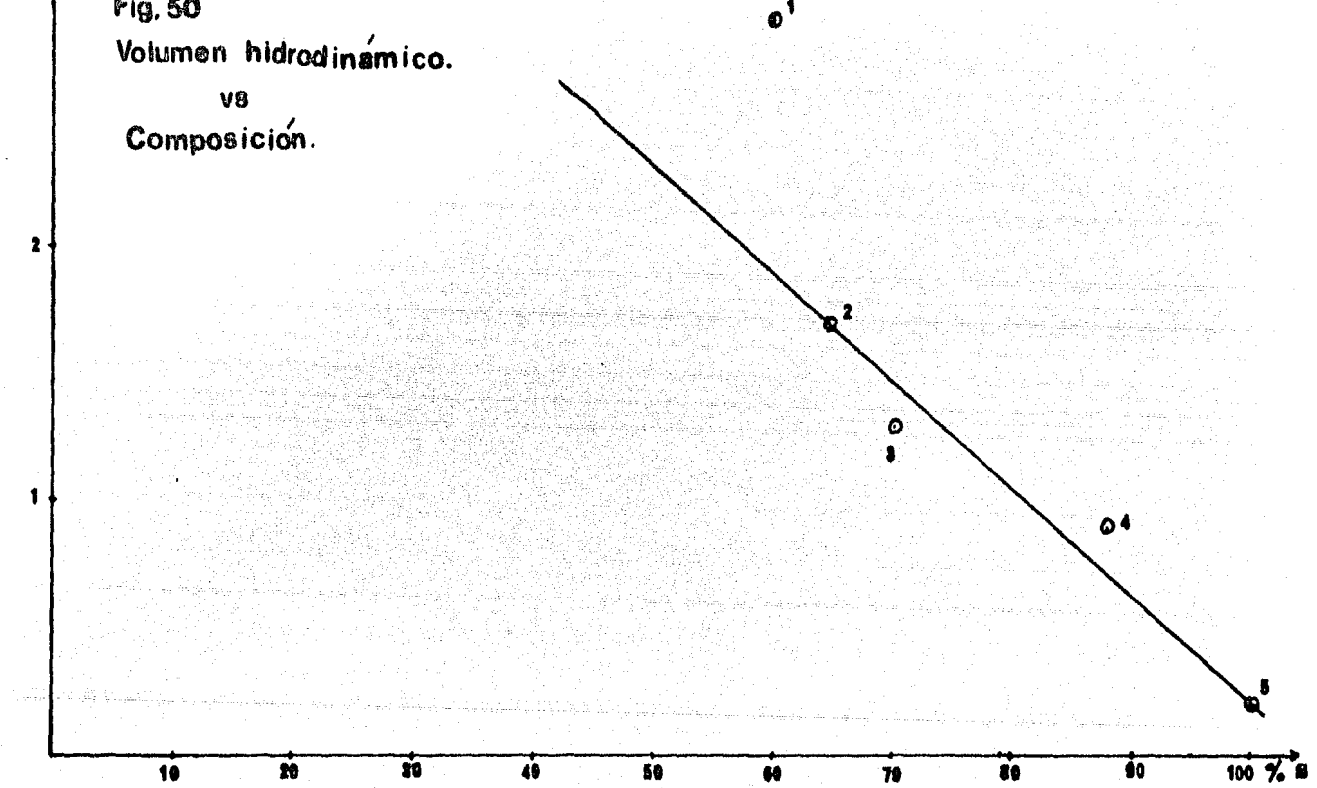


Fig. 49

Viscosidad vs. Composición.
intrínseca.

$\uparrow V_{hd} \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{molécula}$

Fig. 50
Volumen hidrodinámico.
vs
Composición.



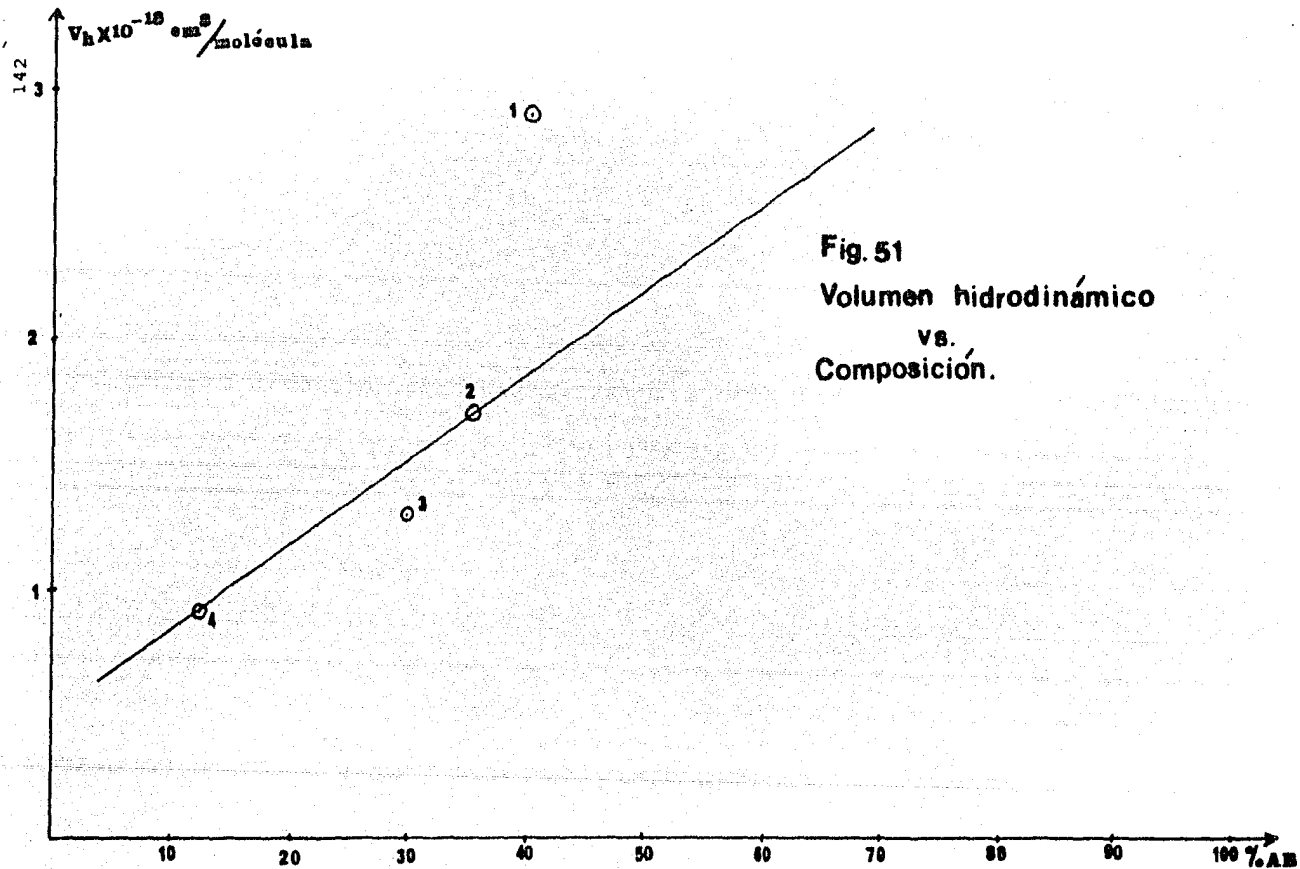


Fig. 51
Volumen hidrodinámico
vs.
Composición.

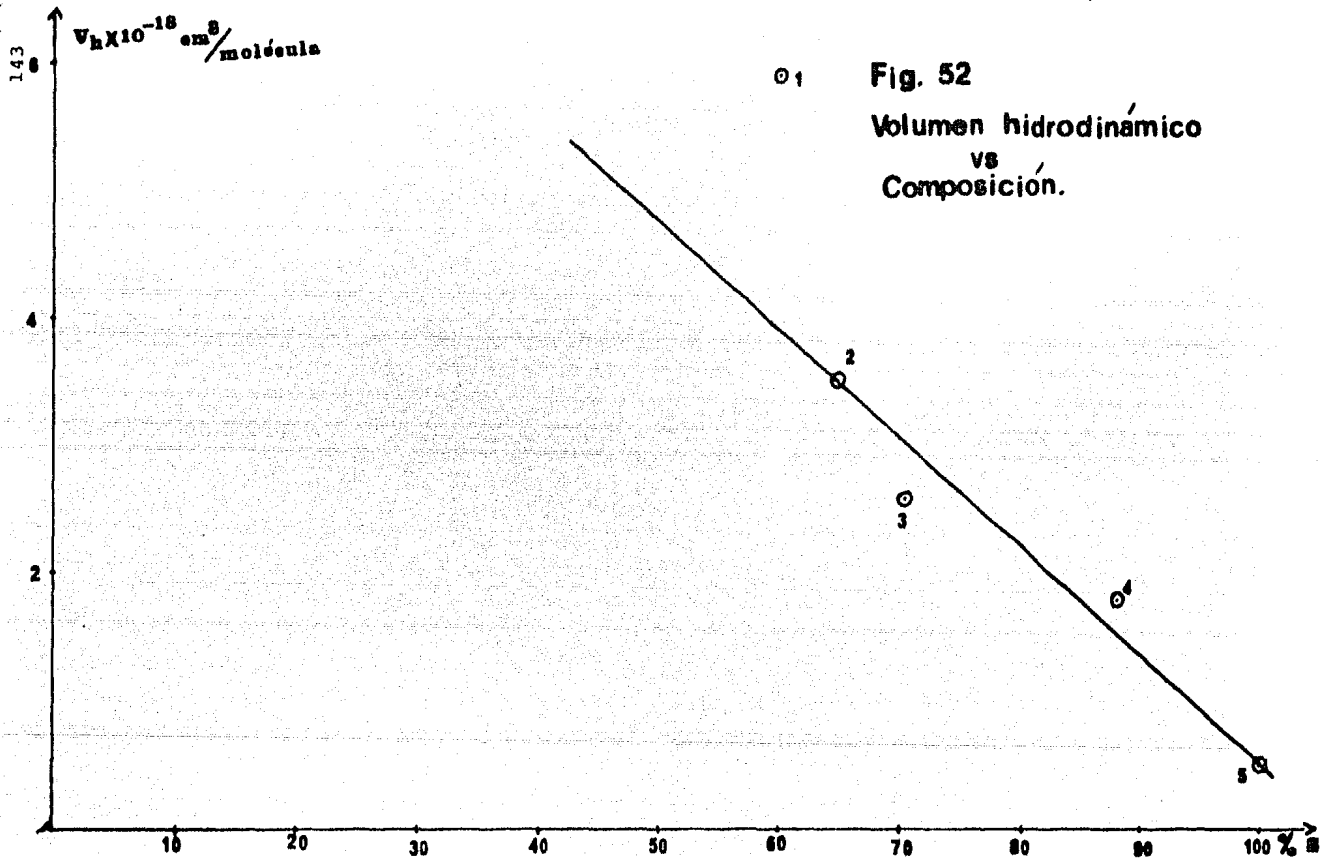


Fig. 52
Volumen hidrodinámico
vs
Composición.

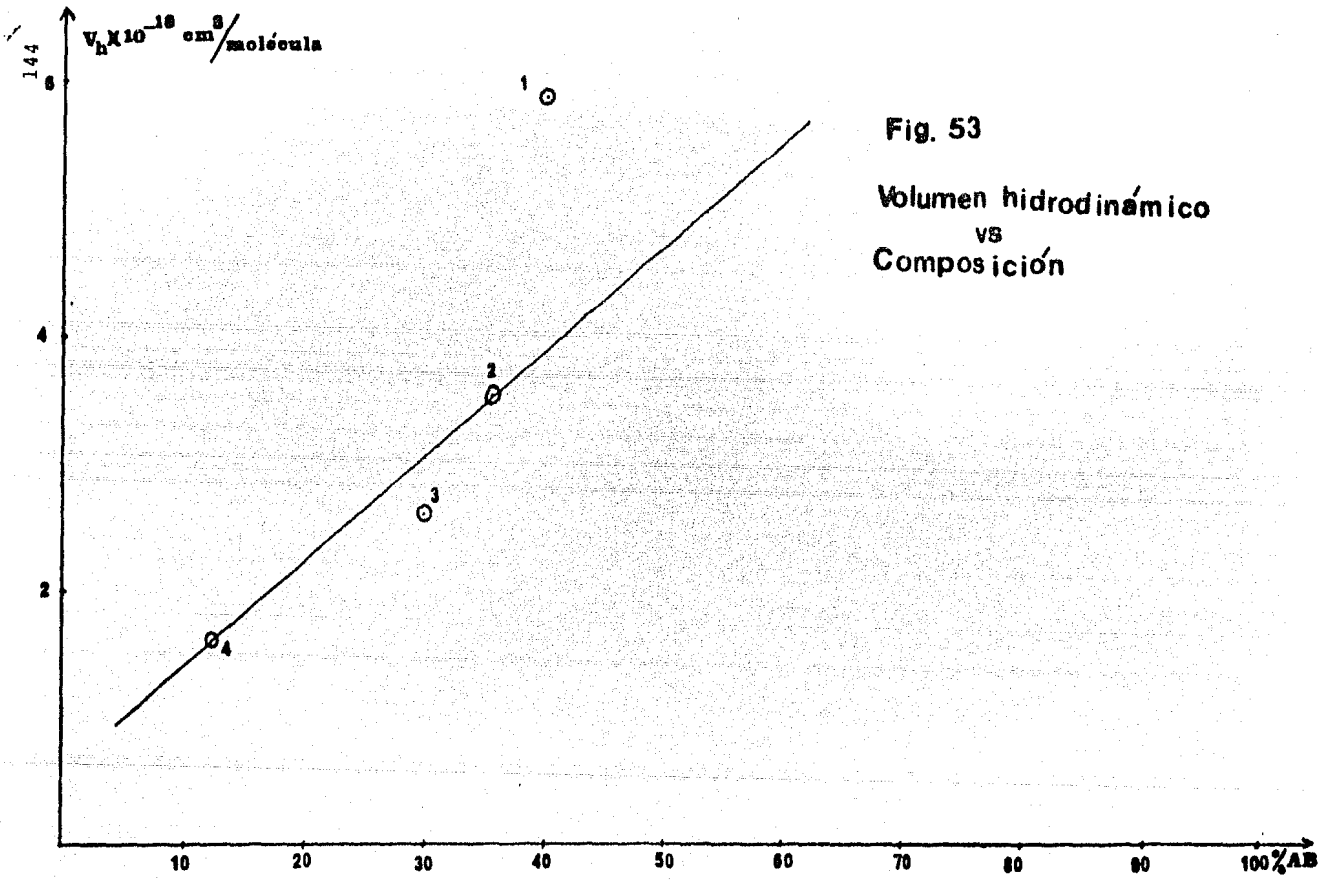
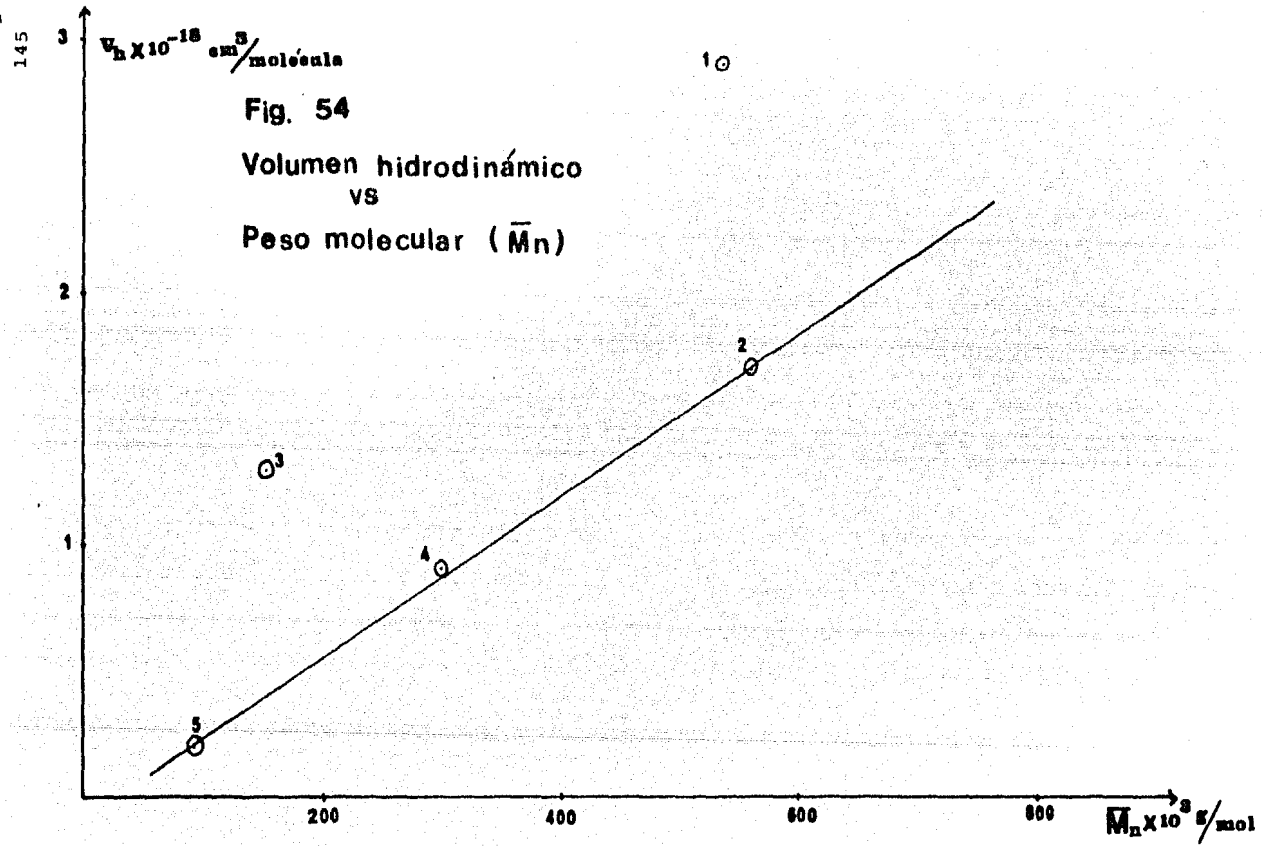
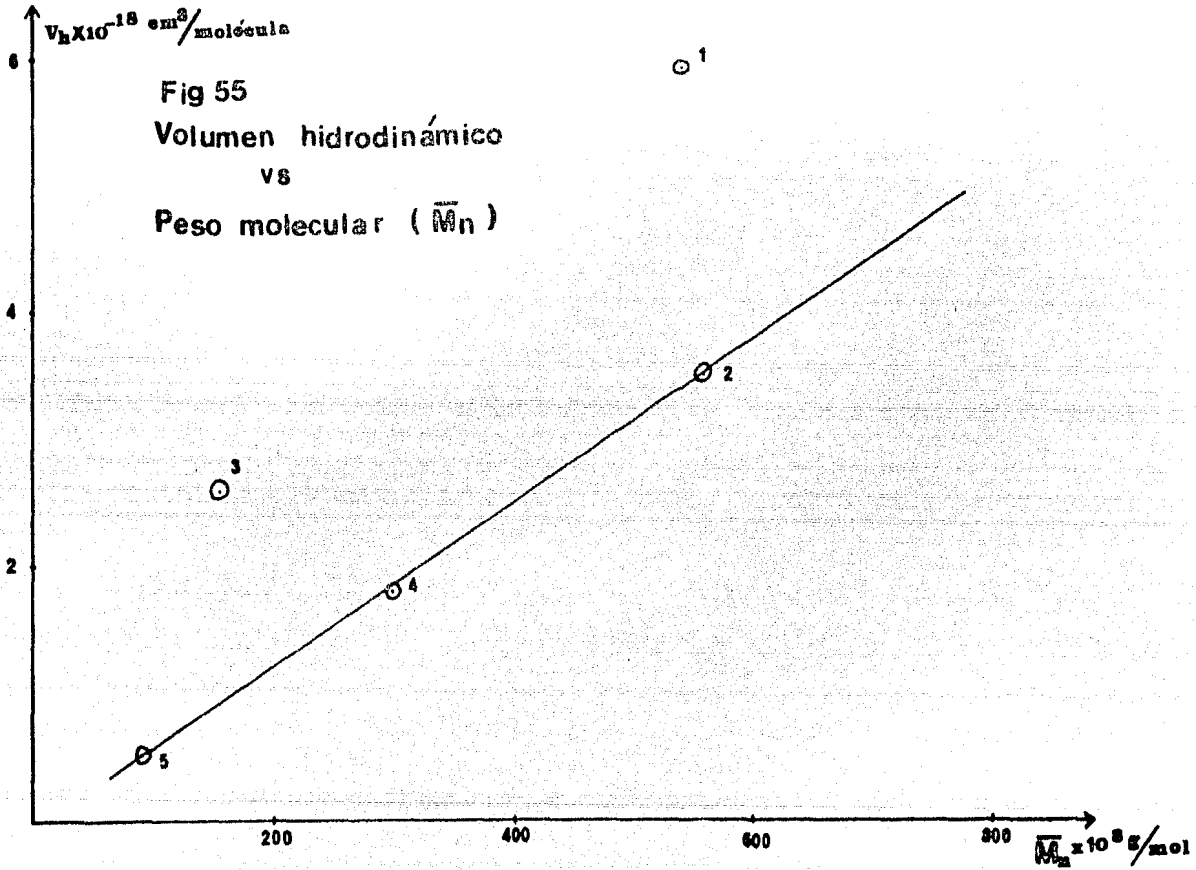
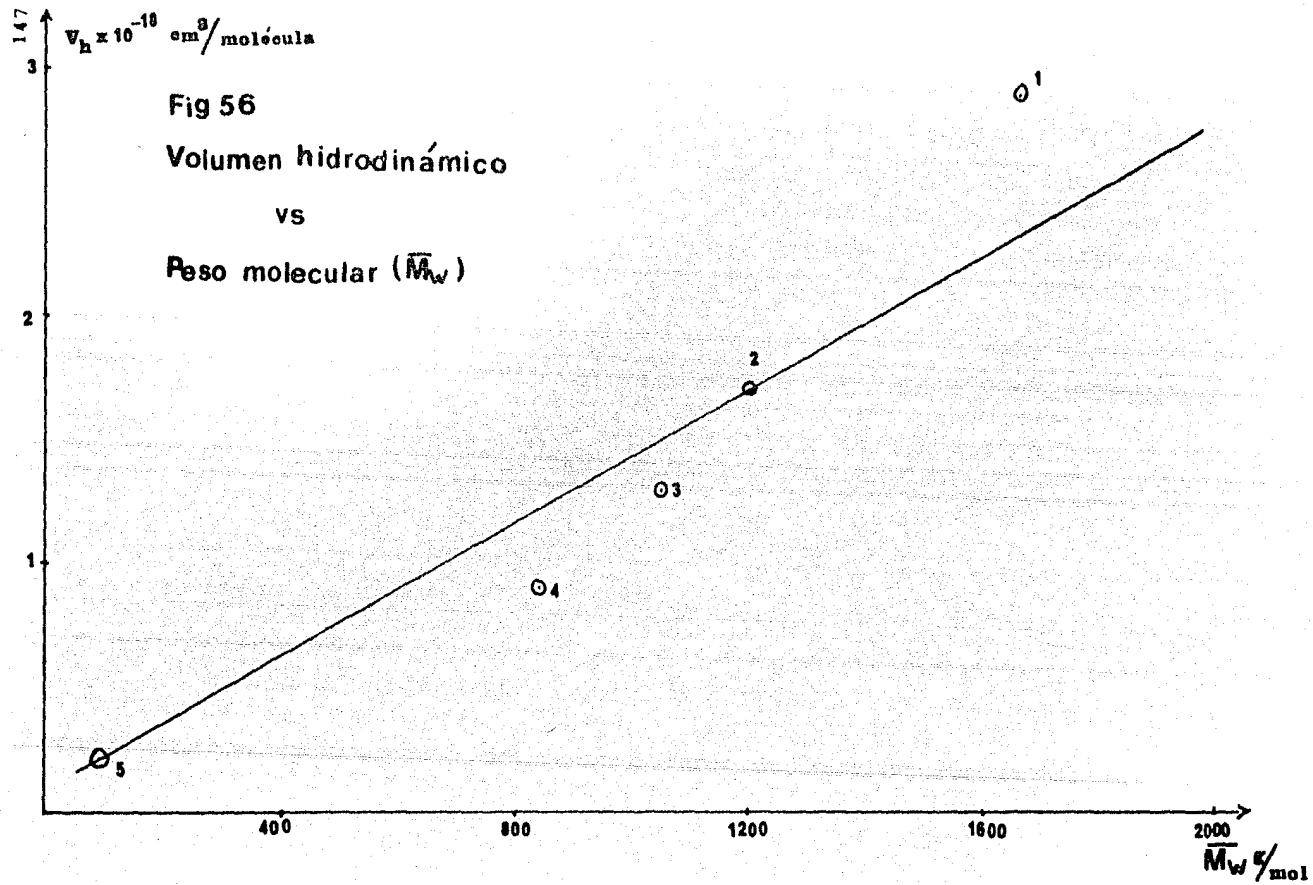
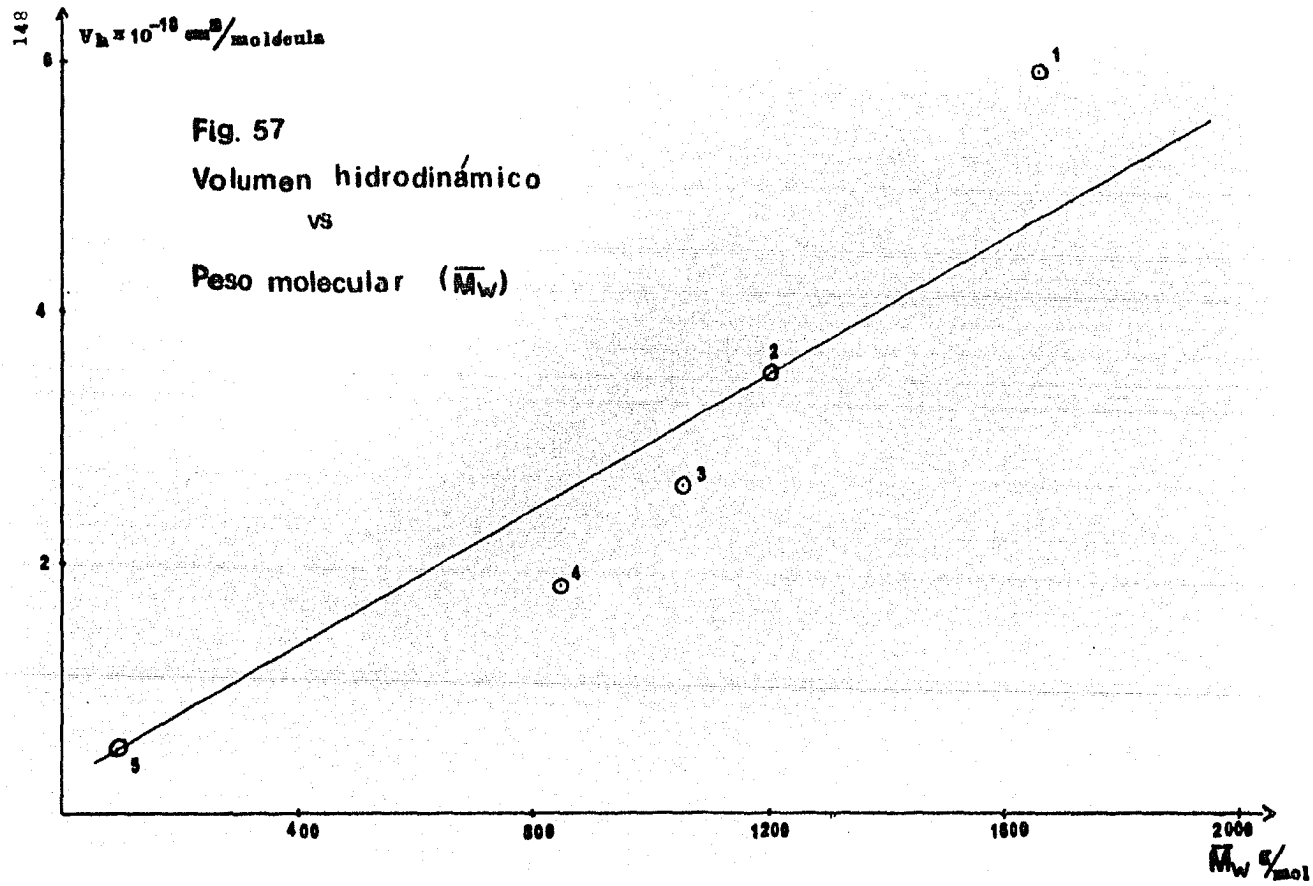


Fig. 53
Volumen hidrodinámico
vs
Composición









4.8.- Discusión de resultados.

1.- Gráficas de las curvas de distribución diferencial e integral.

De acuerdo con los datos experimentales, que se obtuvieron utilizando la técnica de cromatografía de permeación en gel, para fraccionar cuatro muestras de copolímero de estireno-acrilato de butilo de diferentes composiciones (% en peso) de cada monómero y una muestra de poliestireno.

Se graficaron las curvas de distribución diferencial e integral en función de los pesos moleculares.

Los resultados que se obtuvieron fueron los siguientes:

- a).- Al graficar los datos experimentales y unirlos mediante un trazo continuo, la mayoría de los datos se ajustaron bastante bien al perfil de la curva de Distribución Diferencial.
- b).- Similar comportamiento se observó al graficar los datos experimentales para obtener la curva de --- Distribución Integral.

II.-Distribución de Tung.

De acuerdo con el modelo teórico propuesto por Tung -- se predijeron los valores numéricos de los pesos moleculares promedio (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z , y \bar{M}_v) de cuatro muestras de copolímeros de estireno-acrilato de butilo de diferentes composiciones --

(% en peso de cada monómero) y una muestra de poliestireno.

Se llegaron a los siguientes resultados:

a).- Para evaluar los parámetros, y , z de la distribución.

Los intervalos de las fracciones de pesos moleculares que se ajustaron a la línea recta fueron:

Muestra (60%S-40%AB) intervalo entre 3.6×10^5 a 2.3×10^6

Muestra (64.58%S-35.42%AB) intervalo entre 4.5×10^5 a 2.15×10^6 .

Muestra (70.23%S-29.77%AB) intervalo entre 4.1×10^5 a 1.24×10^6 .

Muestra (87.98%S-12.02%AB) intervalo entre 1.2×10^5 a 6.08×10^5 .

Muestra (100%S) intervalo entre 9.4×10^4 a 1.06×10^6 .

b).- El índice \bar{M}_w/\bar{M}_n para la muestra con composición 70.23%S-29.77%AB, fue el mayor de todas las muestras analizadas.

III.- Se utilizó el modelo de distribución logarítmica normal o de Wesslau para predecir los valores numéricos de -- los pesos moleculares promedio (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z , y \bar{M}_v) de cuatro -- muestras de copolímeros de estireno-acrilato de butilo, de di -- ferentes composiciones (% en peso de los monómeros) y una -- muestra de poliestireno.

Se llegó a los siguientes resultados:

d).- Para evaluar los parámetros β y M_0 de la distribución los intervalos de las fracciones de peso molecular -- que mejor se ajustaron a la línea recta fueron:

Muestra	Intervalo
(60%S-40%AB)	8.8×10^4 a 5.9×10^6
(64.58%S-35.42%AB)	2.6×10^5 a 3.9×10^6
(70.23%S-29.77%AB)	1.5×10^5 a 3.9×10^6
(87.98%S-12.02%AB)	2.8×10^5 a 5.9×10^6
(100 % S)	9.4×10^5 a 2.4×10^6

b).- Para las muestras con composiciones (60%S-40%AB) y (70.23%S-29.77%AB) se observó que sus pesos moleculares -- promedio (\bar{M}_z) fueron los más altos.

c).- Los índices \bar{M}_w/\bar{M}_n para las muestras (60%S-40%AB) y (70.23%S-29.77%AB) tuvieron los valores más altos.

IV.- Gráfica de los pesos moleculares promedio ($\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ y \bar{M}_v) en función de la composición.

a).- Los promedios ($\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ y \bar{M}_v) disminuyen a medida que el porcentaje de estireno aumenta.

b).- Las muestras con composición 60%S y 70.23%S, no se ajustaron al comportamiento del paso anterior.

c).- Los promedios ($\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ y \bar{M}_v) aumentan a medida que el porcentaje de acrilato de butilo aumenta.

d).- Las muestras con composiciones 40%AB y 29.77%AB- no siguieron el comportamiento del paso c.

V.- Gráficas del índice \bar{M}_w/\bar{M}_n en función de la composición.

De las gráficas obtenidas del índice (\bar{M}_w/\bar{M}_n) en función de la composición se observó lo siguiente:

a).- La muestra de composición 70.23% del monómero de estireno presentó un valor máximo.

b).- La muestra de composición 29.77% del monómero de acrilato de butilo, presentó un valor máximo.

VI.- Gráficas de los índice (\bar{M}_z/\bar{M}_w) en función de (\bar{M}_w/\bar{M}_n).

Se observó un incremento de los índices.

Las muestras con composiciones (60%S-40%AB) y (70.23%S-29.77%AB). no correlacionaron satisfactoriamente.

VII.- Gráficas de la viscosidad intrínseca en función la composición.

a).- La viscosidad intrínseca disminuye a medida que el porcentaje de estireno se incrementa.

b).- La viscosidad intrínseca disminuye a medida que el porcentaje de acrilato de butilo disminuye.

VIII.- Gráficas del volumen hidrodinámico en función de la composición.

Se observó lo siguiente:

a).- El volumen hidrodinámico disminuye a medida que el porcentaje de estireno se incrementa.

b).- El volumen hidrodinámico disminuye a medida que el porcentaje de acrilato de butilo disminuye.

IX.- Gráficas del volumen hidrodinámico en función -- del peso molecular (\bar{M}_n) promedio y del peso molecular (\bar{M}_w) promedio experimentales.

De las gráficas que se obtuvieron, se llegó a los siguientes resultados:

a).- El volumen hidrodinámico disminuye a medida que el peso molecular (\bar{M}_n) disminuye.

b).- El volumen hidrodinámico disminuye a medida que el peso molecular (\bar{M}_w) disminuye.

X.- Tablas comparativas de los pesos moleculares -- (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y \bar{M}_v) experimentales y los calculados utilizando las funciones de distribución de Tung y - logarítmica normal ó de Wesslau.

Los datos se resumen en la tabla 40.

XI.- Análisis de los datos comparativos de los pesos-moleculares ($\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$, y \bar{M}_v) experimentales y -- los calculados utilizando las distribuciones de Tung y logarítmica normal ó de Wesslau.

Se estimó el % de error entre los datos experimentales y los calculados teóricamente.

Para lo cual se utilizó la siguiente expresión:

$$\% \text{ error} = \frac{\text{Valor calculado} - \text{Valor experimental}}{\text{Valor experimental}} \times 100$$

Los resultados se resumen en la tabla 41.

De la tabla 41 se observa que la mayoría de los datos estimados para la distribución de Tung, son menores que los resultados experimentales.- Se obtuvieron porcentajes de error negativos.

La mayoría de los datos estimados por la distribución logarítmica normal o de Wesslau, son mayores que los resultados experimentales.- Se obtuvieron en su mayoría porcentajes de error positivo.

Distribución de Tung. Tabla 40

Experimental

Calculado (teórico)

CPG

	Muestra	Composición S - AB	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
1	20 - 80	60 - 40	406,028	1,164,239	1,617,407	1,098,302	2.8	1.3	535,060	1,656,430	5,425,410	1,443,280	3.09	3.27
2	40 - 60	64.58 - 35.42	613,213	1,176,349	1,430,799	1,128,287	1.9	1.2	558,175	1,197,150	1,990,950	1,120,470	2.1	1.66
3	50 - 50	70.23 - 29.77	53,816	539,852	617,813	499,475	10.0	1.1	156,529	1,044,000	2,548,360	928,206	6.7	2.44
4	80 - 20	87.98 - 12.02	103,465	296,676	412,389	280,143	2.8	1.3	297,169	841,926	1,783,220	767,803	2.8	2.11
5	100	100	84,254	248,248	346,833	231,122	2.9	1.3	92,202	413,235	1,382,550	357,402	4.5	3.34

Distribución logarítmica normal.

Experimental

Calculado (teórico)

CPG

	Muestra	Composición S - AB	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
1	20-80	60 - 40	600,600	2,810,600	13,122,200	2,371,200	4.6	4.66	535,060	1,656,430	5,425,410	1,443,280	3.09	3.27
2	40-60	64.58 - 35.42	693,550	1,356,060	2,652,950	1,259,060	1.9	1.95	558,175	1,197,150	1,990,950	1,120,470	2.1	1.66
3	50-50	70.23 - 29.77	220,500	1,801,800	14,742,000	1,428,840	8.1	8.18	156,529	1,044,000	2,548,360	928,206	6.7	2.44
4	80-20	87.98 - 12.02	393,120	798,000	1,619,520	738,080	2.0	2.0	297,169	841,926	1,783,220	767,803	2.8	2.11
5	100	100	192,140	370,500	751,920	342,680	1.9	2.0	92,202	413,235	1,382,550	357,402	4.5	3.34

Tabla 41.

Porcentajes de error de la distribución de Tung.

Muestra	Composición		% error	% error	% error	% error
	%S	- %AB	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v
20-80	60	40	-24.1	-29.7	-78.5	-23.9
40-60	64.58	-35.42	9.8	- 1.7	-40.9	0.69
50.50	70.23	-29.77	-65.6	-48.2	-75.7	-46.1
80.20	37.98	-12.02	-65.1	-64.7	-76.8	-63.5
100	100.00		- 8.6	-39.9	-74.9	-55.3

Porcentaje de error de la distribución logarítmica normal

Muestra	Composición		% error	% error	% error	% error
	%S	- %AB	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v
20-80	60	40	12.2	69.6	141	64.2
40-60	64.58	-35.42	24.2	13.2	33.2	12.3
50-50	70.23	-29.77	40.8	72.5	478.0	53.9
80-20	87.98	-12.02	32.2	- 5.2	- 9.18	-3.87
100	100.00		108.0	-10.3	-45.6	-4.1

5. CONCLUSIONES

1.- Los perfiles de las curvas de distribución diferencial de los copolímeros de estireno-acrilato de butilo y la muestra de poliestireno, siguieron la forma de una campana con sesgo negativo.

2.- La excepción fué la muestra con composición 60%S - 40%AB con sesgo positivo.

3.- La muestra con mayor índice de dispersidad (\bar{M}_w/\bar{M}_n) experimental. Fué la de composición (70.23%S-29.77%AB) y la de menor dispersidad fué la de composición (64.58%S-35.42%AB).

4.- La evaluación de los parámetros de las distribuciones teóricas propuestas por Tung y la distribución logarítmica normal o de Wesslau, se hicieron por métodos gráficos.

5.- Se estimaron los pesos (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y \bar{M}_v) teóricos- utilizando la distribución de Tung. En su mayoría se obtuvieron valores numéricos menores que los encontrados experimentalmente.

6.- Los pesos (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y \bar{M}_v) calculados teóricamente utilizando la distribución logarítmica normal, en su mayoría son mayores que los obtenidos experimentalmente.

7.- Los pesos (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y \bar{M}_v) experimentales tienden a disminuir a medida que el porcentaje de estireno en la -

muestra analizada aumenta. Y se incrementa a medida que el porcentaje de acrilato de butilo aumenta.

8.- La muestra con composición 60% de estireno y 70.23% de estireno fueron la excepción de la regla.

9.- La relación entre los índices \bar{M}_z/\bar{M}_w vs. \bar{M}_w/\bar{M}_n experimentales se incrementa a medida que la muestra contiene mayor porcentaje de estireno.

10.- La viscosidad intrínseca disminuye a medida que el porcentaje de estireno se incrementa y disminuye a medida que el porcentaje de acrilato de butilo es menor.

11.- El volumen hidrodinámico calculado disminuye a medida que el porcentaje de estireno aumenta.

12.- El volumen hidrodinámico calculado aumenta a medida que el peso molecular (\bar{M}_n) experimental se incrementa.

13.- El volumen hidrodinámico calculado aumenta a medida que el peso molecular (\bar{M}_w) experimental se incrementa.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Encyclopedia of Polymer Science and Technology., Vol. 3. - págs. 611, 612., Interscience Publishers., John Wiley and Sons., New York, 1976.
- 2.- Encyclopedia of Polymer Science and Technology., Vol. 9., - pág. 182., Interscience Publishers., John Wiley and Sons., New York, 1976.
- 3.- L.H. Peebles Jr., "Molecular Weight Distribution in Polymers"., Cap. 1, págs. 1 a 6., Interscience Publishers. New York, 1971.
- 4.- J. Brandrup, E.H. Immergut., "Polymer Handbook", Cap. 11., pág. 405, John Wiley and Sons., 2nda. Edición., New York, - 1975.
- 5.- Rabek F. Jan., "Experimental methods in Polymer Chemistry"., Cap. 3., págs. 57, 58, 59, 60., John Wiley and Sons Publishers., New York, 1980.
- 6.- Maley E. Lawrence., J. Polym. Sci., C. 8., 253, (1965).
- 7.- Collins A. Edwards, Bares Jan, Billmeyer Fred W., "Experiments in Polymer Science"., Cap. 7, págs., 121, 124, 135.. - John Wiley and Sons., New York, 1973.
- 8.- J. Brandrup, E.H. Immergut., "Polymer Handbook"., Cap. 11., pág. 414, John Wiley and Sons, 2nda. Edición., New York, - 1975.

- 9.- Elias Hans Georg., "Macromolecules"., Vol. 1, Cap. 8., - págs. 280, 281., Edit. Plenum Press., 1968.
- 10.- Rabek F. Jan., "Experimental methods in Polymer Chemis-- try"., Cap. 3. pág. 60., John Wiley and Sons Publishers.,- New York, 1980.
- 11.- Cantow Manfred J.R., "Polymer Fractionation"., Cap. E.,-- pág. 383, 384, 385., Academic Press, New York, 1967.
- 12.- J. Brandrup, E.H. Immergut., "Polymer Handbook"., Cap. IV. págs. 175 a 178, John Wiley and Sons Publishers., New York, 1975.
- 13.- Rabek F. Jan., "Experimental methods in Polymer Chemis- try"., Cap. 4., págs. 62, 63., John Wiley and Sons Publi- shers., New York, 1980.
- 14.- L.H. Peebles Jr., "Molecular Weight Distribution in Poly- mers"., Cap. 1., págs. 40, 41, 42, 43., Interscience Publi- shers., New York, 1971.
- 15.- Collins A. Edwards, Bares Jan, Billmeyer Fred W., "Experi- ments in Polymer Science"., Cap. 7. págs. 154, 155, 156., - John Wiley and Sons., New York, 1973.
- 16.- Maley E. Lawrence., J. Polym. Sci., Part. C., No. 8., pág. -- 283, (1965).
- 17.- Cazes Jack., J. Chem. Ed., Vol. 43., No. 7., A 567 (1966).
- 18.- Yau W.W., Kirkland J.J. and D.D. Bly., "Modern size exclu- sion liquid chromatography, practice in gel permeation -- and gel filtration"., Cap. 2. pág. 21., John Wiley and --- Sons, New York, 1979.

- 19.- Calvin Giddings, Grushka Eli, Keller A. Roy, Cazes Jack, "Advances in Chromatography"., Vol. 12.,pág. 37, 1975.
- 20.- "Annual Book of A.S.T.M. Standards". Part. 35.,págs. D3539-77., American Society for Testing Materials"., Philadelphia, Pa., 1979.
- 21.- "Know more about your polymer".,Waters Associates Inc., - Milford, Mass.
- 22.- Yau W.W., Kirkland J.J. and D.D. Bly., "Modern size exclusion liquid chromatography, practice in gel permeation -- chromatography and gel filtration"., Cap. 6.,págs. 166 a 175., John Wiley and Sons., New York, 1979.
- 23.- Cantow Manfred J.R., "Polymer Fractionation"., Cap. B-4., - págs. 147, 148., Academic Press., New York, 1967.
- 24.- Bellido V. José., "Macromoléculas"., Cap. 2.7.2, pág. 79., División de Estudios Superiores, Facultad de Química., -- U.N.A.M., México, D.F., 1974.
- 25.- M.F. Vaughan. Nature., Vol. 195, pág. 801, (1962).
- 26.- Folleto de Perkin-Elmer.
- 27.- Cazes Jack, J. Chem. Ed. Vol. 43, No. 7, A567, (1966).
- 28.- Folleto de Perkin-Elmer.
- 29.- Moore J.C., J. Polym. Sci., C., 8, 233 (1965).
- 30.- Yau W.W., Malone C.P., "Polymer Letrers"., Vol. 5 págs., - 663-666, (1967).
- 31.- "Annual Book of A.S.T.M. Standards".,Part. 35.,D3016-72,- pág. 754., American Society for Testing Materials., Phila-- delphia, Pa., 1979.

- 32.- "Calibration of G.P.C. Systems"., Waters Associates Inc.
Milford, Mass.
- 33.- Yau W.J., Kirkland J.J. and D.D. Bly., "Modern size ex---
clusion liquid chromatography, practice in gel permeation
and gel filtration"., Cap. 9., págs. 285 a 290., John Wi--
ley and Sons. 1979.
- 34.- Yau W.W., Malone C., J. Polym. Sci. Polym. Lett., p.p. --
663, (1967).
- 35.- Yau W.W., Kirkland D.D. Bly., "Modern Size exlusion li---
quid chromatography, practice in gel permeation chromato-
graphy and gel filtration. Cap. 9., págs. 291-294., John --
Wiley and Sons., New York, 1979.
- 36.- Pickett E. Harry, Cantow Manfred, J.R. and Julian F. - -
Johnson., J. Appl. Polym. Sci., 10, 917, (1966).
- 37.- Cazes Jack, J. Chem. Ed., Vol. 47. No. 8, A505, (1970).
- 38.- "Calibration of G.P.C. Systems"., Waters Associates Inc. -
Milford, Mass. 1974.
- 39.- Data Module Manual., Waters Associates Inc., Cap. E- 35, -
Milford, Mass.
- 40.- Allcock Harry R., Lampe Frederick W., "Contemporary Poly-
mer Chemistry"., Cap. 15. pág. 398, 399., Prentice Hall. New
Jersey, 1981.
- 41.- Hans Georg Elias., "Macromolecules", Vol. 1. Cap. 9., Secc.
9.9.1, pág. 344., Plenum Press., New York, 1978.
- 42.- Bellido V. José A., "Macromoléculas"., Cap. 2., págs. 24-26,
División de Estudios Superiores., Facultad de Química., --
U.N.A.M. México, D.F., 1974.

- 43.- Mc. Caffery M. Edward., "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", Exp. 28. pág. 331., Mc. Graw Hill., - New York, 1970.
- 44.- Boni K.A., Slicmers F.A., Stickney P.B., J. Polym. Sci., - Part. A-2., Vol. 6, págs. 1579-1591. (1968).
- 45.- Rabek F. Jan., "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Cap. 2., pág. 49., John Wiley and Sons Publishers., New York, 1980.
- 46.- Yau W.W., Kirkland J.J. and D.D. Bly., "Modern size exclusion liquid chromatography, practice in gel permeation -- Chromathography and gel filtration", Cap. 9. pág., 292., -- John Wiley and Sons., New York, 1979.
- 47.- "Annual Book of A.S.T.M. Standards", Part. 35 D-3536-76., - American Society for Testing Materials., Philadephia, Pa., 1979.
- 48.- J.E. Hazell., L.A. Prince and H.E. Stapelfeldt., J. Polym. Sci. Part C., No. 21. págs., 43-65, (1968).
- 49.- Ogawa Toshi., J. Appl. Polym. Sci., Vol. 23, págs. 3515-- 3523, (1979).
- 50.- J.R. Runyon, D.E. Barnes, J.F. Rudd and L.H. Tung., J. -- Appl. Polym. Sci., Vol. 13, págs. 2359-2369, (1969).
- 51.- M. Schranger and A.L. Ward., J. Appl. Polym. Sci., Vol. - 14., págs. 1235-1242, (1970).
52. Rodríguez Ferdinand and O.K. Clarck., Ind. Eng. Chem. Res. Develop., Vol., 118 (1966).

- 53.- Rodríguez Ferdinand, P.A. Kulakowsky and O.K. Clarck, --
Ind. Eng. Chem. Res. Develop., Vol. 5., pág. 121, (1966).
- 54.- J.M. Evans, Polym. Eng. and Sci., Vol. 13, No. 6. págs.-
402-403, 406, 407. November, 1973.
- 55.- Rabek F. Jan., "Experimental methods in Polymer Chemis--
try"., Cap. 25, págs. 422,423. John Wiley and Sons., New -
York, 1980.
- 56.- "Annual Book of A.S.T.M. Standards"., Part. 35, D 3539-77,
American Society for Testing Materials., Philadephia, Pa.
(1979).
- 57.- "Gel Permeation Chromatography Column Care and Use Ma--
nual"., Waters Associates Inc., Milford, Mass.
- 58.- "Data Module Manual"., Secc. 6.3., Waters Associates., Mil--
ford, Massachussets.
- 59.- "Data Module Manual"., Secc. E-2, Waters Associates., Mil--
ford, Mass.
- 60.- Cruz Escarcega María Amelia, Tesis de maestría en cien---
cias químicas (fisicoquímica). Comportamiento térmico de
copolímeros al azar. Estudio de los sistemas: AC-AMA, EA-
MMA, EA-EMA, EA-S, EA-AN, BuMA-MMA, S-BuA. Hace referen-
cia a las condiciones en que se sintetizaron los copolíme-
ros de estireno-acrilato de butilo en el Apéndice No. 1.,
págs. 190, 191, 192, México, D.F., 1982.
- 61.- Cruz Escarcega María Amelia. Tesis de maestría en cien--
cias químicas (fisicoquímica). Comportamiento térmico de-
copolímeros al azar. Estudio de los sistemas: AC-AMA, --

- EA-MMA, EA-EMA, EA-S, EA-AN, BuMA-MMA, S-BuA., Cap. 3.4., - págs. 82, 83., México, D.F., 1982.
- 62.- "Data Module Manual"., E-12, 13, 15. Waters Associates., -- Milford, Mass.
- 63.- Yau W.W., Kirkland J.J. and D.D. Bly., "Modern size exclusion liquid chromatography, practice in gel permeation - and gel filtration"., Cap. 10., págs. 318-322., John Wiley- and Sons., New York, 1979.
- 64.- Howard G.J. Polym. Sci., 59, S4, (1962).
- 65.- Cantow Manfred J.R., "Polymer Fractionation"., Cap. E., --- págs. 383, 384, 394, 405, 406., Academic Press., New York., 1967.
- 66.- Tung L.H., J. Polym. Sci., págs. 457, 458, (1962).
- 67.- Spiegel Murray R., "Manual de Fórmulas y tablas matemáticas", págs., 101, 235., Mc. Graw Hill., México, D.F., 1970.
- 68.- J. Brandrup, E. Immergut., "Polymer Handbook"., Cap. IV-17., págs. 17., John Wiley and Sons., 2nda. Edición, New York, - 1975.
- 69.- Meyer L. Paul., "Probabilidad y aplicaciones estadísticas., págs. 348, 349., Fondo Educativo Interamericano., México - D.F., 1983.
- 70.- Hosemann R., Schramek W. J. Polym. Sci. 59, 35 (1962).
- 71.- Cantow Manfred J.R., "Polymer Fractionation"., Cap. E., -- págs. 407-409., Academic Press., New York, 1967.
- 72.- Davis E. Thomas, Tobias L. Robert., J. Polym. Sci., 50, -- 227, (1961).

- 73.- Elias Hans Georg., "Macromolecules", Vol. 1, Cap. 8, Secc. 8.3., pág. 281., Plenum Press, New York, 1968.
- 74.- Rabek F. Jan., "Experimental methods in Polymer Chemistry", Cap. 2, Secc. 2.13., pág. 49., John Wiley and Sons Publishers, New York, 1980.
- 75.- Rudin Alfred, Wagner R.A., J. Appl. Polym. Sci., 20, págs. 1483 a 1485, (1976).