

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

**"Propiedades moleculares, termodinámicas e
hidrodinámicas de poliamida 11 en solución"**

Trabajo de tesis doctoral presentado por:
CARLOS MIGUEL CHUQUILIN TERAN

- LA PLATA - 1984 -

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

"Propiedades moleculares, termodinámicas e hidrodinámicas de poliamida 11 en solución"

Trabajo de tesis doctoral presentado por:
CARLOS MIGUEL CHUQUILIN TERAN

- LA PLATA - 1984 -

A MIS QUERIDOS PADRES

Y A MI HERMANO SEGUNDO

Por su ejemplo de perseverancia y su
constante estímulo para seguir adelante.

Pongo a consideración de los Miembros del Jurado, la presente Tesis que fue realizada bajo la dirección de los Profesores Dr. R.V. Figini y Dr. E.M. Macchi, en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) - LA PLATA.

EXPRESO MI AGRADECIMIENTO ESPECIAL A:

- Los Profesores Dr. R.V. Figini y Dr. E.M. Macchi cuyo apoyo fue decisivo para la realización de la presente Tesis.
- La Dra. M. Marx-Figini. por su generosidad y apoyo constante.
- Al Dr. A.J. Arvia por haberme permitido desarrollar este trabajo en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) que él dirige.
- Todos mis compañeros de División por haberme brindado su amistad y una constante colaboración.
- La Srta. Liliana A. Hernández por su gentil colaboración en el mecanografiado correspondiente.
- Todas las personas del INIFTA que de alguna manera facilitaron la realización de esta investigación.

Asimismo agradezco al Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD) por haberme otorgado una beca sur-place que me permitió alcanzar el objetivo planteado en esta Tesis.

PROPIEDADES MOLECULARES, TERMODINAMICAS E HIDRODINAMICAS DE
POLIAMIDA 11 EN SOLUCION

	Pág.
CAPITULO I: INTRODUCCION	1
1.1.- OBJETIVO	3
1.2.- CONCEPTOS GENERALES	5
1.2.1.- Polímeros y macromoléculas	5
1.2.2.- Procesos de polimerización	6
a.- Polimerización por condensación	
b.- Polimerización por adición	
1.2.3.- Nomenclatura de polímeros	10
1.2.4.- Estructura molecular de polímeros	14
1.2.5.- Pesos moleculares	15
1.2.6.- Propiedades físicas de polímeros	25
1.2.7.- Solución de polímeros	26
a.- Proceso de disolución	
b.- Separación de fases en las disoluciones de polímeros.	
c.- Conformaciones de las cadenas poliméricas en solución. Parámetros característicos.	
1.2.8.- Poliamidas. Propiedades.	39
1.3.- IMPORTANCIA DEL NYLON 11.	49
CAPITULO II: MATERIALES, METODOS Y RESULTADOS	50
2.1.- MATERIALES Y METODOS	50

2.2.- VISCOSIMETRIA	51
2.2.1.- Fundamento teórico	51
2.2.2.- Procedimiento experimental	60
2.3.- DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES	67
2.3.1.- Introduccion	67
2.3.2.- Análisis de grupos finales	67
2.3.3.- Dispersión de luz	79
2.4.- FRACCIONAMIENTO	98
2.4.1.- Introduccion	98
2.4.2.- Fraccionamiento por precipitacion sucesiva	103
2.4.3.- Discusion de los resultados de fraccionamiento	105a
2.4.4.- Analisis termodinámico del fraccionamiento por precipi tacion sucesiva.	115
a.- Fundamento del método	115
b.- Método iterativo para la obtención de los paráme- tros A y B y aplicacion.	117
2.5.- RELACION ENTRE VISCOSIDAD INTRINSECA Y PESO MOLECULAR	120
 CAPITULO III: CONCLUSIONES	 127
 APENDICES	 130
 BIBLIOGRAFIA	

I. INTRODUCCION

Las poliamidas son polímeros que presentan una concatenación al ternada de uno o varios grupos metilénicos y grupos peptídicos. En forma general, las poliamidas derivadas de diaminas y diácidos se re presentan por:

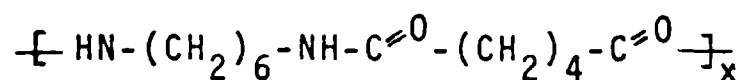


y las derivadas de aminoácidos por la estructura:



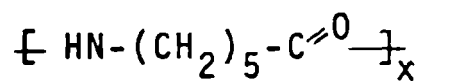
donde R y R' representan grupos radicales alifáticos o aromáticos y x, es el grado de polimerización. Ejemplos conocidos de poliamidas alifáticas resultan:

Si R = (CH₂)₆ y R' = (CH₂)₄, en este caso la estructura (a) conduce a:



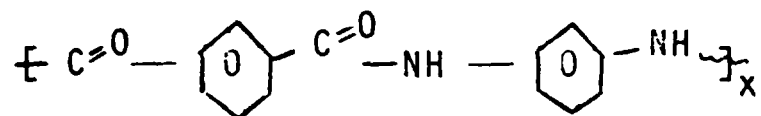
La denominación es: poli(hexametilenadipamida) o más comunmente nylon 6,6 (nomenclatura ver item 1.2.3.).

Si R = (CH₂)₅, se obtiene el polímero:



denominado poli(ácido-6-aminocaproico) o bien, nylon 6 (nomenclatura ver item 1.2.3.).

Si, R = R' =  , se tiene:



polímero de interés comercial, llamado poli(m-fenilenisoftalamida).

En la gama de poliamidas, las lineales alifáticas no sustituidas conocidas con el nombre común de nylons, se distinguen por su diversidad de aplicaciones, por ejemplo en la industria textil, en forros para cables, laminados y recubrimiento de tejidos, como sustituto de metal en cojinetes, engranajes, en monofilamentos (cepillos, material deportivo y cerdas), etc. Dentro de las poliamidas aromáticas, se destaca la poli(m-fenilenisoftalamida) que se usa como fibra y se caracteriza por que no funde y quema sólo por exposición directa a la llama.

Durante varias décadas, los únicos nylons usados a escala industrial fueron el 6 y el 6,6, y consecuentemente es obvio que sean los más investigados. Recientemente el interés por otros miembros de la serie de nylons ha ido creciendo, como por ejemplo, el nylon 12. Las poliamidas aromáticas también se investigan actualmente incluyendo aquellas basadas en reactantes que contienen anillos naftalénicos y heterocíclicos [1].

Publicaciones de investigaciones sobre soluciones de nylons no son abundantes y entre ellas los resultados no son muy concordantes. Probablemente una de las razones para esta situación reside en el comportamiento peculiar de sus soluciones donde pueden ocurrir diversos fenómenos como ionización parcial (efecto polielectrolito), hidrólisis, asociación molecular, puentes de hidrógeno, etc., complicando, por tal circunstancia, la caracterización molecular que se lleva a cabo con las soluciones.

1.1. OBJETIVO DEL ESTUDIO

Las poliamidas sintéticas constituyen un tipo especial de macro moléculas que se destacan por sus excelentes propiedades y por la va riedad de aplicaciones tecnológicas a que se las puede someter. En este sentido, la combinación de efectos originados en su naturaleza macromolecular y en la estructura química específica de sus unidades constitutivas respectivamente, es la causa de la mayoría de sus pro-piedades y da origen a una cantidad de interesantes problemas cientí-ficos.

La Poliamida 11, objeto de este estudio, constituye a su vez, dada la alta proporción de metilos con respecto a los grupos amida a lo largo de la cadena, un caso de sumo interés ya que exhibe propie-dades intermedias entre las de poliamidas y poliolefinas.

El objetivo de esta investigación, por lo tanto, consiste en es tudiar las propiedades moleculares, conformacionales, termodinámicas e hidrodinámicas del nylon 11 en solución. Asimismo, dada su natura-leza "polidispersa", en relación con el peso molecular, originada, como en la mayoría de los polímeros sintéticos en los métodos de pre paración, se estudiará la distribución de los pesos moleculares. Es-pecíficamente se investigaron los siguientes puntos:

- 1.- Estudios sobre la solubilidad del nylon 11 en diversos sistemas de solventes: Este es un paso esencial e indispensable ya que to das las investigaciones se realizaron sobre el polímero en solución.
- 2.- Determinación del "Peso molecular promedio número" (\bar{M}_n) por titu-lación conductimétrica de grupos finales: Se trata de un prome-dio definido como el primer momento de la función de distribución de pesos moleculares y esta relacionado con las propiedades co-

ligativas de los polímeros en solución, especialmente la presión osmótica. Las poliamidas al poseer grupos finales titulables ($-\text{NH}_2$ y $-\text{COOH}$) y una estequiometría bien definida permite la titulación de estos grupos como útil e interesante alternativa a la medición de presión osmótica. Ambos métodos proveen valores absolutos de \bar{M}_n .

3.- Determinación del "Peso molecular promedio ponderal" (\bar{M}_w) y del "segundo coeficiente del virial" (A_2), por dispersión de luz:

Este promedio se define como el segundo momento de la función de distribución de pesos moleculares, y se obtiene a partir de medidas de dispersión de luz. Se trata de un método "absoluto" o "primario", que además provee el segundo coeficiente del virial de la solución, y un parámetro (promedio cuadrático del "radio de giro" $\langle R_g^2 \rangle$) relacionado con la conformación de la macromolécula en solución. La comparación de \bar{M}_n y \bar{M}_w provee información preliminar con respecto a la distribución de pesos moleculares.

4.- Determinación de la "viscosidad intrínseca" $[\eta]$: Se trata de una técnica "secundaria" o "relativa" para determinar \bar{M}_w que requiere calibración con un método "primario" como la dispersión de luz. La realización experimental es simple y reproducible, y apta, por lo tanto, para mediciones de rutina cuando se dispone de una calibración previa. La comparación de $[\eta]$ con \bar{M}_w brinda además una interesante posibilidad de juzgar el comportamiento termodinámico de la solución.

5.- Determinación de la distribución de pesos moleculares: Este estudio se llevó a cabo por medio del método de "precipitación sucesiva de fracciones", ya que dificultades operativas prescriben el uso de las técnicas de "cromatografía por permeación de geles". El fraccio-

namiento permite, desde el punto de vista analítico, determinar la función de distribución de pesos moleculares. Asimismo conduce a las condiciones para "fraccionamientos preparativos" cuyo objetivo es la obtención de fracciones con distribuciones más angostas, valores de peso molecular que abarquen un intervalo amplio, y en cantidades adecuadas para experimentos posteriores.

6.- Desarrollo de un método numérico para la interpretación cuantitativa del fraccionamiento analítico: Es una técnica iterativa, basada en relaciones termodinámicas fundamentales de equilibrio de fases, y en la simulación numérica del proceso de fraccionamiento. El objetivo es calcular la función de distribución del polímero original y de cada una de las fracciones individuales, y su logro significa una verdadera alternativa a la determinación de \bar{M}_w por métodos absolutos.

1.2. CONCEPTOS GENERALES

1.2.1. Polímeros y macromoléculas

El alto peso molecular de los polímeros es una de las principales características que los distingue de las sustancias orgánicas e inorgánicas tabuladas y descriptas en manuales de química. Staudinger [2] que es el pionero en la defensa de este punto de vista, propuso fórmulas de cadenas largas para el poliestireno, el caucho y el polioximetileno. Sus extensas investigaciones sobre estos polímeros, no dejaron duda alguna sobre su estructura catenaria. Posteriores investigaciones de Carothers [3,4] proporcionaron pruebas cuantitativas verificando así las conclusiones de Staudinger.

Las palabras "MACROMOLECULA" y "POLIMERO", se usan indistintamente para denominar a una sustancia de alto peso molecular. La palabra polímero deriva de la raíz griega "POLI" que significa VARIOS y "MEROS" que significa PARTES. Implícitamente, entonces, estas derivaciones consideran un polímero como un compuesto de un gran número de subunidades relacionadas entre sí químicamente. Además del término polímero que está basado en la raíz griega "MEROS", otros prefijos pueden ser usados para formar palabras que son comunes en la ciencia de polímeros [6]. Así, la palabra MONOMERO, literalmente significa una parte y representa una subunidad simple, o la sustancia de la que el polímero está hecho. Del mismo modo, DIMERO, TRIMERO y TETRAMERO son moléculas que contienen dos, tres y cuatro subunidades, respectivamente.

También hay un colectivo especial o término indefinido, OLIGOMERO (del griego OLIGO: pocos), que se asigna a pequeñas moléculas quizá de hasta 10 monómeros (subunidades); así dímeros, trímeros, hasta decámeros son todos oligómeros. El mismo prefijo es usado en muchas ramas especializadas de la química de polímeros por ejemplo los oligómeros de la celulosa: celobiosa, celotriosa, celotetrosa son llamados oligosacáridos.

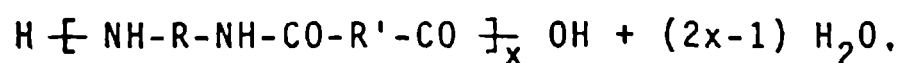
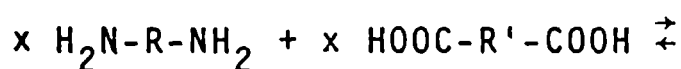
1.2.2. Procesos de polimerización

Los procesos de polimerización fueron clasificados por Flory[7] y Carothers [4] en dos grupos; conocidos como, polimerización por condensación y por adición o más precisamente polimerización por reacción en etapas y por reacción en cadena. Base de esta clasificación

es la manera mediante la cual los monómeros se incorporan a la cadena para formar un polímero.

a.- La polimerización por condensación

Es análoga a la condensación en los compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero por condensación, la funcionalidad de las moléculas monoméricas determina el tipo de polímero a obtener (lineal o ramificado, ver ítem 1.2.4.a.) requiriéndose como mínimo que las moléculas de monómeros sean bifuncionales. Esta reacción se produce con eliminación de una pequeña molécula no reactiva, como por ejemplo el agua. La reacción continúa hasta que se establece un equilibrio que puede desplazarse a voluntad controlando la concentración del producto micromolecular cuya eliminación del sistema se facilita usando vacío o arrastre con gas inerte a altas temperaturas obteniéndose así altas conversiones [7]. Un ejemplo de policondensación es la formación de poliamidas, a partir de diaminas y diácidos con la eliminación de agua, de acuerdo a:

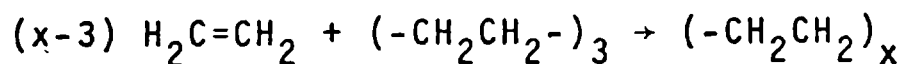
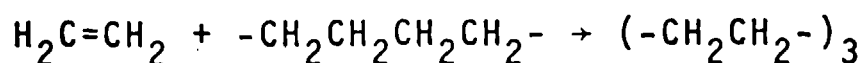
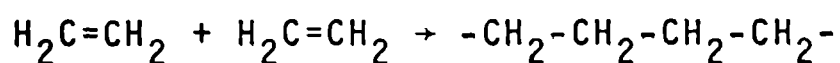


donde R y R' son grupos radicales alifáticos o aromáticos. La unidad de paréntesis en la fórmula de la poliamida, la que se repite "x" veces en la cadena polimérica, es llamada "UNIDAD REPETITIVA" [5,7].

La composición de esa unidad repetitiva difiere de la de los monómeros en los elementos del agua. Ejemplos, celulosa, proteínas, nylon, etc.

b.- Polimerización por adición o reacción en cadena

Ella implica reacciones en las que el portador de la cadena puede ser un ión (catión o anión) o un radical libre (sustancia con un electrón desapareado) [8]. Este tipo de reacción ocurre a través de la combinación del portador de cadena con monómeros que contienen dobles enlaces. El radical libre se forma usualmente por la descomposición homolítica de una sustancia relativamente inestable llamada "INICIADOR". El radical libre es capaz de reaccionar abriendo el doble enlace de un monómero vinílico, adicionándose a él y generando nuevamente un electrón desapareado. En breve tiempo (algunos segundos o menos) muchos monómeros se suman sucesivamente al macroradical que crece. Finalmente dos radicales libres reaccionan recíprocamente perdiendo su actividad de crecimiento y formando una o más moléculas de polímero. A diferencia de la condensación, en este caso, la unidad repetitiva de la cadena polimérica tiene la misma composición que el monómero, ejemplo:



Debido a la diferente naturaleza de los dos procesos de polimerización es de esperar que los grados de polimerización también sean diferentes. En general, la polimerización por condensación produce polímeros de peso molecular más bajo que la polimerización por adi-

ción. Un polímero obtenido por condensación muy pocas veces alcanza un peso molecular de 100,000 grs/mol(dalton) en cambio los polímeros de adición frecuentemente tienen peso molecular por encima del millón. Tabla 1.1. muestra las diferencias entre ambos procesos [8].

Tabla 1.1.: Diferencias entre los mecanismos de polimerización en cadena y por etapas

POLIMERIZACION EN CADENA	POLIMERIZACION POR ETAPAS
Sólo la reacción de crecimiento adiciona a la cadena una unidad repetitiva cada vez.	Cualquiera de dos especies moleculares presentes pueden reaccionar.
La concentración de monómero disminuye de modo continuo en el transcurso de la reacción.	El monómero desaparece al comienzo de la reacción. Cuando el grado de polimerización es igual a 10, queda menos de 1% de monómero.
Se forma rápidamente el alto polímero; el peso molecular cambia poco en el transcurso de la reacción.	El peso molecular del polímero aumenta continuamente durante la reacción.
Tiempos de reacción largos conducen a elevados rendimientos pero afectan poco al peso molecular.	Tiempos de reacción largos son esenciales para obtener pesos moleculares altos.
La mezcla de reacción contiene solamente monómero, alto polímero y unos 10^{-8} mol/l de radicales en crecimiento.	En cualquier momento todas las especies moleculares están presentes y tienen una distribución calculable.

1.2.3. Nomenclatura de polímeros

En la denominación de polímeros, desafortunadamente no se ha procedido en una forma sistemática. La nomenclatura de polímeros es más una materia de costumbre que de aplicación de un sistema universalmente aceptado, una consecuencia de ello es que un mismo polímero posee varios nombres. Estos están basados en la estructura o en el origen del polímero (i.e. el (los) monómero (s) usado(s) en su síntesis) o nombres comerciales [5,9]. No sólo existen varios sistemas de nomenclatura, sino que ninguno de ellos es rigurosamente aplicado.

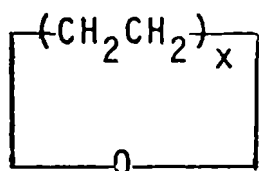
a.- Nomenclatura basada en el origen

Probablemente este sistema sea el más comunmente usado. Es aplicable principalmente a polímeros sintetizados de un monómero simple como en polimerización por adición y en polimerizaciones con apertura de anillo. Tales polímeros se nombran anteponiendo al nombre del monómero el prefijo "POLI"; así, los polímeros del etileno y el acetaldehído se nombran Polietileno y Poliacetaldehído, respectivamente.

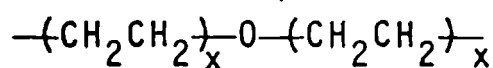
Cuando el monómero tiene un nombre anormalmente largo, se colocan paréntesis alrededor de dicho nombre. Ejemplos:

Monómero	Polímero
3-metil-1-penteno	poli(3-metil-1-penteno)
cloruro de vinilo	poli(cloruro de vinilo)
óxido de propileno	poli(óxido de propileno)
clorotrifluoroetileno	poli(clorotrifluoroetileno)
ϵ -caprolactama	poli(ϵ -caprolactama)

El paréntesis es frecuentemente omitido aunque en algunos casos esta prescindencia pueda dar lugar a incertidumbre respecto a la estructura del polímero nombrado [10,11]. Así el uso de óxido de polietileno en lugar de poli(óxido de etileno) puede ser ambiguo, al denotar una de las siguientes estructuras:

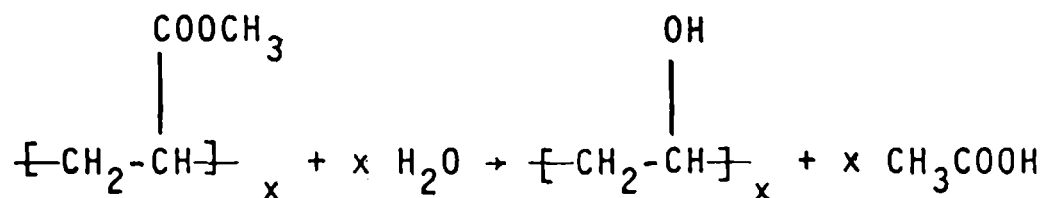


ó



en lugar del polímero $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{-O)}_x$: poli(óxido de etileno)

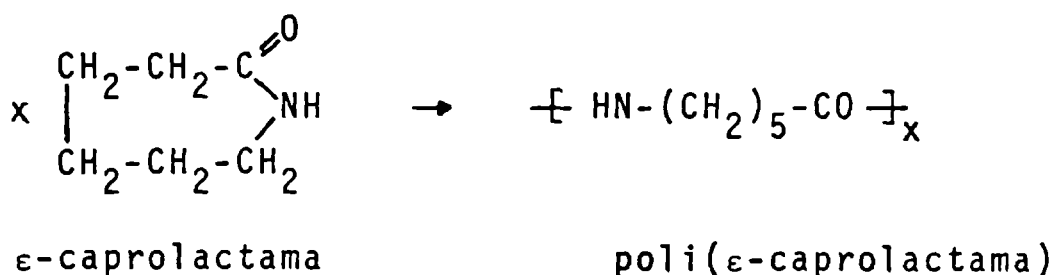
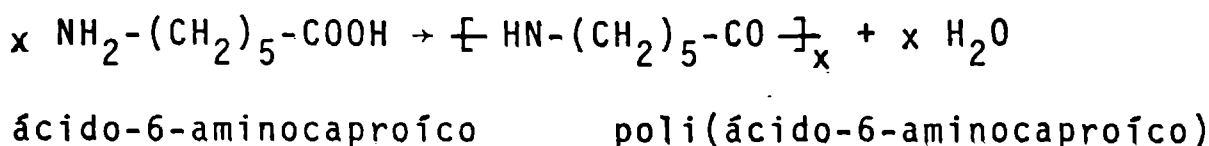
Algunos polímeros son nombrados como derivados de monómeros hipotéticos, así, poli(alcohol vinílico) realmente producido por hidrólisis de poli(acetato de vinilo).



es, sin embargo, nombrado como un producto de adición del monómero hipotético alcohol vinílico (el cual en realidad es simplemente la forma enólica del acetaldehído).

Polímeros sintetizados por condensación de reactantes simples son nombrados similarmente. Ejemplos son las poliamidas y los polies

teres producidos de aminoácidos e hidroxifácidos, respectivamente. Así, el polímero del ácido-6-aminocaproico es llamado poli(ácido-6-aminocaproico).



En estos dos últimos ejemplos puede notarse duplicidad en la denominación entre el poli(ácido-6-aminocaproico) y la poli(ε-caprolactama) son ambos el mismo polímero, sólo los diferencia el monómero del cual derivan.

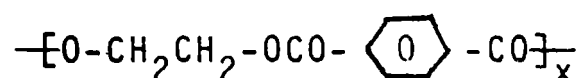
b.- Nomenclatura basada en la estructura

Polímeros sintetizados por condensación de dos o más monómeros son usualmente nombrados de acuerdo a la estructura química de su unidad repetitiva. El nombre es obtenido anteponiendo el prefijo "POLI" a un paréntesis que debe encerrar los nombres de los grupos estructurales de los compuestos originales (monómeros). Los compuestos que generalmente corresponden a esta clase, son los ésteres, amidas, uretanos, etc. Así, el polímero de hexametildiamina y ácido sebácico es considerado como la amida sustituida derivada del ácido sebácico, $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_8\text{COOH}$ y es nombrada poli(hexameten -sebacamida).

Poli(etilentereftalato) es el polímero de etilenglicol y ácido tereftálico, $p\text{-HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$.

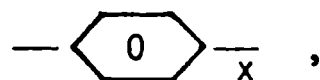


poli(hexametilensebacamida)

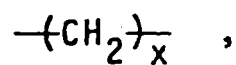


poli(etilentereftalato)

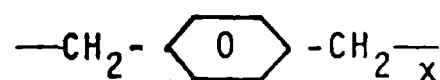
Esta nomenclatura no es frecuente para polímeros por adición, pues generalmente son nombrados de acuerdo a su origen [11]. Excepciones a esta generalización son polímeros tales como poli(1,4-fenileno), polimetileno y poli(p-xilileno).



poli(1-4-fenileno);



polimetileno;



poli(p-xilileno)

c.- Nombres Comerciales

Terminología especial [8,11] basada en nombres comerciales es empleada para algunos polímeros. Aunque nombres comerciales pueden ser evitados, los mismos están firmemente establecidos y son usados comúnmente. Un ejemplo típico de nomenclatura comercial es el uso del nombre "nylon" para las poliamidas de monómeros alifáticos monosustituídos y no ramificados. Dos números son adicionados a la palabra "nylon", con el primero se indica el número de grupos metileno en la porción diamina de la poliamida y con el segundo el número de carbonos del diácido usado para la policondensación, así:

poli(hexametilenadipamida) y poli(hexametilensebacamida) son nylon-6,6 y nylon-6,10, respectivamente. Desafortunadamente, variantes de tales nombres son también frecuentemente empleadas. La literatura contiene designaciones como nylon-6,6, nylon-66, 66-nylon, nylon 6/6, 6,6-nylon, y 6-6-nylon.

Poliamidas de monómeros simples (aminoácidos) son denotadas mediante un número simple que indica los átomos de carbono en la unidad repetitiva. Poli(ϵ -caprolactama) o poli(ácido-6-aminocaproico) es el nylon-6.

1.2.4. Estructura molecular de polímeros

a.- Estructura química o primaria

Es la que presentan las moléculas poliméricas en virtud de los enlaces que mantienen unidos sus átomos. Estas estructuras pueden ser: Lineales, Ramificadas o Reticuladas.

Polímeros lineales: son macromoléculas que poseen los monómeros ligados sucesivamente constituyendo una cadena continua.

Polímeros ramificados: están constituidos por macromoléculas en las que la cadena principal presenta una serie de ramificaciones.

Las cadenas ramificadas a su vez pueden estar ramificadas y hasta entrelazadas en las tres dimensiones del espacio, constituyendo el polímero una red tridimensional denominada Retículo.

Estas estructuras esquemáticamente se presentan en Fig.Nº 1.1.

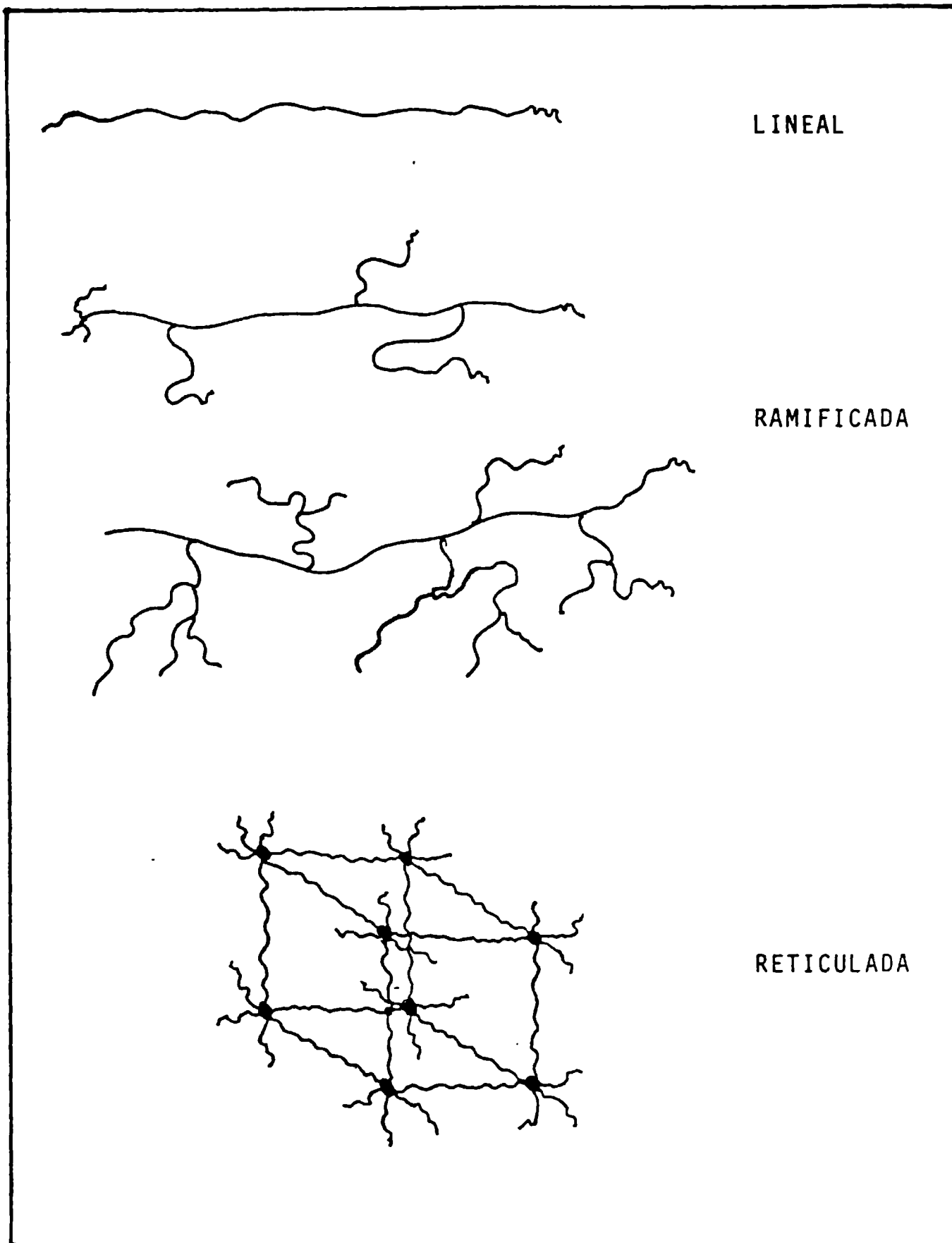


Figura N° 1.1.- Estructuras catenarias de polímeros

En términos de composición monomérica los polímeros sintéticos pueden clasificarse en HOMOPOLIMEROS y COPOLIMEROS. Los primeros están formados por unidades monoméricas idénticas, mientras que los segundos se han formado mediante reacción de dos o más monómeros distintos [6,12].

En los homopolímeros, hay diferencias según la ordenación de los monómeros en el caso que éstos den lugar a unidades repetitivas asimétricas como las derivadas monosustituídas del etileno en la cadena polimérica. En este caso se habla de polímeros "cabeza-cola" y polímeros "cabeza-cabeza" (o "cola-cola") como esquemáticamente se ilustran en la figura siguiente:

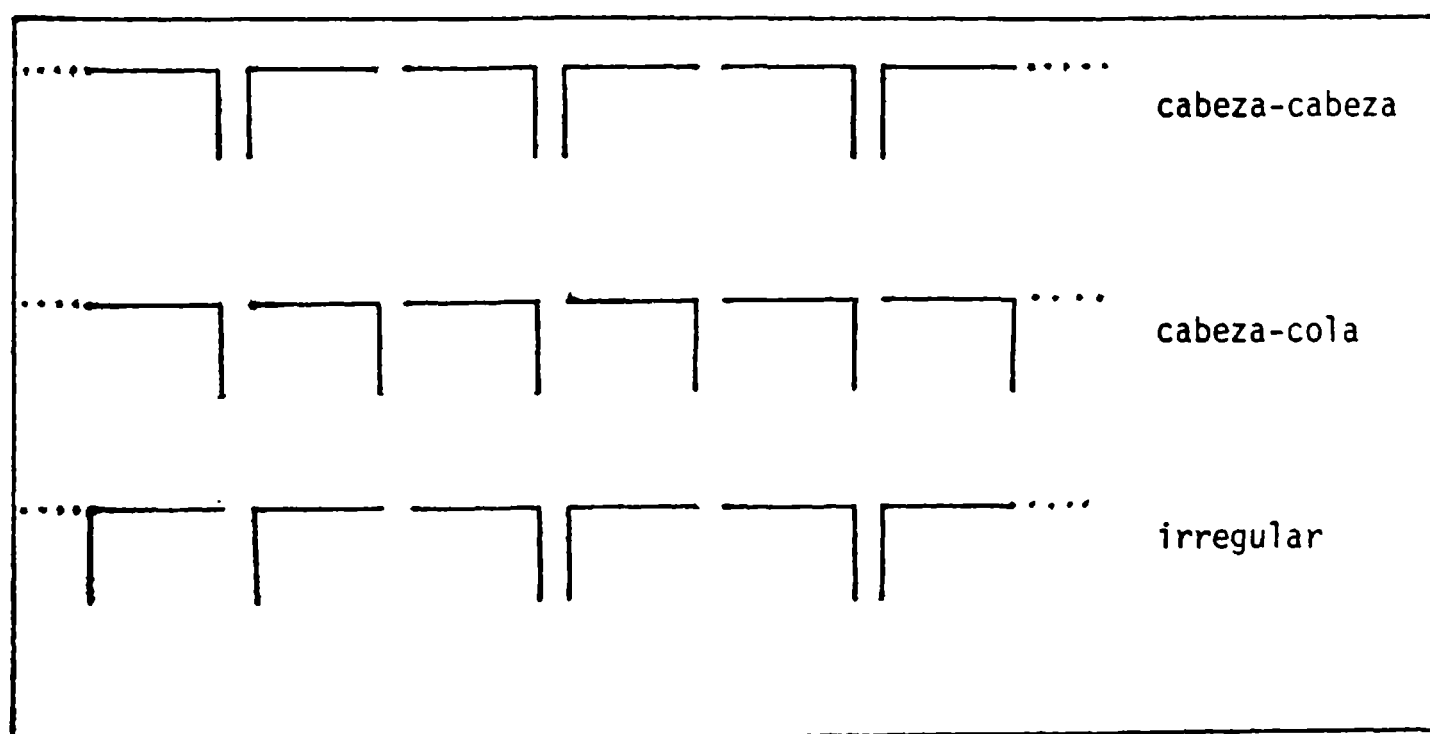


Figura N° 1.2.- Tipos de homopolímeros.

En los homopolímeros vinílicos puede presentarse también estereoisomería que se origina debido al carácter pseudo-asimétrico del carbono 1 de la unidad repetitiva. Mediante catálisis estereoespecí-

fica de la reacción [13,14] se pueden obtener polímeros estereorregulares. Según este criterio, los polímeros pueden ser ISOTACTICOS, SINDIOTACTICOS y ATACTICOS.

Las moléculas de un polímero isotáctico presentan una misma configuración en todas las unidades repetitivas de la cadena. Cuando la configuración es alternante, se tiene un polímero sindiotáctico. Finalmente, si falta toda regularidad en la configuración estérica de las unidades repetitivas, el polímero es atáctico.

Para efectos de una mejor representación, consideraremos que la cadena principal ocupa el plano del papel, entonces las configuraciones estéricas de los polímeros, se aprecian en la Fig. 1.3.

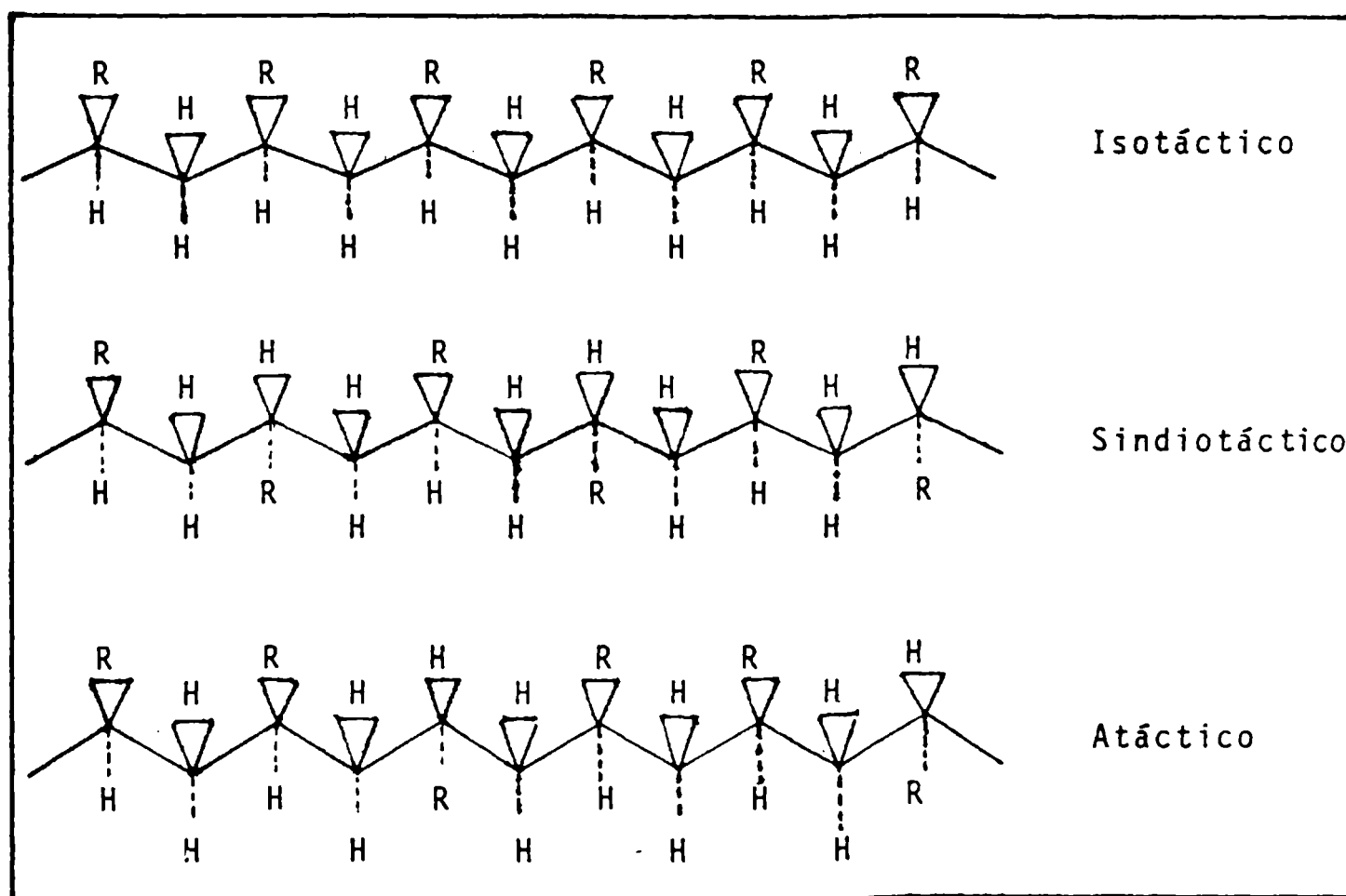


Figura N° 1.3.- Configuración estérica de polímeros

En los copolímeros, la distribución de los monómeros en la cadena puede ser muy variada, distinguiéndose los siguientes casos [15]:

Ordenados (regulares): Su cadena se constituye por una interrelación alternante regular de los monómeros.

Estadísticos: Los monómeros en la cadena polimérica están dispuestos al azar.

En bloque: Contienen secuencias de segmentos monoméricos idénticos ordenados en la cadena principal.

Injertados: En la cadena principal formada por un solo tipo de monómero se encuentran "injertadas" ramificaciones poliméricas de otro monómero a intervalos regulares o irregulares, ver Fig. 1.4.

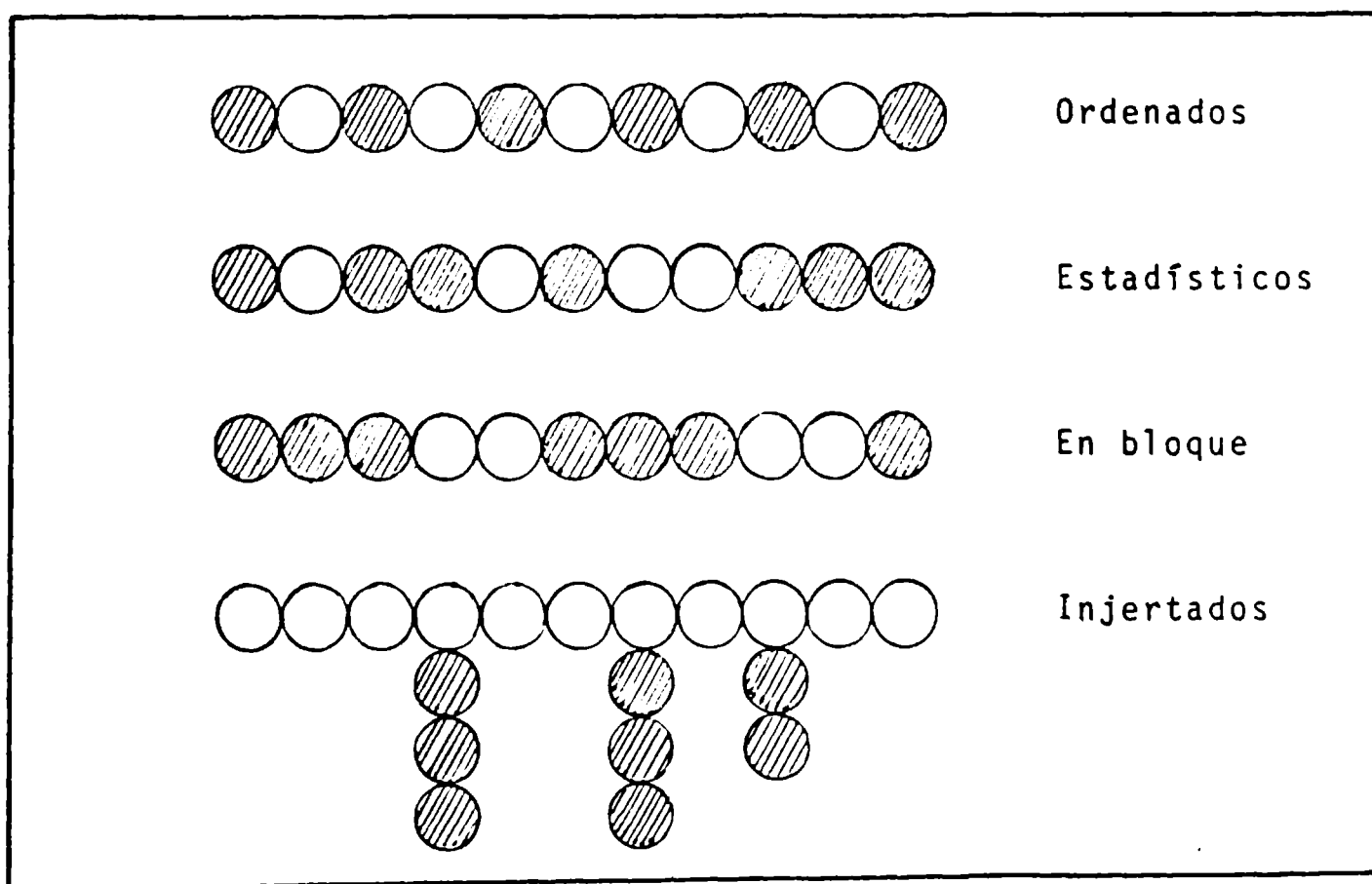


Figura N° 1.4.- Tipos de copolímeros

Es característica de los copolímeros ordenados y desordenados que sus propiedades son promedios de las correspondientes a las propiedades de los homopolímeros puros obtenidos con los monómeros constituyentes. En cambio, en los de bloque e injertados, las propiedades son aditivas con respecto a los homopolímeros respectivos.

b.- Estructura secundaria

Significa el arreglo espacial de la estructura primaria, llamada también estructura conformacional.

Las macromoléculas no ramificadas pueden formar estructuras secundarias regulares, es decir, ordenaciones cristalinas, mientras que en las ramificadas las cadenas laterales perturban el ordenamiento cristalino.

Cuando los polímeros están en soluciones, constituyendo mezclas, con otros polímeros, en vidrios, etc., las estructuras secundarias son irregulares (ovillos estadísticos) (ver ítem 1.2.7.a.).

1.2.5. Peso molecular

El peso molecular de un polímero es su propiedad más importante.

Muchas y relevantes propiedades mecánicas de materiales poliméricos son una consecuencia de su alto peso molecular y por tanto dependen del mismo.

Por encima de un peso molecular de 10,000 gr/mol hay una rápida variación en el comportamiento mecánico de los polímeros en virtud del incremento de su peso molecular. En muchas instancias hay algún rango de pesos moleculares para el cual una propiedad de un determinado polímero es óptima para una aplicación particular. El control

del peso molecular es esencial por lo tanto, para la aplicación de los polímeros. Los polímeros sintéticos difieren de los compuestos micromoleculares en que aquellos son heterogéneos en peso molecular (polidispersos); consecuentemente, si un polímero es sintetizado libre de contaminantes e impurezas, no es una sustancia pura en el sentido usualmente aceptado.

La razón para la polidispersidad reside en la naturaleza estadística de los procesos de polimerización. Puesto que el número de unidades monoméricas por cadena, varía de molécula a molécula, el peso molecular no tiene una significación simple, en realidad existe una distribución de pesos moleculares. A esa función de distribución le corresponden distintos promedios del peso molecular.

La medición de estas características, distribución de pesos moleculares y pesos moleculares promedio de un polímero se usan tanto para investigar mecanismos de polimerización, como con propósito de caracterización y control de sus propiedades mecánicas.

Varios métodos son usados para la determinación experimental de los promedios de peso molecular de una muestra de polímero. Estos métodos incluyen los basados en propiedades coligativas, dispersión de luz, viscosidad, ultracentrifugación, sedimentación y titulación de grupos finales [16,17].

a.- Peso molecular promedio [18,19,20]

Las moléculas producidas en reacciones de polimerización tienen longitudes que se distribuyen de acuerdo a una función probabilística la cual es gobernada por el mecanismo de reacción y por las condiciones bajo las cuales fueron sintetizadas. Entonces, asignar un va-

lor numérico al peso molecular de un polímero, requiere la definición de un promedio particular. Existen diferentes promedios de pesos moleculares, de los cuales sólo algunos son determinables experimentalmente, ellos son:

a.1.- Peso Molecular Promedio Número (\bar{M}_n)

Es determinado por medidas de propiedades coligativas (crioscopia, ebulloscopia, presión osmótica y en casos especiales mediante titulación de grupos finales) (ver 2.3.2.). Matemáticamente se define por las expresiones:

$$\bar{M}_n \equiv \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum \omega_i}{\sum (\omega_i / M_i)} \quad (1.1)$$

$$\overline{DP}_n \equiv \frac{\bar{M}_n}{M_{\text{mon}}} = \frac{\sum \omega_i}{\sum (\frac{\omega_i}{DP_i})}$$

donde: las sumatorias son de 1 a ∞ , n_i y ω_i son el número de moles y la masa de moléculas cuyo peso molecular es M_i , respectivamente, DP, es el grado de polimerización, M_{mon} , peso molecular de la unidad monomérica (unidad repetitiva).

a.2.- Peso Molecular Promedio Ponderal (\bar{M}_w)

Es obtenido mediante dispersión de luz y es definido como:

$$\bar{M}_w \equiv \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum \omega_i M_i}{\sum \omega_i}$$

$$\overline{DP}_w \equiv \frac{\bar{M}_w}{M_{mon}} = \frac{\sum \omega_i DP_i}{\sum \omega_i} \quad (1.2)$$

El significado de los distintos símbolos es el mismo que en la ec. (1.1).

a.3.- Pesos Moleculares Promedio Z y Z+1

Son promedios menos usados y resultan más altos que \bar{M}_w . Se obtienen por experimentos de sedimentación. Se definen así:

$$\bar{M}_Z \equiv \sum n_i M_i^3 / \sum n_i M_i^2$$

y;

(1.3)

$$\bar{M}_{Z+1} \equiv \sum n_i M_i^4 / \sum n_i M_i^3$$

a.4.- Peso Molecular Promedio Viscosidad (\bar{M}_η) [19]

Es obtenido de medidas de viscosidad y se define con la siguiente expresión, debida originalmente a Staudinger:

$$\bar{M}_\eta \equiv [\omega_i M_i^a]^{1/a} = [\sum n_i M_i^{a+1} / \sum n_i M_i]^{1/a} \quad (1.4)$$

donde a, es una constante. Los pesos moleculares promedios de peso y viscosidad son iguales [$\bar{M}_w = \bar{M}_\eta$] cuando a = 1; sin embargo, \bar{M}_η es siempre menor que \bar{M}_w puesto que a, usualmente tiene valor menor que 1 (0.5 < a < 0.9).

b.- Distribución de peso molecular

De las definiciones anteriores puede deducirse que:

$$\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z < \bar{M}_{z+1}$$

Más de un tipo de promedio de peso molecular es requerido para caracterizar una muestra polimérica. Para muchos propósitos prácticos, el peso molecular se caracteriza midiendo \bar{M}_n y \bar{M}_w o \bar{M}_z . El \bar{M}_n es comunmente usado como una aproximación de \bar{M}_w ya que difieren poco (10 - 20%) entre sí.

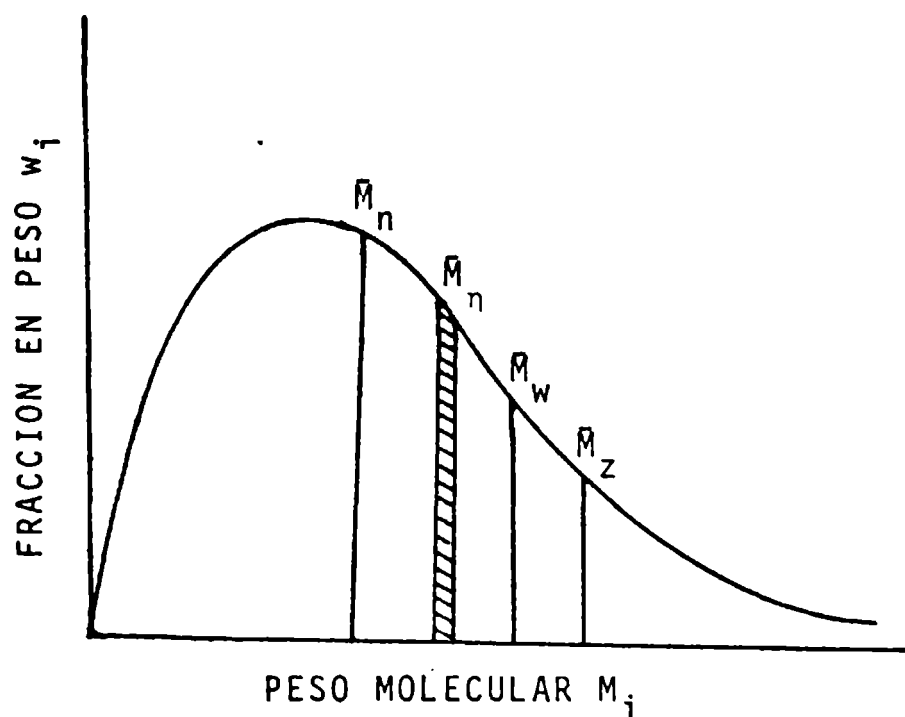


Figura N° 1.5.- Distribución de pesos moleculares en una muestra típica de polímeros.

Se han propuesto varios índices para caracterizar la distribución de pesos moleculares, siendo la relación más usada \bar{M}_w/\bar{M}_n . Otros autores [21,22,23] incluyen el factor INHOMOGENEIDAD U, ó Δ , la raíz

cuadrada de la INHOMOGENEIDAD; y g, un índice de polidispersidad para los altos pesos moleculares. Estos índices matemáticamente, se expresan de la siguiente manera:

$$U = (\bar{M}_w / \bar{M}_n - 1)$$

$$\Delta = (\bar{M}_w / \bar{M}_n - 1)^{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

$$g = (\bar{M}_z / \bar{M}_w - 1)^{\frac{1}{2}}$$

Para determinar la distribución de pesos moleculares de un polímero se usan técnicas de fraccionamiento por separación de fases (ver rubro 2.4.2.) titulación turbidimétrica [24] y cromatografía de permeación de geles [25].

La cromatografía de permeación de geles [26,27] es una técnica poderosa de separación de moléculas de acuerdo a su tamaño. La separación tiene lugar en una columna cromatográfica llena de esferas de un "gel" poroso rígido; el poliestireno poroso altamente reticulado y el vidrio poroso son los materiales de relleno preferidos. Los poros de estos geles son del mismo tamaño que las dimensiones de las moléculas de polímero.

Una solución diluída de polímero se introduce en una corriente de solvente que fluye a través de la columna. Al fluir las moléculas del polímero disuelto a través de las esferas porosas pueden difundirse por la estructura porosa interna del gel en un grado que depende de su tamaño y de la distribución de tamaños de los poros del gel. Las moléculas más grandes pueden entrar sólo en una pequeña fracción

de la porción interna del gel o son completamente excluidas; las más pequeñas penetran en una mayor proporción al interior del gel. Por tanto cuanto más grande es la molécula, menos tiempo permanece en el interior del gel y recorre más rápidamente la columna, eluyendo por tanto primero las partículas de mayor tamaño.

Esta técnica es muy valiosa, tanto para el trabajo analítico como para el preparativo, con una gran variedad de sistemas que van de pesos moleculares bajos a muy altos.

La titulación turbidimétrica [24] es una técnica que consiste en adicionar lentamente precipitante a una solución de polímero y la turbidez debido al polímero precipitado se mide por disminución de intensidad de un haz de luz transmitido, o por el aumento de intensidad de la luz dispersada. La selección de un sistema apropiado disolvente-no disolvente para un polímero dado requiere mucho estudio preliminar, y habitualmente no es posible obtener información exacta sobre la distribución de pesos moleculares, sin embargo es atrayente para fines de control una vez establecidas las condiciones apropiadas de operación.

1.2.6. Propiedades Físicas de Polímeros

Las propiedades físicas de los polímeros dependen de su estructura y composición. Influyen decisivamente en sus propiedades térmicas (como dilatación, conductividad calorífica, temperatura de vidrio, etc.), la forma y disposición de las macromoléculas (estructura amorfa o cristalina parcial) así como también los movimientos intracatenarios [8].

Si bien propiedades como resistencia eléctrica o resistencia química a los solventes son importantes para determinar la aplicación específica de un polímero, son las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, característica de flujo, etc) las que frecuentemente determinan su utilidad general [28].

En esta última clase de propiedades, son importantes, el peso molecular, su distribución y la ramificación o reticulación de la cadena como lo demuestran diversos trabajos en la literatura, entre los que se destacan los siguientes:

McCornick y colaboradores [29] analizaron los efectos de distribuciones anchas y angostas de poliestireno sobre sus propiedades mecánicas, encontrándose que la resistencia tensil y elongación, dependen de un peso molecular promedio comprendido entre \bar{M}_n y \bar{M}_w . Propiedades tensiles de polietileno de alta densidad fraccionado y no fraccionado fueron comparadas por Tung [30]. Propiedades de ruptura, tales como elongación total, máxima resistencia (resistencia límite), resistencia al impacto, son favorecidas por altos pesos moleculares y distribuciones angostas. Por otro lado, la resistencia y el módulo tensil del polímero de alta densidad son funciones del grado de cristalinidad e independientes de la distribución de peso molecular [31].

1.2.7. Solución de Polímeros [32,33,34]

a.- Proceso de disolución

La disolución de un polímero es un proceso que acontece en dos etapas. Primero, las moléculas de solvente difunden lentamente dentro del polímero produciendo un gel hinchado. Si las fuerzas intermo

leculares polímero-polímero son grandes, debido a enlaces reticulados, cristalinidad, enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals, puede alcanzarse sólo esta fase. Pero si estas fuerzas pueden superarse por la introducción de interacciones favorables polímero-solvente, ocurrirá la segunda etapa de la disolución. En ella el gel se desintegra gradualmente formando una verdadera disolución molecular. Esta segunda etapa puede acelerarse por agitación y/o calentamiento. Incluso así, el proceso de disolución para materiales de alto peso molecular puede resultar muy lento.

La topología del polímero es factor muy importante en la solubilidad. Los polímeros reticulados obviamente no se disuelven y según la extensión de la reticulación pueden llegar a hincharse si es que interaccionan con el solvente. Los cauchos (retículos de malla muy ancha) se hinchan fuertemente en los buenos solventes de las correspondientes macromoléculas lineales. Los retículos con malla muy corta como los cauchos endurecidos y las resinas termorígidas no se hinchan apreciablemente en contacto con cualquier solvente debido al impedimento de todo movimiento catenario.

La teoría de la solubilidad basada en la termodinámica de las soluciones de polímeros, esta muy desarrollada para los polímeros lineales. Según ella, la naturaleza química del polímero es la determinante más importante de la solubilidad. La influencia del peso molecular (para un dado polímero) es mucho menor, pero es fundamental en los procesos de fraccionamiento.

Como en todos los cambios de estado, el proceso de disolución está determinado por la variación de entropía ΔS_M y el cambio en la

entalpía del sistema ΔH_M , fenómenos relacionados matemáticamente mediante la función termodinámica "Energía libre de Gibbs".

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (1.7)$$

Como la disolución implica que $\Delta S_M > 0$ entonces será espontánea ($\Delta G_M < 0$) si el proceso es exotérmico ($\Delta H_M < 0$) o se lleva a cabo a temperatura suficientemente alta en el caso de endotermicidad.

Para el caso de soluciones de polímeros, Flory y Huggins en 1942, presentaron separadamente los resultados de sus investigaciones que difieren sólo en detalles y que actualmente se conocen como la TEORIA DE FLORY - HUGGINS de las disoluciones de polímeros. Según esta teoría:

La variación de la entropía ΔS_M para disolución de polímeros es análoga al de una mezcla de líquidos simples, es decir:

$$\Delta S_M = -k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (1.8)$$

Los subíndices 1 y 2 denotan el solvente y el polímero, respectivamente, n corresponde al número de moles, ϕ a la fracción de volumen, y x al grado de polimerización, es decir:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$
$$\phi_2 = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2} \quad (1.9)$$

El calor de mezcla de disoluciones de polímeros se define análogamente al caso de disoluciones ordinarias:

$$\Delta H_M = \chi_1 kT n_1 \phi_2 \quad (1.10)$$

donde χ_1 representa la energía de interacción por molécula de solvente dividida por kT .

La combinación de las ecuaciones (1.8), (1.10) da la expresión de Flory-Huggins para la variación de energía libre para mezcla de un polímero y un solvente.

$$\Delta G_M = kT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_1 n_1 \phi_2) \quad (1.11)$$

El parámetro χ a su vez está constituido por dos partes una entrópica y otra entálpica [35], es decir:

$$\chi = \chi_S + \chi_H \quad (1.12)$$

donde:

$$\chi_S = \overline{\Delta S}_1 / (R \phi_1^2)$$

$$\chi_H = \overline{\Delta H}_1 / (RT \phi_1^2)$$

donde: $\overline{\Delta S}_1$ y $\overline{\Delta H}_1$, representan incrementos de entropía molar parcial y de entalpía molar parcial, respectivamente.

Para determinar χ_H se puede hacer uso del parámetro de solubilidad [36] que a su vez está directamente relacionado con la densidad

de energía cohesiva (CED). El parámetro de solubilidad δ , es definido [37] como:

$$\delta = (\text{CED})^{\frac{1}{2}} = [\text{Energía de vaporización por unidad de volumen molar}]^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta = [\text{Evap}/v]^{\frac{1}{2}}. \text{ Evap: energía de vaporización, v: volumen molar}$$

Por lo que χ_H puede expresarse como:

$$\chi_H = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 / (RT) \quad (1.13)$$

En la referencia [38] se presentan parámetros de solubilidad para varios solventes en tanto en la referencia [39] se dan métodos para determinarlos.

El parámetro de solubilidad sólo es aplicable en ausencia de fuertes interacciones polímero-solvente. Para estos casos, se han propuesto modificaciones [35,32] que además de las fuerzas de London (δ_1) consideran las interacciones entre grupos polares (δ_p) y la presencia de puentes de hidrógeno (δ_H);

$$\delta^2 = \delta_1^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2 \quad (1.14)$$

y así pueden predecirse solubilidades con relativa aproximación. El criterio [40] es que puede esperarse solubilidad si $(\delta_1 - \delta_2) < 1.7$.

Entre los factores que afectan la solubilidad pueden mencionarse, además de la reticulación, otros tales como cristalinidad o estados intermedios de orden, generalmente asociados con fuerzas intermoleculares lo suficientemente grandes como para impedir la disolución.

Particularmente, los polímeros cristalinos no polares se disuelven sólo a temperaturas cercanas al punto de fusión cristalino correspondiente. Por ejemplo el polietileno lineal, que funde a 135°C, es soluble en muchos líquidos a temperaturas superiores a 100°C. En cambio polímeros cristalinos polares como el nylon 6,6, pueden disolverse aún a temperaturas ambientes en solventes con quienes interactúa fuertemente.

Respecto de la influencia de la ramificación en la solubilidad sólo existe información cualitativa. En general, las especies ramificadas son más fácilmente solubles que las lineales del mismo tipo químico y peso molecular

b.- Separación de fases en las disoluciones de polímeros

Para un dado polímero el parámetro χ (ec. 1.11) es una función en general complicada tanto de la temperatura como de los componentes micromoleculares de la solución. Por tal razón, por cambio de la temperatura o por modificación de los componentes micromoleculares de la solución es posible provocar una insolubilización parcial del polímero que se manifiesta por formación de dos fases líquidas en equilibrio (en el caso de polímeros cristalinos la insolubilización se puede manifestar también por separación de una fase cristalina de polímero puro).

La teoría de Flory-Huggins atribuye χ sólo a las interacciones solvente-polímero y predice que debe crecer gradualmente al disminuir la temperatura esto implica que la separación de fases ocurrirá sólo al bajar la temperatura, teniendo el diagrama de fases un aspecto similar a la parte inferior de la Fig. 1.6.a.

La temperatura máxima para la separación de fases se denomina: TEMPERATURA CRITICA SUPERIOR DE DISOLUCION (TCSD). Aunque hasta hace pocos años no era observado con frecuencia [41,42] se reconoce hoy que la separación de fases ocurre también invariablemente cuando la temperatura se eleva hasta una temperatura crítica inferior de disolución (TCID) (área superior de la Fig. 1.6.a.).

Este fenómeno se explica por las teorías de volumen libre de las soluciones de polímeros. La contribución a χ , de la diferencia de volumen libre entre el polímero y el solvente es una función creciente de la temperatura. Esto hace que el parámetro de interacción total pase por un mínimo y son accesibles dos valores críticos de χ . En cada cual el segundo coeficiente del virial se aproxima a cero, la temperatura tiene el carácter de temperatura θ y la cadena de polímero se aproxima a sus dimensiones no perturbadas [34,42].

De criterios de estabilidad termodinámica [34,43] se demuestra que el punto crítico para la separación de fases ocurre, cuando:

$$\chi_c = (1 + x^{0.5})^2 / (2x) \quad (1.15)$$

$$\phi_{1,c} = (1 + x^{0.5})^{-1} \quad (1.16)$$

donde, x es el grado de polimerización;

Si $x \rightarrow \infty$, $\chi_c \rightarrow \frac{1}{2}$ y $\phi_{1,c} \rightarrow x^{-0.5}$

Si $x < \frac{1}{2}$, el polímero y el solvente son miscibles.

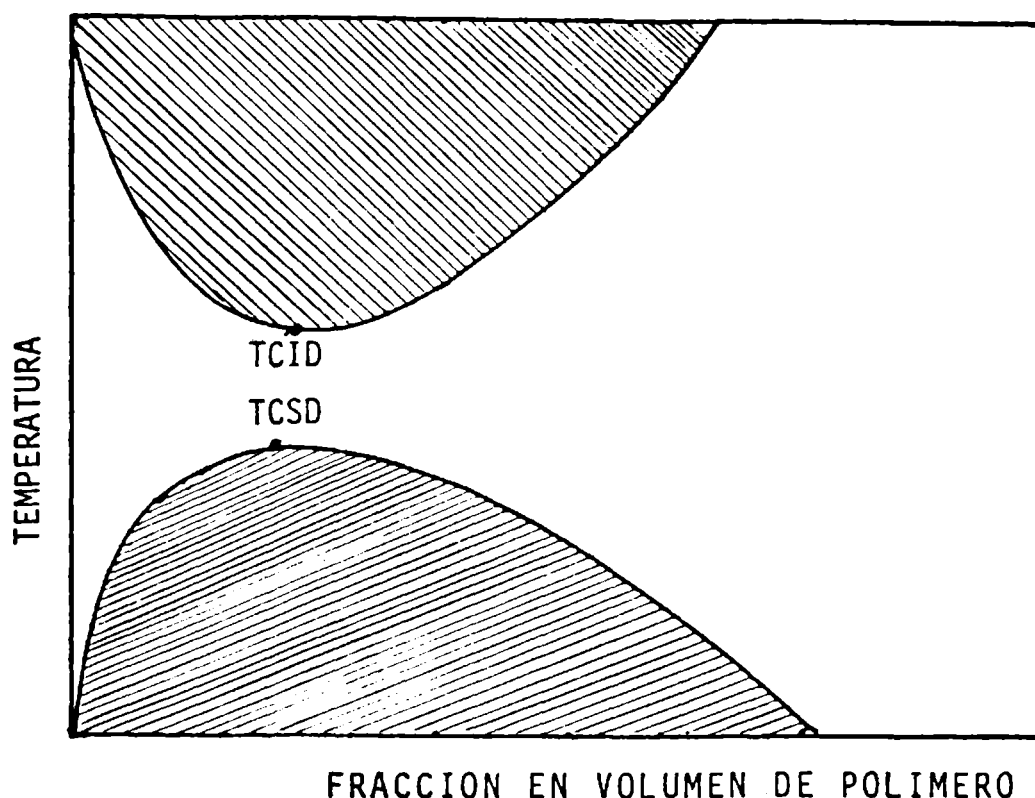


Figura N° 1.6.a.- Diagrama cualitativo de fases de una disolución de polímero que muestra la separación de fases tanto al calentar (TCID) como al enfriar (TCSD).

Se debe destacar que el diagrama de fases es fuertemente asimétrico, es decir, las fases en equilibrio se diferencian mucho en la concentración de polímero. La más diluída se denomina fase sol y la más concentrada es la fase gel (ver sección 2.4.). La asimetría es una consecuencia de la gran diferencia en volúmenes molares de ambos componentes.

Como se apuntó más arriba también es posible provocar una separación de fases por modificación de los componentes micromoleculares del sistema. Tal situación ocurrirá generalmente por agregado de un no solvente a la solución del polímero, como lo ejemplifica el diagrama

de fases de la Fig. 1.6.b., donde se considera que ambos componentes micromoleculares son miscibles entre sí.

La característica asimetría de las fases en equilibrio también se aprecia en este caso.

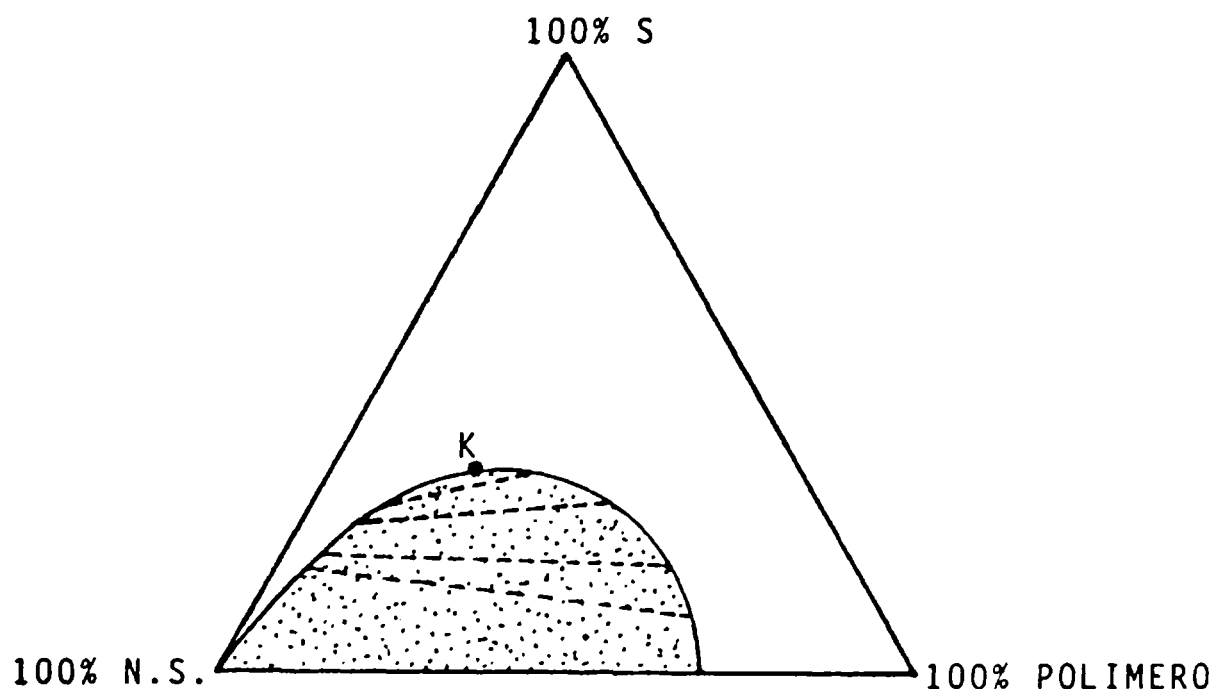


Figura N° 1.6.b.- Influencia de la composición de la sustancia micromolecular sobre la solubilidad de un polímero (T = constante). N.S: no solvente; S: solvente; K: punto crítico; ----: líneas de reparto.

Por último cabe apuntar que la composición del componente macromolecular es también de importancia en los fenómenos de solubilidad, situación que se aprovecha para realizar el fraccionamiento según el peso molecular. Así en la Fig. 1.6.c. se muestra el diagrama de una mezcla de un solvente termodinámicamente pobre (ver sección 1.2.7.5.) y dos componentes macromoleculares que difieren entre sí en peso molecular. En el diagrama aparece nuevamente la asimetría arriba men-

cionada y se aprecia además el hecho que el peso molecular es inverso a la solubilidad.

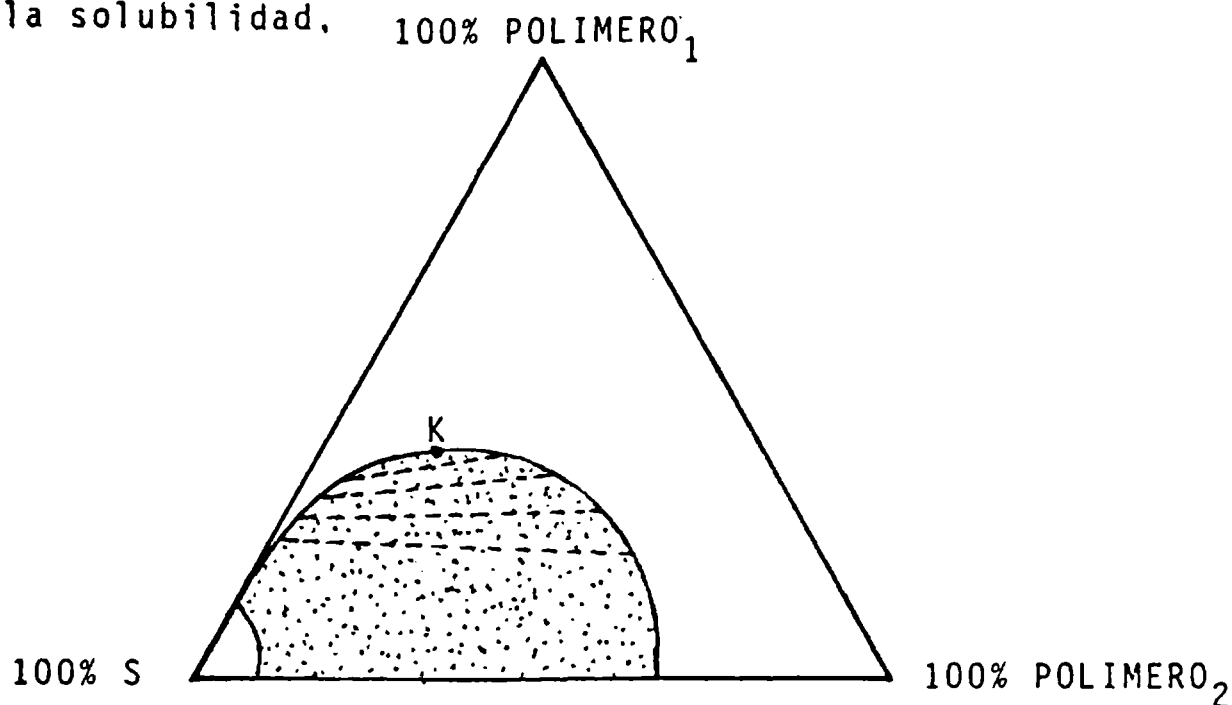


Figura N° 1.6.c.- Influencia de la composición del elemento macromolecular en la solubilidad ($M_1 < M_2$ y $T = \text{constante}$).

En la Fig. 1.6.c., también se aprecia que las fases en equilibrio difieren apreciablemente en la distribución de ambos componentes poliméricos. Este hecho es el que se usa para fraccionar polímeros por el método de separación de fases (ver sección 2.4.2.), [44].

c.- Conformaciones de las cadenas poliméricas en solución. Parámetros característicos.

En solución una molécula de polímero lineal es un ovillo orientado al azar que continuamente cambia de forma, imposibilitando que la macromolécula tenga un tamaño geométrico definido. Por esta razón en polímeros se habla de un tamaño promedio, que es el que puede obtenerse a partir de una serie de medidas de tamaños de diversas conformaciones que adopta una molécula tomada al azar, en un determina-

do tiempo. Equivalente a esto, puede ser un tamaño promedio computado de una serie de tamaños medidos, de muchas moléculas, todas realizadas al mismo tiempo.

El tamaño del arrollamiento al azar se expresa en términos de parámetros estadísticos [33,45], tales como:

1.- Longitud cuadrática media entre extremos ($\langle h^2 \rangle$)

$$\langle h^2 \rangle = \left(\frac{1}{N}\right) \sum_{j=1}^N h_j^2 \quad (1.17)$$

Siendo h_j , la longitud entre extremos de la j -ésima molécula. La relación, expresa que, el valor promedio del cuadrado de la longitud entre extremos de una molécula está dado por el promedio de los cuadrados de las longitudes (h_j^2) entre extremos de un gran número de moléculas (N) tomadas al azar.

2.- Radio de giro (R_g)

Esta otra medida del tamaño de una molécula que cuantitativamente representa el promedio de la distancia de cada segmento al centro de masa de una macromolécula; se define como:

$$\langle R_g^2 \rangle = n^{-1} \sum_{j=1}^n \langle S_j^2 \rangle \quad (1.18)$$

donde, S_j es la distancia del segmento j al centro de masa de la molécula que posee en total n segmentos iguales.

El radio de giro es una cantidad accesible (ver 2.3.3.e.) directamente mediante datos experimentales, sin hacer ninguna hipótesis sobre la forma de la partícula. Su relación con las distancias intercatenarias [33], es:

$$\langle R_g^2 \rangle = (2n^2)^{-1} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle h_{ij}^2 \rangle \quad (1.19)$$

donde $\langle h_{ij}^2 \rangle$; representa el promedio cuadrático de la distancia entre los segmentos i y j de una macromolécula con n segmentos iguales.

3.- Cadena libremente articulada

El modelo consiste en una cadena de n segmentos de longitud a , unidos en secuencia lineal sin restricciones en los ángulos entre segmentos sucesivos. Para este modelo el promedio cuadrático de distancia entre extremos está dada por [33]:

$$\langle h^2 \rangle = na^2 \quad (1.20)$$

El radio de giro y la distancia entre extremos están relacionados, mediante la expresión [34,45]

$$\langle h^2 \rangle = 6 \langle R_g^2 \rangle \quad (1.21)$$

Es decir, el tamaño del ovillo es proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular:

$$\langle h \rangle \propto \langle R_g \rangle \propto M^{0.5} \quad (1.22)$$

Un modelo más real es el que considera la posibilidad que dos segmentos unidos entre sí, fijan un ángulo de valencia θ . Entonces la ecuación (1.20) se convierte en [45]:

$$\langle h^2 \rangle = na^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \quad (1.23)$$

Cálculos tomando en cuenta otras interacciones entre segmentos vecinos llevan siempre a una proporcionalidad entre tamaño y raíz cuadrada de peso molecular. Por tal razón en este modelo la así llamada relación característica $\langle h^2 \rangle / (na^2)$ define un parámetro típico del polímero [46].

El comportamiento deducido según este modelo es para un dado polímero realizable experimentalmente en ciertos solventes y a determinada temperatura (la así llamada temperatura teta, ver sección 1.2.7.b.). En estos casos se habla de estado no perturbado del polímero en cuestión.

4.- Cadena real [33]

El modelo libremente rotante no explica el comportamiento de polímeros lineales disueltos en buenos solventes. En este caso la atracción solvente-polímero predomina por sobre la de polímero-polímero con lo cual se produce una expansión del ovillo. Experimentalmente y teóricamente se demostró que la relación $\langle h^2 \rangle \propto \langle R_g^2 \rangle \propto n^{1.2} \propto M^{1.2}$, es válida.

5.- Volumen excluido

Dos o más segmentos distantes pertenecientes a la misma cadena, no pueden ocupar el mismo volumen al mismo tiempo a causa del volumen propio de los mismos. Por tanto muchas conformaciones, en especial las compactas serán imposibles de realizar. De esto se deduce que el volumen excluido causa una expansión de la cadena por encima de sus dimensiones no perturbadas.

Cualitativamente esto se toma en cuenta definiendo un coeficiente α de expansión [33], según la relación:

$$\alpha^2 = \frac{\langle h^2 \rangle}{\langle h_0^2 \rangle} \quad (1.24)$$

El subíndice 0 se refiere a la cadena no perturbada. El valor de α depende de la naturaleza del solvente: un solvente donde $\alpha \gg 1$ se designa como bueno termodinámicamente en tanto que $\alpha \ll 1$ caracteriza a un solvente termodinámicamente pobre, en este caso existe una temperatura a la cual $\alpha = 1$ tratándose entonces de la temperatura t_e .

Aún es realizable experimentalmente el caso $\alpha < 1$, situación muy cercana a la separación de fases, pues aquí predomina la atracción polímero-polímero por sobre la de polímero-solvente. De acuerdo a esta interpretación el estado no perturbado resulta de una compensación de ambas atracciones, similar al caso de gases reales a la temperatura de Boyle.

1.2.8. Poliamidas: Propiedades

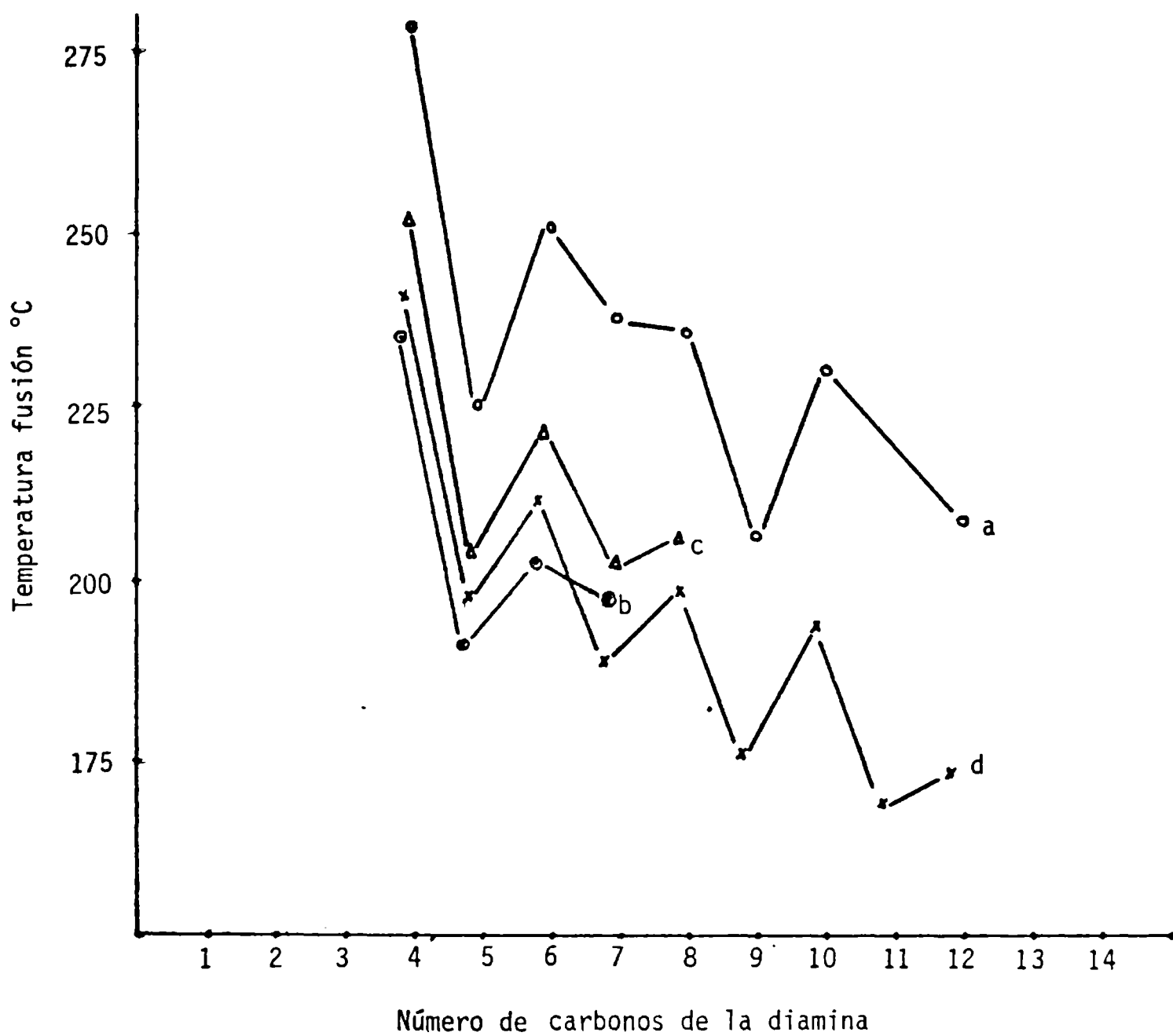
Las poliamidas se utilizan principalmente en la fabricación de fibras sintéticas y en técnicas de laminado y moldeado. Se obtienen por policondensación de diaminas con ácido dicarboxílico que contengan ambos, por lo menos, cuatro grupos metileno en sus moléculas, o por policondensación de ω -aminoácidos (o sus lactamas) de, por lo menos, cinco metilenos. Si el número de grupos metilénicos es menor, no se produce policondensación suficiente para dar productos de importancia técnica.

A efectos de determinar la correlación existente entre las propiedades físicas de las poliamidas y su microestructura, se han rea-

lizado varios estudios. Coffman y sus colaboradores [47] consideran que la longitud de la cadena carbonada de la diamina usada es la que influencia sobre la variación del punto de fusión de la poliamida, según se aprecia en la Fig. 1.7. que muestra los puntos de fusión, de algunas poliamidas derivadas de diácidos y diamidas.

Hill y colaboradores [48] observaron que en algunas series los puntos de fusión de los polímeros conteniendo números pares de grupos $-CH_2-$ entre conexiones polares, se ubican en una curva diferente a las de los polímeros que contienen números impares de $-CH_2-$. El resultado es que las curvas de punto de fusión de series homólogas (como se ven en Tabla 1.2. y Fig. 1.7.) de polímeros tienen forma de zigzag. Este fenómeno fue explicado [48] sobre la base de un arreglo cristalino de las cadenas de polímero. Una explicación similar fue también dada por otros investigadores [51]. Las moléculas de poli(hexameten-adipamida) y poli(hexameten-sebacamida) son arregladas en láminas de tal manera que los grupos $-NH-$ de una molécula son enlazados mediante puentes de hidrógeno a los grupos $-CO-$ de la molécula vecina.

Hill y Walker [48] sostienen que en macromoléculas con número impar de grupos metilénos ($-CH_2-$) las uniones con los grupos amídicos son arreglos tales que el $-CO-$ está frente a un grupo $-NH-$ ocasionando el 100% de uniones mediante puentes de hidrógeno y resultando altos puntos de fusión. Por otra parte, cuando la macromolécula posee número par de grupos metilénicos ($-CH_2-$) sólo el 50% de grupos $-NH-$ se encontrará con los grupos $-CO-$ en condiciones de propiciar uniones por puentes de hidrógeno, resultando de ello, puntos de fusión más bajos. Según Ruland [52], el tipo de empaquetamiento de las



- a) ácido adípico
- b) ácido pimélico
- c) ácido subérico
- d) ácido sebácico

Figura N° 1.7.- Dependencia del punto de fusión según el N° de carbonos de la diamina [47].

Tabla 1.2.: Propiedades de poliamidas [49].

MONOMERO	FORMULA	TIPO DE NYLON	PUNTO FUSION °C
Acrilamida	$H_2C=CHC(=O)-NH_2$	nylon 3	320-330
Pirrolidina	$H-N-(CH_2)_3-C(=O)$	nylon 4	
Valerolactama	$HN-(CH_2)_4-C(=O)$	nylon 5	260
Caprolactama	$HN-(CH_2)_5-C(=O)$	nylon 6	215-220
Acido 7-aminoheptanoico	$H_2N-(CH_2)_6-C(=O)-OH$	nylon 7	225-230
Caprilactama	$HN-(CH_2)_7-C(=O)$	nylon 8	195
Acido 9-aminopelargonico	$H_2N-(CH_2)_8-C(=O)-OH$	nylon 9	197-200
Acido 10-aminodecanoico	$H_2N-(CH_2)_9-COOH$	nylon 10	173
Acido 11-aminoundecanoico	$H_2N-(CH_2)_{10}-COOH$	nylon 11	185-187
Laurilactama	$HN-(CH_2)_{11}-C(=O)$	nylon 12	180
Acido 13-aminotridecanoico	$H_2N-(CH_2)_{12}-COOH$	nylon 13	173

Figura N° 1.8.- Efectos de la configuración zig zag y de los puentes de hidrógeno [48].

Nylon derivado de:	diácido y diamina	diácido y diamina	diácido y diamina	aminoácidos	aminoácidos
Número de carbonos	impar e impar	par y par	impar	par	par
Grupos amido bien ubicados para enlace -H	mitad	todos	todos	mitad	mitad
Punto fusión	bajo	alto	alto	alto	bajo

Nota: Otras combinaciones ácido-amina, par-impar, impar-par en lo que a N° de carbonos respecta dan puntos de fusión bajos y solo están en condiciones de formar puentes de H, la mitad de grupos amidos.

Figura N° 1.9.- Efectos de la configuración zig zag y de los puentes de hidrógeno [48,49].

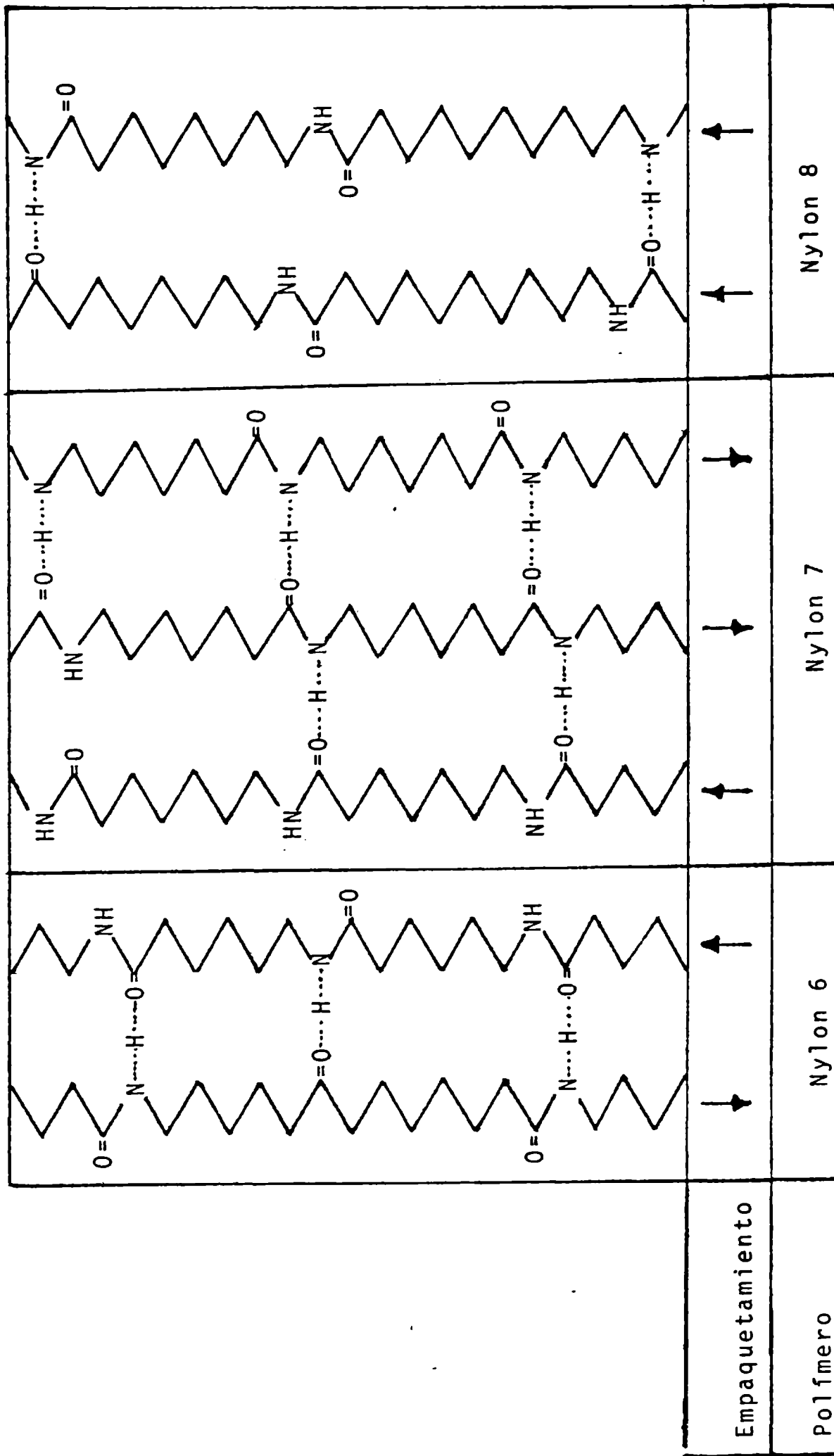


Tabla 1.3.: Efecto de algunos solventes sobre nylon 11 [50].

NATURALEZA QUIMICA DEL SOLVENTE	NOMBRE	COMPORTAMIENTO
Derivados de halógenos	Dicloroetano Cloroformo Tricloroetileno Tetracloruro de carbono Bromuro de tolueno	No solvente No solvente No solvente No solvente Ligeramente solvente
Alcohol	Metanol Etanol Alcohol bencílico	No solvente No solvente Ligeramente solvente
Alcohol + derivado halógeno	Alcohol + cloroformo	Hincha ligeramente
Clorhidrinas de glicol	Monoclorhidrina Diclorhidrina Triclorhidrina	Solvente en caliente Solvente en caliente Solvente en caliente
Aminas aromáticas	Anilina O-toluidina	Mal solvente Ligeramente solvente en caliente
Nitroderivados	Nitrobenceno	Hincha ligeramente
Amidas	Formamida Acetamida	Solvente en caliente Buen solvente en caliente
Acidos	Acido sulfúrico puro Acido fórmico Acido acético	Buen solvente Buen solvente Solvente en caliente
Acidos halogenados	Acido mono, di, tricloroacético	Buenos solventes
Fenoles	Fenol Cresoles, o,m,p. Xylenoles	Buen solvente Buen solvente o<p<m Buen solvente
Aldehído fenólico	Aldehído salicílico	Buen solvente
Acidos fenólicos	Acido salicílico	Buen solvente
Alcoholes fluorados	Hexafluorisopropanol Trifluoretanol	Buen solvente Ligeramente solvente en caliente

cadenas poliméricas constituye también un factor importante para la formación de puentes de hidrógeno en los nylons; así por ejemplo en los nylons 6 y 8 podrán formarse 100% de puentes de hidrógeno solamente cuando las cadenas adyacentes tengan la secuencia de los grupos -CO-NH- en sentidos opuestos (empaquetamiento antiparalelo), en caso contrario (empaquetamiento paralelo) sólo es posible formar el 50% de los enlaces de hidrógeno. En el caso del nylon 7 en el estado cristalino siempre hay 100% de puentes de hidrógeno. Las Figs. 1.8. y 1.9. ilustran lo expuesto para nylons derivados de aminoácidos y de diaminas-diácidos.

Como los grupos amídicos pueden saturarse mutuamente por formación de puentes de hidrógeno, las poliamidas presentan propiedades especiales: insolubilidad, elevado punto de fusión, resistencia mecánica, etc.

La formación de tales puentes de hidrógeno se dificulta o impide modificando la regularidad estructural de la poliamida, lo que puede conseguirse, por ejemplo, utilizando para su síntesis diaminas o diácidos sustituidos, o mezclas de dos o más diaminas o diácidos. Con ello aumenta la solubilidad de la poliamida y disminuye su punto de fusión.

A diferencia de los otros productos termoplásticos, las poliamidas no tienen una zona de reblandecimiento, sino un punto de fusión bastante definido, pasando del estado sólido al líquido en un intervalo de 1-2°C. Además el punto de fusión depende apenas del grado de polimerización, variando sólo apreciablemente con la naturaleza de los componentes. En general, el punto de fusión aumenta al disminuir la longitud de la cadena de los monómeros componentes (Tabla 1.2.).

También es característica de las poliamidas su capacidad de absorción de agua. En el almacenaje en condiciones climáticas normales absorben de 2 a 3% de humedad, En atmósfera muy húmeda o sumergidas unas horas en agua llegan a tomar del 8 al 12%. En general, la absorción de agua aumenta con el número de grupos peptídicos de la cadena poliamídica y disminuye con el grado de cristalinidad. La absorción de humedad es muy importante ya que de ella dependen algunas características mecánicas de las poliamidas. En atmósfera muy seca endurecen y se vuelven quebradizas. Estos procesos de absorción y desorción de agua son reversibles, de modo que al humedecer los materiales o fibras de poliamidas, vuelven a adquirir su elasticidad original. El agua actúa pues, prácticamente como "plastificante" de las poliamidas.

Las poliamidas muestran, en comparación con otros altos polímeros, propiedades mecánicas notables. Considerando su peso molecular relativamente bajo, éstos policondensados lineales se destacan entre los productos termoplásticos por su alta tenacidad, resistencia a la flexión, dureza superficial y resistencia a la abrasión, sobre todo en estado orientado. Además tienen la propiedad de poder estirarse y orientarse en frío. Estos dos fenómenos producen una gran anisotropía en las propiedades y un gran aumento de la resistencia del material. Así, en la poliamida 6, la resistencia al desgarre aumenta de 550 a 3000 Kg/cm² al pasar del estado no orientado al orientado, y en la poliamida 6,6 pasa de 750 a 3500 Kg/cm². De esta posibilidad de aumento de las características mecánicas por orientación de las cadenas poliméricas se hace uso en la práctica en la fabricación de fibras, hilos, hojas, correas, etc.

El comportamiento de los nylons en solución es fuertemente afectado por la presencia de los grupos polares amido (-CONH-). La disolución perfecta del nylon requiere por lo tanto una fuerte interacción entre el solvente y los grupos amido de modo que los puentes de hidrógeno interamídicos puedan ser destruídos. Los solventes de los nylons 6 y 6,6 son tradicionalmente divididos en cuatro grupos [53]:

(a): ácidos fuertes como son ácido sulfúrico y ácido fórmico.

(b): fenoles; fenol, cresol.

(c): alcoholes alifáticos fluorados; 2,2,3,3,-tetrafluoropropanol, 2,2,2,- trifluoroetanol.

(d): soluciones concentradas de algunas sales en alcoholes.

La solubilidad de otros nylons es predominantemente dependiente de la frecuencia de grupos amido en su cadena; así el nylon 4 que tiene mayor frecuencia de tales grupos en su cadena que el nylon 6, es disuelto en todos los solventes de este último; pero no ocurre tal cosa si se trata de nylon 12 que tiene menor frecuencia de grupos amido que el nylon 6, [53,54].

Para el estudio de propiedades de los nylons en solución, particularmente en la determinación de los parámetros moleculares, se usan muchas veces solventes multicomponentes que permiten la aplicación de métodos analíticos que con solventes monocomponentes no podrían ser usados. En tabla N° 1.3., se presentan algunos solventes del nylon 11 [50].

1.3. IMPORTANCIA DEL NYLON 11

Las excelentes características físico-mecánicas (resistencia a la abrasión y al ataque químico, alta tenacidad y buena elasticidad) de las poliamidas son determinantes para que estos polímeros tengan su principal aplicación tecnológica en la fabricación de fibras (hilos, sogas, cordones, etc.).

El nylon 11 comparado con otras poliamidas, por su menor capacidad de absorción de agua (conserva mejor rigidez) es preferido en la fabricación de monofilamentos (cepillos, material deportivo, cerdas, etc.) y su menor punto de fusión permite procesarlo de formas no logradas con otros nylons, como recubrimientos de lecho fluidizados.

Asimismo este nylon es uno de los pocos polímeros sintéticos de importancia comercial que se obtiene a partir de recursos renovables [50].

II. MATERIALES, METODOS Y RESULTADOS

2.1. MATERIALES Y METODOS

2.1.a.- Muestras de polímero

En el presente estudio, se usaron tres muestras de nylon 11: comercial (Rilsan - Ato Chimie) post polimerizado pp_1 y post polimerizado pp_2 . Los dos últimos son de mayor peso molecular y se obtuvieron en los laboratorios de la División Macromoléculas del INIFTA, mediante condensación en estado sólido [55,56] del nylon 11 comercial. Para esto, una masa definida de nylon comercial, se colocó en una ampolla de vidrio especialmente diseñada con un brazo lateral en el que se coloca un agente desecante (pentóxido de fósforo) para absorber el agua resultante de la poliamidación. La ampolla una vez evacuada y sellada, se somete a calentamiento a una temperatura lo suficientemente alta para acelerar la polimerización, pero no para alcanzar la fusión porque ocasionaría dificultades en la posterior disolución del polímero. En nuestro caso se calentó a 172°C (punto de fusión del nylon 11 es 183°C) durante 8 días.

Las muestras de polímero fueron fraccionadas a fin de obtener especies con una variación fina del peso molecular (ver sección 2.3.2.a.).

2.1.b.- Solventes

Los solventes usados son: m-cresol de calidad analítica marca FLUKA, purificado por destilación a presión reducida, hexafluoroisopropanol puro marca MERCK. Como precipitantes, se usaron etanol de calidad analítica marca CARLO ERBA, heptano normal de calidad analí-

tica marca MERCK y benceno procedente de Petroquímica General Mosconi.

2.1.c.- Técnicas empleadas

En el presente estudio, se usaron los métodos analíticos siguientes: viscosimetría, titulación conductimétrica de grupos finales, fraccionamiento por precipitación sucesiva y dispersión de luz.

Además, se desarrolló y aplicó un método numérico que permite calcular pesos moleculares ponderales a partir de datos de fraccionamiento.

2.2. VISCOSIMETRIA

2.2.1.- Fundamento teórico

El método viscosimétrico es el más empleado en la determinación de pesos moleculares de altos polímeros por su exactitud y sencillez. Puede aplicarse prácticamente a toda la gama de pesos moleculares de polímeros, excepto en el caso de macromoléculas muy ramificadas (como el glicógeno) pues en ellas, el comportamiento viscoso no es función del peso molecular.

La magnitud característica de este método es la viscosidad intrínseca, o índice de Sauter, que se define como el valor límite que adquiere la viscosidad específica reducida (η_{sp}/c) de una solución cuando la concentración y el gradiente de velocidad G tienden a cero.

$$[\eta] = \lim[\eta_{sp}/c] \quad (2.1)$$

$$c \rightarrow 0$$

$$G \rightarrow 0$$

$$\text{donde, } \eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \quad (2.2)$$

η : viscosidad de la solución

η_0 : viscosidad del solvente

G : gradiente de velocidad (ver sección 2.2.1.b.)

H. Staudinger [57,58] fue el que postuló por primera vez una relación fundamental entre el peso molecular de un polímero M con la viscosidad $[\eta]$ de su solución mediante la ecuación:

$$[\eta] = KM \quad (2.3)$$

Esta ecuación ligeramente modificada, correlaciona empíricamente la viscosidad intrínseca de una solución polimérica con el peso molecular del polímero. Tal expresión se la conoce con el nombre de relación de MARK-HOUWINK-SAKURADA.

$$[\eta] = KM^a \quad (2.4)$$

donde K y a son constantes empíricas que dependen del par polímero-solvente considerado y de la temperatura [59].

El flujo de fluidos incomprescibles dentro de un régimen laminar (viscoso) a través de un capilar está descrito por la ley de Hagen - Poiseuille, [60,61], según la cual el flujo volumétrico de fluido y las fuerzas que lo originan se relacionan mediante la expresión siguiente:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 L \eta} \quad (2.5)$$

donde, V , es el volumen de fluido de viscosidad η que circula en un tiempo t por un capilar de radio interno r y longitud L , bajo una diferencia de presión $\Delta P = \rho gh$, que genera la columna de líquido de altura h . Por lo tanto, la última expresión puede escribirse así:

$$\eta = \frac{g r^4 \pi \rho h t}{8 V L} \quad (2.6)$$

ρ es la densidad del fluido, g es la constante de gravedad.

Esta ley, supone que:

- 1.- El flujo es independiente del tiempo (estado estacionario).
- 2.- El fluido es newtoniano (η independiente del gradiente de velocidad G).
- 3.- Los efectos extremos son despreciables.
- 4.- El fluido se comporta como un medio continuo.
- 5.- No hay deslizamiento sobre la pared del capilar.

De estas suposiciones, la tercera, implica corregir los efectos extremos (entrada y salida), hasta que el perfil de velocidades del flujo se torna parabólico. Sin embargo, este efecto es despreciable si la longitud del capilar es lo suficientemente grande. Los viscosímetros capilares usados están normalizados de tal manera que hacen innecesaria la corrección por efectos de extremos.

Al añadir a un solvente de viscosidad η_0 , moléculas de polímero, la viscosidad aumenta, pasando a un valor η que depende de la concentración, del peso molecular medio, de la forma de las moléculas y de la temperatura. De este modo, si se usa el mismo viscosímetro bajo las mismas condiciones, tanto para el solvente como para la solución, se tiene la viscosidad relativa:

$$\eta_{\text{relat}} = \eta/\eta_0 \quad (2.7a)$$

y según ecuación (2.6):

$$\eta_{\text{relat}} = \rho t / (\rho_0 t_0) \quad (2.7b)$$

y,

$$\eta_{\text{sp}} = (\rho t - \rho_0 t_0) / (\rho_0 t_0) \quad (2.8)$$

Si la solución es suficientemente diluída tal que $\rho \approx \rho_0$, la viscosidad específica puede determinarse, midiendo los tiempos de flujo del solvente (t_0) y los de las soluciones en estudio (t):

$$\eta_{\text{sp}} = (t - t_0) / t \quad (2.9)$$

Para polímeros de bajo grado de polimerización se deben usar concentraciones altas por lo que las densidades ρ y ρ_0 serán distintas siendo necesario usar la ecuación (2.8)

a.- Relación de viscosidad intrínseca y peso molecular

El problema clásico de esferas sólidas suspendidas en fluidos newtonianos fue formulado y resuelto por Einstein [62] en 1905. Este arribó a una expresión de la viscosidad η de una suspensión, dada por:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5 \psi \quad (2.10a)$$

donde ψ es la fracción en volumen de las esferas suspendidas, es decir:

$$\psi = \frac{\text{volumen de las partículas}}{\text{volumen de la solución}} \quad (2.10b)$$

Si, n es el número de partículas (cada una de volumen v , masa m y peso molecular M) y V el volumen de la solución, la relación (2.10b) se transforma en:

$$\psi = \frac{n \cdot v}{V} = \frac{m \cdot v \cdot N_a}{M \cdot V} = \frac{c \cdot v \cdot N_a}{M} \quad (2.10c)$$

donde, N_a es el número de Avogadro y c la concentración de soluto en la solución.

Con ecuación (2.10a) se obtiene:

$$\eta/\eta_0 - 1 = 2.50c \cdot v \cdot N_a/M$$

Con las ecuaciones (2.1) y (2.2) se halla:

$$[\eta] = \lim(\eta_{sp}/c) = 2.5 v \cdot \frac{N_a}{M} \quad (2.10d)$$

$$c \rightarrow 0$$

$$G \rightarrow 0$$

Si el radio de las partículas se considera proporcional al radio de giro de la macromolécula, entonces $v \propto R_g^3$. Y como para teta solventes y para buenos solventes (ver 1.2.7.c.), $R_g \propto M^{0.5}$ y $R_g \propto M^{0.6}$, respectivamente [44,63,64], resulta que:

$$\begin{array}{ll} v \propto M^{1.5} & \text{Para teta solventes} \\ v \propto M^{1.8} & \text{Para buenos solventes} \end{array} \quad (2.10e)$$

Por lo tanto reemplazando en (2.10d), se obtiene:

$$\begin{aligned} [\eta] &= K M^{0.5} && \text{Para teta solventes} \\ [\eta] &= K M^{0.8} && \text{Para buenos solventes} \end{aligned} \quad (2.10f)$$

En resumen según el comportamiento termodinámico del solvente se pueden esperar exponentes entre 0.5 y 0.8 en la ley de Mark-Houwink.

b.- Gradiente de velocidad G. Su influencia en la viscosidad

Para fluidos newtonianos siendo τ la tensión de cizalla y $G = \partial v / \partial r$ (variación de la velocidad con respecto al radio del conducto) el gradiente de velocidad, el comportamiento viscoso de fluidos está dado por la ley de Newton de la viscosidad.

$$\tau = \eta \cdot \partial v / \partial r$$

ó

$$\eta = \tau / G \quad (2.11)$$

Como se expresó anteriormente, soluciones poliméricas para $[\eta]$ relativamente alta tienden a comportarse como fluidos no newtonianos. Este comportamiento se hace mucho más evidente cuando las cadenas están fuertemente expandidas como en el caso de poliacrilamidas y poli electrolitos en agua, nitratos de celulosa en solventes orgánicos, etc. [65,66].

El gradiente de velocidades en un tubo de flujo no es uniforme y observa una distribución cualitativamente contraria a la de velocidades, es decir, el gradiente de velocidades alcanza, su máximo en

la superficie del tubo y se anula en el centro del tubo. Para líquidos newtonianos [66,67]:

$$\bar{G} = 2/3 G_{\text{máx}} \quad (2.12)$$

$$G_{\text{máx}} = r\Delta P / (2\eta L)$$

Las medidas usan como referencia el \bar{G} del solvente. Como $\Delta P = \rho gh$; la expresión anterior, se transforma en:

$$G_{\text{máx}} = r\rho gh / (2\eta L) \quad (2.13)$$

donde; ρ densidad de fluido, h altura de la columna de líquido, r radio interno del capilar.

c.- Efecto de la concentración sobre la viscosidad

Las propiedades hidrodinámicas reflejan el comportamiento de moléculas individuales sólo a dilución infinita. De modo que datos experimentales obtenidos a concentraciones finitas en general, deben ser extrapolados a concentración cero. En el caso de mediciones de viscosidad esta necesidad está incorporada en la definición de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, (ver ecuación 2.1.).

Para la extrapolación de la viscosidad reducida η_{sp}/c a dilución infinita ($c = 0$) se han propuesto como variables independientes la concentración (c) y la viscosidad específica (η_{sp}), surgiendo así, dos grupos de ecuaciones correspondientes a las respectivas extrapolaciones.

c.1.- Extrapolaciones con respecto a la concentración (c)

Huggins [68] desarrolló la viscosidad específica reducida en una serie de potencias de la concentración:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K_H [\eta]^2 c + \dots \quad (2.14)$$

donde K_H adopta un valor cercano a 0.35 para polímeros flexibles en buenos solventes y tiende a crecer al disminuir la calidad termodinámica del solvente.

Kramer [69] propuso, la relación:

$$\ln \eta_r/c = [\eta] + K_{HR} [\eta]^2 c \quad (2.15)$$

donde $\eta_r = 1 + \eta_{sp}$.

Desarrollando el logaritmo alrededor de $\eta_{sp} = 0$

$$\ln \eta_r/c = \eta_{sp} - (\eta_{sp}/c)^2 c/2 + \dots \quad (2.16)$$

y sustituyendo (2.14) en (2.16), resulta:

$$\ln \eta_r/c = [\eta] + [\eta]^2 (K_H - 1/2) c \dots$$

de donde se deduce, que:

$$K_H - K_{KR} = 1/2$$

Tomando logaritmos de ambos miembros de la ecuación (2.14), se obtiene la ecuación de Martin [70]

$$\begin{aligned} \log [\eta_{sp}/c] &= \log[\eta] + \log(1 + K_H [\eta] c) \\ &\approx \log[\eta] + K_M [\eta] c \end{aligned} \quad (2.17)$$

c.2.- Extrapolaciones con respecto a η_{sp}

Schulz y Blaschke [71] propusieron la relación:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K_\eta [\eta] \eta_{sp} \quad (2.18)$$

K_η es aproximadamente 0.28 para polímeros en buenos solventes.

Se han apreciado ventajas [66,72] de este tipo de extrapolación respecto de la de Huggins en el sentido de que ajustan perfectamente a una recta, datos experimentales que con la relación de Huggins muestran una marcada curvatura. Además la ecuación (2.18) permite calcular $[\eta]$ en forma más directa que las anteriores relaciones.

Si se toman logaritmos a ambos miembros de ecuación (2.18), se obtiene la ecuación de Marx-Figini [73]:

$$\begin{aligned} \log [\eta_{sp}/c] &= \log[[\eta] (1 + k_\eta \eta_{sp})] \\ &\approx \log[\eta] + K_{MF} \eta_{sp} \end{aligned} \quad (2.19)$$

En esta ecuación la pendiente no depende de $[\eta]$ reduciendo así el error en la extrapolación. Hoffmann [74] postuló una dependencia tipo Arrhenius de la viscosidad específica reducida con la concentración:

$$\ln \eta_r/c = [\eta] + K_{HF} [\eta] \ln \eta_r \quad (2.20)$$

K_{HF} es aproximadamente -0.2 para polímeros flexibles en buenos solventes y va aumentando a medida que disminuye la calidad termodinámica del solvente.

2.2.2.- Procedimiento experimental para la determinación de la viscosidad intrínseca.

El procedimiento experimental para medir la viscosidad de una solución, generalmente consiste en efectuar una comparación del tiempo "t" de flujo requerido para que un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar, con el correspondiente tiempo " t_0 " de flujo del solvente a través del mismo capilar y en las mismas condiciones. Para los requerimientos del presente estudio se usaron viscosímetros capilares tipo Ostwald de 0.7 mm de diámetro; sin recurrir a corrección por efecto de gradiente de velocidad, debido a que las viscosidades intrínsecas medidas son relativamente moderadas (< 300 ml/gr) [59].

Las concentraciones a usar deben ser tales que el valor de η_{sp} esté comprendido en el rango de 0.25 a 0.75 [67].

En este estudio se usó la relación (2.18) de Schulz-Blaschke por las ventajas expuestas y por que correlaciona los datos experimentales con un índice de regresión superior a 0.99 para las tres muestras usadas. La viscosidad $[\eta]$ se obtuvo extrapolando el gráfico de ecuación (2.18) a concentración cero y de la pendiente de tal recta se obtiene k_{η} .

Las medidas de viscosidad se realizaron a 30°C usando m-cresol como solvente (Tablas 2.1., 2.2. y Figuras 2.1., 2.2. y 2.3.) obteniéndose los siguientes valores para $[\eta]$ y k_{η} de las tres muestras de polímero usadas.

MUESTRA	$[\eta]$ ml/gr	K_n
Nylon comercial	105.1	0.33
Nylon pp ₁	241.0	0.32
Nylon pp ₂	280.4	0.33
PROMEDIO		0.33

El valor de $K_n = 0.33$ fue usado posteriormente para todas las medidas de $[\eta]$ de las muestras de polímero obtenidas por fraccionamiento.

Tabla 2.1.: Determinación de $[\eta]$ para el Nylon 11 comercial en m-cresol a 30°C.

CONCENTRACION x 10 ³ (gr/ml)	t_0 (seg)	t (seg)	η_{sp}	η_{sp}/c (ml/gr)
2.579	88.5	115.1	0.300	116.3
3.066	88.5	120.4	0.360	117.4
3.747	100.0	145.0	0.450	120.1
4.033	88.5	131.4	0.490	121.5
4.078	100.0	149.9	0.499	122.4
4.826	100.0	161.1	0.611	126.6
5.031	88.5	145.2	0.641	127.4
5.128	100.0	165.9	0.659	128.5

Graficando η_{sp}/c vs η_{sp} ; se obtiene la recta:

$$\eta_{sp}/c = 105.1 + 34.8 \cdot \eta_{sp}$$

Indice de correlación: 0.993

De donde: $[\eta] = 105.1$ ml/gr

$$K_n = 0.33$$

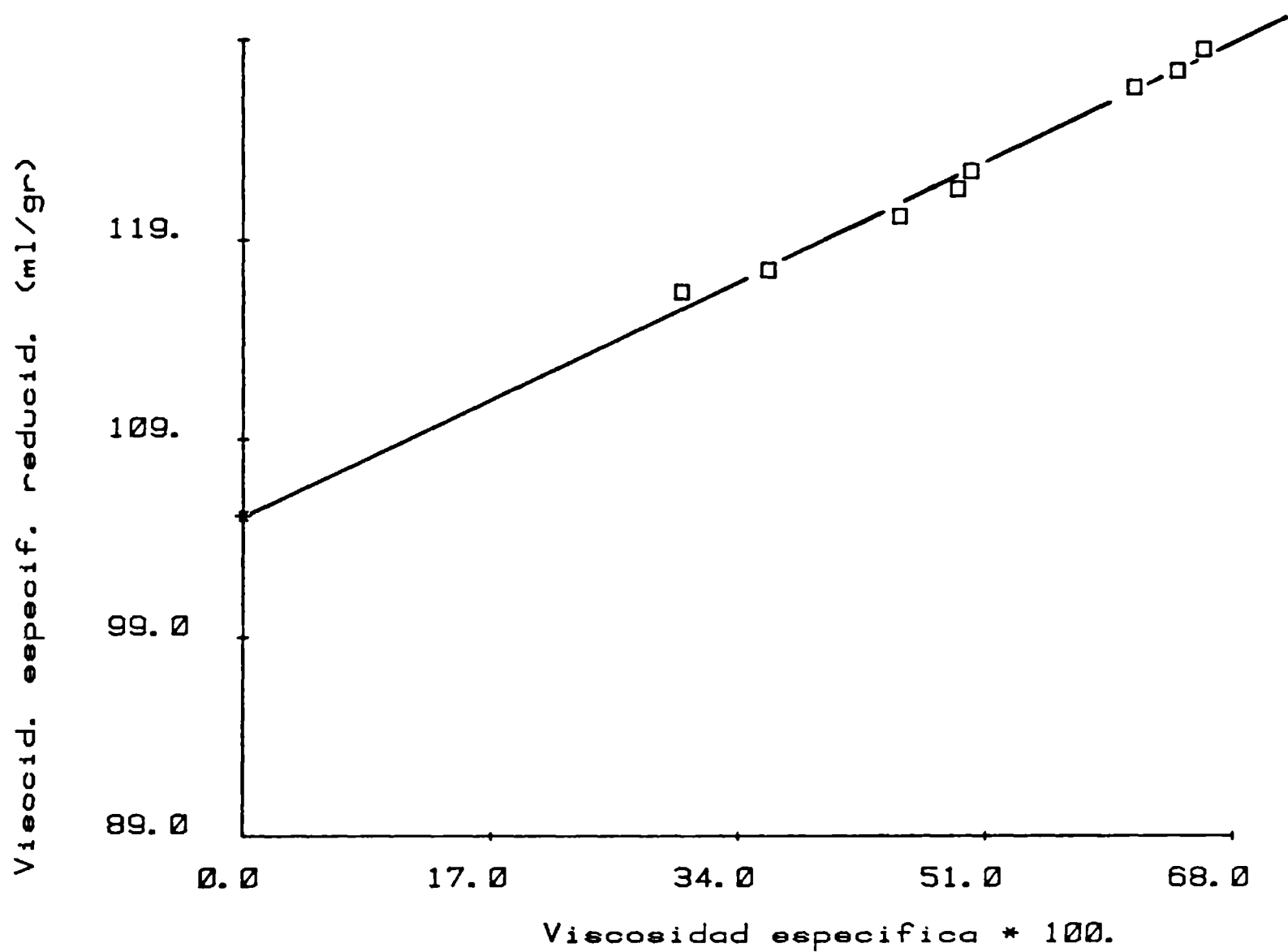


Figura N° 2.1.- Viscosidad intrínseca de nylon 11 comercial.

Tabla 2.2.: Determinación de $[\eta]$ para nylon 11 postpolimerizado pp₁,
en m-cresol a 30°C.

CONCENTRACION x 10 ³ (gr/ml)	t ₀ (seg)	t (seg)	η _{sp}	η _{sp} /c (ml/gr)
1.003	88.5	111.7	0.262	261.2
1.235	88.5	117.6	0.329	266.4
1.588	100.0	144.0	0.440	277.1
1.906	100.0	153.8	0.538	282.3
2.28	88.5	147.2	0.663	290.8
2.58	100.0	177.0	0.770	298.4

Al graficar η_{sp}/c vs η_{sp} , se halla la recta:

$$\eta_{sp}/c = 241.01 + 77.12 \eta_{sp}$$

Indice de correlación: 0.989

$$[\eta] = 241.0 \text{ ml/gr}$$

$$K_{\eta} = 0.32$$

Tabla 2.3.: Determinación de $[\eta]$ para nylon 11 postpolimerizado pp_2 , en m-cresol a 30°C .

CONCENTRACION $\times 10^3$ (gr/ml)	t_0 (seg)	t (seg)	η_{sp}	η_{sp}/c (ml/gr)
0.945	88.5	114.3	0.292	309.0
1.195	100.0	137.6	0.376	314.6
1.537	88.5	132.8	0.501	326.0
1.681	88.5	137.2	0.550	327.2
2.128	100.0	174.7	0.747	351.0

Para η_{sp}/c vs η_{sp} , con un índice de correlación $R = 0.990$, se obtiene la recta:

$$\eta_{sp}/c = 280.4 + 91.6 \eta_{sp}$$

de donde: $[\eta] = 280.4 \text{ ml/gr}$

$$K_{\eta} = 0.33$$

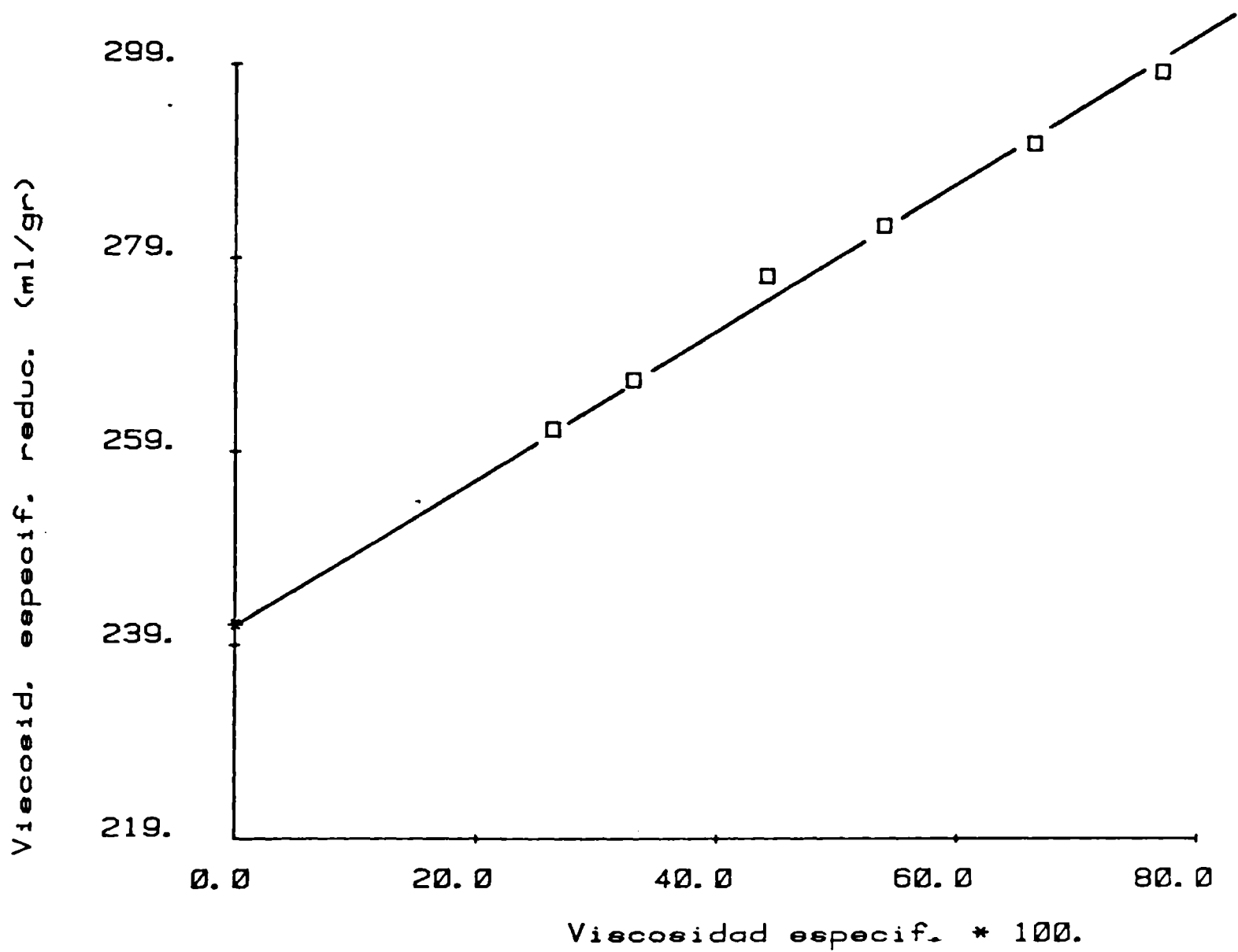


Figura N° 2.2.- $[\eta]$ de nylon 11 ($\bar{M}_n = 35000$).

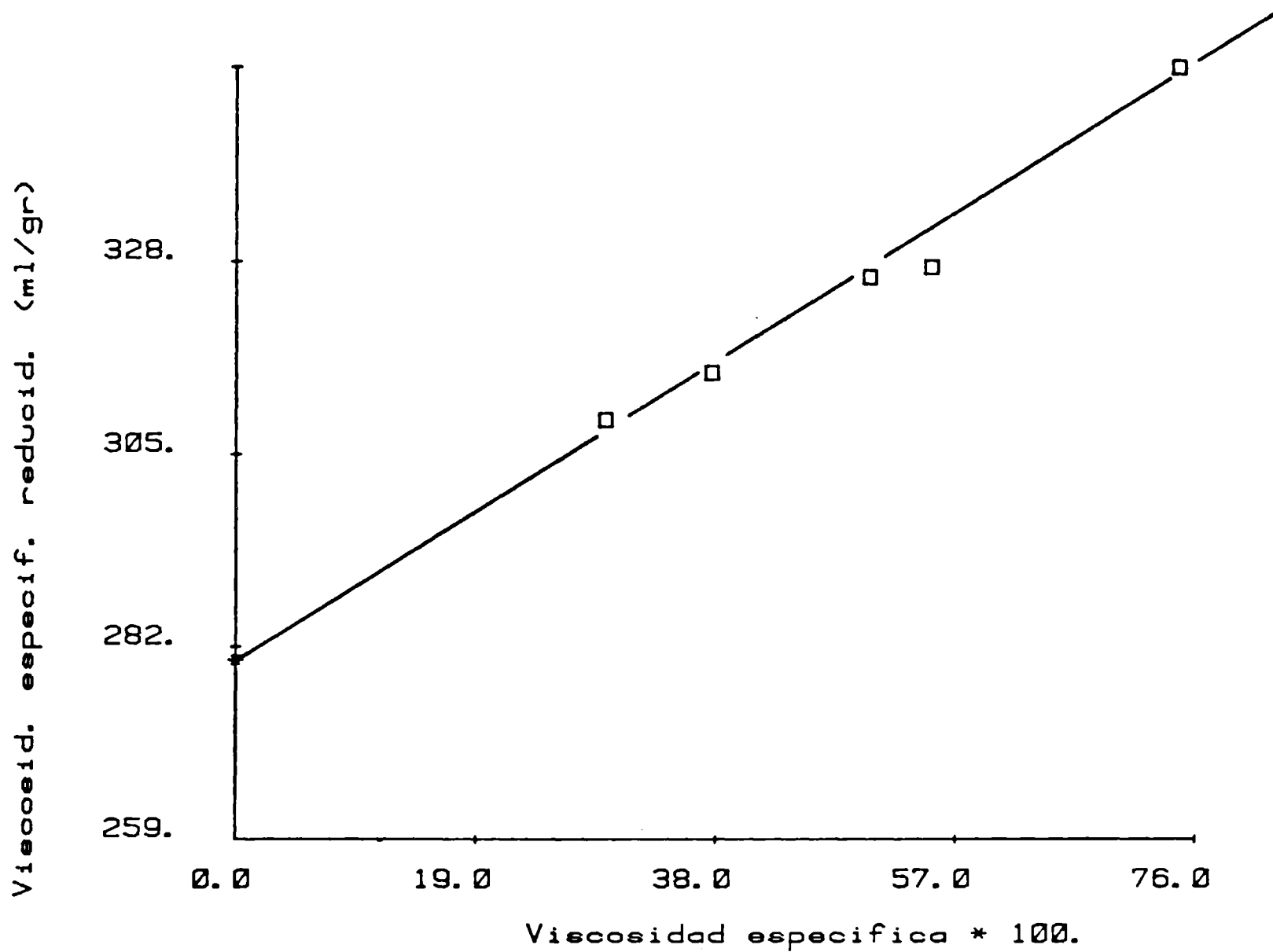


Figura N° 2.3.- $[\eta]$ nylon postpolimerizado ($\bar{M}_n = 43100$).

2.3. DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES

2.3.1.- Introducción

Pesos moleculares de los polímeros pueden determinarse por métodos físicos (presión osmótica, dispersión de luz, etc), o si las circunstancias lo permiten, por análisis químico de grupos finales.

Todos los métodos físicos requieren como condición indispensable la disolución del material polimérico. La disolución debe ser tal que las moléculas contribuyan individualmente a la propiedad física medida. Esto implica una extrapolación a dilución infinita de las medidas realizadas.

En el caso de propiedades coligativas el uso de solventes teta (ver 1.2.7.c.) permite facilitar las mediciones para el comportamiento ideal de las mismas.

En el presente estudio se usaron el análisis de grupos finales y el método de dispersión de luz para determinar \bar{M}_n y \bar{M}_w , respectivamente.

2.3.2.- Análisis de grupos finales

Estos métodos requieren que la estructura del polímero sea previamente establecida, es decir que se conozca el número de grupos funcionales por molécula, determinables químicamente. Esencialmente consiste en una medición del número de moléculas que existen en un peso dado de muestra, por tanto suministra el peso molecular promedio número del polímero.

Históricamente estos métodos han sido aplicados a polímeros obtenidos por condensación, los que por su forma de preparación, tienen grupos finales reactivos en relación estequiométrica con el número

ro de moléculas. Dado que la concentración de esos grupos varía inversamente con el peso molecular, estos métodos resultan más inexactos a medida que el peso molecular crece. El límite superior de su aplicación, depende pues de la exactitud y sensibilidad de la técnica empleada y de la precisión requerida en la determinación del peso molecular.

Según Flory [75], los métodos químicos de análisis de grupos finales son aplicables aproximadamente hasta pesos moleculares de 25000; sin embargo, posteriormente, mejorando la precisión de los aparatos de laboratorio y la pureza de los solventes usados en esta técnica, se ha superado este límite, alcanzando aproximadamente a los 50000 de peso molecular promedio numérico [76,77].

Estos métodos de grupos finales son excelentes para pesos moleculares entre 5000 y 10000, sobre todo cuando los polímeros son obtenidos por condensación. Se debe señalar que en esta zona de pesos moleculares los métodos físicos son de difícil aplicación. Usualmente se aplica este tipo de análisis a polímeros lineales. La base teórica para el cálculo es simplemente que el número total de grupos finales es el doble del número de moléculas.

En algunos casos especiales, cada molécula contiene un grupo final de un tipo particular. Polímeros preparados por condensación de aminoácidos por ejemplo, contienen un grupo amino y otro carboxilo como extremos de cada molécula. La valoración de ambos grupos permite una medida directa del número de moléculas. Polímeros obtenidos por adición contienen un tipo particular de fragmentos de iniciador, fragmentos de transferencia de cadena, o fragmentos de terminación

de cada molécula y no se han encontrado procedimientos generales para el análisis de grupos finales de este tipo de muestras.

La concentración de grupos finales es usualmente expresada en unidades de equivalentes (de polímero o de titulante gastado hasta el punto final) por gramo de polímero. Llamando n al número de equivalentes por molécula de polímero ($n = 1$ ó 2), la relación entre el peso molecular promedio número \bar{M}_n , y la concentración de grupos finales, resulta:

$$\bar{M}_n = \frac{n}{(\text{concentración grupos finales})} \quad (2.21)$$

Si llamamos V , al volumen de titulante de normalidad N , gastado hasta el punto final de la titulación y W a la masa de polímero en la solución, la ecuación anterior se convierte en:

$$\bar{M}_n = \frac{n \times W}{V \times N} \quad (2.22)$$

Titulación conductimétrica de grupos finales amino

Para la titulación de grupos finales amino se usa fundamentalmente ácidos fuertes y solventes acuosos. El titulante se agrega lentamente y en pequeñas cantidades, registrándose la relación entre volumen de titulante y la resistencia del puente de conductividad. A medida que se adiciona el ácido, el contenido de grupos amino disminuye, formándose una sal ionizada y consecuentemente elevándose la conductividad de la solución (Fig. 2.4. recta M0). Una vez neutralizados los grupos amino, la adición de un exceso de ácido eleva el con-

tenido de iones hidrógeno, ocasionando un marcado incremento de la conductividad (Fig. 2.4. recta ON). El punto de equivalencia está dado por la intersección de las dos rectas (punto O) y el volumen gastado corresponde a la abscisa de este punto.

Este método es uno de los más aplicables a las poliamidas. La única desventaja es su lentitud, la que es compensada por su fácil automatización en casos de análisis rutinarios [78].

En la literatura se encuentran métodos de titulación para medir grupos finales amino en nylon 6. Así Broser [79], tituló potenciométricamente con ácido perclórico en una mezcla m-cresol-ácido acético. Un método potenciométrico automatizado usando mezcla de m-cresol-alcohol isopropílico como solvente es descrito por Wolf y Mobus [80]. Wang [81] describe un método de titulación de grupos amino y carboxilo en la misma solución, usando como solvente alcohol bencílico, enfriado y diluido en agua y metanol, usando como titulante un ácido y base estándar.

Waltz y Taylor [82] hallaron que algunos copolímeros de nylon y homopolímeros de bajo peso molecular podían disolverse en mezclas fenol-etanol-agua pudiéndose titular conductimétricamente y potenciométricamente con ácido clorhídrico; algunos prefieren una mezcla de fenol y metanol como solvente [83].

Todos estos métodos son válidos sólo en ausencia de ácidos o bases extrañas. Típicas interferencias constituyen residuos de solvente en muestras fraccionadas, aditivos básicos o ácidos en polímeros modificados, las reacciones de hidrólisis originadas en la titulación de una base débil con un ácido fuerte o viceversa, y residuos de ácidos en las polimerizaciones interfaciales.

Procedimiento Experimental

1.- Equipo usado: El equipo usado estuvo constituido por:

- Un puente de conductividad LKB tipo 3216 B.
- Una celda de conductividad con $k = 0.0207 \text{ cm}^{-1}$.
- Un osciloscopio.
- Agitador magnético y microbureta con 0.01 ml de graduación.

2.- Solvente: m-cresol (p.a.), purificado por destilación a presión reducida.

3.- Titulante: Acido clorhídrico.

4.- Compatibilizador de la mezcla: Etanol (p.a.).

La disposición de los equipos es como se muestra en la Fig. 2.5. Se prepara una solución de polímero en m-cresol, siendo muy importante conocer la masa del mismo, pues es la que interviene en los cálculos. La variable crítica es la magnitud del peso molecular de la muestra, ello se puede ver en la Fig. 2.4. ya que M_0 debe ser suficientemente largo para permitir una segura determinación de θ . Eso significa aumentar el peso de muestra en la proporción que \bar{M}_n aumenta. La concentración se optimiza además según el volumen total que se maneja, equipo de agitación usado, posibilidad de precipitación del polímero, etc.

Una vez preparada la solución m-cresol-nylon 11, con agitación se adiciona agua para aumentar la conductividad, y, para hacer compatible esta mezcla se agrega etanol (p.a.). Las proporciones en volumen de la mezcla m-cresol-etanol-agua son aproximadamente 10; 1; 0.5, respectivamente (con estas proporciones, no se aprecia ninguna sepa-

ración de fase al agregar el agente titulante dentro del intervalo de concentraciones usado).

Luego, se introduce la celda perpendicular a la solución hasta que el nivel de líquido por lo menos la cubra completamente. La conductancia de la solución se mide en el puente de conductividad. El equilibrio del puente se determina comunmente mediante un dispositivo de ojo mágico o por audífonos.

Sin embargo, la sensibilidad que ofrecen estos mecanismos es muy reducida e induce a errores significativos sobre todo cuando se trata de altos pesos moleculares en los que una pequeña desviación del valor correcto puede conducir a resultados muy erróneos. Este inconveniente se subsana sensiblemente con el uso de un osciloscopio mediante el cual se logra el balance de la resistencia y capacitancia de la celda. Como el puente de conductividad usado posee una caja de resistencias internas en magnitud insuficiente para equilibrarlo, se le agregó una caja de resistencias externa conectada en serie a la del puente.

Se tomaron varios pares de puntos (volumen titulante (V), resistencia (R)) y se grafican las rectas que representan los puntos (V , $1/R$). La intersección corresponde al punto de equivalencia de la titulación y por tanto al volumen del titulante gastado. De este modo se determinaron los \bar{M}_n de los tres tipos de polímeros referidos en el rubro materiales, (ver Figs. 2.6., 2.7. y Tablas 2.4. y 2.5.) así como también de cada una de las fracciones correspondientes a cada uno de los fraccionamientos (ver sección 2.4.2.).

Como se aprecia en tabla 2.4., para el mismo polímero se midió \bar{M}_n variando la masa de polímero y la concentración de titulante y se

encuentra reproducibilidad del método. Por último el resumen de las medidas por titulación y viscosimétricas de las tres muestras de nylon 11 usadas en este trabajo, es:

MUESTRA	M_n gr/mol	$[\eta]$ ml/gr
nylon 11 comercial	14500	105.1
nylon 11 PP ₁	35000	241.0
nylon 11 PP ₂	43100	280.4

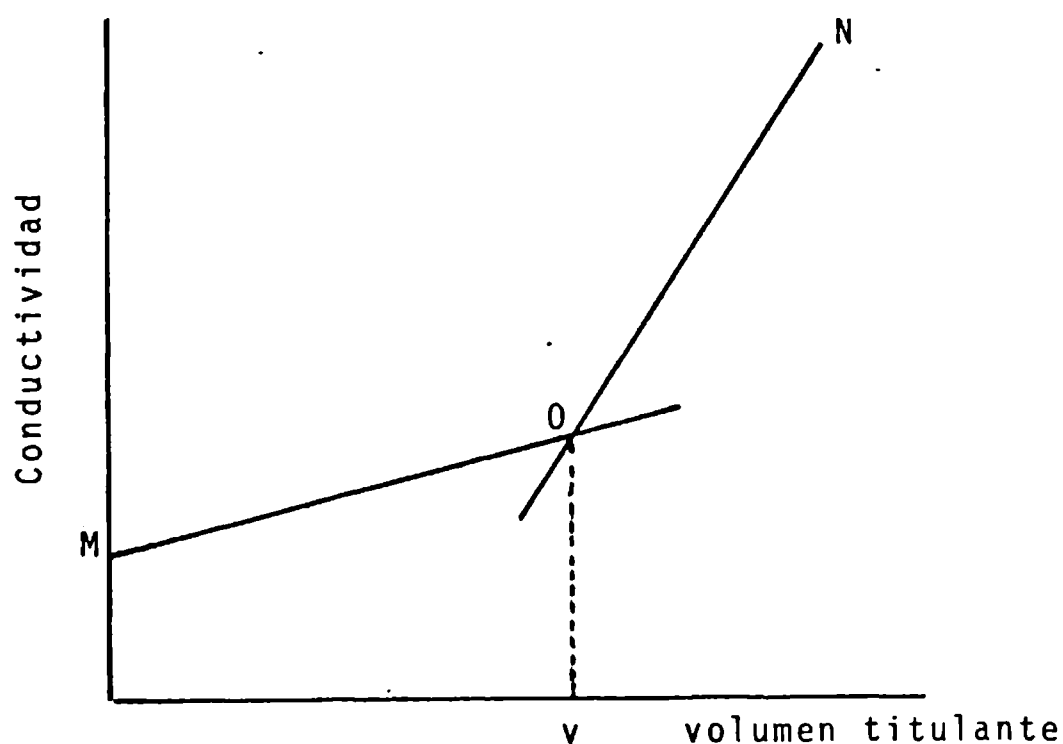
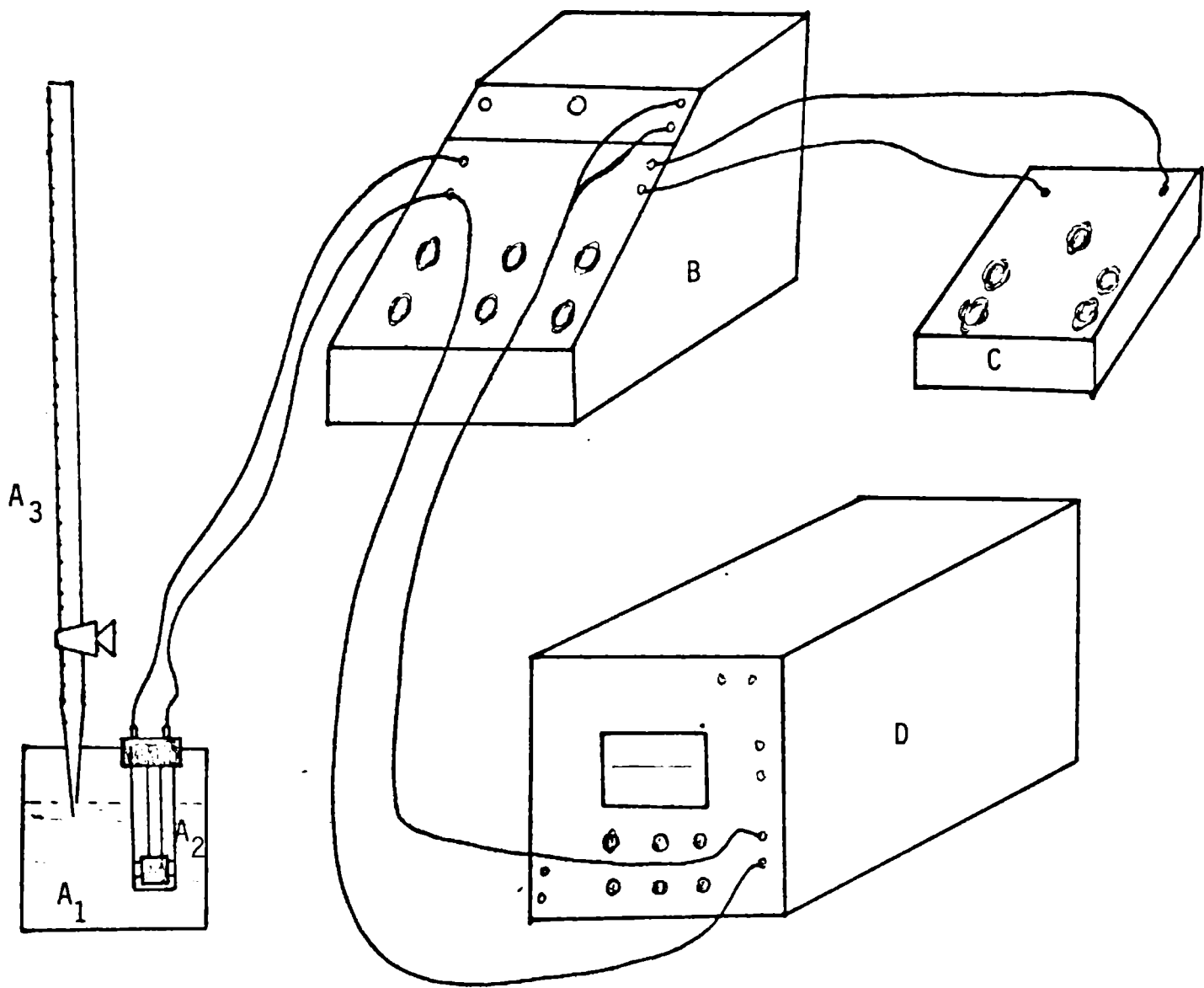


Figura N° 2.4.- Esquema de titulación conductimétrica de grupos finales.



- A₁: solución
- A₂: celda de conductividad
- A₃: bureta con titulante
- B: puente de conductividad
- C: caja de resistencia externa
- D: osciloscopio

Figura N° 2.5.- Disposición del equipo de titulación conductimétrica.

Tabla 2.4.: Determinación de Peso molecular del nylon 11-comercial-
por titulación conductimétrica.

Experimento	E_1		E_2	
Polímero (grs)	1.05555		0.15670	
Solvente (ml)	50		60	
Etanol (ml)	7		7.6	
Agua (ml)	5		5.6	
	Titulante 0.102 N (ml)	Conductividad $k = \frac{1}{R}$ (mhos)	Titulante 0.0102 N (ml)	Conductividad $k = \frac{1}{R}$ (mhos)
	0.03	5.2×10^{-5}	0.05	1.33×10^{-5}
	0.15	5.6 "	0.2	1.49 "
	0.22	5.9 "	0.32	1.69 "
	0.25	6.13 "	0.4	1.69 "
	0.30	6.4 "	0.51	1.83 "
	0.36	6.9 "	0.6	1.92 "
	0.50	7.8 "	0.7	2.0 "
	0.55	8.5 "	0.9	2.33 "
	0.60	8.9 "	1.25	3.03 "
	0.70	10.6 "	1.35	3.24 "
	0.81	12.4 "	1.46	3.42 "
	0.90	14.5 "	1.56	3.66 "
	1.0	15.9 "	1.66	3.97 "
	1.1	18.2 "	1.76	4.17 "
	1.2	22.3 "	1.81	4.37 "
	1.31	24.4 "	1.85	4.48 "
	1.36	25.6 "	1.95	4.76 "
	1.4	26.6 "	2.0	4.90 "
	1.5	29.0 "		
	1.6	31.3 "		
	1.7	32.4 "		
	1.81	35.7 "		
	1.9	37.2 "		
	2.0	40.0 "		
Línea recta MO	$10^5 k = 4.2 + 7.72 V$		$10^5 k = 1.26 + 1.13 V$	
Línea recta ON	$10^5 k = -6.67 + 23.33 V$		$10^5 k = -0.21 + 2.53 V$	
Punto final	$V = 0.625 \text{ ml}$		$V = 1.09 \text{ ml}$	
\bar{M}_n	14900		14100	

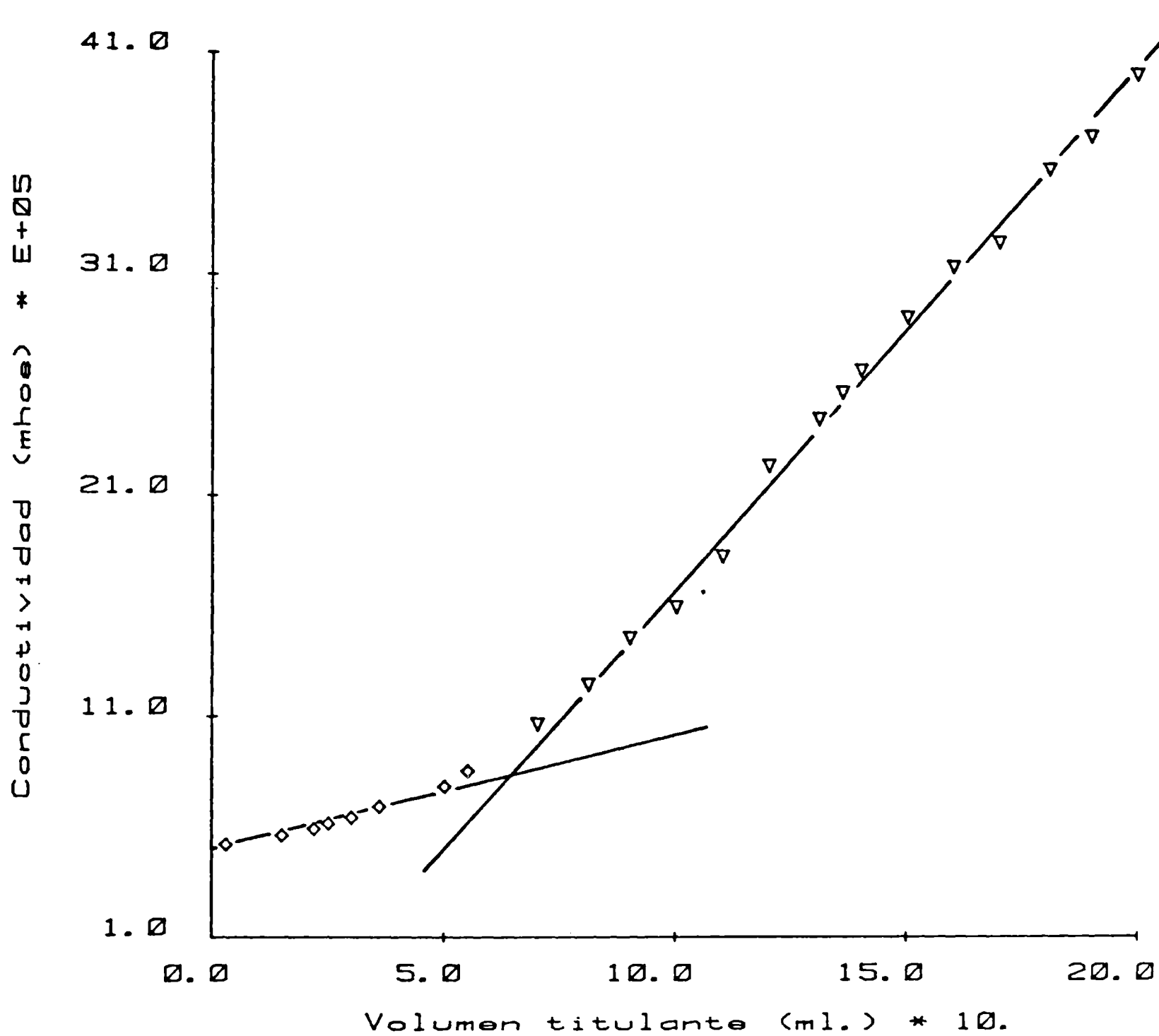


Figura N° 2.6.- Titulación característica del grupo amino nylon 11 comercial; experimento E₁.

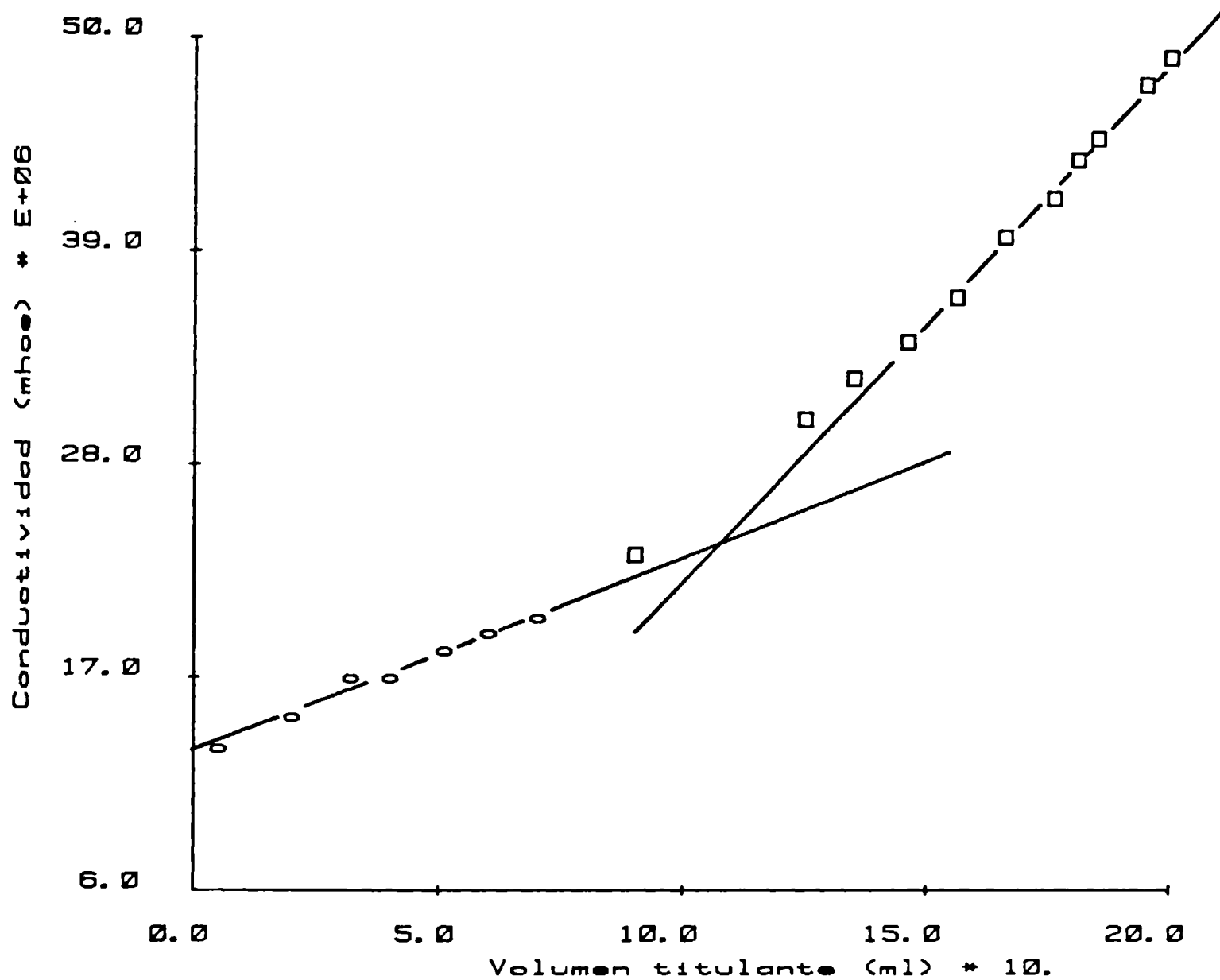


Figura N° 2.7.- Titulación conductimétrica del grupo amino de nylon 11 comercial; experimento E₂.

Tabla 2.5.: Determinación de M_n para las dos muestras de nylon 11 postpolimerizado.

Muestra	Postpolimerizado 1 (pp ₁)		Postpolimerizado 1 (pp ₂)	
Polímero (grs)	0.17851		0.081910	
Solvente (ml)	50		50	
Etanol (ml)	7		8	
Agua (ml)	5		7.0	
	Titulante HCl(0.0102)	Conductividad $k = \frac{1}{R}$ (mhos)	Titulante	$k = \frac{1}{R}$ (mhos)
	0.00	8.20 x 10 ⁻⁶	0.00	6.62 x 10 ⁻⁶
	0.05	9.35 "	0.10	7.14
	0.20	10.20 "	0.30	7.94
	0.15	10.99 "	0.60	9.43
	0.17	11.50 "	0.91	11.0
	0.23	12.82 "	1.2	12.19
	0.28	13.70 "	1.5	13.89
	0.33	14.93 "	2.5	20.58
	0.35	15.39 "	2.82	22.73
	0.40	16.67 "	3.12	24.75
	0.45	17.70 "	3.35	27.25
	0.59	20.66 "	3.55	28.74
	0.65	21.74 "	3.80	30.49
	0.70	23.87 "	4.0	32.38
	0.75	26.18 "		
	0.80	27.40 "		
	0.90	28.99 "		
	1.01	32.90 "		
	1.21	36.23 "		
Recta MO	$10^5 k = 0.806 + 2.1 V$		$k \times 10^6 = 6.4 + 5.3 V$	
Recta ON	$10^5 k = 0.085 + 3.55 V$		$k \times 10^6 = 0.7 + 8.3 V$	
Punto final	V = 0.5 ml		V = 1.9 ml	
\bar{M}_n	35000		43100	

2.3.3.- Dispersión de Luz

a.- Introducción

La dispersión de luz, es uno de los métodos físicos absolutos más usados para determinar el promedio ponderal \bar{M}_w del peso molecular.

Este método además del \bar{M}_w , suministra información sobre la calidad termodinámica del solvente (segundo coeficiente de virial A_2), así como también sobre el tamaño promedio de la molécula de polímero (radio de giro). La determinación de tales características, implica el cumplimiento de condiciones tales como eliminar efectos de interferencia inter e intra-moleculares, para cuyo objeto se extrapolan las intensidades dispersadas a ángulo cero ($\theta = 0$) y a dilución infinita ($c = 0$).

El método en sí, se basa en el fenómeno característico de las disoluciones de macromoléculas, de producir dispersión de luz cuando una onda luminosa incide sobre ellas. La intensidad y la dependencia angular de la luz dispersada dependen del tamaño y la forma de las macromoléculas. La cuantificación del fenómeno se basa en la relación de Rayleigh [84]:

$$R(\theta) = \frac{I(c, \theta) r^2}{I_0 \cdot V \cdot (1 + \cos^2 \theta)} \quad (2.23)$$

donde:

I_0 : Intensidad de luz incidente sobre un volumen V de solución polimérica de concentración c .

$I(c, \theta)$: Intensidad de luz dispersada a una distancia r de la solución.

θ : Angulo de observación respecto a la luz incidente.

Para una solución diluída de soluto químicamente homogénea, la dispersión se expresa en forma general mediante la relación Rayleigh-Debye [85,86]:

$$\frac{K_C}{R_\theta} = [M_w P(\theta)]^{-1} + 2 A_2 c + \dots \quad (2.24)$$

R_θ : Exceso de intensidad de luz dispersada por la solución respecto del solvente.

$P(\theta)$: Función de dispersión de la partícula en términos del ángulo de observación.

K : Constante óptica que para luz incidente no polarizada, es:

$$K = 2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 \lambda_0^{-4} Na^{-1} \quad (2.25)$$

λ_0 : Longitud de onda en el vacío de la radiación incidente.

n_0 : Índice de refracción del solvente.

dn/dc : Incremento específico del índice de refracción de la solución medida en condiciones (de presión, temperatura y longitud de onda de la radiación incidente) idénticas a las del experimento de dispersión.

Na : Número de Avogadro.

A_2 : Segundo coeficiente del virial [84].

La función $P(\theta)$ describe la variación angular de luz dispersada a infinita dilución. La forma $P^{-1}(\theta)$ es dependiente del tamaño y forma de la partícula dispersante y consecuentemente provee los medios para su determinación.

Cuando las partículas dispersadas son más pequeñas que 1/20 de la longitud de onda de la luz usada, la contribución a $P(\theta)$ causada por la interferencia destructiva se hace despreciable y $P(\theta)$ se reduce a la unidad. Consecuentemente ecuación (2.24) se convierte en:

$$\frac{K_C}{R_\theta} = \frac{1}{M_\omega} + 2 A_2 c + \dots \quad (2.26)$$

La relación general entre la función $P(\theta)$ y la forma de la partícula orientada al azar está dada por la fórmula de Debye [87]:

$$P(\theta) = n^{-2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\text{sen } \mu h_{ij}}{\mu h_{ij}} \quad (2.27)$$

n , es el número de subunidades (segmentos de cadena dispersantes).

h_{ij} , es la distancia entre dos segmentos i , j .

$$\mu = 4\pi \lambda^{-1} \text{sen}(\theta/2) \quad (2.28)$$

$\lambda \cong \lambda_0/n_0$ (longitud de onda de luz en el medio)

Desarrollando (2.27) como una serie despreciando términos y combinando con ecuación (1.19), se tiene:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} P(\theta)^{-1} = 1 + \mu^2 \langle Rg^2 \rangle_z / 3 \quad (2.29)$$

$\theta \rightarrow 0$

donde; $\langle Rg^2 \rangle_z$ es el promedio z del promedio cuadrático del radio de giro [$\langle Rg^2 \rangle_x$] de cada uno de los distintos x -meros que componen al especimen y esta dado por la expresión siguiente [85]:

$$\langle Rg^2 \rangle_z = \sum_x w_x M_x \langle Rg^2 \rangle_x \quad (2.29b)$$

w_x , fracción de masa del componente con peso molecular M_x y radio de giro promedio $\langle Rg^2 \rangle_x^{\frac{1}{2}}$. Con ecuaciones (2.24), (2.28) y (2.29), se obtiene:

$$\frac{K_C}{R_\theta} = M_w^{-1} \left[1 + \frac{16}{3} \frac{\pi^2}{\lambda^2} \langle Rg^2 \rangle_z \sin^2(\theta/2) \right] + 2 A_2 c + \dots \quad (2.30)$$

Esta expresión describe la dispersión de luz de una solución de polímero a baja concentración y a ángulos pequeños [85].

b.- Procedimiento Experimental

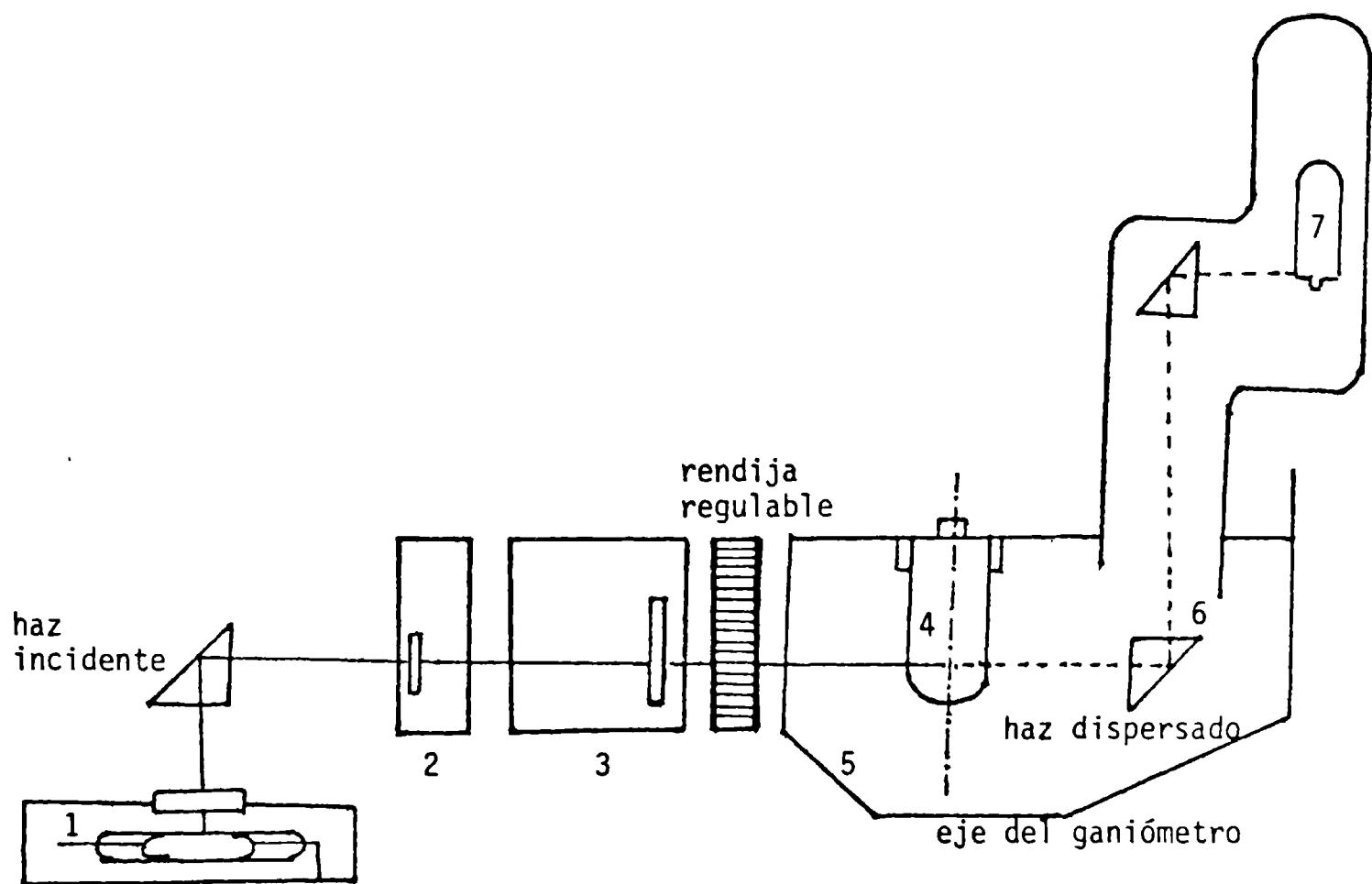
Descripción del equipo: se utilizó un fotogoniómetro marca SOFICA modelo 42000 (Fig. 2.8.). La fuente de luz (1) es una lámpara de mercurio de alta presión y 500 watts de potencia, Philips SP 500 refrigerada con agua, filtros para seleccionar la longitud de onda (2) y polarizadores (3).

La cubeta que contiene alrededor de 16 ml de solución (4) es cilindrica y puede girar alrededor del eje del goniómetro. Se sumerge en un baño de tolueno (5) cuya temperatura se regula a 0.1°C mediante un intercambiador de calor alimentado por un termostato externo, y por medio de resistencias eléctricas internas.

La luz dispersada es reflejada hacia arriba por un prisma de reflexión total (6) sumergido en el baño y es detectada por un fotomultiplicador (7) tipo 1P28 cuya corriente de salida como una señal amplificada se lee en el galvanómetro. Parte de la luz incidente es dispersada por un patrón de vidrio hacia un fotomultiplicador de re-

ferencia cuya respuesta modifica el potencial (≈ 850 V) aplicado al fotomultiplicador de medida (7) corrigiendo las pequeñas fluctuaciones en la luz emitida.

Figura N° 2.8.- Esquema del fotogoniómetro SOFICA 42000



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

La intensidad de luz incidente fue controlada midiendo intermitentemente la intensidad dispersada por un patrón de vidrio, previamente calibrado.

La alineación óptica fue verificada por D. Rosenwasser [34] midiendo la variación angular de la dispersión de benceno (provisto por Petroquímica General Mosconi y destilado sobre sodio). Se usó la ecuación de dispersión [88, 89, 90]

$$\frac{I(\theta)}{I(90)} \times \text{sen } \theta = 1 + \frac{1 - \rho_u}{1 + \rho_u} \cos^2 \theta \quad (2.31)$$

donde ρ_u es el factor de depolarización, una medida de la anisotropía de la molécula de líquido:

$$\rho_u = U_h / U_v \quad (2.32)$$

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

Siendo $\cos^2 \theta$ la variable independiente y el primer miembro de ecuación (2.31) el dependiente, los puntos que se obtienen se ajustan a una recta, verificando la correcta alineación óptica del sistema, que incluye la orientación de la celda respecto del haz incidente. El factor de depolarización $\rho_u = 0.4$ obtenido se aproxima a 0.38 obtenido por otros autores [88,90].

La calibración fue realizada por D. Rosenwasser [87], consistió en medir la intensidad dispersada por benceno cuya razón de Rayleigh se conoce $R_b = 17.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (determinada para $\lambda_0 = 546 \text{ nm}$ y 30°C) por Tomimatsu y Palmer [91]. La intensidad de dispersión del benceno se contrastó con la intensidad dispersada por un patrón de vidrio (Ist) usado posteriormente como referencia para las medidas. Se analizó por dispersión de luz una muestra de poli(metilmacrilato) ob-

teniéndose un \bar{M}_w concordante con el peso molecular promedio viscosimétrico deducido de las ecuaciones de calibración correspondientes de H.J. Cantow y col. [92] y G. Meyerhoff y G.V. Schulz [93], lo que permite controlar la calibración del equipo.

c.- Preparación de soluciones

Usando hexafluorisopropanol como solvente se prepararon soluciones de polímero en matraces de 5 veces más volumen que la solución. La disolución aparentemente es rápida, sin embargo, cada muestra se mantuvo 24 horas en agitación permanente a temperatura ambiente.

Es muy importante en dispersión de luz, obtener soluciones ópticamente vacías (sin partículas en suspensión). Esta eliminación de partículas extrañas es crítica en soluciones de bajo (o muy alto) índice de refracción. En nuestro caso se filtraron las soluciones directamente a las celdas de medida dentro de una caja de madera para reducir la contaminación por polvo atmosférico del laboratorio.

Para la filtración se usaron jeringas de 10 ml a las cuales se adosa, mediante un ensamble tipo bayoneta, un pequeño filtro de acero inoxidable para membranas de 13 mm de diámetro. Se usaron 2 membranas superpuestas de 0.45 μ de tamaño de poro, de teflon marca Sartorius.

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

d.- Limpieza de las cubetas

Después de utilizar las celdas de dispersión de luz, se lavan con ácido fórmico o ácido sulfúrico repetidas veces para eliminar restos de polímero, luego con abundante agua. Se enjuagan con agua destilada, se secan en estufa y luego se traslada a la columna de de polvoración, que es un equipo especial para ese fin.

En este equipo, la cubeta se coloca invertida en la parte superior de la columna. Allí llegan chorros de solvente destilados in situ, el que escurre por las paredes arrastrando el polvo consigo. Las cubetas después de haber sido sometidas a este tratamiento durante 6 a 8 horas, se dejan enfriar y se guardan en un desecador.

e.- Datos y cálculos

Las intensidades dispersadas por las soluciones de polímero se midieron entre 30° y 150°. Para cada muestra se midió, además, la in tensidad de dispersión de un volumen de solvente con el cual se prepararon las soluciones. Entre solución y solución se midió la intensidad de dispersión del patrón de vidrio para considerar las variaciones, en general pequeñas, de la intensidad de la luz incidente. El patrón fue calibrado con benceno puro.

Las medidas de las intensidades dispersadas se normalizan respecto de la intensidad dispersada a 90° y se reducen a unidades de dispersión [86,87] de la sustancia mediante la relación:

$$R_{\theta} = \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta} \cdot R_b \cdot Q \cdot \left(\frac{n_0}{n_b}\right)^2 \frac{1}{t^2(1-4f^2)} [I(\theta) - 2f I(180-\theta)] \quad (2.33)$$

donde se toman en cuenta los efectos de dispersión secundaria en las interfaces baño tolueno/pared de la cubeta y pared de cubeta/solución. En el primer caso el tolueno y el vidrio tienen iguales índices de refracción, de modo que su efecto de dispersión es despreciable. En el segundo caso, el factor de corrección [94], $f = \left[\left(\frac{n_o}{n_o + n_v} \right) \right]^2$ es muy pequeño (0.0069) y también es despreciable. $n_o = 1.25$ índice de refracción del hexafluorisopropanol y $n_v = 1.47$, índice de refracción del vidrio. Por lo tanto (2.33) se reduce a:

$$R_\theta = \frac{\text{sen } \theta}{(1 + \cos^2 \theta)} \cdot R_b \cdot Q \cdot \left(\frac{n_o}{n_b} \right)^2 I(\theta) \quad (2.34)$$

donde $(n_o/n_b)^2$ es la corrección por índice de refracción que surge de comparar los flujos de energía radiante que detecta el fotomultiplicador cuando dispersan líquidos distintos [88]. Las intensidades exceso relativas I , se calculan, para el ángulo de dispersión θ , mediante la relación:

$$I(\theta) = \frac{G(\theta)}{G_{st}} - \frac{G_o(\theta)}{G_{st,o}} \quad (2.35)$$

G es señal de galvanómetro para la solución, G_o , para el solvente y G_{st} para el patrón de vidrio; el factor $Q = G_{st}/G_b$ es la constante de calibración del patrón de vidrio en unidades de dispersión de ben eno.

En tablas 2.6. y 2.9. se presentan los datos medidos para las dos muestras de polímeros, así como en tablas 2.7. y 2.10., los factores de Rayleigh reducidos y en tablas 2,8, y 2.11. las abscisas para el diagrama de Zimm ($\text{sen}^2(\theta/2) + 0.1 c$) así como los pesos moleculares y los segundos coeficientes del virial.

En cada caso, se elaboró el correspondiente diagrama de Zimm [85] para apreciar mejor las extrapolaciones que son necesarias (Figs. 2.9. y 2.10.). Se usaron para este efecto, las relaciones de Rayleigh reducidas Kc/R_θ y la función $\text{sen}^2(\theta/2) + kc$ como ordenadas y abscisas, respetivamente. La obscura usada es compuesta, siendo k una constante elegida convenientemente, en nuestro caso se tomó $k = 0.1$. Los conjuntos de datos correspondientes a cada concentración y a cada ángulo se extrapolan a concentración y ángulo cero, respectivamente. La extrapolación a $\theta = 0$ de los valores de $(Kc/R_\theta)_{c=0}$ y la extrapolación a $c = 0$ de los valores de $(Kc/R_\theta)_{\theta=0}$ dan una ordenada común cuya inversa es el promedio del peso molecular ponderal \bar{M}_w (ver ecuación 2.30). De la pendiente inicial de la recta $(Kc/R_\theta)_{c=0}$ se deduce el promedio z del promedio cuadrático del radio de giro $\langle Rg^2 \rangle_z$, y de la pendiente de la recta $(Kc/R_\theta)_{\theta=0}$ se calcula el promedio de dispersión de luz del segundo coeficiente del virial (A_{2d}) [84].

Los diagramas de Zimm indican que cada solución se comporta linealmente frente a $\text{sen}^2(\theta/2) + 0.1c$. El efecto, de la contaminación por partículas suspendidas es tanto más importante cuanto más bajo es el peso molecular y se evidencia más fuertemente a pequeños ángulos (30° - 50° , a veces hasta a 60°) observándose una pronunciada curvatura a concentraciones pequeñas. Por tal razón no son tomados en cuenta para los cálculos (aún tomando en cuenta esos puntos el peso molecular sólo estaría afectado entre un 5% y 10%).

Las mediciones se dan en tablas 2.6. y 2.9., donde la primera fila indica las concentraciones usadas para las medidas. La segunda fila, las intensidades de dispersión del patrón de vidrio (en unida-

Tabla 2.6.: Intensidades dispersadas por soluciones de concentraciones diferentes de nylon 11 comercial y del solvente HFIP a 25°C.

Concent. mg/ml	0.00	0.49	0.59	0.974	1.22
Ist.	405	405	405	405	404
Angulo (θ)	Intensidades dispersadas				
30	930	1419	1477	1683	1841
35	690	1094	1139	1312	1435
40	530	876	909	1062	1150
45	420	713	741	876	940
50	370	620	647	761	822
60	290	481	504	590	645
70	250	407	426	498	540
75	240	385	405	477	514
80	225	364	379	448	486
90	230	363	378	443	475
100	240	376	395	466	497
105	247	392	409	478	515
110	257	415	432	510	554
120	290	478	496	593	642
130	360	597	619	741	806
135	398	674	706	839	910
140	450	764	805	961	1043
145	567	945	990	1178	1266
150	700	1159	1208	1433	1555

Tabla 2.7.: Valores de Kc/R_θ calculados para soluciones de nylon 11 comercial a 25°C.

Concent. mg/ml	0.00*	0.49	0.59	0.974	1.22
Angulo (θ)	$Kc/R_\theta \times 10^6$ mol/gr				
0	34.0	39.5	42.3	49.5	52.9
30	32.0	37.98	41.03	49.03	50.50
35	31.5	38.27	41.46	49.40	51.42
40	31.9	37.86	41.62	48.95	52.37
45	31.9	38.42	42.22	49.07	53.66
50	33.0	39.16	42.55	49.77	53.68
60	34.3	40.10	43.09	50.75	53.48
70	33.9	40.17	43.15	50.56	53.90
75	34.9	40.42	42.52	49.16	53.02
80	34.5	39.93	43.40	49.48	52.71
90	33.8	39.90	43.17	49.52	53.67
100	35.0	40.81	43.12	48.82	53.52
105	34.3	40.42	43.57	50.44	54.20
110	34.7	39.92	43.40	49.56	52.63
120	34.9	40.74	44.77	50.25	53.93
130	34.3	41.30	45.51	50.28	54.40
135	34.8	40.78	44.0	50.74	54.50
140	34.9	41.72	44.43	50.96	54.76
145	35.0	40.90	44.00	50.29	54.82
150	34.2	40.46	44.02	50.36	54.84

* Obtenido por extrapolación a concentración cero.

Tabla 2.8.: Cálculo de $\text{sen}^2(\theta/2) + 0.1 c$ para las soluciones de nylon 11 comercial a 25°C.

Concentr. mg/ml	0.0*	0.49	0.59	0.974	1.22
Angulo (θ)	$\text{sen}^2(\theta/2) + 0.1 c$				
0	0.0	0.049	0.059	0.097	0.12
30	0.07	0.11	0.13	0.16	0.19
35	0.09	0.13	0.15	0.19	0.21
40	0.12	0.16	0.18	0.21	0.24
45	0.15	0.19	0.21	0.24	0.27
50	0.18	0.22	0.24	0.28	0.30
60	0.25	0.29	0.31	0.35	0.37
70	0.33	0.37	0.39	0.43	0.45
75	0.37	0.41	0.43	0.47	0.49
80	0.41	0.46	0.47	0.51	0.54
90	0.50	0.54	0.56	0.60	0.62
100	0.59	0.63	0.65	0.68	0.71
105	0.63	0.67	0.69	0.73	0.75
110	0.67	0.71	0.73	0.77	0.79
120	0.75	0.79	0.81	0.85	0.87
130	0.82	0.86	0.88	0.92	0.94
135	0.85	0.90	0.91	0.95	0.98
140	0.94	0.93	0.94	0.98	1.00
145	0.91	0.95	0.97	1.00	1.03
150	0.93	0.98	0.99	1.03	1.06

* Calculado por extrapolación a $c = 0$.

Tabla 2.9.: Intensidades dispersadas por soluciones de concentraciones diferentes del nylon 11 postpolimerizado pp_2 y del solvente HFIP a 25°C.

Concentr. mg/ml	0.00	0.42	0.52	0.82	1.4
Ist.	410	380	380	370	405
Angulo (θ)	Intensidades dispersadas				
30	1100	2164.5	2350	2561	3148
35	740	1605	1785	1966	2451
40	550	1320	1450	1555	1978
45	470	1113	1215	1323	1710
50	368	910	1000	1110	1450
60	275	707	760	840	1110
70	228	580	610	710	900
75	210	535	570	630	850
80	203	518	530	599	800
90	198	500	510	580	760
100	207.5	510	510	589	780
105	212.5	528	530	620	820
110	220	557	570	655	875
120	257.5	660	690	780	1060
130	322.5	827	860	997	1322
135	377.5	943	980	1149	1538
140	440	1093	1135	1316	1740
145	518	1290	1360	1547	2090
150	650	1600	1615	1885	2475

Tabla 2.10.: Valores de Kc/R_{θ} calculados para soluciones de nylon 11 postpolimerizado pp_2 a 25°C.

Concent. mg/ml	0.00* solvente	0.42	0.52	0.82	1.4
Angulo (θ)	$Kc/R_{\theta} \times 10^6$ mol/gr				
0	9.6	13.4	15.6	19.1	25.5
30	8.4	13.05	13.90	18.10	25.74
35	8.3	13.53	14.00	18.21	25.64
40	8.5	13.10	13.94	19.00	26.18
45	8.6	13.40	14.38	19.15	25.82
50	8.3	13.84	14.79	19.23	25.74
60	9.5	13.62	15.10	19.79	26.10
70	9.6	13.75	15.75	19.12	26.71
75	9.6	13.85	15.55	20.34	26.06
80	9.2	13.53	16.17	20.4	26.46
90	9.7	13.48	16.18	20.22	26.86
100	9.8	14.05	17.40	21.12	27.58
105	9.4	14.24	17.52	20.93	27.45
110	9.8	14.37	17.16	21.13	27.40
120	10.2	14.62	16.90	21.38	27.16
130	10.1	14.91	17.37	21.20	27.87
135	9.7	15.26	17.79	21.29	27.6
140	10.0	15.38	17.94	21.94	28.67
145	10.0	15.35	17.49	21.89	27.98
150	9.8	14.97	18.26	21.87	28.95

* Obtenido por extrapolación a concentración cero.

Tabla 2.11.: Cálculo de $\text{sen}^2(\theta/2) + 0.1 c$ para las soluciones de nylon
11 postpolimerizado pp_2 a 25°C .

Concent. mg/ml	0.0*	0.42	0.52	0.82	1.4
Angulo (θ)	$\text{sen}^2(\theta/2) + 0.1 c$				
0	0.0	0.042	0.052	0.082	0.14
30	0.07	0.11	0.12	0.15	0.21
35	0.09	0.13	0.14	0.17	0.23
40	0.12	0.16	0.17	0.20	0.26
45	0.15	0.19	0.20	0.23	0.29
50	0.18	0.22	0.23	0.26	0.32
60	0.25	0.29	0.30	0.33	0.39
70	0.33	0.37	0.38	0.41	0.47
75	0.37	0.41	0.42	0.45	0.51
80	0.41	0.46	0.47	0.50	0.55
90	0.50	0.54	0.55	0.58	0.64
100	0.59	0.63	0.64	0.67	0.73
105	0.63	0.67	0.68	0.71	0.77
110	0.67	0.71	0.72	0.75	0.81
120	0.75	0.79	0.80	0.83	0.89
130	0.82	0.86	0.87	0.90	0.96
135	0.85	0.90	0.91	0.94	0.99
140	0.94	0.93	0.94	0.97	1.02
145	0.91	0.95	0.96	0.99	1.05
150	0.93	0.98	0.99	1.02	1.07

* Calculado por extrapolación a $c = 0$.

des arbitrarias galvanométricas) correspondientes al solvente y a cada una de las concentraciones c . El resto de la tabla presenta para cada ángulo θ , la intensidad de dispersión del solvente y de cada una de las soluciones.

En tablas 2.7. y 2.10. se indican los valores de Kc/R_θ para cada ángulo θ y a cada concentración c .

Combinando ecuaciones (2.25), (2.34) y (2.35) se obtiene:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{K^* c (1 + \cos^2 \theta)}{\left[\frac{G(\theta)}{G_{st}} - \frac{G_0(\theta)}{G_{st,0}} \right] \text{sen } \theta} \quad (2.36)$$

El coeficiente K^* incluye, además de los términos propios de su definición, ecuación (2.25), los términos constantes de la ecuación usada para R_θ (ecuación 2.34)). Por lo tanto:

$$K^* = 2\pi^2 n_b^2 (d_n/d_c)^2 \lambda_0^{-4} Na^{-1} R_b^{-1} Q^{-1} \quad (2.37)$$

Los valores individuales de los distintos parámetros son:

$$\lambda_0 = 5461 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$Na = 6.025 \times 10^{23}$$

$$n_b = 1.4988$$

$$R_b = 17.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$Q = 1.17$$

El valor de $d_n/d_c = 0.25 \text{ cm}^3/\text{gr}$ se tomó de referencia [95] y corresponde a soluciones de nylon 12 en hexafluorisopropanol. Dada la

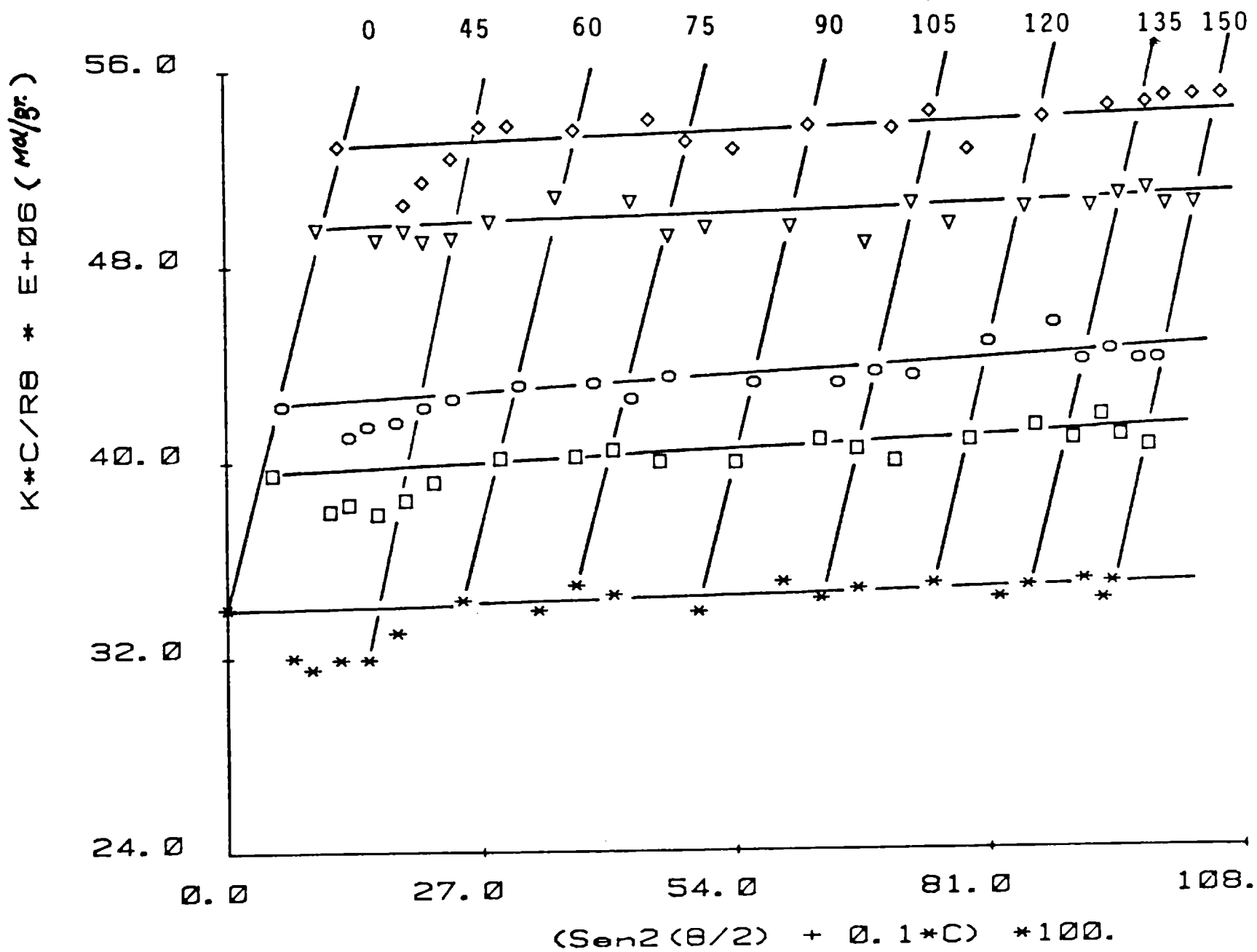


Figura N° 2.9.- Diagrama de Zimm-nylon 11 comercial.

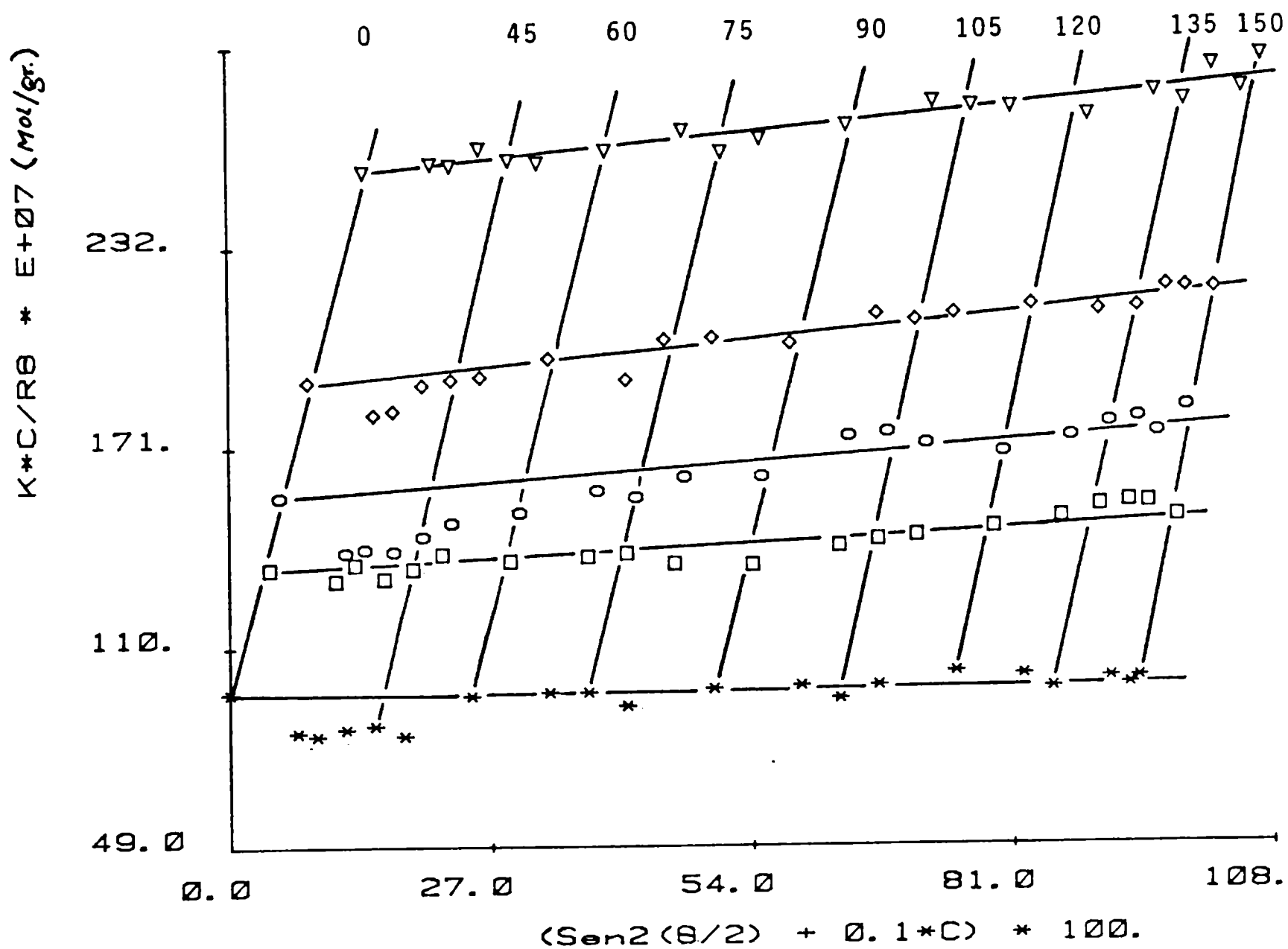


Figura 2.10.- Diagrama de Zimm-nylon 11 postpolimerizado PP₂.

similitud de nylon 11 y 12 se justifica tal aproximación. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente:

MUESTRA	M_w (gr/mol)	$A_2 \times 10^5$ (mol ml gr ⁻²)	$[\langle Rg^2 \rangle_z]^{1/2}, \text{Å}$
Nylon 11 comercial	29400	7.8	< 180
pp ₂	104200	5.6	< 180

Puesto que la pendiente de la línea $c = 0$ en cada uno de los diagramas de Zimm (para el comercial y el pp₂) es prácticamente nula, se concluye que el radio de giro es menor que aproximadamente $\lambda/20$ por lo que no es posible obtenerlo con la técnica usada.

2.4. FRACCIONAMIENTO

2.4.1.- Introducción

Como se dijo anteriormente (item 1.2.5.), virtualmente todos los polímeros sintéticos son mezclas multicompuestas que contienen cadenas de diferentes longitudes. Las macromoléculas individuales pueden diferir también en otros aspectos (cadena ramificada, estereo_o rregularidad, composición química en los copolímeros). Estas últimas diferencias no son muy accesibles a la discusión, fundamentalmente porque no existen o son muy escasos los tratamientos teóricos y experimentales cuantitativos correspondientes.

En este estudio solamente se trata de homopolímeros lineales polidispersos. Para determinar su composición macromolecular, es de-

cir, su distribución de pesos molecular, se usa la técnica experimental basada en la separación de fase líquido-líquido del polímero en solución, técnica que en muchos casos se lleva a cabo con relativa facilidad.

La distribución de las macromoléculas en las dos fases está determinada por la longitud de cadena; consecuentemente la separación de fases da dos fracciones que difieren en peso molecular promedio (ver 1.2.7.b.). El fraccionamiento completo de un polímero comprende una cantidad de tales separaciones que producen una serie de fracciones diferenciadas entre sí por su peso molecular promedio.

El fraccionamiento puede hacerse con propósito analítico o preparativo. Los intervalos de concentración, involucrados son muy amplios, aunque la solución inicial es generalmente diluida, la fase concentrada obtenida puede contener 30% o más de polímero.

a.- Condiciones de equilibrio [96,97]

Un sistema cerrado, a presión y temperatura constantes, en equilibrio estable puede ser descrito por su mínima energía libre. Despreciando los efectos superficiales en un sistema multifásico en equilibrio, los potenciales químicos de un dado componente son iguales en cada una de las fases.

El potencial químico del solvente en una solución de un homopolímero esta dado por [96]:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{G}_K = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 + x_1 \phi_2^2 \right] \quad (2.38)$$

donde $\Delta\mu_1$, es la diferencia entre los potenciales químicos del solvente en la mezcla y en el estado líquido puro. ϕ_2 es la fracción en vo

lumen de polímero en solución. χ_1 , coeficiente de interacción que no es dependiente de la concentración, x , grado de polimerización.

Si un número de fases (denotado por primera, segunda y tercera etc.) esta en equilibrio, entonces ha de cumplirse para el componente de grado de polimerización x , la condición:

$$\Delta\mu_x^I = \Delta\mu_x^{II} = \Delta\mu_x^{III} = \dots \quad (2.39)$$

El coeficiente de distribución de las especies poliméricas x entre las dos fases líquidas en equilibrio [101], se obtiene haciendo uso de la condición (2.39) y de la ecuación (2.38), resultando:

$$\phi_x^{II} / \phi_x^I = \exp(\sigma x) \quad (2.40)$$

donde ϕ_x^{II} y ϕ_x^I denotan las fracciones volumétricas de especies x en la fase concentrada y diluída respectivamente. σ es el parámetro de separación que depende de la naturaleza del sistema escogido, conteniendo el coeficiente de interacción χ , las concentraciones totales de polímero en las dos fases y su peso molecular promedio. La teoría indica que $\sigma > 0$ [101], y resulta independiente del grado de polimerización x .

Si $R = V^{II}/V^I$, la relación de volúmenes de las fases concentrada y diluída, la fracción de peso f_x del constituyente de grado de polimerización x en la fase diluída es:

$$f_x^I = \frac{1}{1 + R e^{\sigma x}} \quad (2.41)$$

y en la fase concentrada para la misma especie es:

$$f''_x = \frac{R e^{\sigma x}}{1 + R e^{\sigma x}} \quad (2.42)$$

De estas dos últimas relaciones se obtiene la expresión de Schulz:

$$\frac{f''_x}{f'_x} = R e^{\sigma x} \quad (2.43)$$

Este desarrollo teórico se aplica más adelante (ver sección 2.4.4.) a los datos experimentales.

En la última expresión puede apreciarse que a bajo valor de R, la mayoría de las especies más pequeñas quedan en la fase diluída debido a su mayor volumen. Los diversos factores que afectan la eficiencia del fraccionamiento usando el equilibrio sol-gel han sido estudiados por distintos autores [101]. Flory [98] sugiere que la máxima concentración de partida puede variar con $x^{-\frac{1}{2}}$. Pepper y Rutherford [99] consideran que la concentración inicial del polímero es el factor más importante en la eficiencia del fraccionamiento. Schneider [100] confirmó analíticamente esta regla.

b.- Condiciones de un fraccionamiento

Un fraccionamiento en el sentido elemental, significa una separación de macromoléculas en función de su tamaño, procurando obtener muestras de distribución molecular angosta, a las cuales se pueda aplicar las técnicas que conduzcan a la caracterización molecular correspondiente, sin necesidad de correcciones por polimolecularidad. Todo fraccionamiento debe por tanto, satisfacer las siguientes condiciones:

- b.1.- Las muestras obtenidas deben cubrir un intervalo de peso molecular conveniente.
- b.2.- Las fracciones deben poseer una distribución angosta de pesos moleculares.
- b.3.- El rendimiento en cada fracción debe ser lo suficientemente grande como para poder posteriormente aplicar los métodos analíticos.

Las tres condiciones son entre sí contradictorias, especialmente las dos últimas, por lo que la literatura presenta variados procedimientos que intentan satisfacer tales condiciones. El fraccionamiento por precipitación sucesiva es uno de los más empleados, por requerir un solo solvente y un no solvente (precipitante) para el polímero.

c.- Criterios internos para el fraccionamiento

Hay, afortunadamente, dos criterios para juzgar los resultados de un fraccionamiento. Primero, la suma de los pesos de las fracciones debería ser equivalente o muy próxima al peso original del polímero no fraccionado usado para el fraccionamiento. Segundo, la viscosidad intrínseca del polímero global, debe ser equivalente o muy próxima a la viscosidad intrínseca obtenida a partir de las fracciones correspondientes. Diferencias en este último control pueden indicar alguna transformación química del polímero (hidrólisis, oxidación, reticulación).

Los dos criterios pueden expresarse de la siguiente manera:

$$W = \sum_{i=1}^L W_i$$

$$[\eta] = \sum_{i=1}^L w_i [\eta_i] \quad (2.44)$$

donde, W es la masa total de polímero usado en la solución inicial; W_i , masa de cada fracción; w_i , fracción de peso de cada fracción obtenida ($w_i = W_i/W$); $[\eta_i]$ viscosidad intrínseca de cada fracción; L el número de fracciones y $[\eta]$ viscosidad intrínseca del polímero total.

2.4.2.- Fraccionamiento por precipitación sucesiva

La precipitación fraccionada se lleva a cabo, adicionando el no solvente a una solución diluida del polímero hasta que aparece una ligera turbidez a la temperatura de fraccionamiento. El equilibrio se asegura homogenizando la solución por aumento de temperatura. Luego lentamente se deja alcanzar la temperatura de fraccionamiento, que de allí en adelante debe ser cuidadosamente mantenida. Se deja que la fase concentrada (gel) precipite en una capa coherente y se retira la fase sobrenadante (sol). Se añade un nuevo incremento de precipitado a la fase sol, se reserva la fase gel y se repite el proceso hasta no obtener más turbidez por agregado de precipitante.

Frecuentemente se usa el refraccionamiento para lograr una mejor separación. Un procedimiento más eficaz es limitar los experimentos iniciales a soluciones muy diluidas, o refraccionar las primeras fracciones por una sola reprecipitación o dilución más alta, devolviendo el polímero no precipitado de esta separación a la disolución principal antes de separar la próxima fracción.

Para escoger el disolvente y el precipitante debe tomarse en cuenta lo siguiente: El precipitante debe provocar la precipitación

en una amplia gama de proporciones respecto al solvente pero que ocasione la precipitación total del polímero con una relación precipitante/solvente no muy alta. Es también muy importante la estabilidad de los líquidos (baja volatilidad, estabilidad química, etc.).

Esquemáticamente un fraccionamiento por precipitación puede presentarse en forma genérica por:

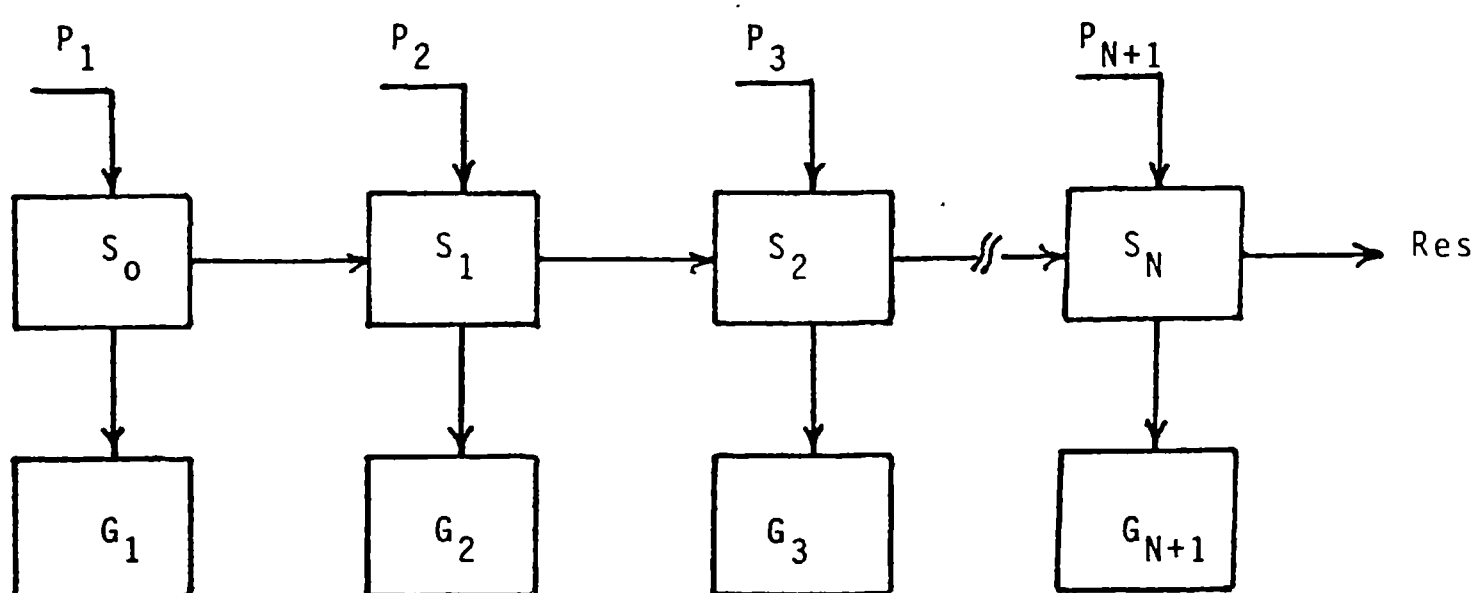


Figura N° 2.11.- Esquema general de un fraccionamiento por precipitación.

P: precipitante

S: solución de polímero

G: fase gel

R_{es}: residuo

1,2,3...N: índices correlativos para cada etapa de fraccionamiento.

2.4.2.1.- Procedimiento experimental del fraccionamiento

Se fraccionaron dos muestras de nylon 11 (comercial y postpolimerizado pp₁) disueltos en m-cresol (detalles en tablas 2.12. y 2.13.).

El procedimiento consistió en agregar a la solución a 30°C en forma lenta el precipitante (etanol p.a.) hasta apreciar turbidez. Luego se homogenizó la solución a 60°C con fuerte agitación. Seguidamente se disminuyó lentamente la temperatura hasta la del fraccionamiento (30°C); permitiendo que en estas condiciones se establezca el equilibrio entre las fases gel (concentrada) y la sol (diluída).

La fase gel se separó por centrifugación a la misma temperatura. Se lavó con etanol para eliminar restos de solvente y luego, para facilitar la posterior liofilización se lo reemplazó por benceno mediante sucesivos lavados con éste. Restos de benceno que pudieron haber quedado, se eliminaron mediante secado al vacío hasta peso constante.

La fase sol (diluída) se sometió al mismo procedimiento que la solución inicial anterior de la cual fue separada prosiguiéndose de esa manera el fraccionamiento. La fase sol final fue aquella en la que a pesar de haber agregado gran cantidad de precipitante, no se observó ningún indicio de turbidez. El polímero que esta fase sol puede poseer se obtuvo por evaporación al vacío del solvente.

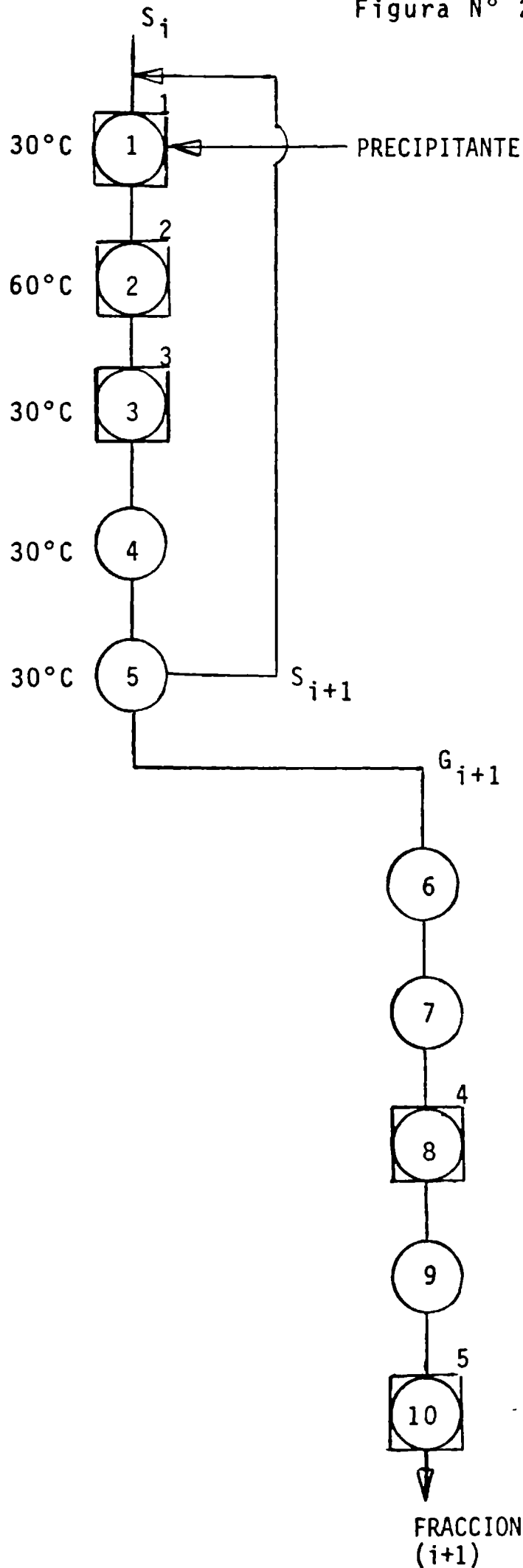
En Fig. 2.12. se presenta un diagrama de proceso para la obtención de las fracciones.

2.4.3. Discusión de los resultados de fraccionamiento

Procediendo como establece el método de fraccionamiento por precipitación sucesiva, se fraccionaron la muestra del nylon 11 comercial y el nylon postpolimerizado. En el primer caso se obtuvieron 12 fracciones y en el segundo 5 fracciones.

Para la aplicación de los criterios internos de fraccionamiento se precisan, las masas parciales de cada fracción, sus correspondien

Figura N° 2.12.: Diagrama de proceso de un fraccionamiento por precipitación sucesiva.



LEYENDA		
SIMBOLO	SIGNIFICADO	N°
	Inspección	5
	Operación	10
	Inspección-operación	5

LEYENDA

- $i = 0, 1, 2, \dots, N$
- 1,1: adición de precipitante hasta turbidez.
- 2,2: homogenización
- 3,3: precipitación
- 4: centrifugación
- 5: separación de las fases
- 7: lavados con benceno
- 8,4: liofilización de benceno
- 9: secado al vacío
- 10,5: pesado

tes $[\eta]$ y en nuestro caso los \bar{M}_n .

Primeramente se analiza el fraccionamiento del polímero comercial y luego del postpolimerizado como se ve en Tabla 2.12., las fracciones son suficientes para poder analizarlas viscosimétrica y conductimétricamente. El peso de las fracciones obtenidas sólo representa el 81% del polímero inicial. Esta significativa pérdida, puede atribuirse, principalmente al gran número de lavados (4 a 6 veces con etanol e igual número con benceno) a que se somete cada fracción hasta tenerla en condición de poder ser liofilizada. Por tal razón se puede considerar aproximadamente que las pérdidas ocurrieron en todas las fracciones y cuantitativamente en forma proporcional a la masa de cada fracción. La tercera columna de tabla 2.12. presenta la masa de cada fracción con su pérdida proporcional incluida. La última columna de la misma tabla contiene la masa relativa de cada fracción respecto a la masa total de las fracciones..

Similarmente se elaboró tabla 2.13. para el nylon 11 postpolimerizado.

Las viscosidades intrínsecas de cada una de las fracciones de ambos fraccionamientos se determinaron mediante la relación de Schulz-Blaschke $[\eta_{sp}/c = [\eta] (1 + k_\eta \eta_{sp})]$, con $k_\eta = 0.33$ ya visto en el acápite 2.2.2., obteniéndose la última columna de tabla 2.14.

Los \bar{M}_n de cada fracción se determinaron mediante titulación conductimétrica del grupo final amino (descrita en el acápite 2.3.2.). Se usó HCl 0.0102 N y 0.0010 N para el nylon comercial y postpolimerizado, respectivamente.

En tabla 2.15 (columnas 4 y 5) se indican las relaciones de conductividad versus volumen de solución titulante calculados por cua-

Tabla 2.12.: Fraccionamiento de nylon 11 comercial

Muestra inicial: 3.02227 grs en m-cresol a 30°C

Concentración inicial: 2.1%

N° Fracción	masa (grs)	masa* (grs)	fracción* w_i
A-1	0.05218	0.06207	0.0205
A-2	0.17551	0.20877	0.069
A-3	0.17603	0.20939	0.069
A-4	0.16342	0.19439	0.064
A-5	0.50301	0.59835	0.198
A-6	0.31400	0.37353	0.124
A-7	0.37872	0.45050	0.149
A-8	0.20505	0.24391	0.081
A-9	0.10525	0.12520	0.041
A-10	0.21291	0.25326	0.084
A-11	0.11081	0.13181	0.044
A-12	0.14383	0.17109	0.056
Total	2.54072	3.02227	1.000
Pérdida	0.48155		

*: Incluyendo pérdidas, proporcionales a la masa de cada fracción.

Tabla 2.13.: Fraccionamiento de nylon 11 postpolimerizado pp_1 a 30°C en m-cresol.

Muestra inicial: 1.07945 grs

Concentración inicial: 0.96%

N° Fracción	masa (grs)	masa* (grs)	fracción* w_i
B-1	0.23458	0.27488	0.255
B-2	0.29052	0.34043	0.315
B-3	0.11709	0.13721	0.127
B-4	0.21454	0.25140	0.233
B-5	0.06445	0.07553	0.070
Total	0.92118	1.07945	1.000
Pérdida	0.15827	0.000	0.000

*: Incluyendo pérdidas, proporcionalmente a la masa de cada fracción.

Tabla 2.14.: Determinación de $[\eta]$ de cada fracción de las muestras comercial y del pp_1 a 30°C en m-cresol.

N° Fracción	conc $\times 10^3$ (gr/ml)	t_0 seg	t seg	η_{sp}	$[\eta]$ ml/gr
A-1	4.034	100.5	164.3	0.635	130.1
A-2	3.469	100.5	153.6	0.528	129.6
A-3	4.597	100.5	171.9	0.710	125.1
A-4	4.215	100.5	163.2	0.624	122.8
A-5	4.669	88.4	145.1	0.641	113.3
A-6	5.860	88.4	155.4	0.758	103.5
A-7	4.472	88.4	134.6	0.523	99.7
A-8	4.924	88.4	136.5	0.544	93.7
A-9	5.725	100.5	158.6	0.578	84.8
A-10	4.378	100.5	139.9	0.392	79.8
A-11	4.346	88.4	121.4	0.373	76.4
A-12	4.600	100.5	138.1	0.374	72.4
B-1	2.080	100.0	158.7	0.587	236.4
B-2	1.950	88.5	133.3	0.506	222.4
B-3	1.260	100.0	130.0	0.300	216.6
B-4	2.210	88.5	136.3	0.540	207.4
B-5	1.290	88.5	113.1	0.278	197.4

Notación: Las fracciones del nylon 11 comercial corresponden a la denominación A ₁₋₁₂ y las del postpolimerizado a la denominación B ₁₋₅ para ambos casos se usó un K_n de Schulz-Blaschke de 0.33.

Tabla 2.15.: Determinación de \bar{M}_n de las fracciones del nylon 11 comercial (A_{1-12}) y postpolimerizado pp_1 , (B_{1-5}) por titulación conductimétrica del grupo amino.

Nº Fracción	masa (mgs.)	concent. %	línea 1 $\times 10^6 =$	línea 2 $\times 10^6 =$	*gasto de HCl:V (ml)	\bar{M}_n
A-1	94.35	0.18	6.6 + 21 V	-2.82 + 39.8 V	0.50	18500
A-2	93.25	0.18	5.07 + 18.9 V	-6.87 + 42.86 V	0.50	18300
A-3	82.51	0.16	4.9 + 22.1 V	-4.6 + 41.5 V	0.49	16500
A-4	74.0	0.14	6.6 + 23.9 V	-5.2 + 48.9 V	0.47	15400
A-5	88.50	0.17	5.8 + 16.9 V	-9.6 + 41.7 V	0.62	14000
A-6	97.00	0.19	5 + 28 V	-7.0 + 44 V	0.75	12700
A-7	82.00	0.16	7.4 + 15 V	4.5 + 19.4 V	0.66	12200
A-8	92.91	0.18	11 + 19 V	-11 + 46 V	0.81	11200
A-9	59.83	0.12	4.6 + 27.2 V	-3.9 + 42.2 V	0.57	10300
A-10	85.95	0.17	5.6 + 25.6 V	-9.0 + 43 V	0.84	10000
A-11	66.12	0.13	4.3 + 26.1 V	-10.3 + 47.2 V	0.71	9100
A-12	64.26	0.13	5.2 + 32.3 V	-8.6 + 50.7 V	0.75	8400
B-1	56.47	0.11	6 + 3.1 V	4.2 + 4.3 V	1.5	37600
B-2	57.63	0.11	9.6 + 3.5 V	2.8 + 7.5 V	1.7	33900
B-3	39.75	0.08	10.4 + 4.9 V	9.9 + 5.3 V	1.25	31800
B-4	43.36	0.08	11.4 + 4.5 V	7.9 + 6.9 V	1.46	29700
B-5	45.4	0.09	9.8 + 3.6 V	8.6 + 4.2 V	2.0	22700

* Para las fracciones A, el ácido usado como titulante fue 0.0102 N, y para las fracciones B, de 0.0010 N.

Tabla 2.16.: $[\eta]$ y \bar{M}_n de las fracciones de nylon 11 comercial

N°	Fracción	$[\eta]$	\bar{M}_n
Fracción	w_i	ml/gr	
A-1	0.021	130.1	18500
A-2	0.069	129.6	18300
A-3	0.069	125.1	16500
A-4	0.064	122.8	15400
A-5	0.198	113.3	14000
A-6	0.124	103.5	12700
A-7	0.149	99.7	12200
A-8	0.081	93.7	11200
A-9	0.041	84.8	10300
A-10	0.084	79.8	10000
A-11	0.044	76.4	9100
A-12	0.056	72.4	8400
Global fraccionado*		103.5	12400
Original no fraccionado		105.1	14500
Diferencia %		1.5	14.5

* Global fraccionado: Es el polímero que resulta considerando todas las fracciones, para el cual:

$$[\eta] = \sum_i^L w_i \cdot [\eta_i]$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \left(\frac{w_i}{\bar{M}_i} \right)}$$

Tabla 2.17.: Medidas de $[\eta]$ y \bar{M}_n de las fracciones de nylon postpolimerizado pp_1 .

N°	Fracción	$[\eta]$	\bar{M}_n
Fracción	w_i	ml/gr	
A-1	0.255	236.4	37600
B-2	0.315	222.4	33900
B-3	0.127	216.6	31800
B-4	0.233	207.4	29700
B-5	0.070	197.4	22700
Global fraccionado*		220.0	32300
Original no fraccionado		241.0	35000
Diferencia %		8.7	7.7

* Global fraccionado: Es el polímero que resulta considerando todas las fracciones, para el que:

$$[\eta] = \sum w_i [\eta]_i$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum w_i}{\sum \left(\frac{w_i}{n_i}\right)}$$

drados mínimos para antes y después del punto de equivalencia. El índice de correlación varía entre 0.98 y 0.999, lo que muestra buen comportamiento rectilíneo de los puntos. Los \bar{M}_n calculados, se muestran en la última columna de tabla 2.15.

En tabla 2.16 se aprecia que la viscosidad intrínseca del polímero fraccionado es menor a la del original no fraccionado (difieren sólo en 1.5%), indicando que se perdieron moléculas grandes; aunque por ser una diferencia pequeña puede atribuirse a errores de operación. En lo que respecta a \bar{M}_n , la diferencia de 14.5% por defecto entre el original y el fraccionado, indica que las pérdidas pueden corresponder a las fracciones más grandes en peso molecular cuantitativamente similar a lo observado con la viscosidad intrínseca.

En la tabla 2.17, que corresponde al nylon 11 postpolimerizado ($\bar{M}_n = 35000$), puede apreciarse un fenómeno similar al del nylon comercial, pero cuantitativamente más acentuado, pues las diferencias se agrandan sobre todo para la viscosidad, indicando un posible fenómeno de degradación durante el fraccionamiento (ver más abajo).

Los resultados de los fraccionamientos, permiten concluir que metódicamente el procedimiento cumple con las condiciones requeridas, pues las fracciones abarcan un conveniente intervalo de peso molecular.

La probable degradación mencionada líneas arriba se verificó re produciendo las condiciones del fraccionamiento, pero precipitando todo el polímero en una sola vez y controlando la viscosidad. Los resultados se indican en tablas 2.18. y 2.19. en las que se aprecia una degradación más pronunciada en el sistema m-cresol/etanol que en el m-cresol/n-heptano.

Tabla 2.18.: Viscosidad nylon 11 postpolimerizado pp₂ precipitado tanto en etanol como en n-heptano, medida a 30°C en m-cresol

CON PRECIPITANTE ETANOL			CON PRECIPITANTE n-HEPTANO		
cx10 ³ gr/ml	η _{sp}	[η] ml/gr	conc.x10 ³ gr/ml	η _{sp}	[η] ml/gr
1.247	0.342	246.5	1.955	0.605	258.0
1.664	0.460	240.0	1.070	0.301	255.9
1.078	0.276	234.6	2.275	0.725	275.2
1.141	0.300	239.3	1.852	0.570	259.0
[η] promedio		240.1	[η] promedio		257.5
[η] original		280.4	[η] original		280.4
Diferencia		14.4 %	Diferencia		8.2 %

Tabla 2.19.: Viscosidad del nylon 11 comercial precipitado tanto en etanol como en n-heptano; medida a 30°C en m-cresol.

PRECIPITADO CON ETANOL			PRECIPITADO CON n-HEPTANO		
cx10 ³ gr/ml	η _{sp}	[η] ml/gr	conc.x10 ³ gr/ml	η _{sp}	[η] ml/gr
3.456	0.356	92.7	3.876	0.436	98.3
2.988	0.306	93.0	2.249	0.236	97.3
3.032	0.312	93.3	4.670	0.531	96.7
2.599	0.261	92.4	5.394	0.634	97.2
[η] promedio		92.7	[η] promedio		97.4
[η] original		105.1	[η] original		105.1
Diferencia		11.8 %	Diferencia		7.3 %

De esto puede inferirse que el etanol usado como precipitante en el sistema de fraccionamiento aplicado, ocasiona cierta degradación del polímero, cuyo estudio, escapa los límites del presente trabajo.

2.4.4.- Análisis termodinámico del fraccionamiento por precipitación fraccionada.

En el ítem 2.4.1.b. se han precisado las condiciones que debe cumplir un fraccionamiento, condiciones que resultan contradictorias entre sí. Por tal razón es de suma importancia poder juzgar cuantitativamente los resultados del fraccionamiento por precipitación, que es el más usado para propósitos preparativos. En el caso del nylon 11 se debe descartar, por razones operativas, el uso de la cromatografía de exclusión por lo que no existe en la literatura un método alternativo capaz de proveer las distribuciones deseadas. Por tal razón se ha desarrollado en el presente trabajo un método basado en los resultados termodinámicos mencionados más arriba, 2.4.1.a.

a.- Fundamento del método

La deducción matemática del método, se basa en la ecuación (2.43) descrita en sección 2.4.1.a.

$$\frac{f''_x}{f'_x} = R e^{\sigma x} \quad (2.43)$$

Esta ecuación fue deducida por primera vez por Schulz [102] y posteriormente confirmada teóricamente por Flory [103] y experimentalmente por Breitenbach y Wolf [104] y Kamide [105].

Para efectos operativos, la referida ecuación puede escribirse:

$$m_x''/m_x' = A B^x \quad (2.45)$$

donde m_x'' y m_x' son las masas relativas del componente polimérico de grado de polimerización x que se distribuye entre dos fases líquidas en equilibrio. A y B son dos parámetros independientes de x , pero funciones de las variables termodinámicas (composición, temperatura, presión).

Como el sistema a utilizar es pseudoternario (polímero: nylon 11, solvente: m-cresol, precipitante: etanol), la aplicación de la teoría de Flory-Huggins para obtener la expresión analítica de los parámetros A y B tropieza con la dificultad de necesitar un número muy grande de constantes semiempíricas, a lo que se suman las imperfecciones inherentes a la teoría misma. Por tal razón en este trabajo, se calculan los parámetros A y B directamente de datos experimentales del fraccionamiento. Con estos parámetros finalmente se halla la distribución molecular de cada fracción. Como el polímero (nylon 11) proviene de una síntesis por condensación, la distribución del grado de polimerización se supone dada por la así llamada distribución más probable o de Flory-Schulz [107]:

Siendo, $U = \frac{x_w}{x_n} - 1$ y $K = \frac{1}{U}$, se tiene:

Para $U = 1$:

$$m_x = \frac{x}{\bar{x}_n} \exp(-x/\bar{x}_n) \quad (2.46)$$

y en forma más general para cualquier U

$$m_x = \frac{K^{K+1}}{\bar{x}_n \cdot K!} \left(\frac{x}{\bar{x}_n}\right)^K e^{-K x/\bar{x}_n} \quad (2.47)$$

b.- Método iterativo para la obtención de los parámetros A y B. Fundamentos y aplicación.

Los datos experimentales a usar son: La masa de polímero de cada fracción o fase gel, m_j'' y su correspondiente grado de polimerización promedio numérico $x_{n,j}''$, donde $1 \leq j \leq L$ (L es número total de fracciones sucesivas obtenidas). Del polímero original (no fraccionado) se precisa conocer el grado de polimerización promedio número \bar{x}_n , y su distribución de grados de polimerización que en nuestro caso está dada por ecuación 2.47. Expresando el factor de separación de la especie x en la fracción j, (ver ecuación 2.45), como:

$$\theta_{xj} \equiv \frac{m_{xj}''}{m_{xj}'} = A_j \cdot B_j^x \quad (2.48)$$

donde, A_j y B_j , son parámetros que caracterizan la fracción j en el equilibrio, entonces la fracción de masa del polímero en la fracción j, m_j'' y la relación de la misma al promedio numérico del grado de polimerización $x_{n,j}''$, pueden expresarse de la siguiente manera:

$$m_j'' = \int_0^{\infty} P_{xj} \cdot m_x \cdot \left(\frac{\theta_{xj}}{1 + \theta_{xj}}\right) \cdot dx \quad (2.49)$$

$$\mu_j'' = m_j''/x_{n,j}'' = \int_0^{\infty} P_{xj} \cdot m_x \cdot \left(\frac{\theta_{xj}}{1 + \theta_{xj}}\right) \cdot x^{-1} dx \quad (2.50)$$

donde:

$$P_{xj} = \prod_{K=1}^{J-1} \left(\frac{1}{1 + \theta_{xK}} \right) \quad (2.51)$$

$$m_x = (\text{dado por ecuación 2.47})$$

Las ecuaciones (2.49) y (2.50) (para su deducción ver anexo N°1) forman la base del método para obtener los valores de A_j y B_j . De ellas se conocen m_j'' , μ_j y m_x , en tanto son desconocidas tanto P_{xj} como θ_{xj} que según ecuaciones (2.48) y (2.51) resultan ser funciones de A_j y B_j .

Por lo tanto, si se conocen estos dos últimos valores las ecuaciones (2.49) y (2.50) se transforman en identidades. Esta transformación se realiza mediante un proceso de iteración [108,109]. Para ello, se parte de valores arbitrarios $A_{0,j}$ y $B_{0,j}$ con los cuales se calculan (ecuaciones 2.49 y 2.50) los valores de m_j'' y μ_j'' . La diferencia con los valores experimentales, se adjudica al error en los valores arbitrarios $A_{0,j}$ y $B_{0,j}$, por lo que la corrección necesaria a los mismos, δA_j y δB_j , se calculan a partir de la resolución del siguiente sistema de ecuaciones:

$$m_{j\text{exp}}'' - m_{j\text{calc}}'' = \Delta m_j = \left(\frac{\partial m_j''}{\partial A_j} \right) \delta A_j + \left(\frac{\partial m_j''}{\partial B_j} \right) \delta B_j \quad (2.52)$$

$$\mu_{j\text{exp}}'' - \mu_{j\text{calc}}'' = \Delta \mu_j = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial A_j} \right) \delta A_j + \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial B_j} \right) \delta B_j \quad (2.53)$$

Con las ecuaciones (2.49) y (2.50) se obtienen los correspondientes coeficientes para el sistema (2.52) y (2.53) (ver apéndice N°2).

Los nuevos valores de los parámetros $A_{1,j} = A_{0,j} + \delta A_j$ y $B_{1,j} = B_{0,j} + \delta B_j$, se usan en otro cálculo (otra iteración) de los Δm_j y $\Delta \mu_j$. El procedimiento se repite hasta que los incrementos sean menores que el error experimental respectivo ($\Delta m_j \rightarrow 0$, $\Delta \mu_j \rightarrow 0$) lo que requiere en nuestro caso menos de 20 iteraciones.

Cuando los valores iniciales de $A_{0,j}$ y $B_{0,j}$ son demasiado grandes ocasionan deltas (δ) grandes y producen fuertes oscilaciones o saltos en los valores de cada iteración, trayendo como consecuencia una lenta convergencia entre los parámetros experimentales y calculados. Para eliminar este efecto, debe trabajarse con incrementos pequeños. Esta condición se logra, dividiendo a los incrementos o a algunos de ellos por un número adecuado.

Habiendo obtenido los A_j y B_j correctos; se determina el grado de polimerización promedio ponderal de cada fracción, mediante la ecuación (1.4):

$$x_{w,j}'' = \sum_x \frac{m_{xj}''}{m_j''} x \quad (1.4)$$

Usando los datos de fraccionamiento de las tablas 2.12 y 2.13 y de pesos moleculares promedio número de nylon comercial y del pp₁ ($\bar{M}_n = 35000$), las masas de cada una de las fracciones así como sus respectivos grados de polimerización promedio número (\bar{x}_n), se aplica el método descrito empleando una computadora Hewlett Packard 1000, y el

lenguaje Fortran IV, cuyos programas se presentan en apéndices 3 y 4. En primer lugar, se determinan los parámetros A_j y B_j (Programa γ PI6CC) y luego con un programa adicional (γ PA3CC), usando los A_j y B_j hallados, se determina el grado de polimerización promedio ponderal de cada fracción (\bar{x}_w).

En el apéndice 5 se dan datos ilustrativos sobre la convergencia del método así como la influencia de la distribución inicial sobre los resultados provistos por la iteración.

Las tablas 2.20 y 2.21 muestran los resultados de la aplicación del método iterativo a los datos de los fraccionamientos (tablas 2.16 y 2.17). Los valores de \bar{M}_n de los polímeros totales fueron los calculados a partir de las fracciones a fin de evitar la influencia de la degradación considerada en sección 2.4.3.

La relación $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ ($= \frac{104200}{43100} = 2.42$) medida de el nylon pp₂ fue usada para la aplicación del método numérico a la muestra pp₁, pues ambos polímeros fueron obtenidos en condiciones similares. Para el nylon comercial la relación de pesos moleculares medida es $\bar{M}_w/\bar{M}_n = \frac{29400}{14500} = 2.03$.

Tablas 2.22 y 2.23 muestran la relación \bar{M}_w/\bar{M}_n para cada fracción. Se aprecia que las polidispersidades de las fracciones son similares a las del polímero original sin fraccionar.

2.5. RELACION ENTRE VISCOSIDAD INTRINSECA Y PESO MOLECULAR

Tanto las mediciones directas de peso molecular y viscosidad como los resultados del cálculo iterativo de los fraccionamientos por precipitación permiten obtener el peso molecular promedio ponderal y

Tabla 2.20.: Determinación de \bar{M}_w para nylon comercial ($U = 1.03$).

Fracc. N°	M_{exp}	\bar{M}_n	\bar{x}_n	A_j	B_j	\bar{x}_w	\bar{M}_w
F 1	0.0205	18500	101	0.009635	1.004713	200	36600
F 2	0.0691	18600	100	0.033604	1.005106	194	35502
F 3	0.0693	16500	90	0.043172	1.004326	174	31842
F 4	0.0643	15400	84	0.048009	1.003814	162	29646
F 5	0.198	14000	77	0.211732	1.003625	148	27084
F 6	0.1236	12700	69	0.197885	1.002557	133	24339
F 7	0.1491	12200	67	0.338898	1.003071	128	23424
F 8	0.0807	11200	61	0.282876	1.002108	117	21411
F 9	0.0414	10300	56	0.210805	1.000605	108	19764
F 10	0.0838	10000	55	0.787347	1.000542	106	19398
F 11	0.0436	9100	50	0.997597	0.997420	97	17751
F 12	0.0566	8400	46	—	—	—	—

Obtenidos con A_j y B_j de partida 0.15 y 0.99, respectivamente usando como divisores de los incrementos δA_j y δB_j , 1 y 2, respectivamente

Tabla 2.21.: Determinación de \bar{M}_w para el nylon pp₁; (U = 1.42)

Fracc. N°	M _{exp}	\bar{M}_w	\bar{x}_n	A _j	B _j	\bar{x}_w	\bar{M}_w
F 1	0.2550	37600	205	0.255172	1.000702	490	89670
F 2	0.3150	33900	185	0.604477	1.000518	438	80154
F 3	0.1270	31800	174	0.372416	1.000369	410	75030
F 4	0.2330	29700	162	3.451591	1.00019	381	69723
F 5	0.0700	22700	124	—	—	—	—

Se usaron como A_j y B_j de partida los valores de los parámetros correspondiente a la fracción 1 del nylon 11 comercial para U = 1.03 los divisores de los incrementos fueron siempre 1 y 2.

Tabla 2.22.: Determinación de la distribución molecular del nylon comercial.

Fracc. N°	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
A 1	18500	36600	1.98
A 2	18300	35502	1.94
A 3	16500	31842	1.93
A 4	15400	29646	1.93
A 5	14000	27084	1.93
A 6	12700	24339	1.92
A 7	12200	23424	1.92
A 8	11200	21411	1.91
A 9	10300	19764	1.92
A 10	10000	19398	1.94
A 11	9100	17751	1.95

Tabla 2.23.: Determinación de la distribución molecular del nylon pp₁.

Fracc. N°	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
B 1	37600	89660	2.38
B 2	33900	80154	2.36
B 3	31800	75030	2.36
B 4	29700	69723	2.35

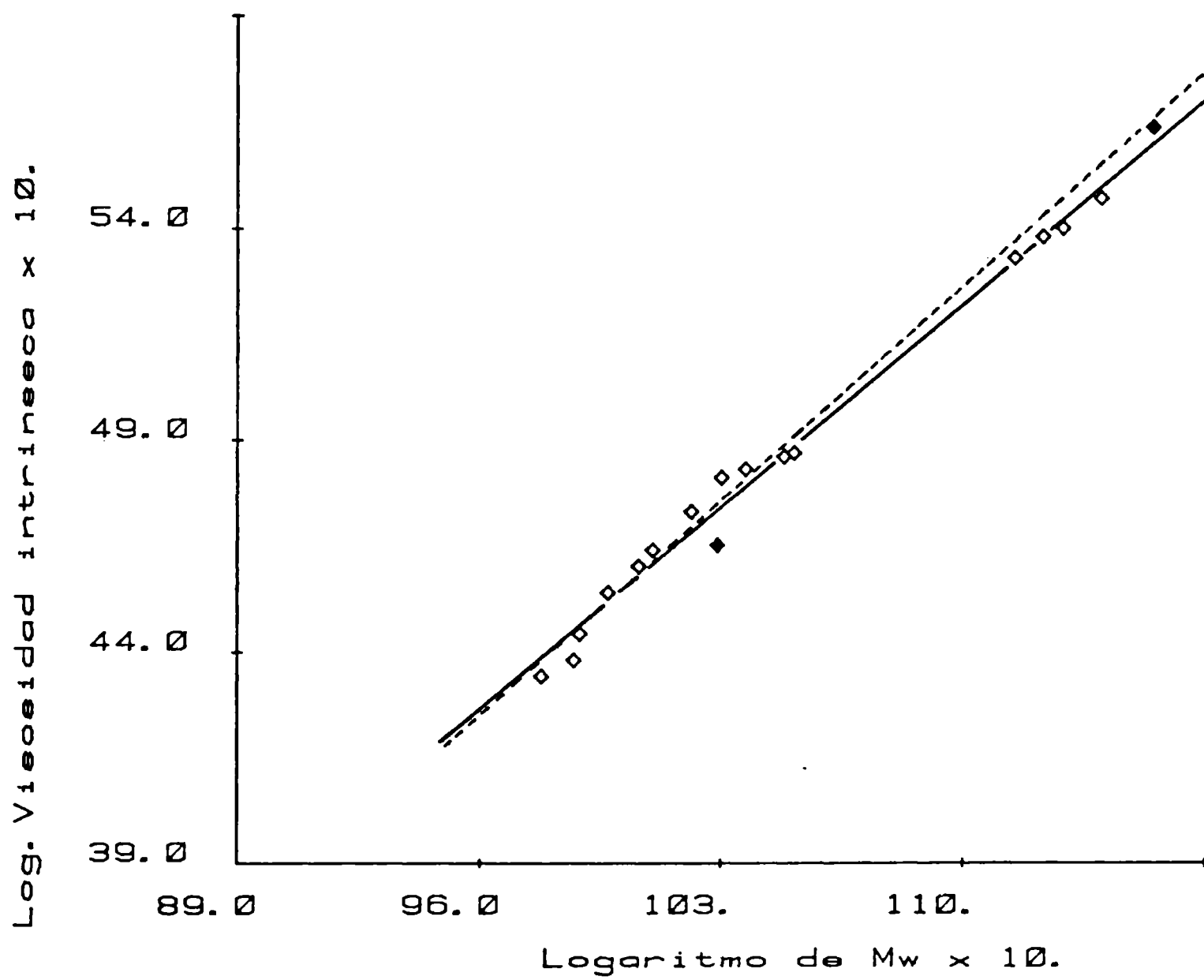
Tabla 2.24.: Relación $[\eta]:\bar{M}_w$ para el nylon comercial.

Fracc. N°	$[\eta]$ ml/gr	\bar{M}_w	$\ln[\eta]$	$\ln \bar{M}_w$
A 1	130.1	36600	4.88	10.51
A 2	129.6	35502	4.86	10.48
A 3	125.1	31842	4.83	10.37
A 4	122.8	29646	4.81	10.30
A 5	113.3	27084	4.73	10.21
A 6	103.5	24339	4.64	10.10
A 7	99.7	23424	4.60	10.06
A 8	93.7	21411	4.54	9.97
A 9	84.8	19764	4.44	9.89
A 10	79.8	19398	4.38	9.87
A 11	76.4	17751	4.34	9.78

Tabla 2.25.: Relación $[\eta]:\bar{M}_w$ para el nylon pp₁.

Fracc. N°	$[\eta]$ ml/gr	\bar{M}_w	$\ln[\eta]$	$\ln \bar{M}_w$
B 1	236.4	89670	5.47	11.40
B 2	222.4	80154	5.40	11.29
B 3	216.6	75030	5.38	11.23
B 4	207.4	69723	5.33	11.15
comercial*	105.1	29400	4.65	10.29
pp ₂	280.4	104200	5.64	11.55

* Polímeros globales (comercial y pp₂) a los que se midió \bar{M}_w por dispersión de luz.



nylon 12 ----- Ref. [95]
 nylon 11 _____
 □ = \bar{M}_w con método numérico
 ■ = \bar{M}_w con dispersión de luz

Figura N° 2.13.- Relación $[\eta]:\bar{M}_w$ para el nylon 11.

la viscosidad intrínseca de un número apreciable de muestras de nylon 11 en el intervalo de hasta peso molecular por encima de 100,000 gr/mol. Por tal circunstancia se está en condiciones de obtener los parámetros K y a de la relación:

$$[\eta] = K M_w^a$$

cuyo uso constituye uno de los métodos de caracterización más usados en polímeros tanto en investigación básica como aplicada. En nuestro caso, con los \bar{M}_w de las fracciones (calculados por el método numérico) y los \bar{M}_w del comercial y el pp_2 (medidos por dispersión de luz) y con las viscosidades intrínsecas respectivas (tablas 2.24 y 2.25) mediante regresión lineal se encuentra para el nylon 11 en m-cresol a 30°C la relación siguiente:

$$[\eta] = 9.1 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.69} \quad (\text{ml/gr})$$

III. CONCLUSIONES

El presente trabajo permite obtener una serie de conclusiones referentes tanto al polímero mismo como a las consecuencias derivadas del desarrollo y aplicación del método termodinámico de análisis del equilibrio de fases en el fraccionamiento por precipitación.

a.- Nylon 11 y sus propiedades

La aplicación de las técnicas experimentales de titulación conductimétrica de grupos finales y dispersión de luz a las muestras (nylon comercial y postpolimerizado pp₂), permitieron determinar los pesos moleculares promedio número y promedio ponderal, respectivamente; con estas características se comprobó que la distribución de pesos moleculares del polímero está de acuerdo con lo esperado según el método de obtención. Para el nylon comercial, la distribución es la más probable o de Flory-Schulz ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.03$). Para el postpolimerizado, se apreció ensanchamiento en su distribución, causado por el proceso de postpolimerización (distribución $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.42$). También este fenómeno está de acuerdo a lo observado para otras poliamidas [110].

Asimismo la medición conjunta de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ y del promedio ponderal del peso molecular \bar{M}_w para un apreciable número de muestras de polímero cubriendo un intervalo de peso molecular hasta de 100,000 gr/mol permite obtener por regresión lineal (con coeficiente de regresión 0.998), la relación:

$$[\eta] = 9.1 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.69} \left(\frac{\text{ml}}{\text{gr}}\right) \text{ en m-cresol a } 30^\circ\text{C}$$

Esta relación es una de las más importantes en la caracterización de un polímero, ya que el exponente "a" da una idea cuantitativa sobre la naturaleza conformacional del ovillo y por lo tanto de su comportamiento hidrodinámico (ver 1.2.7.c.). Desde el punto de vista práctico, además, el conocimiento de los parámetros de Mark-Houwink (K y a) para un dado polímero permite acceder a su peso molecular promedio ponderal a través de medidas de viscosidad, experimentalmente mucho más simples de realizar que las mediciones absolutas de dispersión de luz. El exponente 0.69 indica que el nylon 11 en m-cresol se comporta como un polímero lineal flexible en buen solvente, aún cuando no se ha alcanzado el comportamiento de volumen excluido límite donde $a \approx 0.80$.

La relación Mark-Houwink para el nylon 11 mostrada líneas arriba, es similar a la obtenida para el nylon 12 en m-cresol $[[\eta] = 6.21 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.73}]$ por otros autores [95], lo que era de esperar ya que los nylons 11 y 12 son polímeros que tienen unidades repetitivas muy semejantes (Fig. 2.13).

b.- Fraccionamiento por precipitación y su análisis termodinámico

Como el sistema de fraccionamiento aplicado (m-cresol-nylon 11-etanol), permitió obtener fracciones con pesos moleculares decrecientes, es evidente, que en la formación de las fases gel y sol durante el proceso se alcanzó un equilibrio líquido-líquido. Asimismo, como puede apreciarse en sección (2.4.3.), el nylon 11 sufre una degradación molecular al ser fraccionado.

Las polidispersidades de las fracciones resultaron similares a las de sus correspondiente polímero original sin fraccionar (tablas

2.22 y 2.23) e indican que el sistema solvente (m-cresol) - no solvente (etanol) usado posee una discreta capacidad de fraccionamiento.

El hecho que el método numérico descrito haya permitido calcular la distribución de pesos moleculares de las fracciones obtenidas, hace posible corregir por polimolecularidad las mediciones de propiedades que dependen del peso molecular, quedando así salvado el inconveniente de trabajar con fracciones polidispersas.

En el intervalo de pesos moleculares del nylon 11, del presente estudio, la determinación del promedio ponderal del peso molecular por métodos directos (dispersión de luz) tropieza en general con dificultades operativas, por lo que el presente método constituye un genuino método alternativo. Las propiedades que este método reúne son las siguientes:

- Permite controlar la capacidad de separación en fraccionamientos por precipitación sucesiva.
- Es un método alternativo en la caracterización de polímeros, especialmente en los de bajo peso molecular.
- Permite obtener la distribución de pesos moleculares de las muestras obtenidas por precipitación fraccionada.
- Alcanza la convergencia rápidamente.



C. M. Churruarín

APENDICE N° 1

DEDUCCION DE LAS ECUACIONES FUNDAMENTALES PARA EL METODO NUMERICO.

Para expresar matemáticamente m_j'' y x_{nj}'' mediante ecuación (2.48) se usa la nomenclatura siguiente [106]:

A_j y B_j , son parámetros que caracterizan la fracción j en el equilibrio.

La relación (2.48) que expresa el factor de separación de la especie x en la fracción j , es:

$$\theta_{xj} \equiv \frac{m_{x,j}''}{m_{x,j}'} = A_j B_j^x \quad (a)$$

$m_{x,j}''$: masa del componente x que en el fraccionamiento j está en la fase gel.

$m_{x,j}'$: ídem en la fase sol

m_x : masa de polímero de grado x en una muestra inicial de polímero no fraccionado.

$m_{x,j} = m_{x,j}'' + m_{x,j}'$; masa total de la especie x procesada en el fraccionamiento j .

$m_j'' = \sum_{x=1}^{\infty} m_{x,j}''$; masa de polímero en la fase gel en el fraccionamiento j .

m_j' : ídem en la fase sol.

$m_j = m_j' + m_j'' = \sum_{x=1}^{\infty} m_{x,j} =$ masa total de polímero procesada en el fraccionamiento j .

Siendo L, el número total de fracciones y quedando la última como un residuo en fase sol:

$$m_x = \sum_{j=1}^{L-1} m''_{x,j} + m'_{x,L} : \text{masa total de la especie } x \text{ en el polímero de partida.}$$

Puesto que m' y m'' son masas relativas a la masa total del polímero de partida, entonces:

$$\sum_{j=1}^L m_j = 1 ; \text{ masa total de polímero de partida.}$$

Para visualizar el desarrollo usaremos el diagrama de fraccionamiento de la Fig. 1a donde, S, representa fase sol y G, fase gel o fracción propiamente dicha, pp, el precipitante, m_x , la masa de polímero de grado de polimerización x, inicialmente presente en el polímero; Res, es el residuo

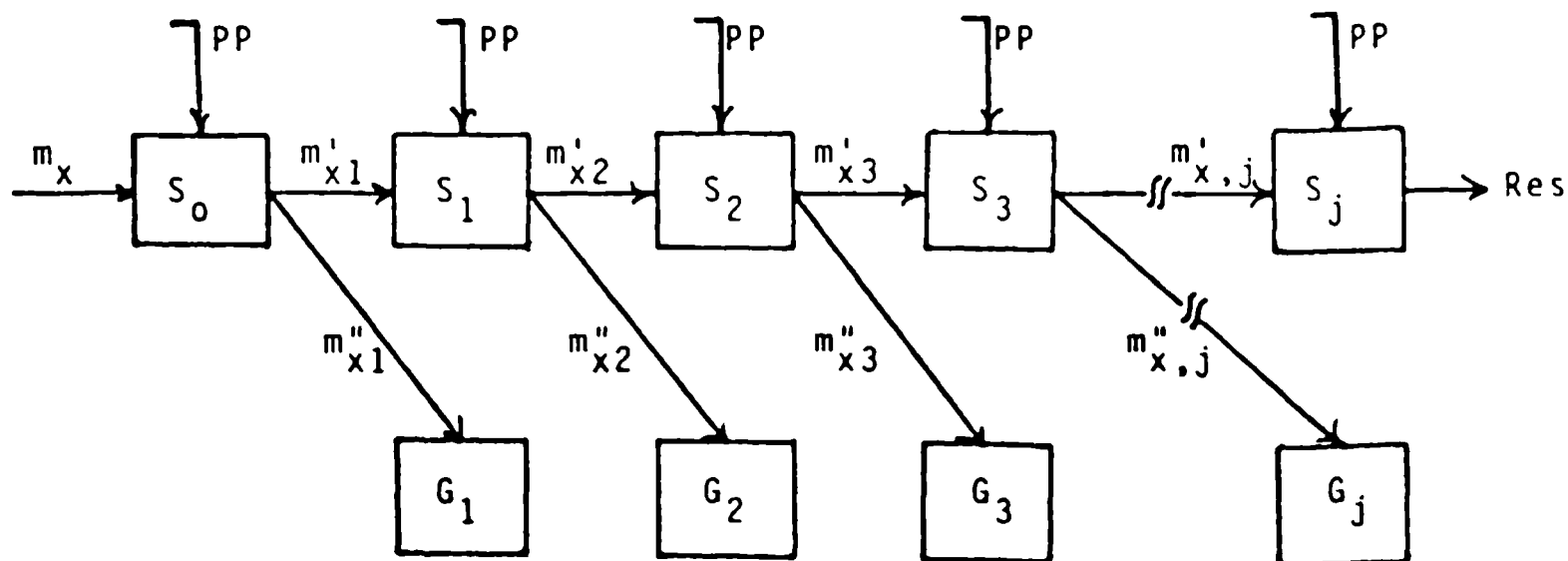


Figura N° 1a.- Esquema de fraccionamiento.

A partir de ecuación (a) podemos poner para la masa relativa del componente de grado de polimerización x en la fase concentrada (gel) de

la fracción j así:

$$m''_{x,j} = m_{x,j} \cdot \frac{\theta_{x,j}}{1+\theta_{x,j}} \quad (b)$$

en tanto que la masa relativa del mismo componente en la fase diluída (sol) de igual fracción es:

$$m'_{x,j} = m_{x,j} \left(\frac{1}{1+\theta_{x,j}} \right) \quad (c)$$

Para describir analíticamente el fraccionamiento aplicamos estas relaciones a las sucesivas fracciones.

Para la primera fracción, puede escribirse:

$$m''_{x1} = m_x \left(\frac{\theta_{x,1}}{1+\theta_{x,1}} \right) \quad (d)$$

Para la segunda fracción, la distribución molecular del polímero en la fase sol S_1 , estará dada por:

$$m'_{x,1} = m_x \left(\frac{1}{1+\theta_{x,1}} \right) \quad (e)$$

donde m_x es la fracción de masa del componente x en el polímero de partida.

Al separar la segunda fracción y haciendo uso de ecuaciones c y e ; se tiene:

$$m''_{x,2} = m_x \cdot \left(\frac{1}{1+\theta_{x,1}} \right) \left(\frac{\theta_{x,2}}{1+\theta_{x,2}} \right) \quad (f)$$

La fase sol S_2 cuya masa de polímero contiene la masa $m'_{x,2}$ de polímero de grado x , es:

$$m'_{x,2} = m_x \left(\frac{1}{1+\theta_{x,1}} \right) \left(\frac{1}{1+\theta_{x,2}} \right) \quad (g)$$

Al obtener la tercera fracción, se tiene:

$$m''_{x,3} = m_x \left(\frac{1}{1+\theta_{x,1}} \right) \left(\frac{\theta_{x,2}}{1+\theta_{x,2}} \right) \left(\frac{\theta_{x,3}}{1+\theta_{x,3}} \right) \quad (h)$$

y,

$$m'_{x,3} = m_x \left(\frac{1}{1+\theta_{x,1}} \right) \left(\frac{1}{1+\theta_{x,2}} \right) \left(\frac{1}{1+\theta_{x,3}} \right) \quad (i)$$

y así, sucesivamente para las fracciones siguientes.

Generalizando el desarrollo de las masas $m''_{x,j}$ de cada fracción, se tiene:

$$m''_{x,j} = \left[\prod_{k=1}^{j-1} \left(\frac{1}{1+\theta_{x,k}} \right) \right] \cdot \left(\frac{\theta_{x,j}}{1+\theta_{x,j}} \right) m_x \quad (j)$$

Introduciendo:

$$P_{x,j} \equiv \prod_{k=1}^{j-1} \left(\frac{1}{1+\theta_{x,k}} \right) = \text{fracción de } x\text{-meros}$$

en fase sol $J-1$, se puede escribir:

$$m''_{x,j} = P_{x,j} \cdot \left(\frac{\theta_{x,j}}{1+\theta_{x,j}} \right) \cdot m_x \quad (k)$$

Finalmente la masa de la fracción j dada por:

$$m_j'' \equiv \sum_{x=1}^{\infty} m_{x,j}'' \text{ se puede escribir}$$

$$m_j'' = \int_0^{\infty} P_{x,j} \cdot m_x \cdot \left(\frac{\theta_{x,j}}{1+\theta_{x,j}} \right) d_x \quad (1)$$

Llamando $\mu_{x,j}'' = \frac{m_{x,j}''}{x_{n,j}''}$ y siguiendo un idéntico camino al que permitió obtener ecuación (1), se obtiene:

$$\mu_j'' = \frac{m_j''}{x_{n,j}''} = \sum_{x=1}^{\infty} P_{x,j} \cdot \left(\frac{\theta_{x,j}}{1+\theta_{x,j}} \right) \cdot \mu_x$$

donde $\mu_x = m_x/x$, entonces:

$$\mu_j'' = \sum_{x=1}^{\infty} P_{x,j} \cdot \left(\frac{\theta_{x,j}}{1+\theta_{x,j}} \right) m_x \cdot x^{-1}$$

y finalmente:

$$\mu_j'' = \int_0^{\infty} P_{x,j} \cdot m_x \cdot x^{-1} \left(\frac{\theta_{x,j}}{1+\theta_{x,j}} \right) d_x \quad (m)$$

Las ecuaciones (1) y (m) son (2.49) y (2.50) respectivamente.

APENDICE N° 2

DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DEL SISTEMA DE ECUACIONES (2.52) Y (2.53).

Con ecuación (1) (apéndice 1), se obtiene que:

$$[\partial m_j'' / \partial A_j] = \frac{1}{A_j} \int_0^{\infty} [P_{x,j} \cdot \theta_{x,j} \cdot m_x / (1 + \theta_{x,j})^2] d_x \quad (n)$$

$$(\partial m_j'' / \partial B_j) = \frac{1}{B_j} \int_0^{\infty} P_{x,j} \cdot \theta_{x,j} \cdot x \cdot m_x / (1 + \theta_{x,j})^2 d_x \quad (o)$$

$$\Delta m_j'' = m_j'' \exp - \int_0^{\infty} P_{x,j} \cdot m_x \cdot \theta_{x,j} / (1 + \theta_{x,j}) d_x \quad (p)$$

Con ecuación (m) (apéndice 1), se obtiene:

$$\partial \mu_j'' / \partial A_j = \frac{1}{A_j} \int_0^{\infty} P_{x,j} \cdot \theta_{x,j} \cdot m_x / [x(1 + \theta_{x,j})^2] d_x \quad (q)$$

$$\partial \mu_j'' / \partial B_j = \frac{1}{B_j} \int_0^{\infty} P_{x,j} \cdot \theta_{x,j} \cdot m_x / (1 + \theta_{x,j})^2 d_x \quad (r)$$

$$\Delta \mu_j'' = \mu_j'' \exp - \int_0^{\infty} P_{x,j} \cdot \theta_{x,j} / (1 + \theta_{x,j}) m_x \cdot x^{-1} d_x \quad (s)$$


```

0001 FTN4
0002 PROGRAM PI6CC
0003 C
0004 C
0005 Este programa se utiliza para calcular los parametros
0006 Aj y Bj de las fracciones de un fraccionamiento por -
0007 precipitacion sucesiva. El significado de cada simbo-
0008 lo es como sigue:
0009 C
0010 C
0011 MEXP: masa relativa de la fraccion
0012 Xn : grado de polimerizacion prome-
0013 dio numero de la fraccion
0014 XN : grado de polimerizacion prome-
0015 dio numero del polimero original
0016 no fraccionado
0017 UEXP = MEXP/Xn
0018 EPS1 y EPS son las aproximaciones
0019 aceptadas para los incrementos(
0020 experimental-calculado) de
0021 MEXP y UEXP, respectivamente.
0022 EPS2 y EPS3, son los divisores usa-
0023 dos para variar los Aj y,
0024 Bj, respectivamente.
0025 M: Es numero de orden de la fraccion
0026 A y B, son limites inferior y superior
0027 de grados de polimerizacion de las
0028 moleculas presentes en el polimero.
0029 N : Numero de ecuaciones simultaneas
0030 Z(I,J) : Elemento de matriz de la fila I
0031 y la columna J
0032 DET : Determinante constituido para re-
0033 solver el sistema de ecuaciones.
0034 Y(1): Incremento de Aj
0035 Y(2): Incremento de Bj
0036 G : Funcion gamma
0037 TMI: masa de plimero de grado de polimeriza-
0038 cion X en el polimero original
0039 P : productoria mostrada en el desarrollo
0040 teorico del metodo
0041 H = 1/U = 1/(Xw/Xn-1), para el polimero global
0042 ITMAX: numero de iteraciones maximas
0043 C
0044 El funcionamiento del programa se muestra en el diagrama de
0045 flujo adjunto.
0046 C
0047 C
0048 DIMENSION Y(12), P(12), Z(2,3),F(12),W(2,3),AJ(20),BJ(20)
0049 REAL MEXP
0050 READ(4,*) N, M, ITMAX
0051 READ(4,*) EPS1, EPS
0052 READ(4,*) XN, A, B
0053 READ(4,*) MEXP, UEXP
0054 DO 1 I=1, M
0055 READ(4,*) AJ(I), BJ(I)
0056 CONTINUE
0057 WRITE(14,47)
0058 WRITE(14,48) MEXP, UEXP
0059 WRITE(14,57)
0060 WRITE(14,58) A, B, XN
0061 WRITE(14,59)
0062 FORMAT(2,3X,"Z(1,3)",2X,"Z(2,3)",5X,"DET",6X,"Y(1)",5X,"Y(2)",
0063 *3X,"AJ",7X,"BJ",77)
0064 FORMAT(14X,"VALORES DE MEXP-UEXP"77)
0065 FORMAT(8X,2E12.5)
0066 FORMAT(2,14X,"VALORES DE A-B XN"77)
0067 FORMAT(8X,3E12.5)
0068 CALL EQITE(2,Y,N, EPS1, ITMAX, AJ, BJ, F, EPS, R, IER, A, B, XN, X, W,
0069 *L, P, M, MEXP, UEXP)
0070 WRITE(14,103)
0071 WRITE(14,100) AJ(M), BJ(M)
0072 WRITE(14,309)
0073 WRITE(14,300) ((W(I,J), J=1, N+1), I=1, N)
0074 FORMAT(2,14X,"VALORES DE A-B ",77)
0075 FORMAT(2,10X,"VALORES DE Z(I,J)",77)
0076 FORMAT(8X,1E12.9,2X,1E12.9)
0077 FORMAT(8X,3E12.9)
0078 STOP
0079 END

```

```

0001      SUBROUTINE EQITE(Z,Y,N,EPS1,ITMAX,AJ,BJ;F,EPS,R,IER,A,B,XN,X,W,
0002      *L,P,M,MEXP,UEXP)
0003      C
0004      C      En esta etapa se resuelve el sistema de ecuaciones simultaneas
0005      C      para Aj y Bj.
0006      C
0007      DIMENSION Z(2,3),Y(6),F(6),P(12),W(2,3),AJ(20),BJ(20)
0008      REAL MEXP
0009      WRITE(1,998)
0010      READ(1,*)EPS2,EPS3
0011      DA=0.0
0012      KK=0
0013      DB=0.0
0014      L=1
0015      38 CALL SIMPS(F,A,B,EPS,R,IER,AJ,BJ,XN,X,L,P,M)
0016      GO TO (1,2,3,4,5,6),L
0017      1  Z(1,1)=R/AJ(M)
0018      L=L+1
0019      GO TO 8
0020      2  Z(1,2)=R/BJ(M)
0021      L=L+1
0022      GO TO 8
0023      3  Z(2,1)=R/AJ(M)
0024      L=L+1
0025      GO TO 8
0026      4  Z(2,2)=R/BJ(M)
0027      L=L+1
0028      GO TO 8
0029      5  Z(1,3)=MEXP-R
0030      L=L+1
0031      GO TO 8
0032      6  Z(2,3)=UEXP-R
0033      DO 915 I=1,N
0034      DO 915 J=1,N+1
0035      W(I,J)=Z(I,J)
0036      915 CONTINUE
0037      71 FORMAT(1X,1E7.3,2X,1E7.3,2X,1E8.4,2X,1E7.4,1X,1E8.3,1X,1F10.6,
0038      *1X,1F10.6)
0039      DET=Z(1,1)*Z(2,2)-Z(2,1)*Z(1,2)
0040      B1=Z(1,3)*Z(2,2)-Z(1,2)*Z(2,3)
0041      B2=Z(1,1)*Z(2,3)-Z(2,1)*Z(1,3)
0042      Y(1)=B1/DET
0043      Y(2)=B2/DET
0044      IF(ABS(Z(1,3)),LE,EPS1)GO TO 37
0045      IF(ITMAX.EQ,KK) GO TO 37
0046      KK=KK+1
0047      IF(ABS(Y(1)-DA),LE,EPS1) GO TO 35
0048      GO TO 36
0049      35 IF(ABS(Y(2)-DB),LE,EPS1) GO TO 37
0050      998 FORMAT(2X,'ENTRAR VALORES DE EPS2-EPS3')
0051      36 AJ(M)=AJ(M)+Y(1)/EPS2
0052      BJ(M)=BJ(M)+Y(2)/EPS3
0053      WRITE(1,71) Z(1,3),Z(2,3),DET,Y(1),Y(2),AJ(M),BJ(M)
0054      WRITE(14,71) Z(1,3),Z(2,3),DET,Y(1),Y(2),AJ(M),BJ(M)
0055      DA=Y(1)
0056      DB=Y(2)
0057      GO TO 38
0058      37 RETURN
0059      END

```

```

0001      SUBROUTINE SIMPS(F,A,B,EPS,R,IER,AJ,BJ,XN,X,L,P,M)
0002      C
0003      C
0004      C
0005      C      Se usa para determinar las integrales que constituyen
0006      C      los coeficientes de los terminos del sistema de ecuaciones
0007      C
0008      DIMENSION F(12),P(12),AJ(20),BJ(20)
0009      IER=0
0010      BA=B-A
0011      X=BA/2. +A
0012      CALL FUNC(AJ,BJ,X,XN,F,L,P,M)
0013      SUMA=F(L)*BA*2./3.
0014      X=A
0015      CALL FUNC(AJ,BJ,X,XN,F,L,P,M)
0016      ZETA=F(L)
0017      X=B
0018      CALL FUNC(AJ,BJ,X,XN,F,L,P,M)
0019      R=SUMA+(ZETA+F(L))*BA/6.
0020      DO 2 I=1,50
0021      RR=R
0022      R=(R-SUMA/2.0)/2.0
0023      NN=2**I
0024      ZINT=BA/NN
0025      X=A+ZINT/2.0
0026      CALL FUNC(AJ,BJ,X,XN,F,L,P,M)
0027      SUMA=F(L)
0028      KFINE =NN-1.
0029      DO 1 K=1,KFINE
0030      X=X+ZINT
0031      CALL FUNC(AJ,BJ,X,XN,F,L,P,M)
0032      SUMA=SUMA+F(L)
0033      1 CONTINUE
0034      SUMA=SUMA*2.*ZINT/3.
0035      R=R+SUMA
0036      2 IF(ABS(R-RR).LT.ABS(EPS*R)) RETURN
0037      2 CONTINUE
0038      IER=1
0039      RETURN
0040      END
0041      C
0042      C
0043      SUBROUTINE FUNC(AJ,BJ,X,XN,F,L,P,M)
0044      C
0045      C      En esta parte del programa se determinan las funcio-
0046      C      nes a utilizar para los calculos.
0047      C
0048      C
0049      DIMENSION F(12),P(12),AJ(20),BJ(20),TETA(20)
0050      DO 304 I=1,M
0051      TETA(I)=AJ(I)*BJ(I)**X
0052      304 CONTINUE
0053      H=0.97
0054      G=(H**H)*EXP(-H)*((2.*3.1416/H)**0.5)*(1.+1./((12.*H)+
0055      *1./((288.*H*H)-139./((51840.*H*H)-571./((2488320.*(H**4))))))
0056      GA=H*G
0057      TMI=(H**((H+1.)))*EXP(-H*X/XN)*((X/XN)**H)/(XN*GA)
0058      PM=1.0
0059      IF(M.GT.1) GO TO 10
0060      P(1)=1.0
0061      GO TO 20
0062      10 DO 305 I=1,M-1
0063      P(I+1)=1.0/(1.0+TETA(I))
0064      PM=PM*P(I+1)
0065      305 CONTINUE
0066      P(M)=PM
0067      20 GO TO (1,2,3,4,5,6),L
0068      1 F(1)=P(M)*TETA(M)*TMI/((1.0+TETA(M))**2)
0069      GO TO 101
0070      2 F(2)=P(M)*TETA(M)*X*TMI/(1.0+TETA(M))**2
0071      GO TO 101
0072      3 F(3)=P(M)*TETA(M)*TMI/(X*(1.0+TETA(M))**2)
0073      GO TO 101
0074      4 F(4)=P(M)*TETA(M)*TMI/(1.0+TETA(M))**2
0075      GO TO 101
0076      5 F(5)=TMI*P(M)*TETA(M)/(1.0+TETA(M))
0077      GO TO 101
0078      6 F(6)=TMI*P(M)*TETA(M)/(X*(1.0+TETA(M)))
0079      101 RETURN
0080      END

```

```

0001 FTN4
0002 PROGRAM PA3CC
0003 C
0004 C Este programa calcula el grado de polimerizacion prome-
0005 C dio ponderal de las fracciones obtenidas por un fraccio-
0006 C namiento por precipitacion. Hace uso de los parametros
0007 C Aj y Bj correspondientes:
0008 C
0009 C
0010 C El significado de los simbolos usados es el mismo que
0011 C que para el programa anterior. Solamente que X repre-
0012 C senta grado de polimerizacion promedio ponderal y XC
0013 C el grado de polimerizacion maximo que se considera en
0014 C la muestra.
0015 C
0016 C
0017 C DIMENSION P(60),Aj(20),Bj(20),TETA(60)
0018 C READ(4,*)H,XN,M,XC
0019 C DO 3 J=1,M
0020 C READ(4,*)Aj(J),Bj(J)
0021 3 CONTINUE
0022 C KK=0
0023 C X=0.0
0024 C SGMI=0.0
0025 C SXW=0.0
0026 90 PM=1.0
0027 C DO 40 J=1,M
0028 C TETA(J)=Aj(J)*Bj(J)**X
0029 40 CONTINUE
0030 C IF(N.GT.1)GO TO 10
0031 C P(1)=1.0
0032 C GO TO 20
0033 10 DO 305 I=1,M-1
0034 C P(I+1)=1.0/(1.0+TETA(I))
0035 C PM=PM*P(I+1)
0036 305 CONTINUE
0037 C P(N)=PM
0038 20 G=(H**H)*EXP(-H)*(2*3.1416/H)**0.5*(1.+
0039 C *1./((12.*H)+1./((288.*H*H)-139./((51840.*H*H)-
0040 C *571./((2488320.*(H**4))))))
0041 C GA=H*G
0042 C TMI=(H**((H+1.)))*(EXP(-H*X/XN))*(X/XN)**H/(XN*GA)
0043 C GMI=P(N)*TETA(N)*TMI/(1.0+TETA(N))
0044 C IF(KK.EQ.1)GO TO 80
0045 C SGMI=SGMI+GMI
0046 C X=X+0.5
0047 C IF(X.LE.XC) GO TO 90
0048 C KK=1
0049 C X=0.0
0050 C GO TO 90
0051 80 GLI=GMI/SGMI
0052 C XW=GLI*X
0053 C SXW=XW+SXW
0054 C X=X+0.5
0055 C IF(X.GE.XC)GO TO 150
0056 C GO TO 90
0057 150 WRITE(1,1001)SXW
0058 1001 FORMAT(2X,1F10.4)
0059 C STOP
0060 C END
0061 C END$

```

APENDICE N° 5

Con el objeto de apreciar cómo el método alcanza la convergencia entre los valores calculados y experimentales, se presenta tabla 5a para la fracción N° 1 del fraccionamiento del nylon comercial, con una distribución $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.03$, ($U = 1.03$). Como puede verse en la misma tabla, el grado de aproximación que se alcanza entre el m_j'' calculado y experimental es grande, lo mismo ocurre con los μ_j'' .

Para apreciar la influencia de la supuesta distribución de los pesos moleculares del polímero de partida se usó ecuación (2.47) con tres valores diferentes para K , correspondientes a $U = 0.5$, 1.5 y 1.03 , los A_j y B_j se hallaron con el mismo procedimiento descrito más arriba (sección 2.4.4.b.), para cada fracción y para las distribuciones aludidas. En las tablas 5b, 5c y 2.20 se indican los valores de A_j , B_j , \bar{x}_w , \bar{M}_w para el nylon 11 comercial.

Con los pesos moleculares (\bar{M}_n y \bar{M}_w) medidos para el nylon 11 comercial se obtiene una distribución de pesos moleculares de 2.03 ($U = 1.03$). Con esta distribución el método numérico converge para 11 de las 12 fracciones, en cambio para $U = 0.5$ y 1.5 (distribuciones supuestas) sólo se encuentra convergencia para las 9 y 8 primeras fracciones, respectivamente. Esto permite inferir que, si la distribución supuesta está muy cercana a la correcta (real) se logrará convergencia para mayor número de fracciones.

0001 **Tabla 5a.-** CALCULO DE LOS PARAMETROS A_j Y B_j PARA LA FRACCION NUMERO 1
 0002 DEL NYLON COMERCIAL, MEDIANTE EL METODO NUMERICO.

0003 **DATOS UTILIZADOS:**

0004 Masa experimental, $m_x = 0.0205$
 0005 U experimental, $u_x = 0.2029E-03$
 0006 Grados de polimerizacion limites considerados para
 0007 la resolucio[n] de las integrales:
 0008 $x_1 = 1.0$
 0009 $x_2 = 1600.$
 0010 Grado de polimerizacion promedio numero del polimero
 0011 comercial fraccionado:
 0012 $x_n = 68.$
 0013 Distribucion $M_w/M_n = 2.03$
 0014 Valores de los parametros de partida:
 0015 $A_0 = 0.15$
 0016 $B_0 = 0.99$
 0017
 0018 Divisores de los delta A y delta B, 2 Y 1, respectiva-
 0019 mente.

	Δm_x	Δu_x	det	δA_j	δB_j	A_j	B_j
0020	- .3E-01	- .1E-02	- .13E-01	- .2E+00	.693E-02	.058931	.996933
0021	- .2E-01	- .5E-03	- .23E-01	- .6E-01	.426E-02	.030069	1.001196
0022	- .1E-01	- .3E-03	- .37E-01	- .2E-01	.209E-02	.019049	1.003227
0023	- .1E-01	- .1E-03	- .46E-01	- .1E-01	.942E-03	.014201	1.004229
0024	- .7E-02	- .8E-04	- .47E-01	- .5E-02	.358E-03	.011896	1.004586
0025	- .4E-02	- .4E-04	- .46E-01	- .2E-02	.102E-03	.010762	1.004689
0026	- .2E-02	- .2E-04	- .43E-01	- .1E-02	.205E-04	.010198	1.004709
0027	- .1E-02	- .1E-04	- .42E-01	- .6E-03	.308E-05	.009916	1.004712
0028	- .6E-03	- .6E-05	- .41E-01	- .3E-03	.464E-06	.009775	1.004712
0029	- .3E-03	- .3E-05	- .40E-01	- .1E-03	.111E-06	.009704	1.004713
0030	- .1E-03	- .1E-05	- .40E-01	- .7E-04	.121E-06	.009669	1.004713
0031	- .7E-04	- .7E-06	- .40E-01	- .4E-04	- .12E-06	.009652	1.004713
0032	- .4E-04	- .4E-06	- .40E-01	- .2E-04	.145E-06	.009643	1.004713
0033	- .2E-04	- .2E-06	- .40E-01	- .9E-05	- .10E-06	.009638	1.004713
0034	- .9E-05	- .9E-07	- .40E-01	- .4E-05	- .11E-06	.009636	1.004713
0035	- .5E-05	- .5E-07	- .40E-01	- .2E-05	- .95E-07	.009635	1.004713
0036	- .3E-05	- .2E-07	- .40E-01	- .1E-05	- .11E-06	.009635	1.004713

0041 Valores de los parametros calculados:

0042 $A_j = 0.009635$
 0043 $B_j = 1.004713$
 0044
 0045

Tabla 5b.: Cálculo de A_j , B_j y de \bar{M}_w para nylon 11 comercial con $U = 0.5$, mediante el método numérico.

Fracc. N°	M_{exp}	\bar{M}_n	\bar{x}_n	A_j	B_j	\bar{x}_w	\bar{M}_w
F 1	0.0205	18500	101	0.00993198	1.0056059	151	27633
F 2	0.0691	18300	100	0.03508216	1.0059116	148	27084
F 3	0.0693	16500	90	0.05067436	1.0039394	134	24522
F 4	0.0643	15400	84	0.06148978	1.0024977	125	22875
F 5	0.198	14000	77	0.32782012	1.00036910	115	21045
F 6	0.1236	12700	69	0.3958258	0.99654257	103	18845
F 7	0.1491	12200	67	1.0212073	0.99332106	99	18117
F 8	0.0807	11200	61	1.8548744	0.98502421	88	16104
F 9	0.0414	10300	56	5.7759562	0.96950459	75	13725
F 10	0.0838	10000	55	—	—	—	—
F 11	0.0436	9100	50	—	—	—	—
F 12	0.0566	8400	46	—	—	—	—

Se usaron como A_j y B_j de partida para cada fracción los correspondientes A_j y B_j obtenidos para $U = 1.03$. Los divisores de los incrementos fueron 1 y 1 para δA_j y δB_j , respectivamente

Tabla 5c.: Cálculo de A_j , B_j y de \bar{M}_w para nylon 11 comercial con $U = 1.5$, mediante el método numérico.

Fracc. N°	M_{exp}	\bar{M}_n	\bar{x}_n	A_j	B_j	\bar{x}_w	\bar{M}_w
F 1	0.0205	18500	101	0.011076	1.002309	268	49044
F 2	0.0691	18300	100	0.047727	1.001976	247	45201
F 3	0.0693	16500	90	0.062480	1.001173	219	40077
F 4	0.0643	15400	84	0.071090	1.000578	202	36966
F 5	0.198	14000	77	0.342927	1.000091	191	31293
F 6	0.1236	12700	69	0.430838	0.997901	159	29097
F 7	0.1491	12200	67	0.888323	0.996366	152	27816
F 8	0.0807	11200	61	1.06488	0.992938	132	24156
F 9	0.0414	10300	56	—	—	—	—
F 10	0.0838	10000	55	—	—	—	—
F 11	0.0436	9100	50	—	—	—	—
F 12	0.0566	8400	46	—	—	—	—

Se usaron como A_j y B_j iniciales para cada fracción los correspondientes A_j y B_j obtenidos para $U = 1.03$. Los divisores de los incrementos fueron 1 y 2 para δA_j y δB_j , respectivamente.

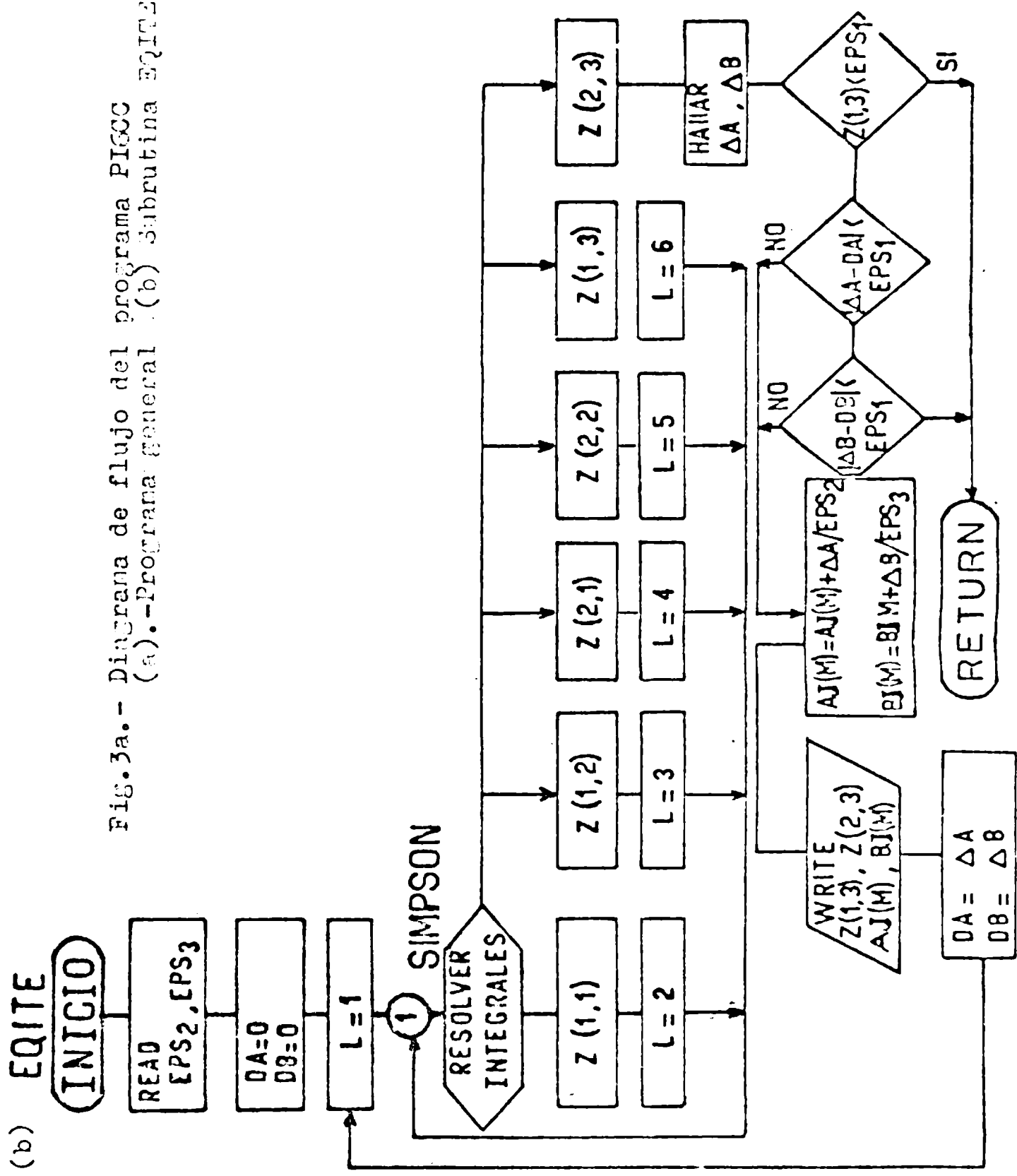
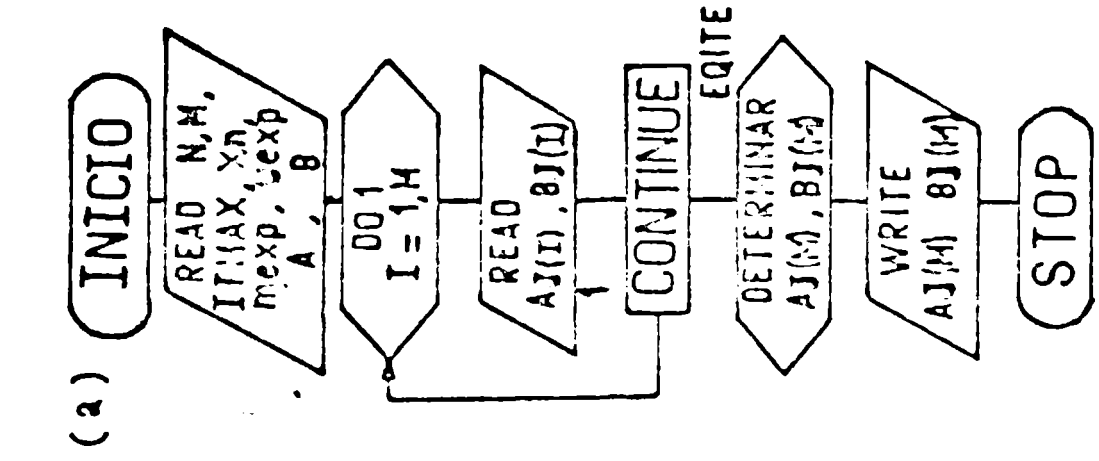


Fig. 3a. - Diagrama de flujo del programa PIGCC (a). - Programa general (b) subrutina EQITE

BIBLIOGRAFIA

- 1.- L. Starr, J. Polymer Sci., A-1(4): 3041 (1966).
- 2.- H. Sauringer y J. Fritschi, Helv.Chim. Acta, 5, 785 (1922).
- 3.- W.H. Carothers, "An Introduction to the general theory of condensation polymers", J.Am.Chem.Soc., 51, 2548-2559 (1929).
- 4.- W.H. Carothers, "Polimerization", Chem.Revs., 8, 353-426 (1931).
- 5.- M.L. Huggins, P. Corradini, V. Desreux, O. Kratsky y H. Mark, J. Polymer Sci., B6: 257 (1968).
- 6.- H.I. Bolker, "Natural and synthetic polymers", Chap. 1 Marcel Dekker, Inc. N.Y. (1974).
- 7.- P.J. Flory, "Principles of polymer chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1953).
- 8.- W. Billmeyer, Jr., Text book of polymer science 2° ed. Interscience, John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1962) - Chap. 8-15.
- 9.- J. Brandup y E.H. Immergut (eds.), "Polymer Handbook", Chap. I, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1966).
- 10.- R.B. Fox, R. Beaman, N.M.B. Kales, B.P. Block, W.E. Cohn, H.K. Livingston, K.L. Loening, A. Mercurio y A.M. Schiller, Macromolecules, 1, 193 (1968).
- 11.- G. Odian, "Principles of polymerization", Mc Graw Hill book Co. N.Y. (1970).
- 12.- A. Ravve, "Organic chemistry of macromolecules", Chap. 1, Marcel Dekker, Inc. N.Y. (1967).
- 13.- G. Natta, Angewandte Chemie, 68, 393 (1956) y Makromolekulare Chemie, 35, 94 (1960).
- 14.- W. Kern y D. Braun, Chemiker Zeitung, 87, 799 (1963).

- 15.- E.H. Immergut, Makromolekulare Chemie, 18/19, 322 (1956).
- 16.- M.L. Miller, "The eststructure of polymers", Chaps. 1-3,7, Reinhold book Corp., N.Y. (1966).
- 17.- H. Morawetz, "Macromolecules in solution", Chaps. IV-VI, Inter science publishers, John Willey and Sons, Inc. N.Y. (1965).
- 18.- P.E. Slade, Jr., "Polymer molecular weights - Part. I", Marcel Dekker, Inc. N.Y. (1975).
- 19.- B. Volmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie, Saringer-Verlag-Berlin, (1962).
- 20.- J.R. Schaefgen y P.J. Flory, "Synthesis of multichain polymers and investigation of their viscosities", J.Am.Chem.Soc., 70, 2709-2718 (1948).
- 21.- G.V. Schulz, Z. Physik.Chem., B47, 489 (1963).
- 22.- G.G. Lowrey, J. Polymer Sci., B1, 489 (1963).
- 23.- R. Hosemann y W. Schramek, J. Polymer Sci., 59, 29 (1962).
- 24.- H. Giesekus, "Turbidimetric titration", Chap. C.1 de Polymer fractionation de Manfred J.R. Cantow, ed., Academic Press, N.Y. (1967).
- 25.- M.J.R. Cantow, "Polymer Fractionation", Academic Press, Inc., N.Y. (1967).
- 26.- A.C. Ouano, E.M. Barrally y J.F. Johnson, "Polymer molecular weights" Part. II, edited by P.E. Slade, Jr., Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1975).
- 27.- K.H. Algelt, "Theory and mechanics of gel permeation chromatography", pp. 3-46 de Advances in Chromarography, Vol. 7, de J. Calvin Giddings y Roy A. Keller, eds., Marcel Dekker, N.Y. (1968).

- 28.- T.G. Fox, S. Gratch y S. Lashack, in "Rheology" (F.R. Eirich ed.), Vol. 1, Academic Press, N.Y. (1956).
- 29.- H.W. McCornick, F.M. Brower y L. Kin, J. Polymer Sci., 39, 87 (1959).
- 30.- L. H. Tung, SPE (Soc.Plastics,Engrs.) J. 14. 25 (1958).
- 31.- W. Billmeyer, Jr., Textbook of polymer science, 2° ed., Interscience, J.W. and Sons, Inc. N.Y. (1962), Chap. 13-B.
- 32.- Prof.Dr. B.A. Wolf, "Temas seleccionados de termodinámica de soluciones de polímeros", Curso dictado en INIFTA (1983).
- 33.- H. Yamakawa, "Modern theory of polymer solutions", Harper y Row Publ., N.Y. (1971).
- 34.- D. Rosenyasser, "Propiedades termodinámicas de polímeros en solución", Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad de Buenos Aires (1983).
- 35.- D.W. Van Krevelin, "Properties of polymers", Elsevier Scientific Publ. Amsterdam (1976).
- 36.- J.H. Hildebrand, J.M. Praunsnitz y R.L. Scott, "Regular and related solutions", Van Nostrand Reinhold Co., N.Y. (1970).
- 37.- H.V. Boening, "Structure and properties of polymers", Georg. thieme publishers Stuttgart (1973).
- 38.- H. Burrell y B. Inmergut, "Solubility parameters values", pp. IV-341-IV-368-Polymer Handbook, de Branduo y E.H. Inmergut, eds. Interscience, Div., John Wiley and Sons, N.Y. (1966).
- 39.- B.A. Wolf, Makromol.Chem., 178, 1869 (1979).
- 40.- F.W. Billmeyer, Jr., Textbook of polymer science, Interscience Publ., N.Y. (1971) Chap. 2.

- 41.- P.I. Freemann y J.S. Rowlinson, "Lower critical points in polimer solutions", *Polymer* 1, 20-26 (1960).
- 42.- Prof.Dr. G. Strobl, "Teorías de Escala en Física de Polímeros. Aspectos estáticos", Curso dictado en INIFTA (1983).
- 43.- P.J. Flory, "Principles of polymer chemistry", Chap. 13, Cornell University Press, Ithaca, London (1953).
- 44.- P.J. Flory, "Principles of polymer chemistry", Chap. VIII-3 and XIII, Cornell University Press, Ithaca, London (1953).
- 45.- F. Bueche, "Physical properties of polymers", Interscience Publishers, John Wiley and Sons., N.Y. (1962), Chap. 1.
- 46.- P.J. Flory, "Statistical mechanics of chain molecules", Interscience, Div. John Wiley and Sons, N.Y. (1969).
- 47.- D.D. Coffman, G.S. Berchet, W.R. Peterson and E.W. Spanagel, *J. Polymer Sci.*, 2, 306 (1947).
- 48.- R. Hill and E.E. Walker, *J. Polymer Sci.*, 3, 609 (1948).
- 49.- A. Ravve, "Organic Chemistry of macromolecules", Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1967), Chap. 15.
- 50.- R. Aelion, *Ann.Chim. (Paris)*, 3, 5 (1948).
- 51.- C.W. Bunn y E.V. Garner, *Proc. Roy.Soc., (London)* A189, 39 (1947).
- 52.- W. Ruland, *Polymer*, 5, 89 (1964).
- 53.- Z. Tuzar, P. Kratochvil y M. Bohdanecky, *Advances in Polymer Science*, 30, 117-159 (1979).
- 54.- Z. Vrhel, Thesis, Technical University Prague (1974).
- 55.- P.J. Flory to Du Pont, V.S. Patent. 2, 172, 373, September 12, (1939).

- 56.- E.M. Macchi, N. Morosoff y H. Morawetz, Journal of Polymer Science: Part A-1, 6, 2033-2049 (1968).
- 57.- H. Staudinger y W. Heuer, Ber 63, 222 (1930).
- 58.- H. Staudinger y R. Nodzu, Ber 63, 721 (1930).
- 59.- B. Volmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie, Saringer-Verlag-Berlín (1962), Chap. 3.
- 60.- G. Hagen, Ann.Phys.Chem., 46, 423-442 (1839).
- 61.- J.C. Poiseuille, Comptes Rendus, 11, 961 y 1041 (1840); 12, 112 (1841).
- 62.- A. Einstein, "Theory of brownian motion", Dover, N.Y. (1956).
- 63.- W. Kuhn and H. Kuhn, Helv.Chim. Acta, 26, 1394 (1943).
- 64.- H. Yamakawa, "Modern theory of polymer solutions", Harper and Row Publ., N.Y. (1971), Chap. 6.
- 65.- S.M. Shawki y A.E. Hamielec, J.Appl.Pol.Sci., 23, 3329 (1979).
- 66.- D. Rosenvasser, "Propiedades termodinámicas de polímeros en solución", Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad de Buenos Aires, (1983).
- 67.- M. Marx-Figini, R.V. Figini y E. Macchi, "Principios y métodos de analítica macromolecular", Curso dictado en INIFTA (1983).
- 68.- M.L. Huggins, J.Am.Chem.Soc., 64, 2716 (1942).
- 69.- E.O. Kramer, Ind.End.Chem., 30, 1200 (1938).
- 70.- H.M. Spulin, A.F. Martiny y H.G. Tnnet, J.Pol.Sci., 1, 63 (1946).
- 71.- G.V. Schulz, y F. Blaschke, J.Prakt.Chem., 158, 136 (1941).
- 72.- G.V. Schulz y H.J. Cantow, "Viscosimetriscche methode" en "Methoden der organischen chemie", Houben-Weyl, Hrsg.Eu. Müller, Thieme Verlag Stuttgart 3ra ed. (1955), Vol. III/1.

- 73.- M. Marx-Figini, Comunicación personal.
- 74.- M. Hoffmann, Makromol.Chem., 24, 222 (1957).
- 75.- P.J. Flory, "Principles of polymer chemistry", Cornell University Press, Ithaca, (1953), Chap. 7.
- 76.- M.L. Cluett, Anal.Chem., 36, 2199 (1964).
- 77.- R.G. Garmon, "End group determination, in techniques and methods of polymer evaluation", Vol. 4, Polymer Molecular Weights, Part I, Slade P.E. Jr., (Ed.), N.Y., Marcel Dekker, Inc., (1975).
- 78.- M.E. Gibson, Monsanto Technical Center, Pensacola, Florida, Private Communication (1971).
- 79.- W. Broser, Makromol.Chem., 2, 248 (1948).
- 80.- S. Wolf and B. Mobus, Z.Anal.Chem., 186, 194 (1962).
- 81.- Anal. Abstracts, 5, 594 (1958).
- 82.- J.E. Waltz y G.B. Taylor, Anal.Chem., 19, 448 (1947).
- 83.- G.F. Price in "Techniques of polymer characterization", (P.W. Allon ed.) Butter Worths, London (1959).
- 84.- H. Yamakawa, "Modern theory of polymer solutions", Harper y Row Publ., N.Y. (1971), Chap. 5.
- 85.- J.M. Evans, "Light scattering from polymer solutions", (M.B. Huglin ed.), Academic Press, London and N.Y. (1972), Chap. 7.
- 86.- P. Debye, Ann.Physik., 46, 809 (1915).
- 87.- D. Rosenvasser, "Propiedades termodinámicas de polímeros en solución", Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad de Buenos Aires (1983).
- 88.- D.J. Comou, J. of Colloid Sci., 15, 408 (1960).

- 89.- K.D. Goebel y D.A. Brand, *Macromolecules*, 3, 634 (1970).
- 90.- G. Cohen y H. Eisenberg, *J.Chem.Phys.*, 43, 3881 (1965).
- 91.- Y. Tomimatsu y K.J. Palmer, *J.Polym.Sci.*, 35, 549 (1959).
- 92.- H.J. Cantow, J. Pouyet y C. Wippler, *Makromol.Chem.*, 14, 110 (1954).
- 93.- G. Meyerhoff y G.V. Schulz, *Makromol.Chem.*, 7, 294 (1951).
- 94.- H. Utiyama, "Calibration and correction factors" del libro "Light scattering from polymer solutions", (M.B. Huglin ed.), Academic Press, London and N.Y. (1972), Chap. 4.
- 95.- R. Hammel y Ch. Gerth, *Makromol.Chem.*, 178, 2697 (1977).
- 96.- M.J.R. Cantow, "Polymer Fractionation", Chap. A, Academic Press, N.Y. (1967).
- 97.- K. Koningsveld, "Polymer solutions and fractionation", in "Polymer Science", A.D. Jenkins ed., Vol. 2, North Holl and Publ. Co., (1972).
- 98.- P.J. Flory, "Principles of polymer chemistry", Chap. VIII-3 and XIII, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1953).
- 99.- P.C. Pepper y P.P. Rutherford, *J.Appl. Polymer Sci.*, 2, 100 (1959).
- 100.- N.S. Schneider, J.D. Loconti y L.G. Holmes, *J.Appl. Polymer Sci.*, 3, 251 (1960).
- 101.- L.H. Tung, "Fractionation of synthetic polymers", Principles and Practics, Marcel Dekker, Inc. N.Y. and Basel (1977). Chap.1.
- 102.- G.V. Schulz, *Z.Physik.Chem.*, 846, 137 (1940); *ibid*, 847, 155 (1940).
- 103.- P.J. Flory, "Principles of polymer chemistry", Chap. XIII, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1953)

- 104.- J.W. Breitenbach y B.A. Wolf, Makromol.Chem., 108, 263 (1967).
- 105.- K. Kamide, Y. Miyazaki y T. Abo, Makromol.Chem., 177, 485
(1976).
- 106.- Prof.Dr. R.V. Figini, "Termodinámica de soluciones de polímeros: Fraccionamientos", Seminario en el INIFTA, La Plata (1983).
- 107.- L.H. Peebles Jr., "Molecular weight distribution in polymers", Interscience Publishers, John Wiley and Sons, N.Y. (1971)
Chap. 1.
- 108.- H. Andreetta y R.V. Figini, Angew.Makromol.Chem., 93, 143
(1981).
- 109.- D. Rosenvasser y R.V. Figini, Polymer Bulletin, 7, 323-330
(1982).
- 110.- J. Zimmerman, Polymer Letters, 2, 955-958 (1964).

F E D E R R A T A S

<u>PAGINA</u>	<u>DICE</u>	<u>DEBE DECIR</u>
51	Satudinger	Staudinger
52	incompresibles	incompresibles
57	raducida	reducida
58	K _{HR}	K _{KR}
71	mangético	magnético
87	$n_v = 1.47$, índice de refracción del vidrio	$n_v = 1.47$, índice de refracción del vidrio. $t = 1 - f = 1$ (transmitancia)
88(renglón 5)	obscisa	abscisa
88(" " " 12)	reacta	recta
95	d_n/d_c	dn/dc
116	x_w	x_w (grado de polimerización promedio ponderal)
135	d_x	dx

Con referencia al título de la Tesis se desea destacar que es práctica común en las ciencias macromoleculares referirse a "propiedades hidrodinámicas de macromoléculas", como se ve en las siguientes referencias:

- PETERLIN, A.: Hydrodynamics of Linear Macromolecules
Pure and Appl. Chem. 12:563-586 (1966)
- PETERLIN, A.: A Role of Internal Viscosity in the Intrinsic Hydrodynamic and Rheoptical properties of polymer solutions.
J. Polym. Sci. Symposium 43:187-204 (1973).
- TAKSERMAN-KROZER, R.: Hydrodynamic properties of dilute Polymer Solutions in a General Velocity Field.
Polymer Sci. 16:2855-2865 (1967)
- NICODEMO, L, G. MARRUCCI, and J. J. HERMANS: Time-Dependent Elongational Viscosity of a Solution of Elastic Dumbbells.
J. Polym. Sci. A-2 10:1351-1359 (1972)