

005711

24.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
FISICOQUÍMICA MACROMOLECULAR

**CÁLCULO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DEL
PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD EN LOS
POLÍMEROS, Poli (Adipato de Etileno).**

TESIS DE MAESTRÍA

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA

ALUMNA: MARTHA LETICIA CECOPIERI GÓMEZ

264105

AGOSTO 1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACION

DISCONTINUA

***El pesimista se queja del viento;
el optimista espera que cambie;
el realista ajusta las velas.***

William Arthur Ward

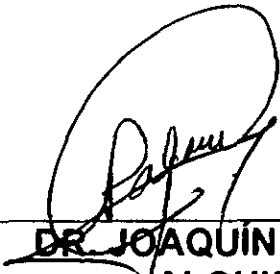
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA**

**CÁLCULO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DEL PARÁMETRO DE
SOLUBILIDAD EN LOS POLÍMEROS.
Poli-(Adipato de Etileno)**

TESIS DE MAESTRÍA

JURADO:

Presidente:	Dr. Takeshi Ogawa Murata (IIM)
Primer Vocal:	Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo (IQ)
Secretario:	Dra. Guillermina Burillo Amezcua (ICN)
Primer Suplente:	Dr. Antonio Valiente Barderas (FQ)
Segundo Suplente:	Dr. Ricardo Vera Graziano (IIM)



**DR. JOAQUÍN PALACIOS
ALQUISIRA
Director de Tesis**

Agosto 1998

A mi esposo,

ING. LISANDRO SALINAS SALAZAR

*por su apoyo, comprensión,
paciencia y respeto
a mi ejercicio profesional.*

Por darme tu amor.

A mis hijos,

MARTHA ALEJANDRA, VALERIA SOFÍA Y LISANDRO

*Motivo de mi ser,
esperando dejar en ustedes
algo del espíritu de lucha
que aprendí en mi niñez.*

Los amo.

A la memoria de mi madre:

SRA. AMPARO GÓMEZ DE CECCOPIERI

Por su total entrega.

A la memoria de mi hermano:

ING. CARLOS ERNESTO CECCOPIERI GÓMEZ

Como un tributo a su breve paso por esta vida.

A mi padre,

SR. COSME CECCOPIERI RAMÍREZ

*quién con su ejemplo
dio carácter a mi vida.*

A mis hermanos,

**AMPARO, NORA CRISTINA, GINA ESTELA, GILDA OTILIA,
COSME ANTONIO, GUSTAVO ADOLFO Y FRANCISCO JAVIER**

*Porque sé, que aunque no estemos
todo lo cerca que yo quisiera,
cuento con su apoyo incondicional
que nos hace ser una familia.*

Este trabajo es resultado del decidido apoyo que el
INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO
brinda a sus trabajadores, conforme al
Programa para la Formación de Recursos Humanos.

A sus autoridades:

Dr. Gustavo A. Chapela Castañares,
Director General

Dr. Alfredo Arriola Torres
Subdirector de Exploración y Producción

M. en I. Cuauhtémoc Zapata González
Gerente de Ingeniería de Producción

Dr. Daniel García Gavito
Jefe de Línea de Investigación en Perforación

Gracias, por haberme distinguido
con la oportunidad de hacer realidad un viejo anhelo.

Este trabajo se desarrolló
en la **Universidad Nacional Autónoma de México**,
Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica,
en el Laboratorio de Fisicoquímica Macromolecular.

A sus integrantes:

Dr. Fernando Malanco Covarrubias
M. en C. Minerva Téllez Ortiz
M. en C. Carlos Alvarez Gayosso
Ing. Víctor Manuel Ramírez Carballo
Ing. Juan Manuel Juárez González
Sr. Eduardo Escutia

A todos ellos, compañeros y amigos,
mi sincero agradecimiento
por su desinteresada colaboración
en la realización de este trabajo.

Muy en especial a:

DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA
Director de este trabajo,
por haberme impulsado a ser mejor.

QUIM. LETICIA CONTRERAS SÁNCHEZ
Por su colaboración en el análisis
de Cromatografía de Permeación en Gel.

A mis compañeros y amigos del
INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

Ing. Carlos Javier Lira Sil
Quim. Caritina Arroniz Salinas
Ing. Ma. Teresa Mares Gallardo
Ing. José Manuel Castañeda Ortega
Ing. Jorge Muro Rodríguez
Sr. Daniel Reyes Segura

Y en especial a:

M. en C. José Martínez Pérez
Asesor de tesis por el IMP
por haber apoyado
la ejecución de este trabajo.

Ing. José Antonio Alcántara Mayida
T.Q.L. Rosa Elia Ramos Villarreal

Por distraer parte de su tiempo
en ayudarme a resolver
las pequeñas dificultades que encerró
la culminación exitosa de esta etapa en mi vida.

A los profesionales de la
Unidad de Servicios de Apoyo
a la Investigación (USAI) de la
Facultad de Química de la
Universidad Nacional Autónoma de México

Laboratorio de Espectroscopía de Infrarrojo
Quim. Marisela Gutiérrez Franco

Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear
Quim. Irene Audelo Méndez
Quim. Alejandrina Acosta Huerta

Laboratorio de Análisis Térmico
M. en C. Margarita Portilla Bauza

Por su colaboración en la aplicación
de las técnicas de caracterización
en la identificación del poli-(adipato de etileno),
objeto de este estudio.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	ii
I.- ANTECEDENTES.	
I.1.- CONCEPTO DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD.	1
I.2.- APLICACIONES DEL POLÍMERO. (PAE)	11
II.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	
II.1.- SÍNTESIS DE POLIÉSTERES.	19
II.2.- CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS.	21
II.3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS.	26
II.3.1.- Espectroscopía de Infrarrojo. (IR).	26
II.3.2.- Resonancia Magnética Nuclear. (RMN).	30
II.3.3.- Cromatografía de Permeación en Gel. (GPC).	31
II.3.4.- Calorimetría Diferencial de Barrido. (DSC).	33
II.3.5.- Viscometría.	35
II.4.- APLICACIONES DE LA VISCOMETRÍA.	41
II.4.1.- Estimación de las Dimensiones de la Molécula.	41
II.4.2.- Cálculo del Parámetro de Interacción de FLORY, (χ), y del Segundo Coeficiente de Virial, (A_2).	45
III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
III.1.- SINTÉISIS DEL PAE.	52
III.1.1.- Cinética de la Polimerización.	56
III.1.2.- Purificación de las Muestras.	60
III.2.- CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO.	
III.2.1.- Identificación del Polímero por IR, RMN Y DSC.	61
III.2.2.- Peso Molecular por GPC.	68
III.2.3.- Viscometría.	70
III.2.3.1.- Determinación de la Viscosidad Intrínseca, $[\eta]$.	72
III.2.3.2.- Estimación de las Dimensiones de la Molécula.	78
III.2.3.3.- Cálculo del Parámetro de Interacción de FLORY, (χ), y del Segundo Coeficiente de Virial, (A_2).	85
III.2.3.4.- Cálculo del Parámetro de Solubilidad, (δ).	85
IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	92
V.- CONCLUSIONES.	97
APÉNDICES	99
BIBLIOGRAFÍA	112
GLOSARIO DE TÉRMINOS	119

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo fue determinar el parámetro de solubilidad y propiedades hidrodinámicas de los polímeros derivados de la poliesterificación del ácido adípico y el mono etilen glicol.

Con este fin, se reporta la síntesis del poli-(Adipato de Etileno) PAE, plastificante polimérico de la familia de los poliésteres cuya importancia comercial esta íntimamente ligada a la producción del poli-(cloruro de vinilo) PVC, donde es ampliamente utilizado para favorecer la flexibilidad a temperaturas bajas, por su reducida volatilidad y baja tendencia a la migración y extracción por disolventes.

Se muestra la utilidad de las técnicas de caracterización comúnmente empleadas en la identificación de materiales poliméricos. Técnicas como: Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), utilizadas en la identificación del PAE.

Se reconoce a la viscometría como una técnica de análisis poderosa en la determinación de los parámetros k y a , a partir de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada. En la estimación de las dimensiones no perturbadas de la macromolécula (Radio de giro cuadrado promedio $\langle S^2 \rangle$ y Distancia extremo-extremo cuadrado promedio $\langle R^2 \rangle$), a partir de datos de peso molecular y de viscosidad intrínseca $[\eta]$ en tolueno; tetrahidrofurano; benceno; cloroformo; acetona y 1,4 dioxano, conocido el factor de expansión viscométrico (α_η). Y en la estimación de cantidades termodinámicas tales como el Parámetro de Interacción de Flory (χ), el Segundo Coeficiente de Virial (A_2) y el Parámetro de Solubilidad (δ); cantidades que en adición a su importancia en la teoría de disoluciones, particularmente esta última,

ha mostrado tener relación con otras propiedades físicas como la tensión superficial y la mojabilidad, la relación del coeficiente de expansión térmica al de compresibilidad, los puntos de ebullición en el caso de los líquidos no polares, la resistencia última de los materiales y la temperatura de transición vítrea de los polímeros, por citar algunos ejemplos; de donde resulta evidente la importancia de contar con técnicas que nos permitan estimar el parámetro de solubilidad, como una herramienta extremadamente útil en la solución de un diverso número de problemas prácticos.

La relevancia de este trabajo radica, en que existe escasa información referente tanto a los parámetros viscométricos como a las dimensiones de la macromolécula y cantidades termodinámicas, para el PAE, mismas que no están reportadas en la literatura no obstante la importancia comercial del material, por lo que los resultados obtenidos representan un aporte a la ciencia de los polímeros.

I.- ANTECEDENTES

I.1.- CONCEPTO DE PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD

El parámetro de solubilidad δ definido como la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva, es una cantidad que en combinación con la teoría adecuada, nos permite estimar las propiedades termodinámicas de las soluciones.

La densidad de energía cohesiva por si sola, proporciona una medida de la intensidad de las interacciones intermoleculares en un líquido o en un sólido puro y está definida como la razón de la energía de vaporización, ΔE_v , al volumen molar V , ambos referidos a la misma temperatura y es numéricamente igual a la energía potencial de un centímetro cúbico de material.

$$\delta^2 = \Delta E_v / V \quad (1.1)$$

donde:

δ^2	= Densidad de energía cohesiva	[cal/cm ³]
ΔE_v	= Energía de vaporización	[cal/mol]
V	= Volumen molar	[cm ³ /mol]

El concepto de parámetro de solubilidad fué desarrollado por SCATCHARD ⁽¹⁾ y ampliamente abordado por HILDEBRAND ⁽²⁾; tuvo su origen en un intento por formular expresiones para la energía molar parcial de mezclado y el calor de mezclado de dos líquidos cuando no existe cambio en el volumen.

La teoría ha sido particularmente útil en la descripción al menos semicuantitativa, de las propiedades termodinámicas de las soluciones diluidas especialmente cuando los componentes líquidos son no polares.

En adición a su importancia en la teoría de disoluciones, el parámetro de solubilidad o la densidad de energía cohesiva han mostrado tener relación con otras propiedades físicas como la tensión superficial y la mojabilidad, la relación del coeficiente de expansión térmica al de compresibilidad ⁽²⁾, los puntos de ebullición en el caso de los líquidos no polares ⁽²⁾, la resistencia última de los materiales y la temperatura de transición vítrea de los polímeros ⁽³⁾, por citar algunos ejemplos; de donde resulta evidente la importancia de contar con técnicas que nos permitan estimar el parámetro de solubilidad, como una herramienta extremadamente útil en la solución de un diverso número de problemas prácticos.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

MÉTODOS PARA ESTIMAR EL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD

a) LIQUIDOS

La densidad de energía cohesiva según quedo definida anteriormente, esta expresada en términos de la Energía Interna de Vaporización, ΔE_v , sin embargo experimentalmente es más conveniente medir la entalpia de vaporización ΔH_v . La relación entre ambas cantidades es:

$$\Delta E_v = \Delta H_v - RT \quad (1.2)$$

donde:

R = Constante de los gases = 1.9864 [cal/mol °K]

T = Temperatura absoluta [°K]

Para líquidos de bajo peso molecular el parámetro de solubilidad a una temperatura dada, está expresado como:

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_v}{V} - \frac{RT}{V} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_v}{V} \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

Los valores de ΔH_v se obtienen a partir de datos de presión de vapor-temperatura o mediante mediciones de la capacidad calorífica-temperatura. Valores de ΔH_v para un diverso número de líquidos se encuentran reportados en la literatura. ^{(4),(5)}

Cuando los valores de ΔH_v se conocen para una temperatura dada; por ejemplo al punto normal de ebullición, estos pueden convertirse a cualquier otra temperatura usando la relación empírica propuesta por K. M. WATSON: ⁽⁶⁾

$$\frac{\Delta H_{v, T_2}}{\Delta H_{v, T_1}} = \left(\frac{T_c - T_2}{T_c - T_1} \right)^{0.38} \quad (1.4)$$

donde:

T_c = Temperatura crítica [°K]
 T_1 = Temperatura de referencia [°K]
 T_2 = Temperatura de interés [°K]

En los casos en que la temperatura crítica para una sustancia en particular sea desconocida, su valor puede estimarse usando el método de contribución de grupos de LYDERSEN ^{(7), (8)} con tal que la temperatura de ebullición sea conocida o pueda estimarse.

Otro método útil y conveniente para estimar ΔH_v es el debido a HILDEBRAND⁽²⁾, quien mediante una ecuación empírica relaciona el ΔH_v a 25 °C con el punto de ebullición normal, T_b , de líquidos no polares.

$$\Delta H_v = T_b^2 + 23.7 T_b - 2950 \quad (1.5)$$

Esta expresión puede resultar muy útil en la estimación de ΔH_v , ya que el punto de ebullición de muchos líquidos está reportado en la literatura.

Existen algunos otros métodos para estimar los calores de vaporización, de los cuales existen referencias, ^{(7), (9), (10)} además también se cuenta con varias compilaciones de valores del parámetro de solubilidad para varios líquidos. ^{(11), (12)}

b) POLÍMEROS

Para los polímeros amorfos de alto peso molecular ninguno de los métodos descritos anteriormente es directamente aplicable ya que estos no pueden vaporizarse sin degradación, debido a su gran densidad de energía cohesiva por molécula; aunque las macromoléculas han sido clasificadas propiamente como líquidos, siendo en realidad sólidos amorfos, estas tienen una presión de vapor que es demasiado baja para ser detectada, por lo mismo se carece de información que relacione la dependencia del contenido de energía y el volumen molar de los polímeros con la temperatura; además la temperatura de ebullición y la temperatura crítica son parámetros generalmente desconocidos lo que hace inaplicables los métodos indirectos antes citados.

Es por estas razones que deben emplearse métodos basados en otras mediciones, tales como la determinación de relaciones de solubilidad, cambios térmicos que acompañan al mezclado y varias propiedades coligativas, como la disminución del punto de congelamiento y presión osmótica. Estas determinaciones en combinación con la teoría adecuada pueden ser utilizadas en la evaluación del parámetro de solubilidad, δ , para los polímeros.

Específicamente algunos de los métodos experimentales incluyen:

- Determinación de la viscosidad intrínseca de los polímeros lineales en una serie de disolventes con un amplio espectro de valores para δ . El valor del parámetro de solubilidad para el polímero será el mismo, de aquel disolvente en el cual el polímero tenga el más alto valor de viscosidad. ^{(11), (13)}

- Determinación del hinchamiento de equilibrio de los polímeros entrecruzados en una variedad de disolventes, el grado de hinchamiento será máximo cuando el valor del parámetro de solubilidad del disolvente coincida con el del polímero. ^{(11), (14)}

Aunque estos métodos experimentales indirectos son de gran utilidad, hay otras formas de estimar δ basados en la suposición de que existen contribuciones atómicas y de grupo que pueden sumarse, una vez conocida la estructura de la sustancia. Estos procedimientos son aplicables tanto a líquidos como a los polímeros.

Entre los métodos propuestos basados en la suposición anterior los más conocidos son:

MÉTODO DE DUNKEL ⁽¹⁵⁾ (1928)
 MÉTODO DE BOWDEN & JONES ⁽¹⁶⁾ (1948)
 MÉTODO DE SMALL ⁽¹⁷⁾ (1953)
 MÉTODO DE RHEINECK & LIN ⁽¹⁸⁾ (1968)
 MÉTODO DE FEDORS ⁽¹⁹⁾ (1974)

De los cuales solo este último se describirá brevemente por revestir un interés práctico.

MÉTODO DE FEDORS

Propone que una manera general de estimar ΔE_v y V es:

$$\Delta E_v = \sum_i \Delta_{ei} \quad \text{y} \quad (1.6)$$

$$V = \sum_i \Delta_{vi} \quad \text{donde:} \quad (1.7)$$

Δ_{ei} y Δ_{vi} son las contribuciones por átomo o grupos de átomos a la energía de vaporización y volumen molar, respectivamente. Estas contribuciones aplicables a 25 °C se encuentran reportadas, ⁽¹⁹⁾ y se presentan a continuación en la Tabla I.1.

TABLA I.1.- CONTRIBUCIONES ATÓMICAS Y DE GRUPO A LA ENERGÍA DE VAPORIZACIÓN Y AL VOLUMEN MOLAR A 25 °C.

Átomo o grupo de átomos	Δ_{ei} cal/mol	Δ_{vi} cm ³ /mol	Átomo o grupo de átomos	Δ_{ei} cal/mol	Δ_{vi} cm ³ /mol
CH ₃	1125	33.5	CO	4150	10.8
CH ₂	1180	16.1	CHO (aldehído)	5100	22.3
CH	820	-1.0	CO ₂ CO ₂ (oxalato)	6400	37.3
C	350	-19.2	C ₂ O ₃ (anhídrido)	7300	30.0
H ₂ C=	1030	28.5	HCOO (formato)	4300	32.5
-CH=	1030	13.5	CONH ₂	10000	17.5
C=	1030	-5.5	CONH	8000	9.5
HC ≡	920	27.4	CON	7050	-7.7
-C≡	1690	6.5	HCON	6600	11.3
Fenilo *	7630	71.4	HCONH	10500	27.0
Fenileno * (o,m,p)	7630	52.4	COCL	5000	38.0
Fenilo (trisustituido) *	7630	33.4	NH ₂	3000	19.2
Fenilo (tetrasustituido) *	7630	14.4	NH	2000	4.5
Fenilo (pentasustituido) *	7630	-4.6	N	1000	-9.0
Fenilo (hexasustituido) *	7630	-23.6	-N =	2800	5.0
Anillo cerrado 5 ó más átomos	250	16	CN	6100	24.0
Anillo cerrado 3 ó 4 átomos	750	18	NO ₂ (alifático)	7000	24.0
Anillo conjugado, por cada doble ligadura	400	-2.2	NO ₂ (aromático)	3670	32.0
Halogeno unido a un átomo de carbono con doble enlace	-20 % del Δ_{ei} para el halógeno	4.0	NO ₃	5000	33.5
CO ₃ (carbonato)	4200	22.0	NO ₂ (nitrito)	2800	33.5
COOH	6600	28.5	SCN	4800	37.0
CO ₂	4300	18.0	NCO	6800	35.0

Tabla I.1.- Contribuciones Atómicas y de Grupo.....

Átomo o grupo de átomos	Δ_{ei} cal/mol	Δ_{vi} cm ³ /mol	Átomo o grupo de átomos	Δ_{ei} cal/mol	Δ_{vi} cm ³ /mol
NF ₂	1830	33.1	Br (trisustituido)	2550	32.4
NF	1210	24.5	I	4550	31.5
O	800	3.8	I (disustituido)	4000	33.3
OH	7120	10.0	I (trisustituido)	3900	37.0
OH (disustituido o en átomos de C adyacentes)	5220	13.0	B	3300	-2.0
PO ₄	5000	28.0	Al	3300	-2.0
PO ₃	3400	22.7	Ga	3300	-2.0
SH	3450	28.0	In	3300	-2.0
S	3380	12	Tl	3300	-2.0
S ₂	5700	23.0	Si	810	0
SO ₃	4500	27.6	Ge	1930	-1.5
SO ₄	6800	31.6	Sn	2700	1.5
F	1000	18.0	Pb	4100	2.5
F (disustituido)	850	20.0	P	2250	-1.0
F (trisustituido)	550	22.0	As	3100	7.0
CF ₂ (para comp. de perfluoro)	1020	23.0	Sb	3900	8.9
CF ₃ (para comp. de perfluoro)	1020	57.5	Bi	5100	9.5
Cl	2760	24.0	Se	4100	16.0
Cl (disustituido)	2300	26.0	Te	4800	17.4
Cl (trisustituido)	1800	27.3	Zn	3460	2.5
Br	3700	30.0	Cd	4250	6.5
Br (disustituido)	2950	31.0	Hg	5450	7.5

* Nota del Autor de la Fuente. Estos valores reportados por conveniencia. Los valores para Δ_{ei} y Δ_{vi} pueden evaluarse a partir de los elementos apropiados listados en esta tabla.

Mediante este método es posible evaluar δ para compuestos organometálicos ya que adicionalmente, se encuentran reportadas las contribuciones por enlaces Carbon-Metal; además es posible estimar el parámetro de solubilidad δ para compuestos cíclicos con base en el compuesto lineal que tenga la misma estructura, más un incremento adicional a ΔE_v y V por efecto de ciclización. Así, el parámetro de solubilidad para líquidos y polímeros a 25 °C es:

$$\delta = \left[\frac{\sum_i \Delta_{ei}}{\sum_i \Delta_{vi}} \right]^{1/2} \quad (1.8)$$

Este método solo requiere del conocimiento de la estructura química para estimar δ , pero al igual que los métodos de DUNKEL, SMALL y RHEINECK & LIN, es aplicable a una sola temperatura, sin embargo es posible eliminar esta desventaja, introduciendo la dependencia de las densidades ortobáricas $(\rho_L - \rho_V)_R$ con la temperatura, según lo propone DUGGAR, ⁽²⁰⁾ quien proporciona un medio para estimar la dependencia del parámetro de solubilidad con la temperatura a partir del conocimiento de la dependencia de la densidad con la misma variable.

MÉTODO PARA ESTIMAR EL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD BASADO EN MEDICIONES VISCOMÉTRICAS

Para explicar las propiedades de las soluciones poliméricas la teoría de FLORY-HUGGINS^{(21), (22)} incluye el parámetro de interacción de FLORY χ , que representa la energía libre de interacción polímero/disolvente. La importancia de su determinación radica en que sirve como criterio de miscibilidad en un sistema polímero/ disolvente.

El parámetro de interacción de FLORY χ ⁽²⁴⁾ puede determinarse midiendo la actividad del disolvente; la cual puede conocerse mediante técnicas como: la disminución de la presión de vapor, el abatimiento del punto de congelación, dispersión de luz, presión osmótica,

cromatografía inversa de gases y mediciones de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, esta última técnica con la ventaja de generar información en el caso límite de dilución infinita.

La viscometría de las disoluciones diluidas (DSV) ^(*) es una técnica importante en el estudio de las propiedades termodinámicas de las soluciones de polímeros. W. H. STOCKMAYER ⁽²³⁾, propuso la estimación de las dimensiones no perturbadas de la cadena polimérica a partir de mediciones de $[\eta]$ de disoluciones poliméricas en disolventes no-theta, con tal que los efectos hidrodinámicos de drene sean despreciables y que el coeficiente de expansión α_η pueda conocerse, así desarrolló una ecuación relativamente simple para la $[\eta]$ a partir de la cual se puede conocer K_θ o parámetro no perturbado trazando $[\eta] M^{-1/2}$ ante $M^{1/2}$. La expresión que relaciona estas variables se conoce como la ecuación de STOCKMAYER FIXMAN. ⁽²⁴⁾

PRICE y SMITH, ⁽²⁵⁾ investigaron el uso de métodos viscométricos para la determinación del parámetro de interacción de FLORY χ y el segundo coeficiente virial A_2 , comparando el procedimiento usual (DSV) para calcular $[\eta]$, extrapolando a $c = 0$, diluciones sucesivas de disoluciones de polímero en varios disolventes; contra los procedimientos recomendados por SOLOMAN & CIUTA ⁽²⁶⁾ y RUDIN, STRATHDEE y WAGNER, ^{(27), (28)} señalando que el primero (Soloman & Ciuta) es aplicable solo bajo ciertas condiciones, mientras que el segundo (Rudin) es de uso más generalizado, además de que puede utilizarse en el caso de disoluciones más concentradas.

CHEE ⁽²⁹⁾ desarrolló un método con fundamento en el modelo hidrodinámico de KIRKWOOD-RISEMAN ⁽³⁰⁾ y las constantes empíricas de la ecuación de MARK-HOUWINK-SAKURADA, expresión que utilizó para estimar K_θ , χ y A_2 .

Mediante el conocimiento de χ , es relativamente sencillo el cálculo del parámetro de solubilidad para el polímero δ_2 ^{(29), (31)}, si recordamos que χ como ya se mencionó, es una medida de las interacciones entre un

* DSV (Diluted Solution Viscometry)

disolvente y un polímero dado, es un parámetro adimensional de energía libre que incluye un término entrópico y uno entálpico:

$$\chi = \chi_s + \chi_H \quad \text{donde:} \quad (1.9)$$

χ_s = Término entrópico, dependiente de la temperatura igual a la inversa del número de vecinos cercanos a una molécula o segmentos en solución.

χ_H = Término entálpico dado por:

$$\chi_H = (V_1 / RT) (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (1.10)$$

V_1 = volumen molar del disolvente = [cm³/mol]

R = constante universal de los gases

T = temperatura (°K)

δ_1 y δ_2 = parámetros de solubilidad del disolvente y el polímero respectivamente = [cal / cm³]^{1/2}

Si asumimos que la contribución entrópica es despreciable, la ecuación (9) se reduce a:

$$\chi = \left(\frac{V_1}{RT} \right) (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (1.11)$$

La cual podemos resolver mediante el método de aproximaciones sucesivas de NEWTON-RAPSON, utilizando como primera aproximación para δ_2 , el valor determinado experimentalmente o el obtenido mediante cálculo aplicando el método de FEDORS.

I.2.- APLICACIONES DEL POLÍMERO. (PAE)

El poli(adipato de etileno) ó poli(oxietilen oxiadipoil) $[-(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} - \text{O}]_n$, $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)$, PAE, es un plastificante polimérico de la familia de los poliésteres cuya importancia comercial esta íntimamente ligada a la producción del poli(cloruro de vinilo) PVC, donde es extensivamente utilizado para favorecer la flexibilidad a temperaturas bajas, por su reducida volatilidad y baja tendencia a la migración y extracción por disolventes.

Los plastificantes de poliéster representan un 2 % del mercado de los plásticos y son indispensables para un gran número de usos, también son conocidos como plastificantes poliméricos o plastificantes permanentes. Consisten de polímeros con pesos moleculares de entre 800 y 5000, la mayoría basados en ácidos divalentes como el ácido adípico, ácido sebácico y ácido ftálico, condensados con dialcoholes o dioles. Por tratarse de polímeros de peso molecular bajo la reacción de policondensación necesariamente presenta una distribución de pesos moleculares dispersa, más o menos amplia^{(32), (33)} de entre 2.5 y 4.0 de polidispersidad con componentes monoméricos y oligoméricos.

Los poliésteres plastificantes se clasifican según su viscosidad en productos de viscosidad alta, media y baja de acuerdo con la siguiente tabla:

TABLA I.2.- CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS DE ACUERDO CON SU VISCOSIDAD.

VISCOSIDAD	mPa . s
Alta	$\geq 10\ 000$
Media	$\geq 4\ 000, < 10\ 000$
Baja	$> 900, < 4\ 000$

* Un plastificante es una sustancia que añadida a un material (usualmente un plástico, resina o elastómero) favorece su flexibilidad y procesamiento; un plastificante puede disminuir la viscosidad del polímero, su temperatura de transición vítrea (Tg) y su modulo de elasticidad sin alterar el carácter químico fundamental del polímero al cual es añadido.

Los plastificantes poliméricos se usan cuando se desea elevar la resistencia a la extracción por hidrocarburos alifáticos, aceites y grasas; son compatibles con PVC, poli(acetato de vinilo), butirato de acetato de celulosa y nitrato de celulosa.

Glicoles con cadena lineal dan lugar a poliésteres sólidos de apariencia cerosa⁽³³⁾, incrementando el número de metilenos se produce un pequeño decremento de la volatilidad; el uso de dioles ramificados reduce la flexibilidad a temperaturas bajas e incrementa la elongación máxima; la resistencia al agua se mejora con dioles de cadena larga mientras que la extracción por petróleo y aceite se incrementa. Si un grupo terminal ácido de 5 carbonos, se reemplaza por otro de cadena más larga, esto incrementa el tamaño de la cadena y favorece la exudación; el esfuerzo a la tensión y a la elongación disminuyen conforme se incrementa el número de átomos de carbono del ácido carboxílico como grupo terminal, mientras que la flexibilidad a baja temperatura se incrementa; lo mismo que la extracción por heptano, mientras que la extracción por el agua se disminuye.

Investigaciones sobre la influencia de grupos terminales alcohólicos⁽³³⁾ han dado resultados similares.

TEORÍAS PARA LA PLASTIFICACIÓN

TEORÍA DE LA LUBRICACIÓN

El plastificante es concebido como un lubricante que no posee fuerzas de enlace con el polímero. Como un lubricante el plastificante únicamente disminuye las fuerzas intermoleculares y por lo tanto solo causa una *plastificación parcial* originando una disminución de la viscosidad del fundido facilitando con ello el procesado, afectando insignificamente las propiedades del polímero.

TEORÍA DE LA SOLVATACIÓN

El sistema polímero plastificante es considerado como un coloide liofílico en el que el plastificante forma entidades solvatadas alrededor de las partículas de polímero. No existe interacción química entre los dos componentes; de acuerdo con esta teoría los plastificantes son disolventes débiles con un poder de solvatación o hinchamiento que depende de su peso molecular y de sus grupos funcionales; de uno u otro modo su efectividad como disolventes depende las fuerzas intermoleculares: plastificante-plastificante, plastificante-polímero, polímero-polímero.

Lo ideal es que el plastificante posea moléculas no tan pequeñas que sea demasiado volátil, debe también no ser un disolvente demasiado pobre de manera tal, que pueda ser utilizado solo en pequeñas cantidades y el peligro de evaporación, exudación y migración se vea disminuido.

TEORÍA TERMODINÁMICA

El efecto del plastificante es concebido como una reducción de fuerzas intermoleculares (fuerzas dipolo, de dispersión y enlaces de hidrógeno) tanto como sea posible para liberar los enlaces polímero-polímero. Esto origina que las macromoléculas tengan escasos puntos de unión y el polímero se haga elástico y flexible; aunque después del enfriamiento las uniones entre los segmentos de polímero o cristalitas se formen de nuevo.

Los plastificantes son absorbidos dentro de la región amorfa del polímero existiendo un continuo intercambio de moléculas de plastificante en un equilibrio de solvatación-desolvatación. Cuando una cierta proporción de los centros de enlace del polímero permanece rodeada por plastificante solvatado, se dice que el gel es estable.

TEORÍA DE LA POLARIDAD

De acuerdo con esta teoría las fuerzas intermoleculares del plastificante, del polímero y del polímero-plastificante, deben de estar bien balanceadas para asegurar un gel estable. Por lo tanto los plastificantes contienen uno o ambos grupos polares y no polares que coinciden con la polaridad de un polímero en particular. La polaridad de una molécula de plastificante depende la presencia de grupos que contienen Oxígeno, Flúor y Azufre.

EFFECTO PLASTIFICANTE

Los plastificantes incrementan la movilidad de los segmentos de la cadena mediante diferentes efectos moleculares. Actuando como disolventes más o menos buenos, los plastificantes disuelven las estructuras de hélice y las regiones cristalinas, además de que los segmentos de la cadena se tornan más separados debido al efecto de dilución.

Debido a este incremento en la movilidad, la temperatura de transición vítrea, (T_g) el módulo de elasticidad, el esfuerzo a la tensión y la dureza, se disminuyen, mientras que la resistencia a la ruptura se incrementa, por lo tanto el cambio en estos parámetros puede utilizarse como una medida microscópica de la efectividad de la plastificación. De todos estos parámetros solamente la T_g depende únicamente de la movilidad de la cadena, el resto de los parámetros contienen contribuciones debidas a otros efectos.

Para incrementar la movilidad de las cadenas, el polímero y el plastificante deben ser capaces de formar una mezcla termodinámicamente estable, esto es, polímero y plastificante deben ser compatibles. Los plastificantes como disolventes no deben ser tan buenos ya que esto rigidiza las cadenas debido al efecto de solvatación, por ello

deben ser tan malos disolventes como sea posible para disminuir al máximo las interacciones moleculares, sin caer en el extremo de la no interacción, esta es la razón por la cual, generalmente buenos plastificantes presentan bajas viscosidades.

Por ello en términos de eficiencia en la plastificación se prefieren moléculas de peso molecular bajo; pero moléculas pequeñas con poca interacción intermolecular poseen una presión de vapor elevada y como consecuencia una gran volatilidad. Tales moléculas son susceptibles a la migración o exudación del interior del polímero a su superficie. Esta migración puede reducirse incrementando el peso molecular, lo que disminuye el coeficiente de difusión y por lo tanto la migración, lo cual también incrementa la incompatibilidad termodinámica y disminuye la flexibilidad. De manera tal, que la elección de un plastificante se define en términos de un equilibrio entre la incompatibilidad termodinámica y el impedimento cinético de separación de la mezcla polímero-plastificante.

En el proceso de plastificación se reconoce a la **plastificación externa**, cuando el plastificante se une físicamente al material plastificado mediante fuerzas dipolo más que químicamente.

La gran ventaja de la plastificación externa radica en que permite la regulación del grado de plastificación deseado siendo en la práctica el método de plastificación más importante.

La característica de los polímeros plastificados externamente, la constituye el equilibrio solvatación-desolvatación y el hecho de que el plastificante está unido físicamente al polímero mediante fuerzas dipolo más que químicamente.

No existe un límite estequiométrico máximo en la adición del plastificante, esto permite adaptar la concentración al grado de flexibilidad deseado en un amplio intervalo para PVC, mezclas de hules, derivados de la celulosa y recubrimientos. Una desventaja de la plastificación externa es la extractabilidad del plastificante, del material plastificado, esto depende del material con el que va estar en contacto y no puede ser completamente evitado.

En general, pequeñas cantidades del plastificante producen un efecto notable en la mayoría de los polímeros sin embargo el PVC en particular posee la habilidad de absorber grandes cantidades del plastificante, de manera que entre más se agrega, más se aleja de su punto de ruptura por quebrado y sus propiedades mecánicas gradualmente cambian de rígido a un material suave de apariencia gelatinosa (viscoelástico).

El principio de la **plastificación interna** involucra monómeros que dan lugar a homopolímeros con temperaturas de transición vítrea (T_g) elevadas (polímero), los cuales son selectivamente copolimerizados con monómeros cuyos homopolímeros poseen una T_g sustancialmente baja (plastificante).

Las ventajas de la plastificación interna radican en la fuerte combinación química de segmentos rígidos con segmentos suaves o flexibles que no pueden ser separados unos de otros por extracción.

Sin embargo la técnica posee límites; cada copolímero está diseñado para ciertos requerimientos de flexibilidad. Las propiedades mecánicas de los materiales plastificados internamente muestran una marcada dependencia con la temperatura y los materiales tienen una estabilidad dimensional insuficiente a temperaturas elevadas. Sin embargo, los polímeros plastificados internamente, también pueden ser plastificados externamente.

VENTAJAS TECNOLÓGICAS DEL USO DEL PAE

El uso de los plastificantes poliméricos favorece el procesado:

- Actuando como lubricante interno.
- Reduciendo la adhesión a superficies metálicas.
- Disminuyendo la temperatura del procesado.
- Reduciendo la viscosidad del fundido.
- Mejorando la ductibilidad.
- Favoreciendo la dispersión y el mojado de pigmentos y cargas.

Los efectos sobre las propiedades finales de los artículos terminados. (En cantidades por debajo del 10% de PAE) son:

- Plastifica el PVC.
- Disminuye el esfuerzo a la tensión y al quebrado.
- Incrementa la extensibilidad y elongación a la ruptura.
- Mejora la flexibilidad.
- Disminuye la temperatura de transición vítrea (T_g).
- Amplía la utilización de los polímeros a temperaturas más bajas.
- Mejora la apariencia de las superficies.

En la Tabla I.3.- se citan algunas de las propiedades del PAE reportadas en la literatura, comparadas con las propiedades de otros poliésteres.

TABLA I.3.- PROPIEDADES DEL PAE Y OTROS POLIÉSTERES SIMILARES REPORTADOS EN LA LITERATURA.

PROPIEDAD	PAE ¹	PET ²	PTMA ³	PHMA ⁴
M: (g/mol) ⁽⁴⁷⁾	172.2	222 ⁽³³⁾	—	—
Densidad: (g/cm ³) ⁽⁴⁷⁾				
Amorfo	1.18/1.22	1.121 ⁽³³⁾	—	—
Cristalino	1.25/1.45	1.34/1.38	—	—
Temperatura de Transición: (°C) ⁽⁴⁷⁾				
Vítrea / Rubber	-70 / -40	105-120/ -	—	—
Fusión	47-65	250-260	—	—
Calor de Fusión: ⁽³⁴⁾				
ΔH° (J/g)	121	8-12 ⁽⁴⁷⁾	—	—
ΔH° (cal/g)	28.91	10.6 / 32 (kJ/mol)	—	—
Parámetro de Solubilidad: ⁽³⁵⁾				
δ (J/m ³) ^{1/2} x 10 ⁻³	20.1	21.9	—	—
δ (cal/cm ³) ^{1/2}	10.01	10.7 ⁽⁴⁷⁾	—	—
2do Coeficiente Virial (25 °C): ⁽⁵⁶⁾				
A ₂ (mol cm ³ /g ²) x 10 ⁴	—	14 - 25.5 O-Clorofenol M = 10.7 -1.81 x 10 ⁴	40.0 Cloroformo M = 1.47 x 10 ⁴	53.0 Cloroformo M = 1.72 x 10 ⁴

¹ PAE, Poli(Adipato de Etileno)

² PET, Poli(Etilen Tereftalato)

³ PTMA, Poli(oxi-tetrametilen-oxi-adipoil)

⁴ PHMA, Poli(oxi-hexametilen-oxi-adipoil)

II.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1.- SÍNTESIS DE POLIÉSTERES

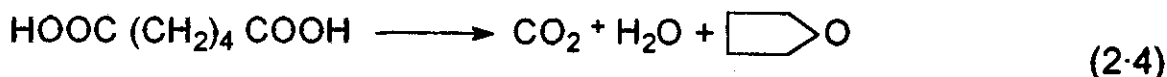
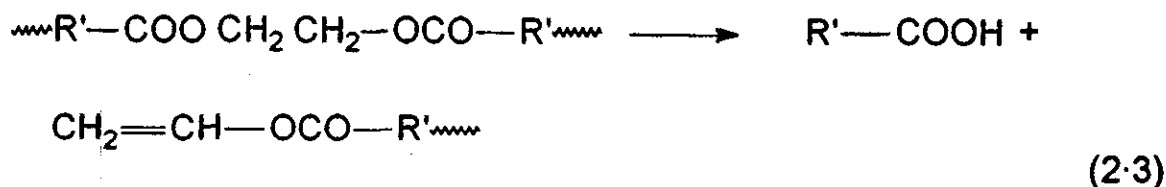
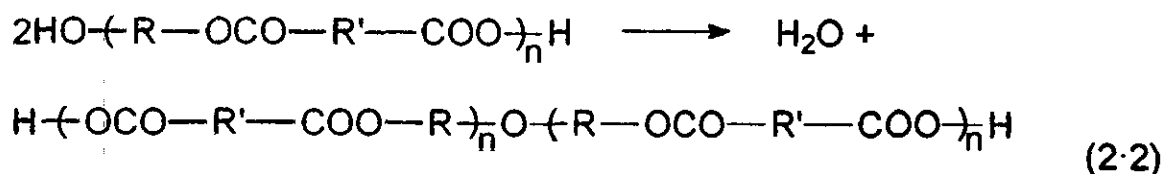
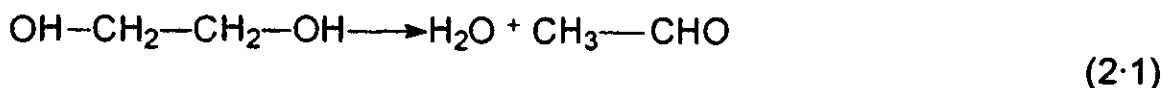
Los poliésteres pueden definirse como macromoléculas compuestas por heterocadenas que contienen el grupo éster $-(COO)-$ que se repite en la cadena principal.

Se conocen numerosos métodos para sintetizar poliésteres lineales⁽³⁶⁾ tales como la poliesterificación directa, reacción entre un diácido y un diol o la autocondensación de los ácidos hidroxicarboxílicos.

En la síntesis de poliésteres lineales deben mantenerse cantidades equivalentes de monómeros esto es, un número igual de grupos funcionales reaccionantes en todas las etapas de la reacción. Si esta condición no se satisface pueden obtenerse polímeros de pesos moleculares bajos cuando los subproductos de reacción son eliminados del medio.

La poliesterificación directa puede ser una reacción autocatalizada por los co-monómeros ácidos (grupos carboxílicos) pero como estos grupos disminuyen al tiempo que avanza la reacción, es recomendable el uso de catalizadores como los ácidos de Lewis, p-toluensulfónico, sulfónico o fosfórico; aunque también pueden utilizarse catalizadores básicos como el acetato de calcio, trióxido de antimonio y tetraalcóxido de titanio. Los catalizadores básicos son útiles en las polimerizaciones a temperatura elevada ya que minimizan las reacciones indeseables alternas, mientras que los ácidos fuertes no se recomiendan a tales condiciones debido a que favorecen la hidrólisis y otras reacciones secundarias. El control de la temperatura de polimerización es otro factor importante para prevenir las reacciones

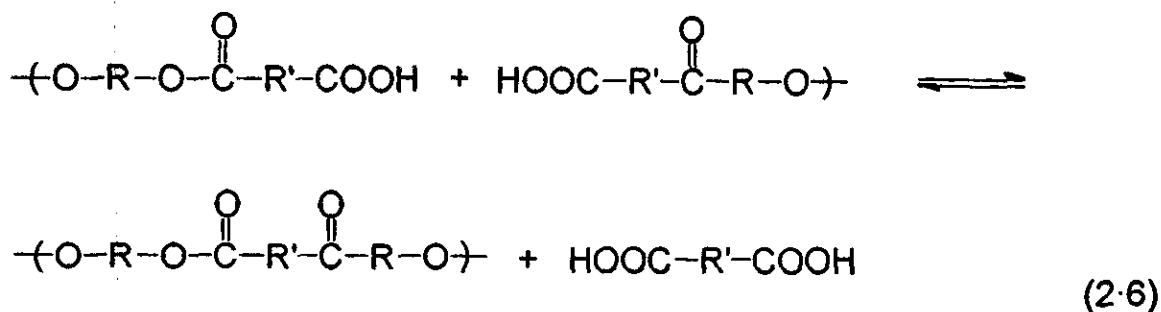
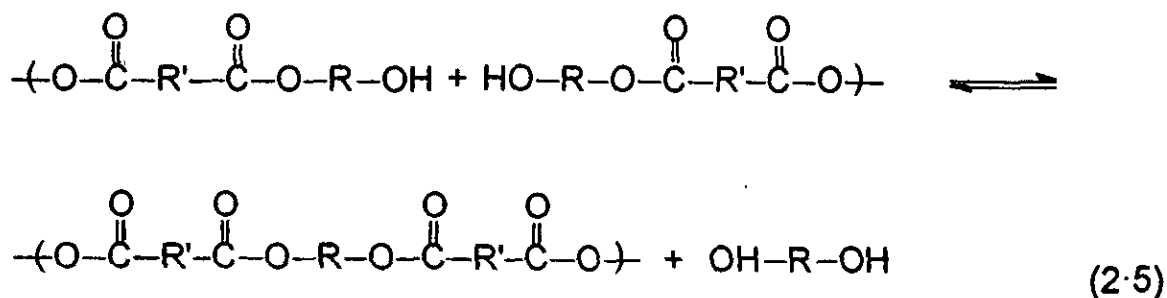
secundarias indeseables tales como la deshidratación del diol, ec. (2.1), o del polímero (dando lugar a la formación de un éter) ec. (2.2); la aparición de un doble enlace, ec. (2.3) o la pirólisis del diácido, ec. (2.4).⁽³⁷⁾



La reacción secundaria (no deseable) más común a temperaturas elevadas (superiores a 150° C) es la transesterificación o reacción de intercambio éster-éster, ecs. (2.5) y (2.6), la cual ocasiona cambios en la estructura del polímero y generalmente reduce la distribución de pesos moleculares en un poliéster dado.

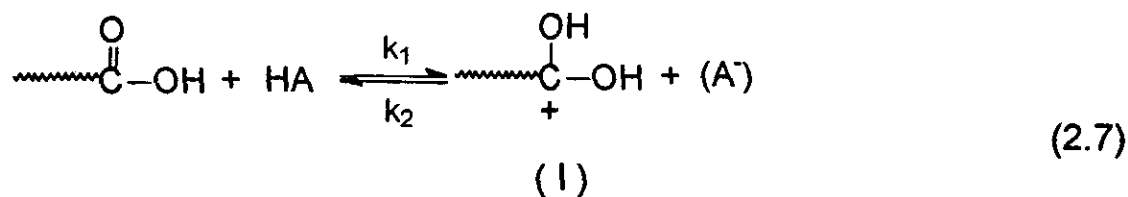
Las reacciones secundarias también son inducidas por reactivos inestables a la temperatura, utilizados en la síntesis. Reacciones secundarias de ciclización dan lugar a la formación de oligómeros cíclicos de cinco, seis, siete o más miembros que compiten con la formación del poliéster lineal,⁽³⁶⁾ la ciclización también depende de las condiciones de reacción (temperatura, concentración de monómeros)

y ocurre muy a menudo en el solvente o en reacciones de poliesterificación por el método de policondensación interfacial.



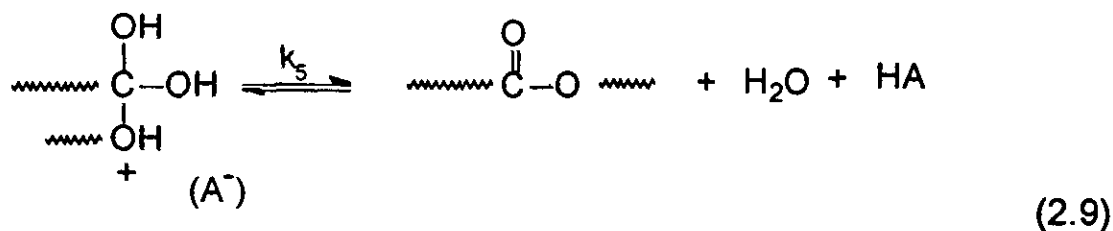
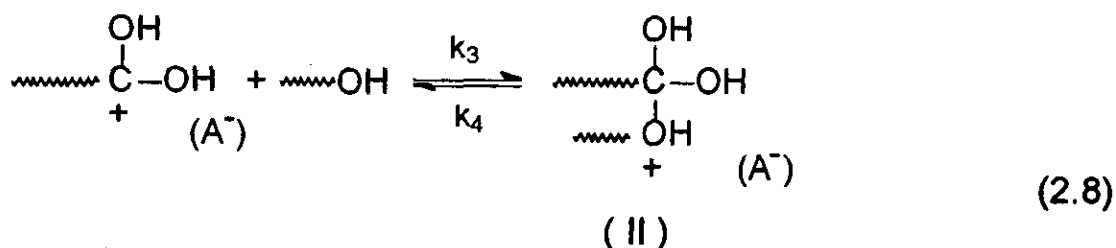
II.2.- CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS

La reacción de poliesterificación sigue el mismo mecanismo de la bien conocida reacción de esterificación simple, catalizada por un ácido. La reacción involucra la protonación de un ácido carboxílico, (ec. 2.7) seguida de una reacción de protonación de las especies (1) con un alcohol, para obtener un éster.



donde $\sim\sim\sim\sim$ y $\sim\sim\sim$ sirven para identificar las especies ácidas y alcohólicas respectivamente, en la mezcla de reacción.

La poliesterificación como muchas otras polimerizaciones por etapas es una reacción de equilibrio. Sin embargo desde el punto de vista de obtener polímeros con elevado peso molecular tales reacciones se llevan a cabo de manera tal que continuamente se desplace el equilibrio en dirección a la obtención del polímero; en este caso, esto se logra fácilmente, eliminando el agua que es un subproducto de la reacción de las especies (II) (ec. 2.8). En este caso, la cinética puede manejarse considerando las reacciones indicadas en las ecuaciones (2.8) y (2.9) como irreversibles.



La rapidez de polimerización R_p es sinónimo de la rapidez de formación de las especies (II), esto es k_4 es despreciable ya que la reacción se lleva a cabo bajo condiciones que favorecen la ocurrencia de la misma hacia la derecha y k_1 , k_2 y k_5 son muy grandes comparadas con k_3 . De este modo, la rapidez de polimerización puede expresarse como la rapidez de desaparición de los grupos carboxilos. (ec. 2.10).

$$R_p = \frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k_3 \left[\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})_2 \right] [\text{OH}] \quad (2.10)$$

donde:

$[\text{COOH}]$ = concentración de grupos carboxilos

$[\text{OH}]$ = concentración de grupos hidroxilos

$\left[\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})_2 \right]$ = concentración de grupos carboxilos protonados

La ecuación (2.10) resulta poco conveniente ya que es difícil determinar el término $\left[\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})_2 \right]$ experimentalmente; sin embargo podemos obtener una expresión más conveniente sustituyéndolo por su equivalente, obtenido de la expresión de equilibrio para la reacción de protonación del ácido carboxílico, ec. (2.7).

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\left[\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})_2 \right] [\text{A}^-]}{[\text{COOH}][\text{HA}]} \quad (2.11)$$

Despejando de la ec. (2.11)

$$\left[\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})_2 \right] = \frac{k_1 [\text{COOH}][\text{HA}]}{k_2 [\text{A}^-]} \quad (2.12)$$

combinando las ecuaciones (2.10) y (2.12)

$$R_p = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{COOH}][\text{HA}][\text{OH}]}{k_2 [\text{A}^-]} \quad (2.13.a)$$

Esta ecuación puede escribirse en la forma:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{COOH}][\text{OH}][\text{H}^+]}{k_2 K_{HA}} \quad (2.13.b)$$

Donde:

K_{HA} = constante de disociación del ácido para HA.

De la ecuación (2.13) pueden derivarse dos situaciones cinéticas distintas, dependiendo de la identidad de HA, esto es, de cuando ó no un ácido fuerte, tal como el ácido sulfúrico o (p) toluensulfónico es añadido como catalizador externo.

En el caso del uso de un catalizador; [HA] en la ecuación (2.13.a) o $[\text{H}^+]$ en la ecuación (2.13.b), representan la concentración del catalizador y ya que este permanece constante durante el desarrollo de la reacción y si consideramos que la misma se lleva a cabo estequiométricamente entre un diol y un diácido:

$$[\text{COOH}] = [\text{OH}] = [\text{M}] \quad (2.14)$$

si los términos $\frac{k_1 k_3 [\text{H}^+]}{k_2 K_{HA}}$ se introducen en una sola constante k' , la ecuación (2.13.b) se transforma, sustituyendo, en:

$$-d[\text{M}] / dt = k' [\text{M}]^2 \quad (2.15)$$

que mediante integración y aplicando límites nos da:

$$k' t = 1 / [\text{M}] - 1 / [\text{M}]_0 \quad (2.16)$$

Donde:

$[M]$ = Concentración de los grupos OH ó COOH a un tiempo t .

$[M]_0$ = Concentración inicial de los grupos OH ó COOH a $t = 0$

Es conveniente en este punto escribir la ecuación (2.16) en términos del avance de la reacción o fracción p que ha reaccionado; definida como la fracción de grupos funcionales OH (hidroxilos) ó COOH (carboxilos) que han reaccionado en un tiempo t .

p es también conocida como el avance ó fracción de conversión. El valor de p se calcula a partir de la determinación de la concentración de carboxilos ó hidroxilos que no han reaccionado. La concentración $[M]$ a un tiempo t para cualquiera de los grupos OH ó COOH, esta dada por:

$$[M] = [M]_0 - [M]_0 p = [M]_0 (1 - p) \quad (2.17)$$

Sustituyendo la ecuación (2.17) en la ecuación (2.16)

$$k't = \frac{1}{[M]_0(1-p)} - \frac{1}{[M]_0} \quad (2.18)$$

Reacomodando:

$$[M]_0 k't = \frac{1}{(1-p)} - 1 \quad (2.18.a)$$

Aquí conviene introducir el concepto de grado de polimerización \bar{X}_n , definido como el número promedio de unidades estructurales por cadena de polímero; \bar{X}_n es simplemente el número de moléculas de monómero inicialmente presentes, dividido entre el número de moléculas de monómero presentes en un tiempo t .

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{[M]_0}{[M]_0(1-p)} = \frac{1}{1-p} = \frac{\bar{M}_n}{M_0} \quad (2.19)$$

Donde:

\bar{M}_n = Peso molecular número promedio

M_0 = Media del peso molecular de la unidad que se repite

Combinando (2.18.a) y (2.19)

$$\bar{X}_n = 1 + [M]_0 k' t \quad (2.20)$$

La ecuación (2.20) es la expresión que describe la cinética de la poliesterificación catalizada y en ella se expresa el comportamiento del grado de polimerización, el cual se incrementa linealmente respecto al tiempo de reacción.

A partir de esta expresión es posible calcular la constante de rapidez de reacción k' a partir de la pendiente de la línea recta obtenida de trazar t ante \bar{X}_n , conocida la concentración inicial de una de las especies reaccionantes.

II.3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS

II.3.1.- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO, (IR).

La región infrarroja del espectro electromagnético incluye radiaciones de longitudes de onda entre 0.7 y 500 μm , o en números de onda, entre 14,000 y 20 cm^{-1} . Las moléculas tienen frecuencias específicas que están directamente asociadas con sus movimientos rotacionales ó vibracionales. La absorción en la región del IR resulta de los cambios en el estado vibracional o rotacional de las uniones moleculares. La

radiación electromagnética ocurre, si la vibración molecular produce un momento dipolo oscilante que pueda interactuar con el campo eléctrico de la radiación. Las Moléculas diatómicas homonucleares como el Hidrógeno, Oxígeno o Nitrógeno, que tienen un momento dipolo de cero, para cualquier longitud de enlace, no interactúan. Estos cambios se ven levemente afectados por la interacción con grupos o átomos vecinos, así como por estructuras resonantes, enlaces de Hidrógeno y clases de anillos. Esto asigna una huella de individualidad a cada espectro molecular de absorción de infrarrojo, conforme porciones de radiación incidente, son absorbidas a longitudes de onda específicas.

La multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente, producen un espectro de absorción complejo, que es único y característico tanto a los grupos funcionales que componen la molécula como a la configuración de la misma. Por lo tanto es posible identificar sustancias a partir de su espectro de absorción de IR.⁽³⁸⁾

Una de las mayores ventajas de los espectros de IR para análisis cualitativo, es que la absorción ó *falta de absorción* en regiones específicas de frecuencia, pueden correlacionarse con movimientos específicos de extensión o doblado y en algunos casos, con las relaciones entre estos grupos y el resto de la molécula. Así, cuando se interpreta un espectro, es posible establecer la presencia de ciertos grupos funcionales y la ausencia de otros en el material.

La estructura total de un material desconocido, puede realmente no ser identificada a partir de su espectro de IR, pero el tipo o clase de compuesto de que se trate, si puede deducirse una vez que los grupos funcionales clave han sido señalados como presentes (o igualmente importante, como ausentes), el espectro del material desconocido se compara entonces con los espectros de compuestos conocidos. Existen varias colecciones de espectros para este fin, disponibles en la literatura.^{(39),(40),(41)}

II.3.1.1.- ESPECTROSCOPIA DE IR DE PLASTIFICANTES.

La identificación de plastificantes fue una de las primeras aplicaciones de la espectroscopia de IR a aditivos en plásticos. Una colección de espectros de cerca de 900 plastificantes comerciales se encuentran compilados en la literatura. ⁽⁴¹⁾

La observación de unas cuantas bandas proporcionan los medios para la identificación de grupo del plastificante. Por ejemplo, para todos los ésteres de ácidos carboxílicos, la banda del éster $\nu_{C=O}$ alrededor de los 1725 cm^{-1} ($5.8\ \mu\text{m}$) es la banda más fuerte en el espectro. Si esta banda esta ausente y tenemos bandas fuertes alrededor de los 1000 cm^{-1} ($10\ \mu\text{m}$) todo señala hacia ésteres de ácidos de fósforo; un grupo de bandas fuertes y anchas alrededor de los 1100 cm^{-1} ($9\ \mu\text{m}$) indica éteres de poliglicol, un espectro de unas cuantas bandas, teniendo las mas fuertes a 2950 cm^{-1} ($3.4\ \mu\text{m}$) y 1470 cm^{-1} ($6.8\ \mu\text{m}$) indican hidrocarburos alifáticos, y bandas fuertes de 830 a 710 cm^{-1} ($12-14\ \mu\text{m}$) señalan a los aromáticos o a los hidrocarburos aromáticos clorados.

En los espectros de IR de los ésteres de ácidos alifáticos dicarboxílicos, los diferentes ácidos pueden distinguirse mediante diferencias en posición, intensidad, y forma en la región de las bandas ν_{CO} a $1300-1150\text{ cm}^{-1}$ ($7.7-8.7\ \mu\text{m}$), casi independientemente de la naturaleza de los grupos alquilo. Las siguientes combinaciones de bandas son características (en cm^{-1} y μm):

Fumaratos: 1290 (7.75) s, 1260 (7.95) s, 1220 (8.2) m,
 1175 (8.5) s, 1155 (8.7)s.

Maleatos: 1290 (7.75) s, 1255 (7.97) s, 1205 (8.3) s,
 1160 (8.6) s.

El grupo de bandas no está tan bien definido como en el caso de los fumaratos. La extensión de la vibración a $\nu_{C=O}$ a 1640 cm^{-1} ($6.1\text{ }\mu\text{m}$) es más angosta y algo más débil para los fumaratos que para los maleatos.

Sucinato:	1260 (7.95) m, 1240 (8.07) m, 1210 (8.26) s, 1160 (8.6) s.
Adipato:	1310 (7.6) m, 1280 (7.8) m, 1240 (8.07) s, 1170 (8.55) s, 1140 (8.77) s.
Azelato:	1310 (7.6) w, 1240 (8.07) s, 1170 (8.55) s, 1135 (8.8) m, sh, 1090 (9.18) w.
Sebacato:	1240 (8.07) s, 1170 (8.55) s, 1130 (8.85) m, 1100 (9.1)w.

El grupo de bandas en 1310 cm^{-1} ($7.6\text{ }\mu\text{m}$) y 1280 cm^{-1} ($7.8\text{ }\mu\text{m}$) es más inequívoco para los adipatos que para los sebacatos. La banda a 1240 cm^{-1} ($8.07\text{ }\mu\text{m}$) es más fuerte para los sebacatos y azelatos. Para este último, se detecta usualmente como un hombro muy débil y esto hace generalmente la diferencia entre un sebacato y un azelato.

Los poliésteres del ácido adípico y del ácido sebácico no siempre pueden distinguirse definitivamente mediante los criterios mencionados para sus monómeros, ya que el espectro está influenciado por los dioles utilizados y por los alcoholes o ácidos dicarboxílicos incorporados como grupos terminales. Sin embargo la identificación de poliésteres desconocidos es posible, tomando como base los espectros reproducidos para estos grupos en la literatura.⁽⁴¹⁾

II.3.2.- RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, (RMN).

La espectroscopía por Resonancia Magnética Nuclear, (RMN) es un método poderoso para determinar la estructura química molecular de los materiales. El espectro obtenido responde a preguntas tales como (referidas al núcleo específico):

- ¿Quién eres?
- ¿Dónde estás localizado en la molécula?
- ¿Cuántos más como tú están presentes?
- ¿Quiénes son y donde están tus vecinos?
- ¿Qué relación tienes con tus vecinos?

Los resultados desembocan a menudo en la delineación de secuencias completas de grupos o arreglos de átomos en la molécula. Se trata de un análisis, en el que la muestra no se destruye. RMN también puede utilizarse para aspectos particulares de una estructura ya conocida, tal como la determinación de la longitud de la cadena, número de moles de etoxilación de una sustancia, en el estudio de la cinética de las reacciones o en la determinación de relaciones de concentración en mezclas complejas de productos.

Mediante la integración de las áreas bajo los picos de absorción y del estándar interno, es posible llevar a cabo análisis cuantitativo.

Existen numerosas publicaciones en las que se hace referencia a los principios básicos del análisis, la instrumentación, el manejo de las muestras y otras técnicas útiles en la interpretación de espectros complejos.⁽³⁸⁾ Respecto a la aplicación de RMN al análisis de estructuras, este está basado en correlaciones empíricas con los picos y las constantes de acoplamiento observadas. Varias colecciones muy completas de espectros de RMN, han sido publicadas,^{(42),(43)} de manera que frecuentemente la interpretación de un espectro correspondiente a una sustancia desconocida se hace usando como referencia datos de compuestos estructuralmente relacionados. En la actualidad, existen secuencias de simulación interna que programan la comparación de espectros de RMN de muestras desconocidas contra espectros de estructuras perfectamente identificadas.

II.3.3.- CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL, (GPC).

La Cromatografía de Permeación en Gel más correctamente denominada cromatografía de exclusión, es un método de separación de polímeros de acuerdo a su tamaño molecular. La técnica esta basada en la difusión o permeación de las moléculas de soluto a través de los poros de una columna empacada. El Tamaño y la forma de las moléculas a separarse, rigen su habilidad para introducirse a los poros. Las moléculas más pequeñas penetran en los espacios porosos sin impedimento alguno y son las últimas en eluir; Las moléculas que son demasiado grandes para penetrar en los poros del empacamiento de la columna, son completamente excluidas y son las primeras en eluir. Entre estos dos extremos, las moléculas de tamaño intermedio penetran algunos espacios del empacamiento pero no otros y en consecuencia su paso a través de la columna es retardado concluyendo su recorrido a tiempos intermedios. La selección de los empacamientos de las columnas con sus correspondientes límites de exclusión permite la separación de polímeros, proteínas, resinas naturales, componentes celulares, virus, esteroides y compuestos de alto peso molecular.

Respecto a los empacamientos, estos pueden ser polímeros entrecruzados, sílicas de tamaño de poro controlado o materiales semi-rígidos que pueden hincharse levemente. Estos últimos, limitados a una presión de trabajo de 300 lbs/pulg² debido a factores de compresibilidad. Los empacamientos obtenidos a partir de polímeros de metil-metacrilato pueden soportar una presión hasta de 3,000 lbs/pulg². También existen los empacamientos hidrofílicos de gran utilidad para sistemas acuosos y disolventes orgánicos polares. Los diámetros de las partículas del empacamiento son usualmente de 5 μ m.

Los diferentes tamaños de poro disponibles en las columnas empacadas comerciales, posibilitan la selección de rangos de permeación que permiten la separación de moléculas de pesos moleculares inferiores a 100 lo mismo que de compuestos con pesos moleculares de hasta 500 millones.

Cuando no se conoce nada acerca de la probable dimensión o peso molecular de los componentes de la muestra, un ensayo preliminar utilizando una columna empacada con material de 100-nm, empleando una velocidad de flujo de 3mL/min, es muy útil; Si la mayor parte de la muestra eluye cerca del límite de exclusión, la columna debe cambiarse por otra con material de un tamaño de poro mayor. La elución de casi la totalidad de la muestra entre el límite de exclusión y el volumen total de permeación, sugiere el uso de una columna de 50-nm de tamaño de poro. La elución del total de la muestra cerca del límite de total permeación indica que se requiere una columna de tamaño de poro menor, tal vez de 10-nm. Si los componentes de la muestra eluyen dentro de un amplio intervalo, se requerirá del uso de una serie de columnas cada una con un tamaño de empacamiento específico.⁽³⁸⁾

Una teoría completa para predecir los tiempos o volúmenes de retención como una función del tamaño molecular, aún no ha sido formulada para GPC, de manera que una columna o una serie de columnas (con empacamientos de diferentes tamaños de poro) deben calibrarse empíricamente para obtener tal relación, mediante la cual una gráfica de la cantidad de soluto contra el volumen de retención, puede convertirse en una curva de distribución de tamaño molecular.⁽⁴⁴⁾ Por conveniencia el poliestireno con distribuciones estrechas de peso molecular, es utilizado como estándar. Si la calibración se hace en términos de un parámetro de tamaño molecular, por ejemplo, $[\eta]M$ (cuya relación con el tamaño esta dada por la ecuación 2.21), esta puede aplicarse a una amplia variedad de polímeros tanto lineales como ramificados

$$[\eta] = \Phi_0 (\langle R^2 \rangle^{3/2} / M) \quad (2.21)$$

Donde:

Φ_0 = Constante de viscosidad o constante de Flory

$\langle R^2 \rangle$ = Distancia extremo-extremo, cuadrado promedio.

II.3.4.- CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO. (DSC).

El análisis térmico incluye un grupo de técnicas en las que las propiedades físicas específicas del material se miden como una función de la temperatura. Las técnicas incluyen la determinación de las temperaturas a las cuales ocurren los cambios, la medición de la energía absorbida (transición endotérmica) o emitida (transición exotérmica) durante una transición de fase o una reacción química y la estimación de los cambios físicos resultantes a partir de los cambios en la temperatura. Entre las técnicas de análisis térmico más comunes se encuentran:

La *Calorimetría Diferencial de Barrido*, (DSC). Mide la cantidad de energía absorbida o emitida por una muestra como una función de la temperatura o del tiempo. Adicional a esta medición directa de energía, la técnica monitorea la temperatura precisa de la muestra en cualquier momento del experimento.

El *Análisis Térmico Diferencial*, (DTA). Mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (como una función de la temperatura) cuando ambos están sujetos a un programa de temperatura controlada.

Ambas técnicas se emplean para investigar las propiedades térmicas de materiales orgánicos e inorgánicos. DTA detecta los cambios físicos y químicos en una sustancia, cuando son acompañados por una ganancia o pérdida de calor conforme la temperatura va variando. DSC, proporciona la información cuantitativa acerca de estos cambios de calor, incluyendo la velocidad de transferencia del mismo.

Cuando ocurre una transición térmica en la muestra, se adiciona energía térmica, ya sea a esta o al portamuestra de referencia, con objeto de mantener a ambas (muestra y referencia) a la temperatura

de la muestra. Debido a que la energía transferida es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o emitida en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la transición de energía a la temperatura de transición. ⁽³⁸⁾

La figura 2.1, ilustra una celda diseñada para determinaciones por DSC. Dos portamuestras sellados, uno para el material de interés y el otro para contener el material de referencia apropiado, se calientan (o enfrían) uniformemente. La diferencia entálpica entre los dos contenedores es monitoreada a una temperatura fija (isotérmica) o a una temperatura que puede elevarse (o disminuirse) linealmente. Si se requiere de una máxima exactitud en la determinación, los termopares de la muestra y la referencia deben eliminar el contacto directo con la muestra.

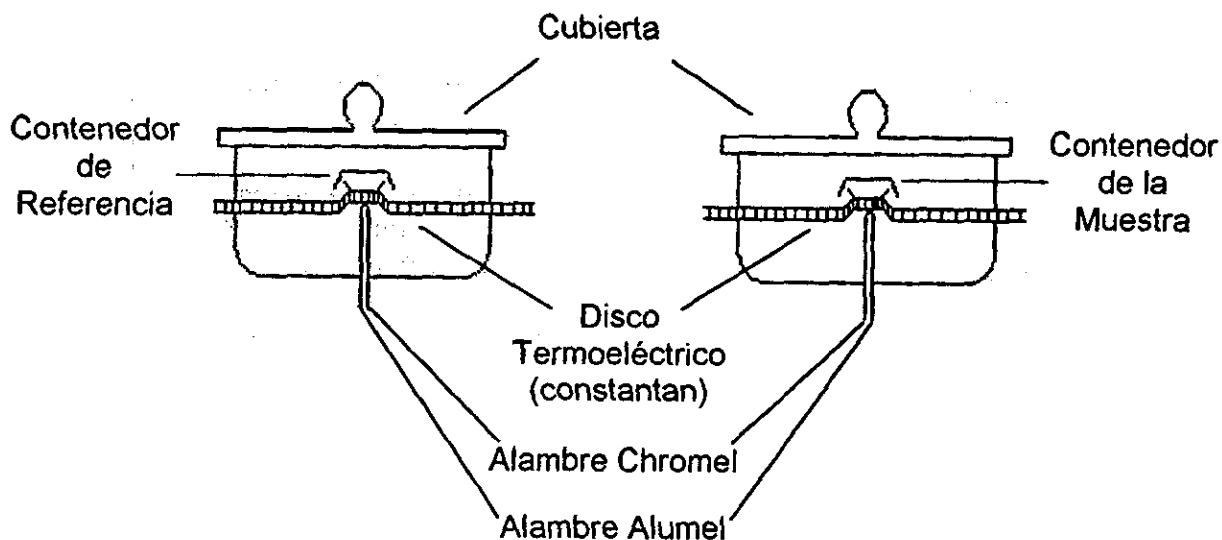


Figura 2.1.- Arreglo de los contenedores para la muestra y la referencia con sus calentadores individuales en un Calorímetro Diferencial de Barrido.

II.3.5.- VISCOMETRÍA.

La viscosidad de las soluciones es básicamente una medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de polímero; su utilidad como una herramienta efectiva en la estimación del peso molecular ha sido reconocida desde el trabajo de *Staudinger* (1930), quien estableció una relación directa entre la viscosidad reducida y el peso molecular \bar{M} . Esta relación empírica solamente ha requerido de una pequeña modificación, la cuál fue introducida por *Mark-Houwink* (MH), sustituyendo la viscosidad reducida por la viscosidad intrínseca, $[\eta]$ y ha sido aceptado que la proporcionalidad es a una potencia del peso molecular; estableciéndose la expresión también empírica que lleva sus nombres y que es utilizada hasta la fecha para describir la variación entre $[\eta]$ y M ; a saber:

$$[\eta] = k \bar{M}^a \quad (2.22)$$

Donde:

$[\eta]$ = Viscosidad intrínseca, (ml/g)

\bar{M} = Peso Molecular, (g/mol)

k y a , son constantes características a cada combinación polímero-disolvente-temperatura.

El exponente a está relacionado con la forma de la madeja polimérica en la solución ⁽⁴⁵⁾. En un disolvente Θ el valor de a , para la madeja estadística ideal es de 0.5. Este parámetro que es realmente una medida de la interacción entre el polímero y el disolvente, se incrementa conforme la madeja se expande en buenos disolventes, su valor oscila entre 1.8 y 2.0 para un polímero rígido de cadena extendida a su máxima longitud con diámetro constante y adquiere un valor de 0.0 para esferas rígidas. Cuando a es igual a 1.0 la ecuación (2.22) se convierte en la ecuación de la viscosidad de *Staudinger*. Para muchos sistemas a varía entre 0.6 y 0.8; La constante a , como ya se mencionó, está relacionada con la forma que guarda la molécula en la solución de acuerdo con lo que señala la Tabla 2.1.

k generalmente tiene valores en el rango de $0.5 - 5 \times 10^{-4}$ (ml/g), al igual que a , sus valores son dependientes de la combinación polímero - disolvente - temperatura. La relación empírica de MH, es válida solamente para polímeros lineales.

Valores de k y a para varios sistemas polímero - disolvente - temperatura, se encuentran reportados en la literatura ⁽⁴⁶⁾, sin embargo cuando estos se desconocen es posible determinarlos vía viscosidad intrínseca si se dispone de varias muestras de polímero con diferentes pesos moleculares. Utilizando la ec. (2.22) en su forma logarítmica y trazando $\ln [\eta]$ ante $\ln M$; los datos se ajustan a un comportamiento lineal donde la ordenada al origen nos proporciona el valor de k y la pendiente el valor del exponente a .

TABLA 2.1.- EXPONENTE a DE LA RELACIÓN EMPÍRICA DE MARK-HOUWINK-SAKURADA, ENTRE EL PESO MOLECULAR Y LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA. ⁽⁴⁷⁾

Forma Del Polímero	Descripción De Los Criterios En El Modelo	a
Madeiras	Polímeros lineales; libre drene; no hay volumen excluido	1
Madeiras	Polímeros lineales; sin drene; con volumen excluido	0.51 - 0.9
Esferas	Densidad constante; no solvatadas o uniformemente solvatadas	0
Discos	Diámetro proporcional a M ; altura constante	0.5
Discos	Diámetro constante; altura proporcional a M	-1
Varillas	Diámetro constante; altura proporcional a M ; sin difusión rotacional	2
Varillas	Igual que el anterior, pero con difusión rotacional	1.7
Varillas	Diámetro proporcional a $M^{1/2}$; altura constante	-1
Varillas	Diámetro proporcional a M ; altura constante	-2

La Tabla 2.2, presenta algunos valores de k y a reportados, para diferentes sistemas (de varios pesos moleculares) poliéster-disolvente-temperatura.

TABLA 2.2.- VALORES DE k y a PARA DIFERENTES SISTEMAS DISOLVENTE-POLIÉSTER, DE VARIOS PESOS MOLECULARES.⁽⁴⁶⁾

DISOLVENTES	T [°C]	$k \times 10^3$ [ml/g]	a	$M \times 10^{-4}$ (Rango)	MÉTODO
Poli(oxi-decametilén-oxi-adipoil)					
CLOROBENCENO	25	11.7	0.84	0.3 - 3.0	VISCOMETRIA
Poli(oxi-hexametilén-oxi-sebacoil)					
BENCENO	20	62.7	0.69	0.6 - 1.8	PRESIÓN OSMÓTICA
CLOROFORMO	20	72.5	0.70	2.0 - 10.0	PRESIÓN OSMÓTICA
Poli(oxi-hexametilén-oxi-maleoil)					
BENCENO	20	76.3	0.60	1.3 - 6.6	PRESIÓN OSMÓTICA
CLOROFORMO	20	36.2	0.73	1.3 - 6.6	PRESIÓN OSMÓTICA
THF	20	43.7	0.66	1.3 - 6.6	PRESIÓN OSMÓTICA
Poli(oxi-hexametilén-oxi-sucinil)					
BENCENO	20	43.3	0.70	1.5 - 5.0	PRESIÓN OSMÓTICA
CLOROFORMO	20	24.4	0.79	1.5 - 5.0	PRESIÓN OSMÓTICA
THF	20	43.3	0.69	1.5 - 5.0	PRESIÓN OSMÓTICA

II.3.5.1.- MÉTODO EXPERIMENTAL PARA EL ANÁLISIS VISCOMÉTRICO.

La medición de la viscosidad de las disoluciones se lleva a cabo comparando el tiempo de flujo t , requerido por un volumen determinado de solución polimérica para fluir a través de un capilar, respecto al tiempo t_0 , que corresponde al tiempo de flujo del disolvente puro. A partir de t , t_0 y la concentración del soluto, se derivan una serie de cantidades cuyas definiciones y nombres están señalados en la tabla 2.3, misma en la que se emplean dos tipos de nomenclatura, la debida a Cragg⁽⁴⁸⁾ (1946) que es la de uso común y la recomendada por la International Union of Pure and Applied Chemistry⁽⁴⁹⁾, IUPAC (1952) para una mayor claridad y precisión.

TABLA 2.3.- NOMENCLATURA DE LA VISCOSIDAD DE LAS DISOLUCIONES.

NOMBRE COMÚN	NOMBRE RECOMENDADO	SÍMBOLO Y ECUACIÓN QUE LO DEFINE
Viscosidad relativa	Relación de viscosidad	$\eta_r = \eta / \eta_0 \cong t / t_0$
Viscosidad específica	-----	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0) / \eta_0$ $\cong (t - t_0) / t_0$
Viscosidad reducida	Número de viscosidad	$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$
Viscosidad inherente	Número de viscosidad logarítmico	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / c$
Viscosidad intrínseca	Número de viscosidad límite	$[\eta] = (\eta_{sp} / c)_{c=0}$ $= [(\ln \eta_r) / c]_{c=0}$

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ es independiente de la concentración en virtud de la extrapolación a $c = 0$, pero es una función del disolvente utilizado. La viscosidad inherente a la concentración de 0.5 g/dl, es algunas veces empleada como una buena aproximación de $[\eta]$.

II.3.5.2.- TRATAMIENTO DE LOS DATOS.

Los tiempos de escurrimiento se pueden transformar en datos de viscosidad mediante la aplicación de las relaciones que se muestran en la Tabla 2.3. Los datos de viscosidad como una función de la concentración se extrapolan a dilución infinita aplicando la ecuación de Huggins (1942).

$$(\eta_{sp} / c) = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (2.23)$$

Donde:

k' es una constante para el polímero, en un solvente dado.

Es decir, se trazan los valores de concentración, [g/dl] como abscisa, ante los valores de viscosidad reducida, (η_{sp} / c) [dl/g] como ordenada, ajustándolos al comportamiento lineal que describe la ecuación (2.23), para obtener de la ordenada al origen el valor de $[\eta]$, y de la pendiente una vez conocida la viscosidad intrínseca, el valor de k' .

Una definición alternativa para la determinación de la viscosidad intrínseca está representada por la ecuación de Kraemer (1938) la cual establece:

$$\ln \eta_r / c = [\eta] - k'' [\eta]^2 c \quad (2.24)$$

Donde, de acuerdo con la teoría:

$$k' + k'' = \frac{1}{2}.$$

Más recientemente han sido propuestos un buen número de métodos denominados de "un solo punto", algunos referidos a sistemas específicos polímero-disolvente.^{(50),(51)} Sin embargo dos de ellos han sido propuestos como de aplicación más general. Soloman y Ciuta,⁽⁵²⁾ (1962) combinando las ecuaciones de Huggins y Kraemer, tomando en cuenta que $k' + k'' = \frac{1}{2}$ y resolviendo para $[\eta]$, obtuvieron:

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2} / c \quad (2.25)$$

Esta relación se cumple para una amplia variedad de sistemas polímero - disolvente y exige como requisito que se utilicen soluciones suficientemente diluidas; del orden de 0.2 % de concentración.

Rudin y sus colaboradores,^{(53),(54)} (1975) señalaron que la ecuación (2.25) sólo es aplicable bajo ciertas condiciones y propusieron un método de más amplia utilización, este puede ser incluso empleado en la predicción de la viscosidad relativa de soluciones poliméricas más concentradas.

Partiendo de considerar un flujo Newtoniano de esferas grandes en solución, Rudin demostró que:

$$(\eta_0 / \eta) = \eta_r^{-1} = 1 - 2.5 \phi + 11 \phi^5 - 11.5 \phi^7 \quad (2.26)$$

Donde:

ϕ es la fracción volumen de moléculas de polímero hinchadas, en una disolución de concentración c .

Rudin, Strathdee & Wagner ⁽²⁵⁾ demostraron que a concentraciones en el intervalo adecuado, $[\eta]$ puede obtenerse de la expresión (2.27), si se dispone de valores de densidad del polímero (ρ), concentración de la disolución (c), y fracción volumen de las moléculas de polímero hinchadas (ϕ).

$$[\eta] = 2.5 \phi (0.524 \rho - c) / \rho c (0.524 - \phi) \quad (2.27)$$

II.4.- APLICACIONES DE LA VISCOMETRIA.

II.4.1.- ESTIMACION DE LAS DIMENSIONES DE LA MOLÉCULA.

El radio de giro cuadrado promedio, no perturbado. $\langle \bar{S}^2 \rangle_0$, es uno de los dos parámetros básicos moleculares, que representan las interferencias de corto alcance en la cadena y a partir de las cuales se obtiene información valiosa respecto a la estructura de la misma. Adicionalmente, para estimar el factor de expansión, definido como la relación entre el radio de giro cuadrado promedio y su valor en el estado no perturbado, primero debemos determinar este último. De modo que se hace necesario estimar las dimensiones moleculares no perturbadas; esto puede hacerse por supuesto, a partir de determinaciones a la temperatura theta, por dispersión de luz o mediante métodos indirectos, entre los que se encuentran aquellos que utilizan datos de peso molecular, \bar{M} y de viscosidad intrínseca, $[\eta]$.⁽⁵⁵⁾

Las dimensiones no perturbadas de una macromolécula lineal flexible, disuelta en cualquier disolvente (bueno o malo) pueden obtenerse a partir de datos de peso molecular-viscosidad intrínseca, si el efecto hidrodinámico es despreciable y si se cuenta con un estimado del factor de expansión viscométrico α_{η} , definido como:

$$\alpha_{\eta}^3 = [\eta] / k \bar{M}^{1/2} = [\eta] / [\eta]_{\theta} \quad (2.28)$$

De donde se deduce que k corresponde a k_{θ} , la cual se puede obtener a partir del ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico que mejor describa la variación de $[\eta]$ vs. \bar{M} . Entre otras, las ecuaciones debidas a:

FLORY-FOX-SCHAEFGEN, (FFS).

$$[\eta]^{2/3} \bar{M}^{-1/3} = k^{2/3} + 0.858 k^{2/3} \Phi_0 B \bar{M} / [\eta] \quad (2.29)$$

KURATA-STOCKMAYER, (KS).

$$[\eta]^{2/3} \bar{M}^{-1/3} = k^{2/3} + 0.363 \Phi_0 B g (\alpha_{\eta}) \bar{M}^{2/3} [\eta]^{-1/3} \quad (2.30)$$

En la que:

$$g (\alpha_{\eta}) = 8 \alpha_{\eta}^3 / (3 \alpha_{\eta}^2 + 1) \quad (2.30.a)$$

STOCKMAYER-FIXMAN, (SF).

$$[\eta] / \bar{M}^{1/2} = k + 0.51 \Phi_0 B \bar{M}^{1/2} \quad (2.31)$$

En la que:

$$B = 2 v^2 (1/2 - \chi) / N_A V_1 \quad (2.31.a)$$

$$0.51 \Phi_0 = k_{\theta} C_1 \quad (2.31.b)$$

Donde:

v es el volumen específico de un polímero.

V_1 es el volumen molar de un disolvente.

χ es el parámetro de interacción de Flory.

N_A es el número de Avogadro.

k_{θ} es el parámetro no perturbado

C_1 es una constante numérica evaluada teóricamente como 1.55. ⁽³¹⁾

Ecuaciones en las que Φ_0 , conocida también como la CONSTANTE DE VISCOSIDAD o CONSTANTE DE FLORY, es una función relacionada con el comportamiento hidrodinámico de las macromoléculas en solución. Existen varios valores teóricos para Φ_0 , los cuales se resumen en la tabla 2.4.

TABLA 2.4.- VALORES PARA LA CONSTANTE DE FLORY OBTENIDOS A PARTIR DE VARIAS TEORÍAS, PARA POLÍMEROS DE CADENA FLEXIBLE LINEAL. ⁽⁵⁶⁾

TEORÍAS	$\Phi_0 \times 10^{-23}$
KRAG	2.87
ZIMM	2.84
H	2.82
FIXMAN-PYUM (Orden 0)	2.68
(1er. Orden)	1.81
(2do. Orden)	2.66
HT	2.19

Dividiendo ambos lados de la ecuación (2.22) entre $\bar{M}^{1/2}$ y desarrollando el lado derecho de la ecuación mediante una serie de Taylor en potencias de $\bar{M}^{1/2}$ hasta la raíz cuadrada de un peso molecular de referencia denominado M_0 , se obtiene:

$$[\eta]/\bar{M}^{1/2} = k M_0^{(a-1/2)} + (2a-1)k M_0^{(a-1)} (\bar{M}^{1/2} - M_0^{1/2}) + (a-1)(2a-1)k M_0^{(a-3/2)} (\bar{M}^{1/2} - M_0^{1/2})^2 + \dots \quad (2.32)$$

para \bar{M} cercano a M_0 , el tercero y siguientes términos del lado derecho de la ecuación (2.32) pueden ignorarse para establecer:

$$[\eta]/\bar{M}^{1/2} = 2(1-a)k M_0^{(a-1/2)} + (2a-1)k M_0^{(a-1)} \bar{M}^{1/2} \quad (2.33)$$

El valor de M_0 debe ser tal que cumpla con las siguientes condiciones:
 (1) α_{η} a M_0 , designado como $\alpha_{\eta 0}$, no debe ser mayor de 1.5 ya que por encima de este valor la ecuación (2.31) pierde su linealidad⁽²⁹⁾ y
 (2) las ecuaciones (2.31) y (2.33) son idénticas, de manera que:

$$B = (2a - 1)kM_0^{(a-1)} / k_{\theta} C_1 \quad (2.34)$$

Si recordamos que: $k_{\theta} C_1 = 0.51 \Phi_0$ y

$$k_{\theta} = 2(1-a)k M_0^{(a-1/2)} \quad (2.35)$$

Aplicando logaritmos a la ecuación (2.35) y reacomodando:

$$\text{Ln } [2(1-a)k] = \text{Ln } k_{\theta} - \text{Ln } M_0^{(a-1/2)} \quad (2.36)$$

La ecuación (2.36) es útil en la estimación de los valores de k_{θ} y M_0 en buenos disolventes, donde $a \geq 0.6$ y:

$$\alpha_{\eta 0} = k M_0^{(a-1/2)} / k_{\theta} \quad (2.37)$$

Las dimensiones no perturbadas de la cadena se obtienen a partir de:

$$k_{\theta} = \Phi_0 A^3 \quad (2.38)$$

$$k_{\theta} = \Phi_0 (\langle \bar{R}^2 \rangle_0 \bar{M}^{-1})^{3/2} \quad (2.39)$$

$$A = (\langle \bar{R}^2 \rangle_0 \bar{M}^{-1})^{1/2} \Rightarrow A^2 = \langle \bar{R}^2 \rangle_0 \bar{M}^{-1} \quad (2.40)$$

Donde:

A = Factor asociado con el impedimento estérico a la rotación interna libre de los elementos de la cadena.⁽⁴⁷⁾

$\langle \bar{R}^2 \rangle_0$ = Distancia extremo-extremo, cuadrado promedio, en el estado no perturbado.

k_{θ} = Constante característica a la combinación polímero-disolvente a la temperatura theta (θ), donde las interacciones polímero-disolvente son nulas; es decir, donde las cadenas poliméricas lineales están en sus dimensiones no perturbadas.

Asumiendo que:

$$\alpha_{\eta} = \alpha$$

$$\alpha^2 = \langle \overline{R^2} \rangle / \langle \overline{R^2} \rangle_0 = \langle \overline{S^2} \rangle / \langle \overline{S^2} \rangle_0 \quad (2.41)$$

para los polímeros lineales se cumple que:

$$\langle \overline{R^2} \rangle = 6 \langle \overline{S^2} \rangle \quad (2.42)$$

II.4.2.- CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE INTERACCIÓN DE FLORY, (χ) Y DEL SEGUNDO COEFICIENTE DE VIRIAL, (A_2).

El parámetro de interacción polímero-disolvente (χ), introducido por primera vez por FLORY y HUGGINS en la descripción de las soluciones poliméricas; continúa siendo un parámetro importante en la determinación de la estabilidad de los polímeros en solución.

χ es una medida de la interacción entre un disolvente dado y un polímero; es un parámetro de energía libre que contiene un término entrópico y un término entálpico:

Para un sistema polímero-disolvente no-polar o ligeramente polar, χ está dado por:

$$\chi = \chi_s + \chi_H \quad (2.43)$$

Donde:

χ_s es el término entrópico, igual a la inversa del número de vecinos próximos de una molécula o segmentos en solución, (es una cantidad dependiente de la temperatura).

χ_H es el término entálpico dado por:

$$\chi_H = (V_1 / RT) (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (2.44)$$

V_1 es el volumen molar del disolvente.
 R es la constante universal de los gases.
 T es la temperatura termodinámica, (°K)
 δ_1 y δ_2 son los parámetros de solubilidad del disolvente y del polímero respectivamente. (También conocido como parámetro de Hildebrand).

Para sistemas polímero-disolvente polares, el parámetro de solubilidad del polímero δ_2 , en la ecuación (2.44) debe reemplazarse por el parámetro de solubilidad en tres dimensiones.

El parámetro de interacción de Flory (χ), es una cantidad dependiente de la temperatura y la concentración sobre un amplio intervalo de concentraciones de polímero y se determina para cada par polímero-disolvente. (χ), puede obtenerse a partir de mediciones del segundo coeficiente de virial (A_2), y también mediante la utilización de métodos experimentales como: Hinchamiento de equilibrio; Presión osmótica; Presión de vapor; Sedimentación de equilibrio; Ultracentrifugación y Viscosidad, entre otros.

Termodinámicamente, un valor pequeño de χ , indica un buen disolvente, es decir, el criterio de solubilidad para un polímero es que $\chi \leq 0.5$.⁽⁵⁷⁾

De acuerdo con el modelo hidrodinámico de KIRKWOOD-RISEMAN,⁽³⁰⁾ El cubo del factor de expansión viscométrico (α_{η}) de una cadena polimérica flexible puede expresarse mediante una serie de potencias del parámetro del volumen excluido:

$$(\alpha_\eta)^3 = [\eta] / [\eta]_\theta = 1 + C_1 z + C_2 z^2 + \dots \quad (2.45)$$

Donde C_1, C_2, \dots son constantes numéricas evaluadas teóricamente y z es el parámetro de volumen excluido, estrechamente asociado con la distancia extremo-extremo cuadrado promedio no perturbada $\langle \bar{R}^2 \rangle_0$ y el parámetro de interacción polímero-disolvente, χ mediante:

$$z = B M^{1/2} \quad (2.46)$$

En la que:

$$B = 2(3/2\pi)^{3/2} (v_p^2 / N_A V_1) (M / \langle \bar{R}^2 \rangle_0)^{3/2} (1/2 - \chi) \quad (2.46.a)$$

Donde, N_A, v_p y V_1 , corresponden al número de Avogadro, al volumen específico parcial del polímero y al volumen molar del disolvente respectivamente. Despreciando el tercero y siguientes términos del lado derecho de la ecuación (2.45) para valores de z pequeños, la ecuación se transforma en la ecuación de STOCKMAYER – FIXMAN (SF), ecuación (2.31).

La ecuación (2.31) es aplicable a sistemas en la vecindad del estado theta o cuando se emplean fracciones de polímero de peso molecular relativamente bajo, si se utilizan buenos disolventes. Esta observación constituye la base de nuestro análisis.

Combinando las ecuaciones (2.46.a) con (2.34), (2.36) y (2.39), se obtiene una expresión para el cálculo de χ , una vez conocidos los valores para k_θ y M_0 .

$$\chi = \frac{1}{2} - [1.59 V_1 (2a - 1) k_\theta] / [1.55 v_p^2 (1 - a) M_0^{1/2}] \quad (2.47)$$

EL SEGUNDO COEFICIENTE DE VIRIAL (A_2), representa también una medida de la interacción entre un disolvente y un polímero y se expresa de acuerdo con la teoría de FLORY-HUGGINS-KRIGBAUM, como:

$$A_2 = (\frac{1}{2} - \chi) (v^2 / V_1) J(X) \quad (2.48)$$

$$A_2 = \Psi [1 - (\theta / T)] (v^2 / V_1) J(X) \quad (2.48 a)$$

Donde:

χ	Parámetro de interacción de Flory,
v	Volumen específico del polímero,
V_1	Volumen molar del disolvente,
Ψ	Entropía de mezclado,
θ	Temperatura theta,
T	Temperatura a la cual ocurre la interacción entre el polímero y el disolvente
$J(X)$	Cantidad que depende del peso molecular, la naturaleza del disolvente, y la temperatura y es igual a la unidad a la temperatura theta, donde $\chi = \frac{1}{2}$.

El segundo coeficiente de virial se expresa de acuerdo al método mediante el cual es obtenido, como:

$$A_2 = (\rho_s / \rho_p^2 M_s) (\frac{1}{2} - \chi) \quad (\text{Osmometría}) \quad (2.49)$$

$$A_2 = (1 / \rho_p^2 V_1) (\frac{1}{2} - \chi) \quad (\text{Dispersión de Luz}) \quad (2.50)$$

Ecuaciones en las que:

ρ_s = Densidad del disolvente.

ρ_p = Densidad del polímero.

M_s = Masa del disolvente.

Mediante el conocimiento de k_{θ} y M_0 obtenidos a partir de la ecuación (2.36) y χ calculada de la ecuación (2.47), es relativamente sencillo estimar el valor del segundo coeficiente de virial A_2 , mediante una analogía de esta última ecuación con la expresión termodinámica del Parámetro de Interacción de Flory χ , a saber:

$$\chi = \frac{1}{2} - A_2 V_1 \rho_p^2 \quad (2.51)$$

Si $v_p = 1 / \rho_p$

De donde se deduce que:

$$A_2 = [1.59 (2a - 1) k_{\theta}] / [1.55 (1 - a) M_0^{1/2}] \quad (2.52)$$

Originalmente el Parámetro de Interacción χ , fue propuesto como una medida de las interacciones energéticas en las soluciones poliméricas; actualmente, χ es considerado como una función de energía libre residual pero a menudo también es utilizado como un parámetro empírico que describe la calidad termodinámica de un disolvente para un polímero. Como tal, χ determina la conformación que adoptan las cadenas de polímeros en la solución debido a la interacción de las moléculas con el disolvente y por lo tanto afecta a la viscosidad.

Kok & Rudin, ^{(25),(58)} desarrollaron un modelo que muestra que el Segundo Coeficiente de Virial puede calcularse a partir de:

$$A_2 = \left[\frac{16 \pi N_A [\eta]}{M[9.3 \times 10^{14} + 4\pi N_{AC}([\eta] - [\eta]_{\theta})]} \right] D \quad (2.53)$$

En donde:

$[\eta]$ = Viscosidad intrínseca (ml/g)

$[\eta]_{\theta}$ = Viscosidad intrínseca en condiciones θ (ml/g)

c = Concentración del polímero en la solución (g/ml)

M = Peso molecular del polímero (g/mol)

N_A = Número de Avogadro = 6.025×10^{23} (mol⁻¹)

$D = 1 - (\alpha_{\eta}^3)^{-1}$

El Parámetro de Interacción de Flory χ , puede entonces calcularse a partir de la ecuación (2.51).

Las unidades de A_2 dependen de la manera como este es obtenido, si es a partir de las ecuaciones (2.49, 2.50, 2.52 ó 2.53), A_2 [=] mol cm³/g²

Como regla general:

Para "buenos disolventes" A_2 tiene valores altos.

Para "malos disolventes" A_2 tiene valores bajos.

Si $A_2 = 0$, el polímero precipita de la solución. (condición theta).⁽⁵⁷⁾

El segundo coeficiente de virial (A_2), depende de varios factores como son:

- La temperatura, (A_2 , disminuye con un incremento en la temperatura)
- Del sistema polímero-disolvente.
- Del peso molecular del polímero y su distribución.
- De la tacticidad del polímero.
- De la forma molecular de los macro-iones.

Un extenso grupo de valores del segundo coeficiente de virial se encuentran reportados en la literatura para varios sistemas polímero-disolvente-temperatura.⁽⁵⁹⁾ La Tabla 2.5 muestra los valores de A_2 para algunos poliésteres.

TABLA 2.5.- SEGUNDO COEFICIENTE DE VIRIAL PARA VARIOS SISTEMAS POLIÉSTER-DISOLVENTE. ⁽⁵⁹⁾

Polímero	Disolvente	T [°C]	M x 10 ⁻⁴	A ₂ x 10 ⁴ [mol cm ³ /g ²]
PET Poli(Etilen Tereftalato) o Poli(oxi-etilen-oxi-tereftaloil)				
Fraccionado	o-clorofenol	25	10.7 a 1.81	14 a 25.5
No-fraccionado	o-clorofenol	25	3.9	26
Fraccionado	o-clorofenol/tetra cloroetileno 60/40	50	7.4 a 2.62	15
		25	1.22	19
PTMA Poli(oxi-tetrametilen-oxi-adipoil)				
	Cloroformo	25	1.47	40
PHMA Poli(oxi-hexametilen-oxi-adipoil)				
	Cloroformo	25	1.72	53

III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1.- SINTESIS DEL PAE

El objetivo de este estudio fue determinar el parámetro de solubilidad y propiedades hidrodinámicas de los polímeros derivados de la poliesterificación del ácido adípico y el mono etilen glicol.

Para ello se efectuó una revisión de la bibliografía para localizar procedimientos de obtención para los poliesteres,^{(36),(37),(60)} de los cuales se llevó a cabo una combinación con el propósito de ajustarlos a los reactivos, materiales y equipo disponible.

Con el fin antes citado, se hicieron reaccionar las cantidades que se listan en la Tabla 3.1. Se pensó en todo momento en utilizar las cantidades mínimas necesarias, además de recuperar los disolventes utilizados para su posterior destilación y reutilización.

TABLA 3.1.- REACTIVOS Y FORMULACIÓN PARA LA POLIESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ADÍPICO Y EL MONOETILENGLICOL

REACTIVOS	CONCENTRACIÓN		FUNCIÓN
	Moles	Gramos	
Ácido adípico	0.15	9.31	Reactivo
Mono etilen glicol	0.15	21.92	Reactivo
Ácido (p) toluen sulfónico	0.0031	0.6	Catalizador
Tolueno	0.564	52.0	Medio de Reacción

El Procedimiento de obtención empleado corresponde al que se detalla a continuación:

Materiales y Equipo:

- 1 Matraz de bola de 3 bocas con capacidad de 150 ml.
- 1 Trampa de Stark con graduación hasta 0.1 ml.
- 1 Refrigerante (condensador) de 25 cm de longitud mínimo.
- 2 Termómetros de divisiones de 1° C rango 0-150° C.
- 1 Jeringa de vidrio con capacidad de 50 ml.
- 15 Charolas de aluminio de 5.0 cm de diámetro.
- 2 Espátulas de acero inoxidable.
- 1 Agitador magnético.
- 1 Desecador con CaCl_2 u otro material desecante.
- 1 Parrilla de agitación magnética.
- 1 Chaqueta de calentamiento apropiada al matraz de bola.
- 1 Regulador de voltaje.
- 1 Tanque de nitrógeno con accesorios.
- 1 Estufa de vacío.
- 1 Balanza analítica.

Reactivos:

Los señalados en la Tabla 3.1, de los que se detallan origen, pureza y propiedades en el Apéndice I y de los que existen amplias referencias respecto a datos de toxicidad manejo y disposición ⁽⁶¹⁾⁽⁶²⁾, así como de los procedimientos utilizados para su purificación ⁽⁶³⁾.

Procedimiento:

Se montó el equipo de reacción de acuerdo con el arreglo que se muestra en la Figura 3.1, se procedió a pesar los reactivos en las cantidades que se señalan en la Tabla 3.1, conservando los reactivos sólidos en el desecador para prevenir la hidratación en el ambiente; el mono etilen glicol se pesó y se guardó bien tapado ya que es muy higroscópico.

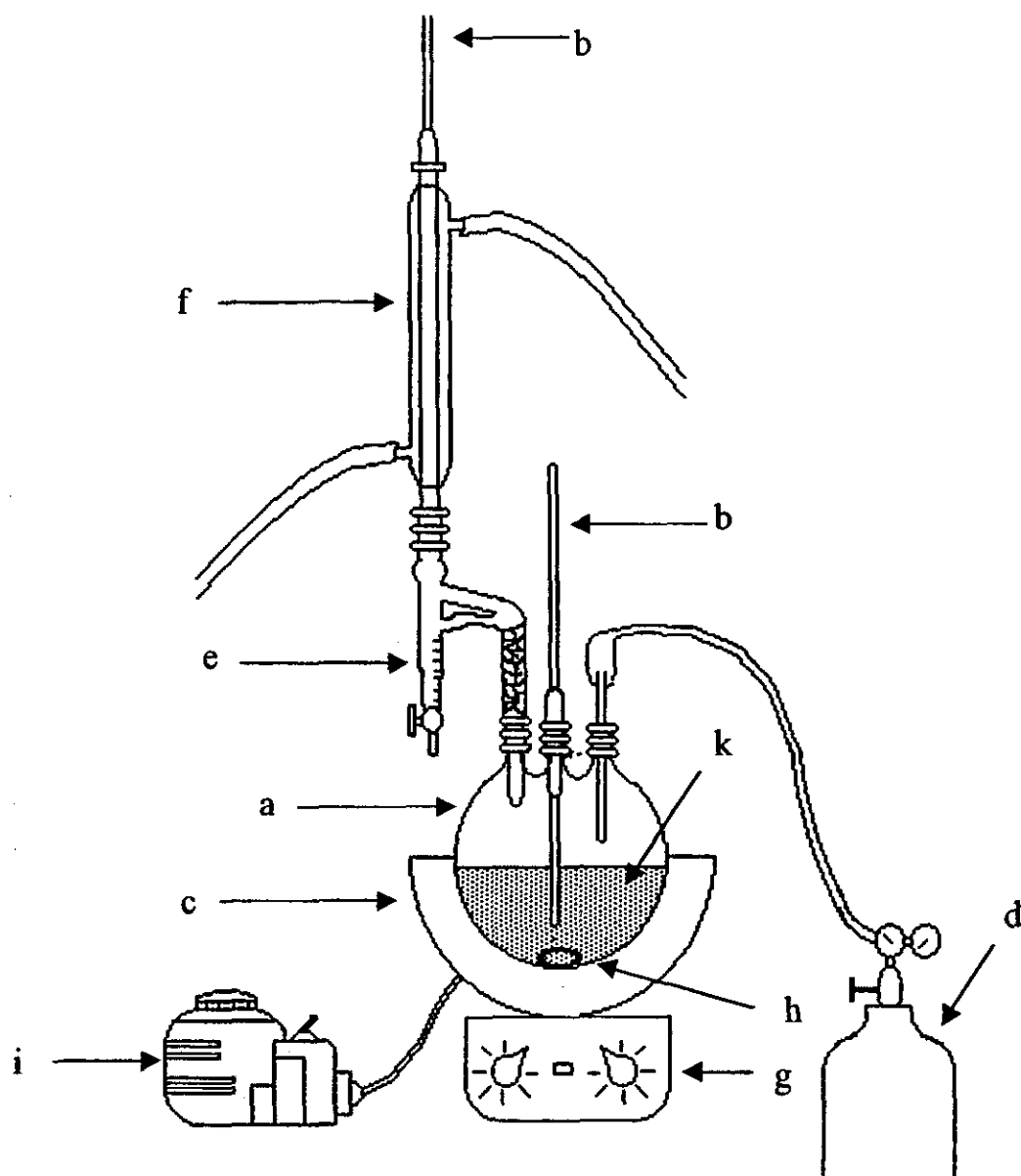


Figura 3.1.- Reacción de poliesterificación. Materiales y Equipo:
(a) Matraz de 3 bocas, (b) Termómetros, (c) Chaqueta de calentamiento, (d) Tanque de nitrógeno con accesorios, (e) Trampa de Stark, (f) Refrigerante, (g) Parrilla de agitación, (h) Agitador magnético, (i) Regulador de voltaje, (k) Disolución.

Se midieron 60 ml (0.564 moles) de tolueno (libres de humedad) y se introdujeron en el matraz de 3 bocas, en ese momento se inició el calentamiento para después adicionar 9.31 g (0.15 moles) de ácido adípico, 21.92 g (0.15 moles) de mono etilen glicol, purificado previamente mediante destilación al vacío y 0.6 g (0.0031 moles) de ácido (p) toluensulfónico como catalizador.

Previamente se llenó con tolueno la trampa de Stark, con lo que fue posible que el disolvente empezara a reflujar inmediatamente, además se empacó con pedacería de vidrio la porción de la trampa que va unida directamente al matraz, ello con la finalidad de favorecer la separación tolueno-agua, al suministrar un buen número de etapas de equilibrio y aunque la eficiencia de cualquier separación depende de las volatilidades relativas de los componentes; de la cantidad de reflujo empleada y del número de etapas de equilibrio utilizadas; dentro de ciertos límites el reflujo puede disminuirse al aumentar el número de etapas y viceversa.⁽⁶⁴⁾

Es importante asegurar una eficiente eliminación del agua producida durante la poliesterificación de manera que el equilibrio sea desplazado continuamente en dirección a la formación del polímero y esto es fácilmente logrado mediante la separación de este producto de reacción.^{(37),(65)}

Posterior a la inclusión de todos los reactivos en el matraz, se inició la agitación y el burbujeo suave con nitrógeno, que también favorece el desplazamiento de la reacción hacia una alta conversión, lo que significa polímeros con elevado peso molecular;^{(37), (59)} mientras se continuó el calentamiento hasta la ebullición de la disolución lo cual ocurrió a los 94° C. El tolueno y el agua producida, que indica el inicio de la reacción de poliesterificación deben pasar a través del empaque de la trampa de separación (trampa de Stark) donde se elevan hasta el refrigerante cuya base debe mantenerse fría para obtener una buena condensación y separar por diferencia de densidades, en la trampa, agua de tolueno, la cual se depositará en el fondo para ser cuantificada respecto al tiempo de reacción transcurrido y determinar así la cinética de la reacción.

Durante el transcurso de la reacción, la viscosidad de la disolución fué aumentando paulatinamente y al mismo tiempo se registró un incremento en la temperatura. Es importante mantener una destilación viva y con ello una buena poli(condensación); para lograrlo, cada vez que la temperatura en la disolución ascendió a 104° C, se añadieron al matraz unos 10 ml de tolueno y se efectuó la reposición de volumen con este mismo disolvente, cada vez que se tomaron muestras de la reacción, con el fin de mantener constante el volumen del sistema.

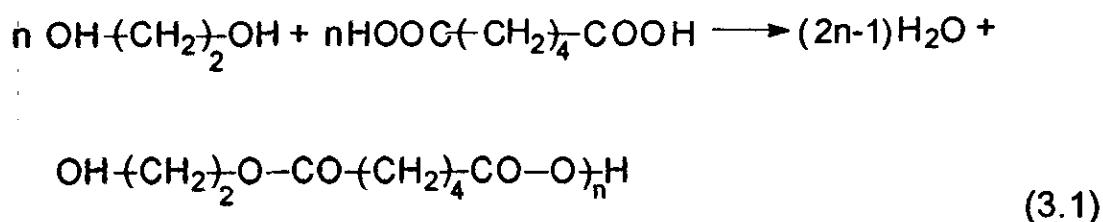
A partir de la aparición de la primera gota de agua en la columna de separación, se empezó a cuantificar (con aproximación a 0.1 ml) la producción de esta, respecto al tiempo; habiendo tomado la primera muestra de polímero al minuto 60 de reacción y así sucesivamente en las siguientes 3 horas para contar con 4 muestras durante las primeras 4 horas y 4 más en las siguientes 7 horas de tiempo de reacción más 1 muestra después de 24 horas y la obtención del producto final después de 26 horas de tiempo total de reacción.

La disolución final después de 26 horas de reacción, se dejó enfriar a la temperatura ambiente y se goteó en 5 veces su volumen de etanol, en el que se precipitó el polímero para posteriormente filtrarse y secarse a vacío a no más de 30° C, mientras que las 9 muestras tomadas durante el transcurso de la reacción, se depositaron en las charolas de aluminio, eliminándose el disolvente en la estufa de vacío en un tiempo igual al necesario para obtener un peso constante, para su posterior purificación.

III.1.1.- CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN

La cinética de la reacción se siguió midiendo el agua en mililitros producida durante el experimento, respecto al tiempo transcurrido en minutos; Las moles de ácido adípico que han reaccionado, calculadas conforme a la estequiometría de la ecuación (3.1), en relación al agua producida; El avance p de la reacción, definido como la fracción de grupos carboxilo que han reaccionado a un tiempo t , referido también como fracción de conversión; El grado de polimerización \bar{X}_n ,

calculado de acuerdo con la ecuación (2.19) y el peso molecular número promedio teórico, \bar{M}_n , obtenido mediante cálculo a partir de la ecuación (3.2), para la poliesterificación del sistema ácido adípico-monoetilenglicol, se presentan en la Tabla 3.2.



$$\bar{M}_n = \bar{X}_n M_0 \quad (3.2)$$

Donde:

\bar{X}_n = Grado de polimerización número promedio.

M_0 = Media del peso molecular de la unidad que se repite;⁽⁶⁶⁾
 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ para este caso, $M_0 = 86$

Mediante el tratamiento de la información de la Tabla 3.2, específicamente trazando el grado de polimerización \bar{X}_n ante el tiempo t , es posible obtener la constante de velocidad de reacción para la poliesterificación catalizada del ácido adípico y el monoetilenglicol; ajustando los datos del experimento a la expresión que describe la cinética de polimerización en la poliesterificación catalizada, ecuación (2.20) en la que el grado de polimerización se incrementa linealmente con el tiempo de reacción.

La representación gráfica de la ecuación (2.20) se muestra en la Figura 3.2. La Figura 3.3, presenta el comportamiento de peso molecular número promedio \bar{M}_n vs. el tiempo de reacción t , para la poliesterificación del ácido adípico y el monoetilenglicol.

TABLA 3.2. CINÉTICA DE LA POLIESTERIFICACIÓN CATALIZADA DEL SISTEMA ÁCIDO ADÍPICO-ETILENGLICOL. (T = 94° C)

Tiempo (Min)	Agua producida (ml)	Moles de ac. adípico que han reaccionado	Fracción que ha reaccionado p(COOH)	1-p	Grado de polimerización \bar{X}_n	¹ $\bar{M}_n = \bar{X}_n M_0$
0	0	0	0	1	1	86
23.6	0.25	0.01388	0.0925	0.9075	1.1019	94.76
26	0.5	0.0277	0.1851	0.8149	1.227	105.52
29.4	0.6	0.0333	0.222	0.777	1.2856	110.56
29.8	0.65	0.03611	0.2407	0.7593	1.317	113.26
31.96	0.69	0.0383	0.2555	0.7444	1.3432	115.51
34	0.9	0.05	0.333	0.666	1.49	128.14
34.11	1	0.0555	0.3703	0.6297	1.588	136.56
37.35	1.4	0.0777	0.5185	0.4815	2.07	178.02
39.41	1.5	0.0833	0.555	0.444	2.24	192.64
48	2	0.111	0.7407	0.2593	3.85	331.1
50.41	2.2	0.1222	0.8148	0.1852	5.39	463.54
56.78	2.5	0.13888	0.9259	0.0741	13.49	1160.14
61	2.6	0.1444	0.96	0.0371	26.95	2317.7
69	2.65	0.147	0.9814	0.0185	54	4644
80	2.69	0.1494	0.9962	0.0037	269.9	23200

¹ M_0 = Media de los pesos moleculares de las dos unidades estructurales que conforman la unidad que se repite; en este sistema es igual a 86.

-OCH₂CH₂OCO(CH₂)₄CO-

Peso Molecular = 172,

$M_0 = 172 / 2 = 86$

FIG. 3.2. CINÉTICA DE LA POLIESTERIFICACIÓN DEL SISTEMA
 ÁCIDO ADÍPICO-MONO-ETILENGLICOL A 94°C CATALIZADA CON
 0.003 MOLES DE ÁCIDO (p)TOLUEN-SULFÓNICO

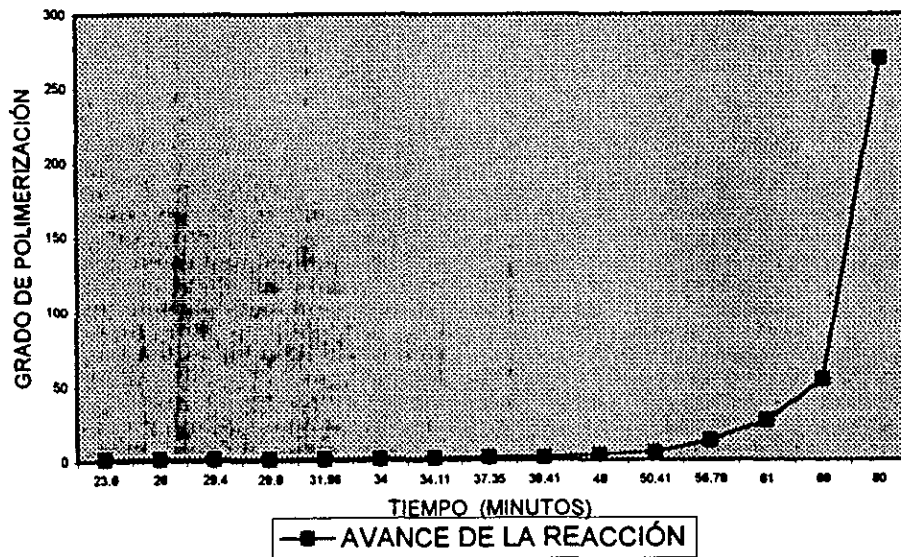
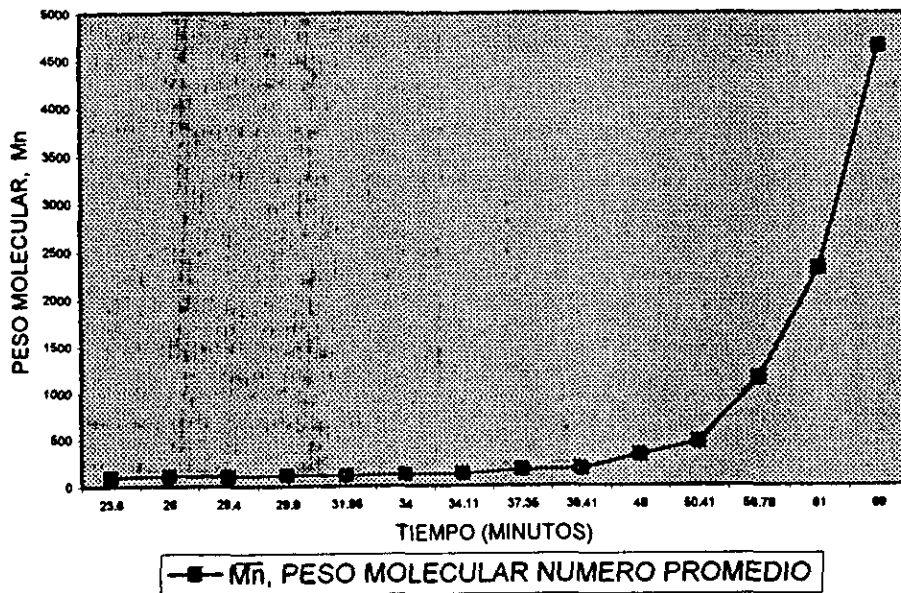


FIG. 3.3. COMPORTAMIENTO DEL PESO MOLECULAR \bar{M}_n vs.
 TIEMPO, EN LA POLIESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ADÍPICO
 Y EL MONO-ETILENGLICOL A 94° C.



III.1.2. - PURIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS

Después de que el polímero fue obtenido y antes de su caracterización este debe purificarse. En el proceso de purificación de un polímero se reconocen tres categorías: separación, aislamiento y fraccionación.

La separación, implica la remoción de las impurezas insolubles de la solución que contiene el polímero o bien la eliminación de la molécula impura del polímero de su medio de reacción.

El aislamiento, se refiere a la segregación de la macromolécula purificada.

La fraccionación, es el proceso mediante el cual un polímero purificado se separa en sus componentes, basándose esta separación principalmente, en diferencias en el peso molecular.

En nuestro caso se separó el polímero de su medio de reacción (obtenido éste disuelto en tolueno) mediante la evaporación a vacío del disolvente a una temperatura no mayor de 30°C. Para posteriormente aislarlo utilizando el proceso de precipitación por adición de un no disolvente, utilizando la mezcla disolvente/no disolvente, Benceno / Eter de Petróleo.⁽⁶⁷⁾

Una vez disuelto el PAE en benceno y precipitado en éter de petróleo, se filtró a través de filtros millipore de 0.5 μ M de diámetro, para posteriormente eliminar el no disolvente por evaporación a vacío.

Este tratamiento se aplicó tanto a las muestras obtenidas durante la reacción como al producto final, obtenido después de 26 horas de reacción.

III.2.- CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO

III.2.1.- IDENTIFICACIÓN DEL POLÍMERO POR IR, RMN Y DSC.

Las figuras 3.4 y 3.5 muestran los Espectros de Infrarrojo correspondientes a las muestras 1 y 5 de PAE de 3500 y 4500 [g/mol], de M_{GPC} respectivamente.

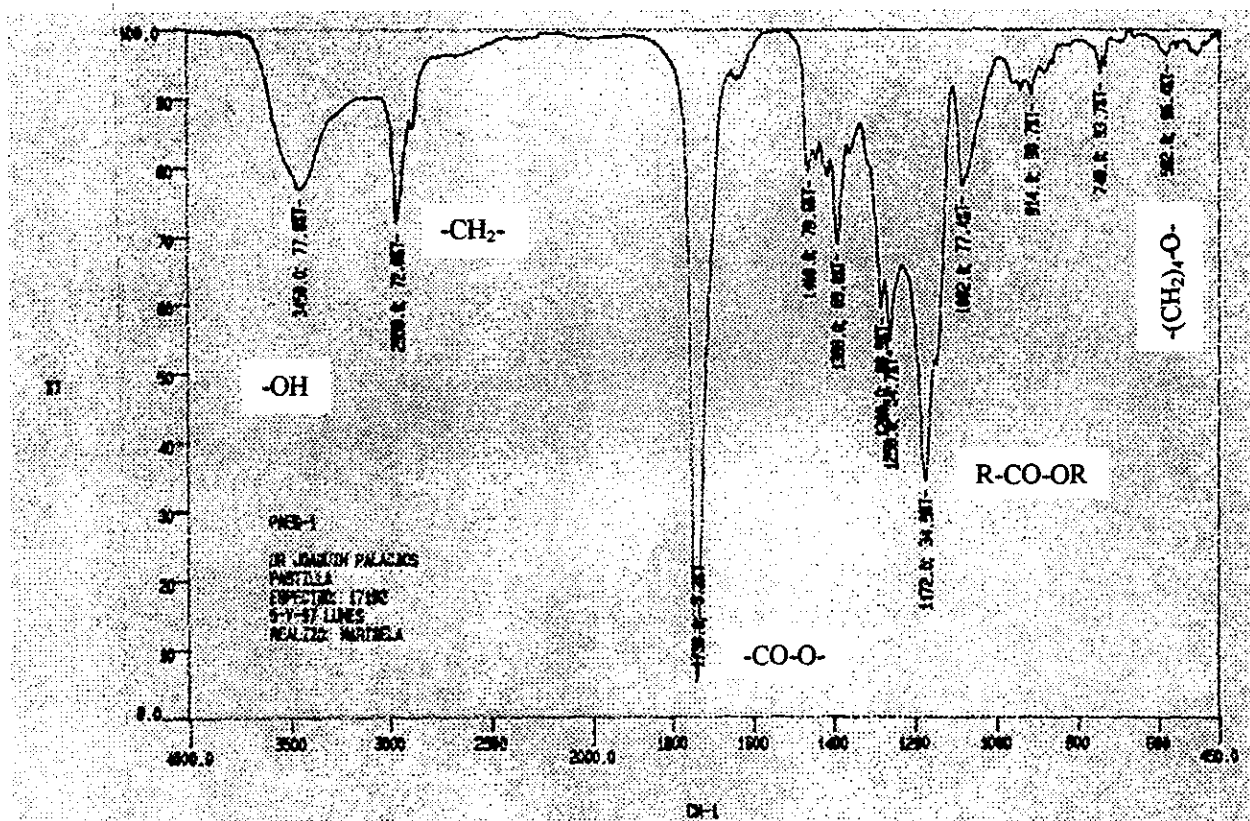


Figura 3.4.- IR del poli(etilen glicol adipato), Poli(oxietilenoxiadipoi), poli(adipato de etileno); terminado con etanol. (OH como grupos terminales). Muestra 1, M_{GPC} 3500 [g/mol].

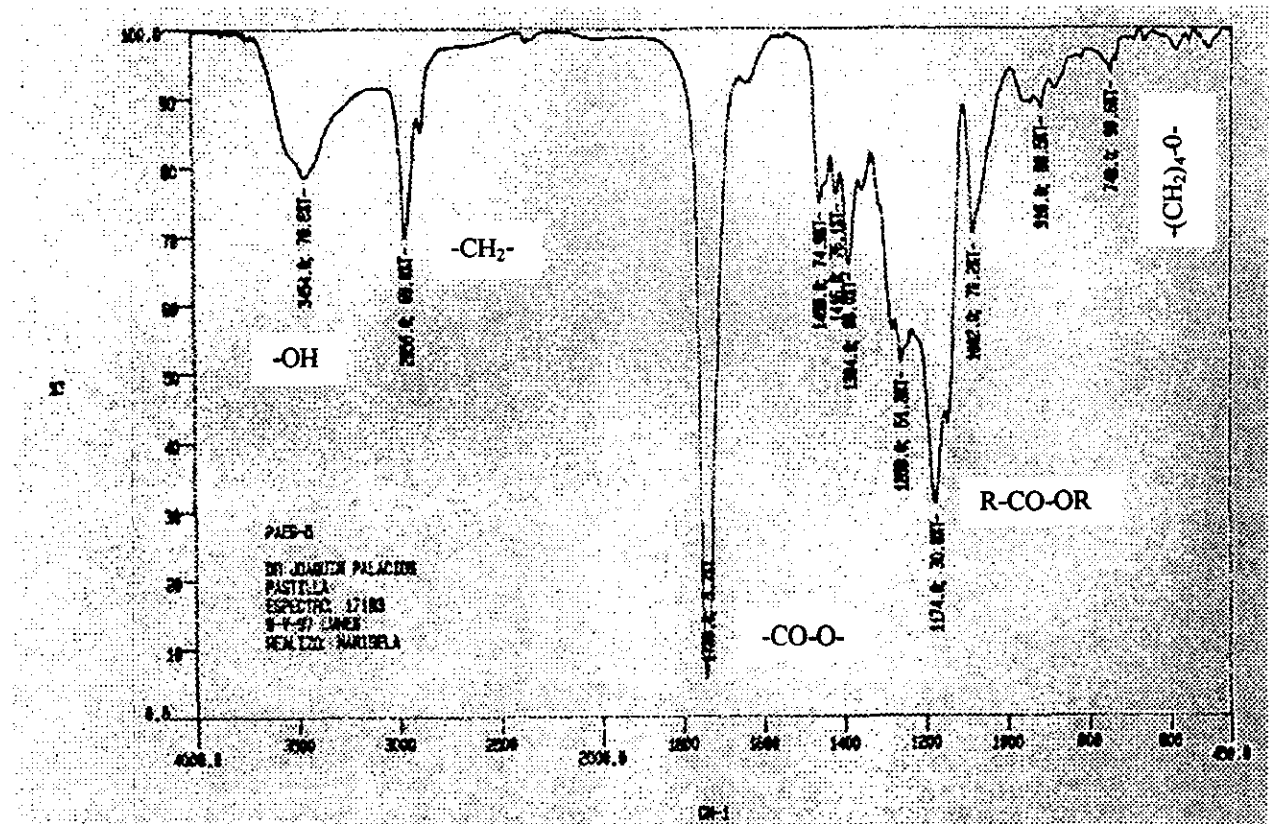


Figura 3.5.- IR del poli(etilen glicol adipato), Poli(oxietilenoxiadipoil), poli(adipato de etileno); terminado con etanol. (OH como grupos terminales). Muestra 5, M_{GPC} 4500 [g/mol].

La Tabla 3.3, muestra las bandas de absorción identificadas en los espectros de infrarrojo de las figuras 3.4 y 3.5.

TABLA 3.3.- BANDAS DE ABSORCIÓN EN LOS IR's DEL PAE.

GRUPO	BANDA (cm^{-1})
-OH (polimérico)	3400-3200, (3450)
-CH ₂ -	2925, (2956)
-CO-O-	1735, (1738)
R-CO-OR	1190, (1174)
-(CH ₂) ₄ -O-	724-734, (740)

Adicionalmente, se localizó en la literatura referente a espectros de IR para polímeros y plásticos (39), (40), (41) el espectro que corresponde al plastificante analizado, [IR - 8021 Referencia Bibliográfica (40)], mismo que corresponde con las señales identificadas en los espectros que se presentan en este trabajo.

Las figuras 3.6 y 3.7, corresponden a los espectros de RMN, mismos que también fueron obtenidos para las muestras antes señaladas y en los que se identificaron las señales siguientes:

RMN - H¹ (CDCl₃) [δ(ppm)]

- 1.65 (t., CH₂ - CH₂)
- 2.3 (t., COO - CH₂)
- 4.3 (d.t., CH₂ - CH₂ - O)

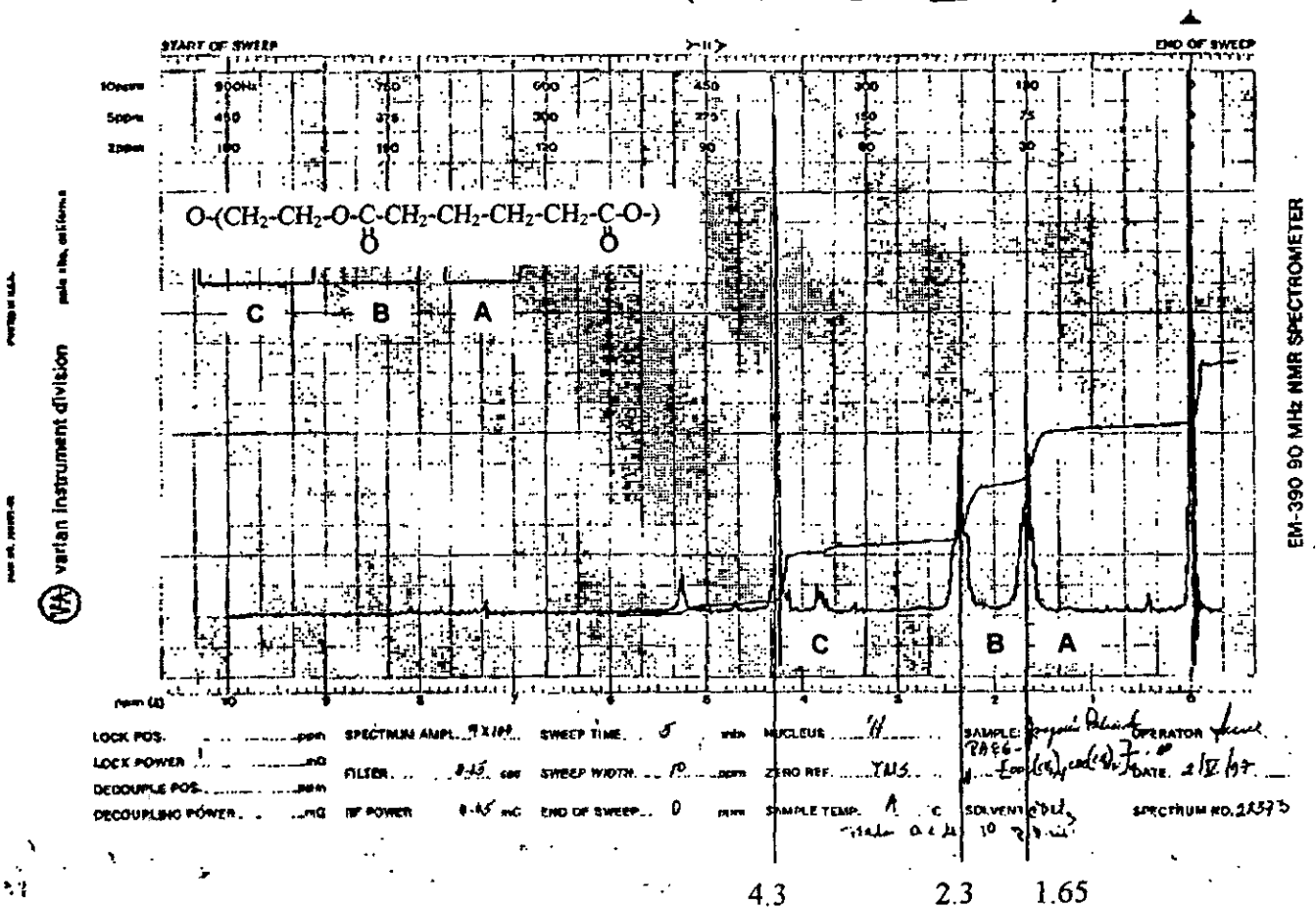


Figura 3.6.- RMN del Poli(etilen glicol adipato), Poli(oxietilenoxiadipoi), poli(adipato de etileno), PAE. Muestra 1, M_{GPC} 3500 [g/mol].

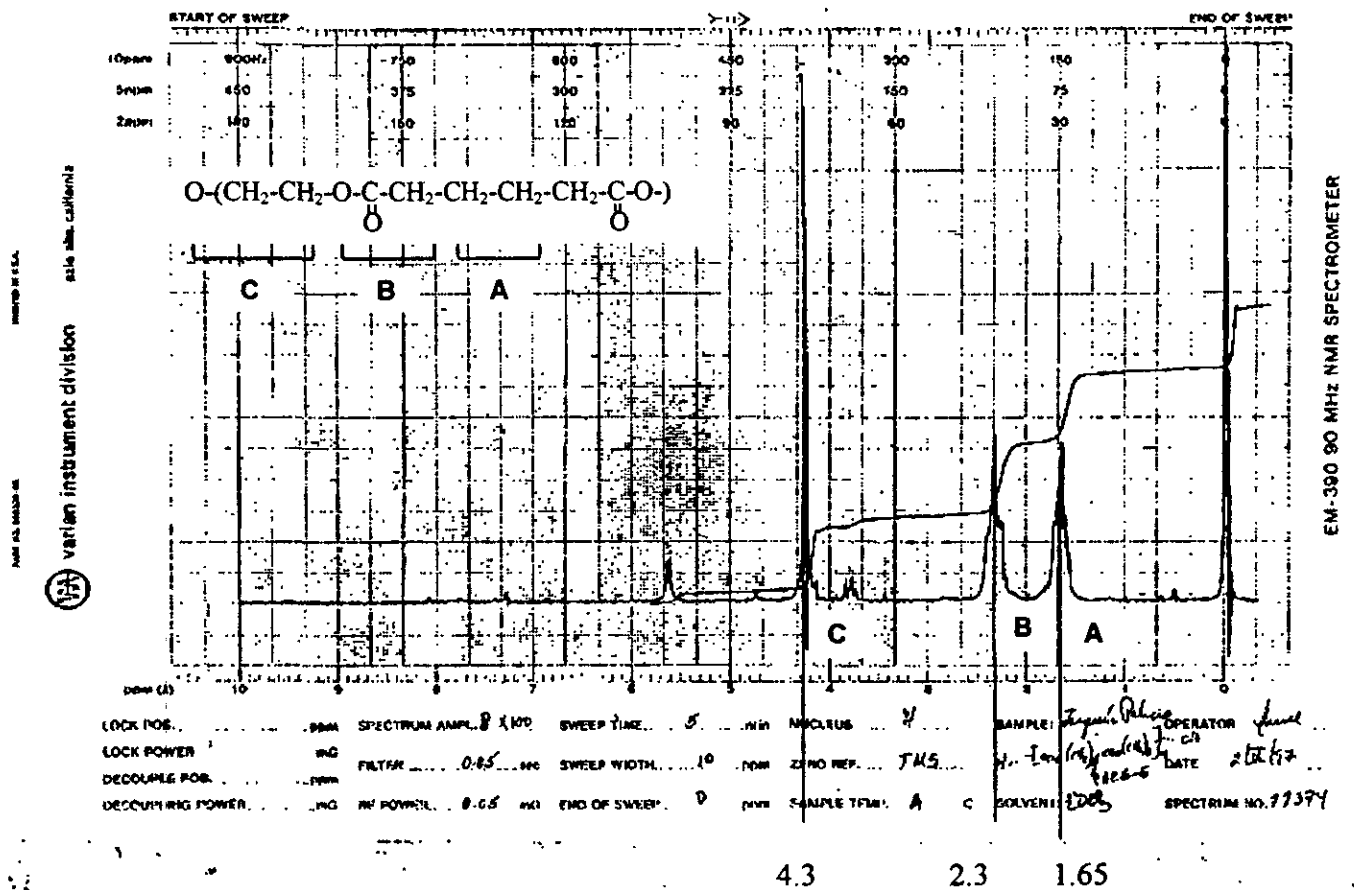


Figura 3.7.- RMN del Poli(etilen glicol adipato), Poli(oxietilenoadipoil), poli(adipato de etileno), PAE. Muestra 5, M_{GPC} 4500 [g/mol].

Las figuras 3.8 y 3.9 se refieren al análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de las muestras 1 y 5, identificadas como poliéster 1 y poliéster 2, mismo que se efectuó para corroborar el punto de fusión del material en estudio, que de acuerdo con el análisis reporta los valores que se señalan en la Tabla 3.4.

TABLA 3.4.- PUNTO DE FUSIÓN DEL PAE DETERMINADO POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

MUESTRA	PESO MOLECULAR [g/mol]	PUNTO DE FUSIÓN [°C]
1	3500	51.79
5	4500	53.12

Los cuales se encuentran dentro del intervalo de valores reportados para el punto de fusión del PAE, que es de 47-65°C ⁽⁴⁷⁾.

El análisis se llevó a cabo empleando Indio como estándar con el que se calibró el equipo (Punto de Fusión 156.03°C). La curva de calibración se muestra en la Figura 3.10; en todos los casos se utilizó una atmósfera de Nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El tamaño de la muestra analizada correspondió a 7.26 mg para el estándar, 4.32 mg para la muestra de peso molecular de 3,500 g/mol, (poliéster 1) y 4.2 mg para la muestra de 4,500 g/mol de peso molecular (poliéster 2).

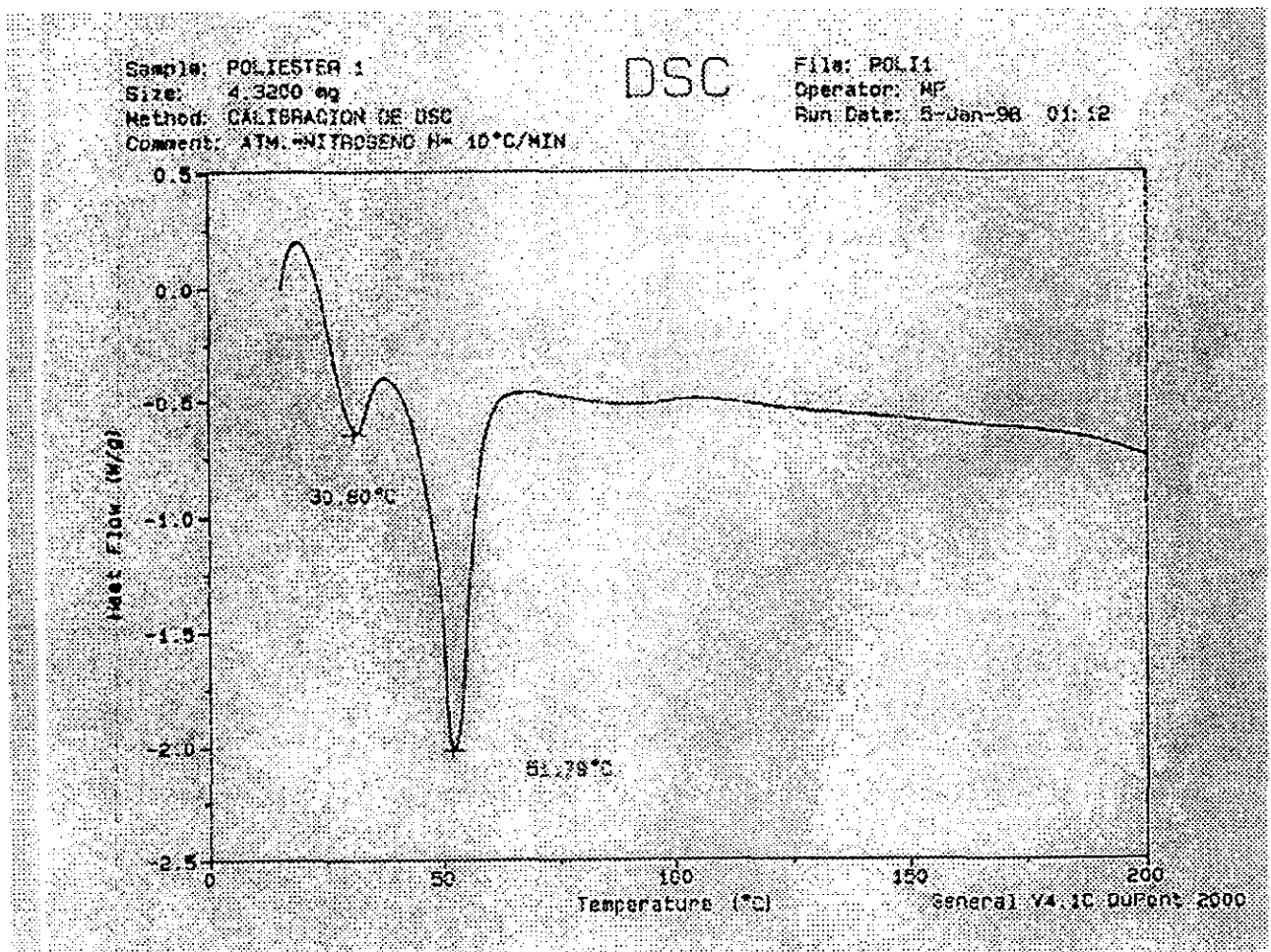


Figura 3.8.- DSC del Poli(etilen glicol adipato), Poli(oxietilenoxiadipoil), poli(adipato de etileno), PAE. Muestra 1, M_{GPC} 3500 [g/mol].

Sample: POLIESTER 2
Size: 4.2000 mg
Method: CALIBRACION DE DSC
Comment: ATM.=NITROGENO H= 10°C/MIN

DSC

File: POLI2
Operator: MP
Run Date: 5-Jan-98 01:51

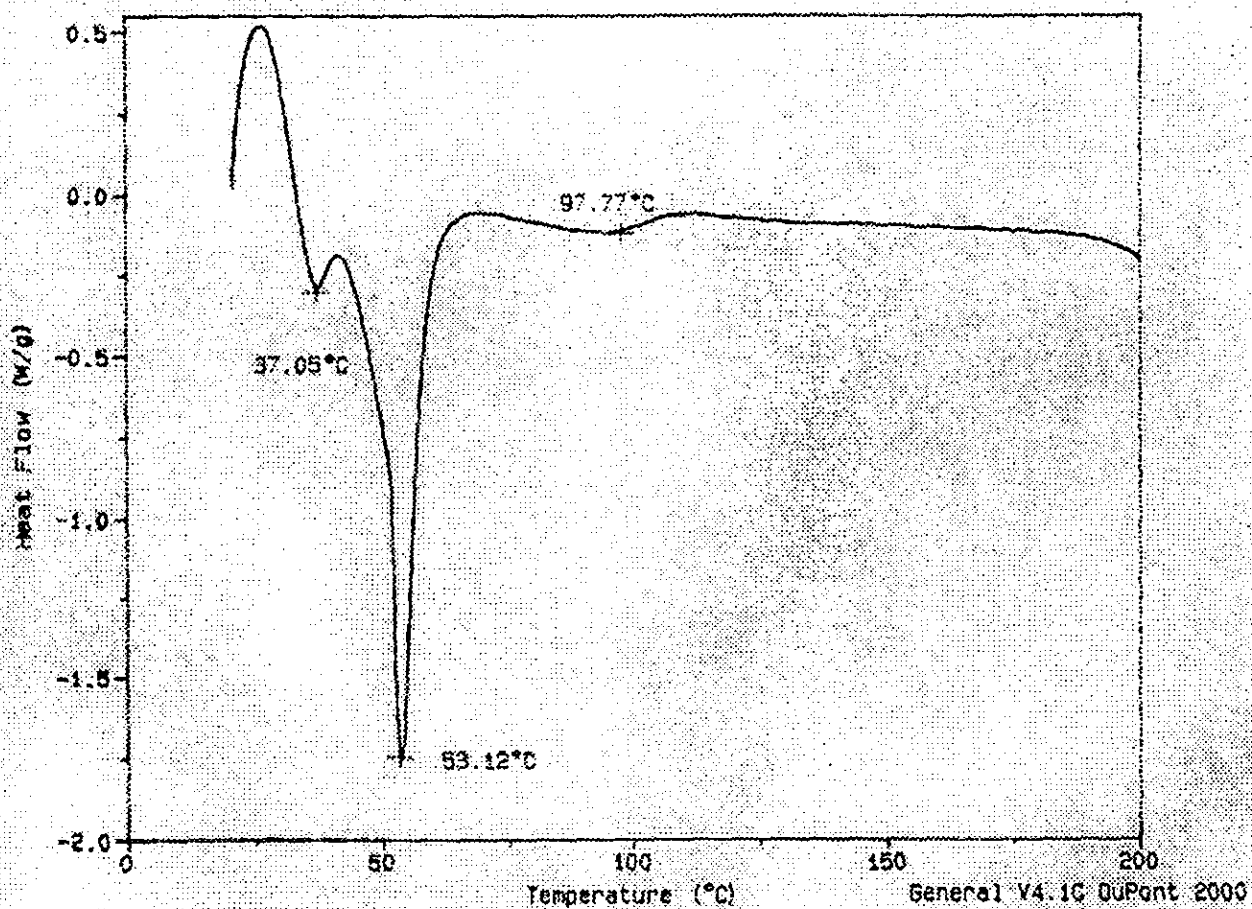


Figura 3.9.- DSC del Poli(etilen glicol adipato), Poli(oxietilenoxiadipoil), poli(adipato de etileno), PAE. Muestra 2, M_{GPC} 4500 [g/mol].

Sample: INDIO 5-I-98
Size: 7.2600 mg Standard: Indium
Method: CALIBRACION DE DSC
Comment: ATM.-NITROGENO H= 10°C/MIN

DSC

File: C:\INSI98REP
Operator: MP
Run Date: 4-Jan-98 22:52

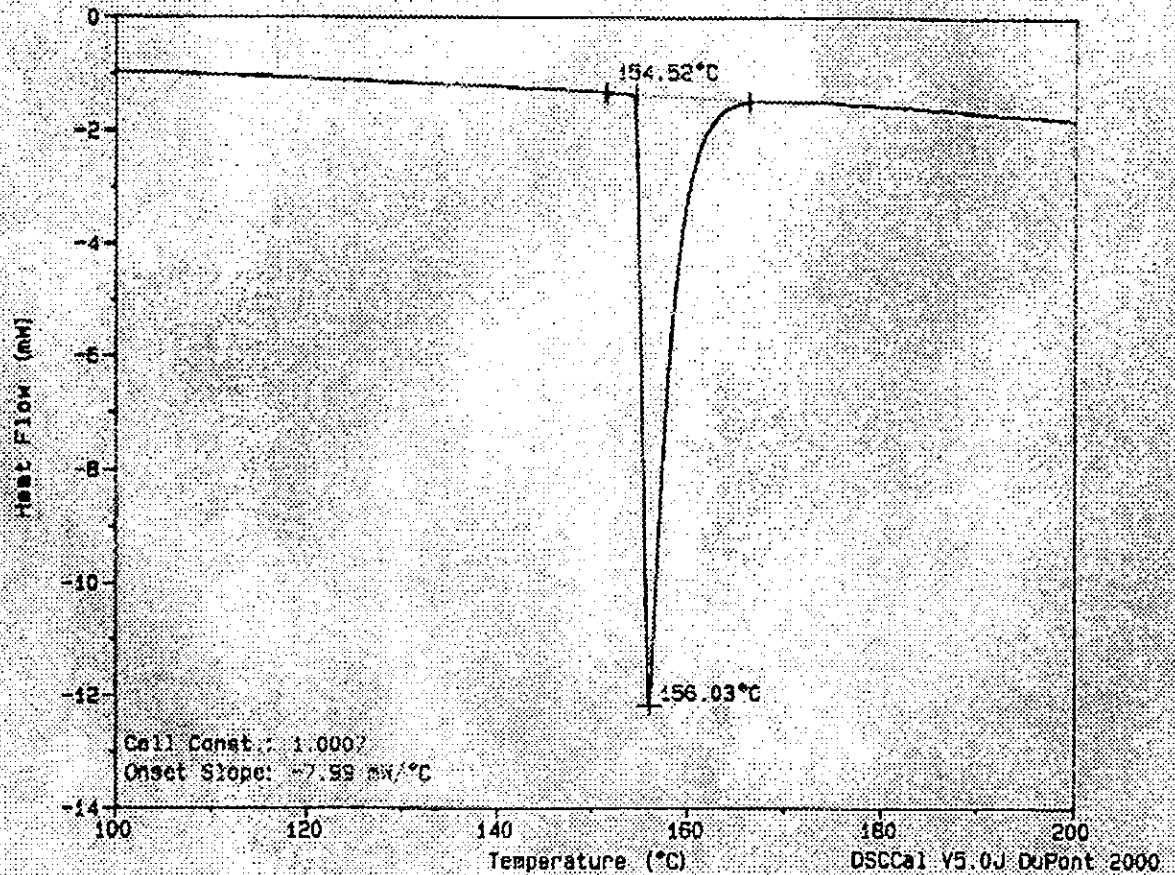


Figura 3.10.- Curva de Calibración de DSC con Indio como estándar en la determinación del Punto de Fusión del Poli(oxietilenoxiadipoil), poli(adipato de etileno), PAE.

III.2.2.- PESO MOLECULAR POR GPC.

El Peso Molecular de las muestras de PAE, se determinó mediante Cromatografía de Permeación en Gel GPC, en un cromatógrafo Waters, con detector de Índice de Refracción Waters 410, bajo las siguientes condiciones:

Temperatura Interior:	30°C.
Temperatura de columna:	30°C.
Velocidad de Flujo:	1 ml/min.
Eluyente ó Fase Móvil:	Tetrahidrofurano.
Presión:	540 - 546 psi
Volumen de Inyección:	90 - 100 µL.
Columna:	Ultrastyrigel Lineal Waters Associates.

La calibración se llevó a cabo con estándares de Poliestireno de 580 - 35,000 de Peso Molecular, a las mismas condiciones.

La tabla 3.5, presenta los resultados de la caracterización cromatográfica del Poli(adipato de etileno), mientras que en el Apéndice II se muestran las figuras 3.11 a 3.15 que corresponden a los cromatogramas obtenidos para el PAE con pesos moleculares viscosidad promedio de: 3500, 3550, 3900, 4400 y 4500, aproximadamente.

Con objeto de complementar y dar validez a los valores de peso molecular obtenidos por GPC, se efectuó la estimación de los mismos utilizando como método absoluto el de Crioscopia*, ⁽⁷⁵⁾ encontrándose valores que no se alejan mucho de las cantidades que reporta la Cromatografía de Permeación en Gel.

* Estos valores fueron obtenidos en el Laboratorio de Fisicoquímica Macromolecular por otro estudiante y facilitados verbalmente; no forman parte del presente estudio, motivo por el cual no se reporta mayor información.

TABLA 3.5.- DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES DEL PAE OBTENIDA POR CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL, (GPC).

MUESTRA	M _n	M _w	M _{vis}	M _z	M _{z+1}	D	M _{zavg} /M _{wavg}	M _{z+1avg} /M _{wavg}
1	3294	3502	3502	3765	4081	1.0632	1.0748	1.1651
2	3318	3541	3541	3823	4162	1.0671	1.0795	1.1753
3	3509	3840	3840	4293	4879	1.0944	1.1179	1.2705
4	3844	4409	4409	5203	6195	1.1470	1.1799	1.4050
5	3873	4462	4462	5286	6304	1.1519	1.1847	1.4129

III.2.3.- VISCOMETRÍA

La medición de la viscosidad de las soluciones diluidas de PAE se llevó a cabo en viscosímetros capilares del tipo Ubbelohde, ya que estos ofrecen la ventaja de determinaciones independientes a la cantidad de solución presente en el instrumento y la medición de una serie de concentraciones, puede llevarse a cabo mediante diluciones sucesivas.

Para disminuir el error experimental se tomaron las precauciones siguientes: Las determinaciones se llevaron a cabo en un baño de temperatura controlada a 30°C, regulada con una precisión de $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Para eliminar la necesidad de aplicar correcciones a los datos observados, se utilizaron concentraciones del 1.0 % equivalentes a 1.0 g/dl de PAE, con las que se obtuvieron tiempos de escurrimiento mayores de 100 segundos, así como valores de viscosidad relativa en el intervalo de 1.1 y 1.3 según se establece en los estándares ASTM D 445-88; D 446-89 a; D 2857-87 y D 1601-86. ^(68,69,70,71)

Preparación De Las Muestras. Se pesaron 0.1 g de PAE purificado (Método de precipitación por adición de un no-disolvente) en cinco matraces de 10 ml. En este estudio se evaluaron cinco muestras de 3500; 3550; 3900; 4400 y 4500 g/mol de Peso Molecular, mismos que corresponden al Peso Molecular Viscosidad Promedio (M_{VGPC}) determinado por Cromatografía de Permeación en Gel. Se adicionó el disolvente, previamente filtrado a través de filtros Millipore con un tamaño de poro de $0.5 \mu\text{m}$ ($5 \times 10^{-7} \text{ m}$), sin llegar hasta la marca del aforo. Se permitió un tiempo de reposo de 24 horas para favorecer la disolución. Una vez transcurrido este tiempo, se filtraron nuevamente las soluciones, aforando las mismas a 10 ml con disolvente filtrado. En este proceso se utilizaron como disolventes: 1,4 Dioxano, Benceno, Tolueno, Cloroformo, Tetrahidrofurano y Acetona (ordenados de acuerdo con el valor de su constante dieléctrica, ϵ); Disolventes de los que se citan algunos de sus parámetros fisicoquímicos en la Tabla 3.6, mismos que se complementan con las propiedades físicas y químicas que se presentan en el Apéndice I.

TABLA 3.6.- PARÁMETROS DE LOS DISOLVENTES, UTILIZADOS EN LOS CÁLCULOS

DISOLVENTE	$\rho^{(61)}$ [g/cm ³] (20°C)	M ⁽⁶¹⁾ [g/mol]	V ₁ ⁽⁷²⁾ [ml/mol] (30°C)	$\delta^{(11)}$ [cal/cm ³] ^{1/2}	$\epsilon^{(71)}$ (25°C)	DIPM ⁽⁷³⁾
1,4-DIOXANO	1.0353	88.11	85.25	10.0	2.209	0.4
BENCENO	0.8794	78.12	88.91	9.2	2.274	0.0
TOLUENO	0.866	92.15	102.6	8.9	2.379	0.4
CLOROFORMO	1.4984 [15°C]	119.37	80.49	9.3	4.806 [20°C]	1.1
THF	0.888	72.12	⁽⁷⁴⁾ 81.2 [25°C]	9.1	7.58	1.7
ACETONA	0.792	58.09	73.53	9.9	20.7	2.9

Metodología De Evaluación. Para la determinación del tiempo de escurrimiento de cada una de las disoluciones de PAE, se aplicó la metodología señalada en los estándares ASTM D2857-87 y D446-89, efectuando las diluciones sucesivas en el viscosímetro Ubbelohde, mediante la adición de 2.0 ml del disolvente en turno, para obtener los siguientes valores de concentración: 1.0; 0.833; 0.714 y 0.625 g de PAE / dL de solución. Después de cada adición de disolvente, se permitió un tiempo de espera de 10 minutos para asegurar que la temperatura en el viscosímetro llegará al equilibrio (30°C). En las determinaciones llevadas a cabo con Tolueno, Tetrahidrofurano, Benceno, Cloroformo y Acetona como disolventes, se utilizó un viscosímetro Ubbelohde 0C con un diámetro de capilar de 0.36 mm \pm 2%, mientras que en las evaluaciones con 1,4 Dioxano, se empleo un viscosímetro Ubbelohde 1 con un diámetro de capilar de 0.58 mm \pm 2%. En todos los casos las determinaciones del tiempo de escurrimiento se ejecutaron por triplicado, utilizando un cronómetro eléctrico con una precisión de 0.01 segundos.

III.2.3.1.- DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA, $[\eta]$.

La Tabla 3.7 presenta los valores para $[\eta]$ obtenidos mediante la aplicación de los métodos: de extrapolación a $c = 0$, ecuación (2.23); de Soloman & Ciuta, ecuación (2.25) y de Rudin & Strathdee, ecuaciones (2.26) y (2.27).

En el cálculo de la $[\eta]$ mediante la ecuación (2.27), se consideró en todos los casos, una densidad de 1.2 g/mL, (120 g/dL) para el PAE, misma que se determinó a 30°C con un picnómetro en una baño de temperatura constante. Se tomó como valor de concentración, el correspondiente a la última dilución del método de extrapolación a $c = 0$, 0.00625 g/mL, (0.625 g/dL) y en lo que respecta al valor de ϕ , se resolvió la ecuación (2.26) aplicando el método de aproximaciones sucesivas de Newton-Rapson; introduciendo el valor de la viscosidad relativa a la concentración antes citada y empleando como primera aproximación de la raíz de la función de ϕ , el valor correspondiente al cálculo siguiente:

$$\phi = \frac{\text{Fracción volumen de moléculas de polímero hinchadas}}{\text{Volumen total}} = \frac{\text{Volumen de } i}{\text{Volumen total}}$$

$$V_i = \frac{\text{Masa de polímero}}{\text{Densidad del polímero}} = \frac{M_p}{\rho_p} = \frac{0.625 \text{ g}}{120 \text{ g/dL}} = .0052083 \text{ dL}$$

Si el volumen total (base del cálculo) es 1 dl.

$$\phi_{inic} = 0.0052083$$

TABLA 3.7.- VALORES DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA $[\eta]$, (mL/g) OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE EXTRAPOLACIÓN A $c=0$, COMPARADOS CON DOS MÉTODOS DE UN SOLO PUNTO, PARA SOLUCIONES DE PAE A 30° C.

DISOLVENTE	M (g/mol)	EXTRAPOL	SOLOMAN & CIUTA		RUDIN	
		$[\eta]$	$[\eta]$	$\Delta / \% \dagger$	$[\eta]$	$\Delta / \% \dagger$
1,4 DIOXANO	3500	4.65	4.89	5.16	4.86	4.51
	3550	5.50	5.92	7.63	5.88	6.90
	3900	6.00	6.26	4.33	6.22	3.66
	4400	6.34	6.52	2.83	6.48	2.20
	4500	7.21	7.34	1.80	7.30	1.24
BENCENO	3500	3.30	4.30	30.3	4.41	33.60
	3550	4.12	4.34	5.33	4.81	16.70
	3900	4.46	4.97	11.43	4.93	10.50
	4400	4.71	5.22	10.82	5.19	10.10
	4500	4.87	5.44	11.70	5.40	10.80
TOLUENO	3500	5.11	5.43	6.26	5.39	5.47
	3550	5.30	5.54	4.52	5.50	3.77
	3900	5.58	5.78	3.58	5.75	3.04
	4400	5.81	5.97	2.75	5.94	2.23
	4500	6.94	7.14	2.88	7.10	2.30
CLOROFORMO	3500	3.90	4.04	3.58	4.01	2.80
	3550	4.46	4.74	6.27	4.70	5.30
	3900	4.60	4.79	4.13	4.75	3.20
	4400	5.24	5.34	1.90	5.30	1.10
	4500	5.51	5.61	1.81	5.57	1.00
THF	3500	4.08	4.28	4.90	4.24	3.92
	3550	4.38	4.64	5.93	4.65	6.16
	3900	4.49	4.86	8.24	4.71	4.89
	4400	4.73	5.04	6.55	4.93	4.22
	4500	5.39	5.59	3.71	5.56	3.15
ACETONA	3500	5.25	5.60	6.66	5.56	5.90
	3550	6.13	6.34	3.42	6.30	2.77
	3900	6.68	6.67	-0.14	6.64	-0.59
	4400	6.75	7.03	4.14	6.99	3.55
	4500	7.42	7.75	4.44	7.70	3.77

\dagger % de diferencia entre el valor extrapolado y los valores de $[\eta]$, en los métodos de un solo punto.

En la Tabla 3.7 es posible observar, que los procedimientos alternos para la determinación de la $[\eta]$ de las disoluciones de PAE, son aplicables solamente para el caso de cinco de los disolventes considerados en el análisis, según lo demuestran los valores de $\Delta / \%$ (porcentaje de diferencia entre los valores extrapolados y los obtenidos mediante los métodos de un solo punto), excepto para el sistema PAE-BENCENO, en el que se observaron porcentajes de diferencia superiores al 10 %, por lo que no es conveniente la aplicación de los procedimientos de SOLOMAN & CIUTA Y DE RUDIN & STRATHDEE en la obtención de la $[\eta]$ del sistema antes señalado.

La representación gráfica en la determinación de la $[\eta]$ del PAE en varios disolventes, utilizando el método de extrapolación a $c = 0$, se muestra en las figuras 3.16 a 3.21.

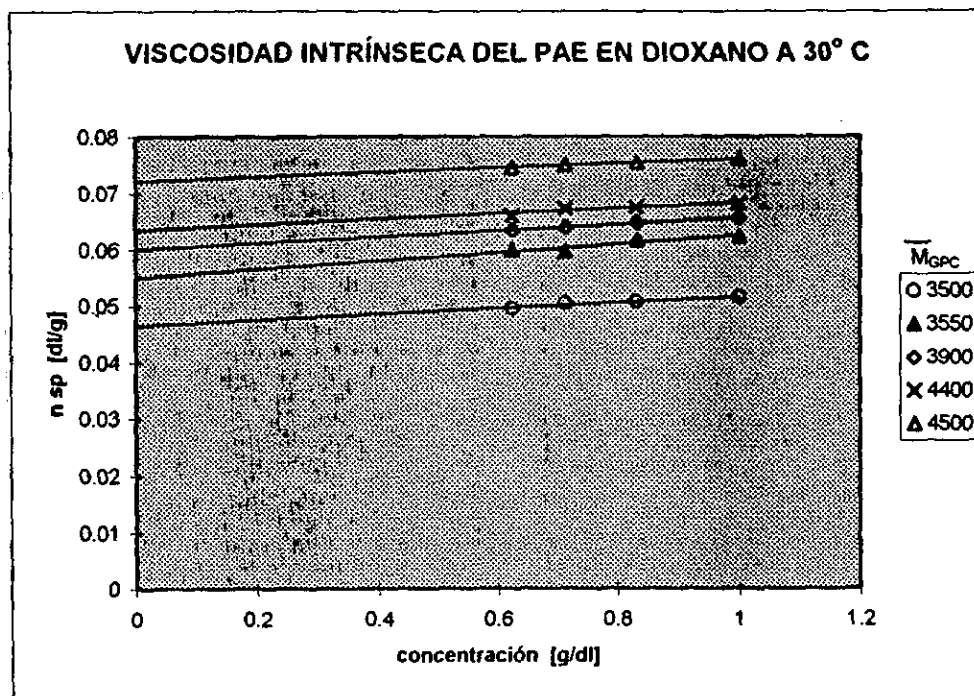


Figura 3.16.- $[\eta]$ del sistema PAE-1,4 DIOXANO determinada por diluciones sucesivas en un viscosímetro Ubbelohde 1.

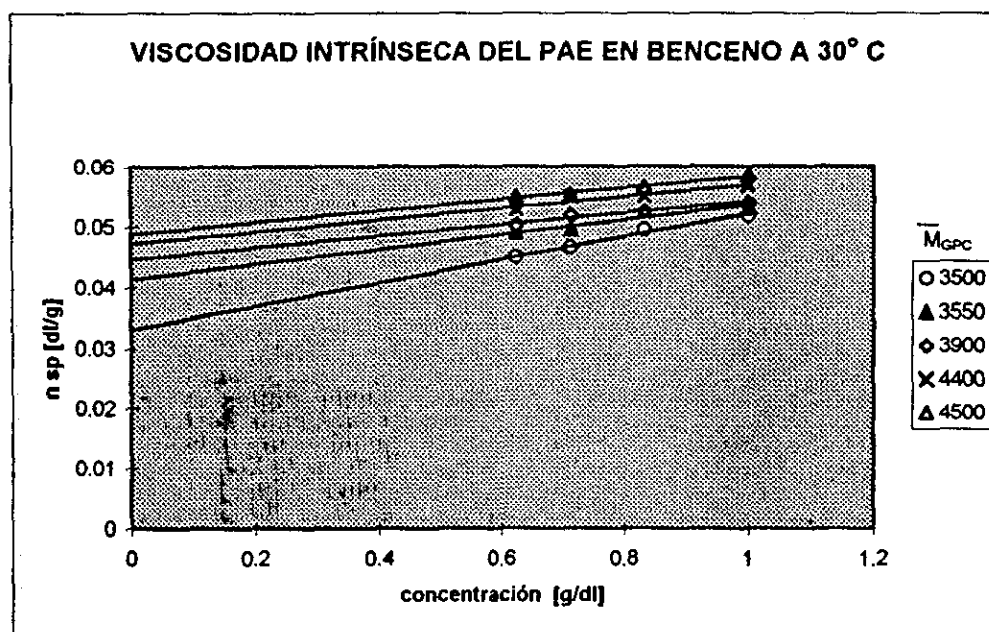


Figura 3.17.- $[\eta]$ del sistema PAE-BENCENO determinada por diluciones sucesivas en un viscosímetro Ubbelohde 0C.

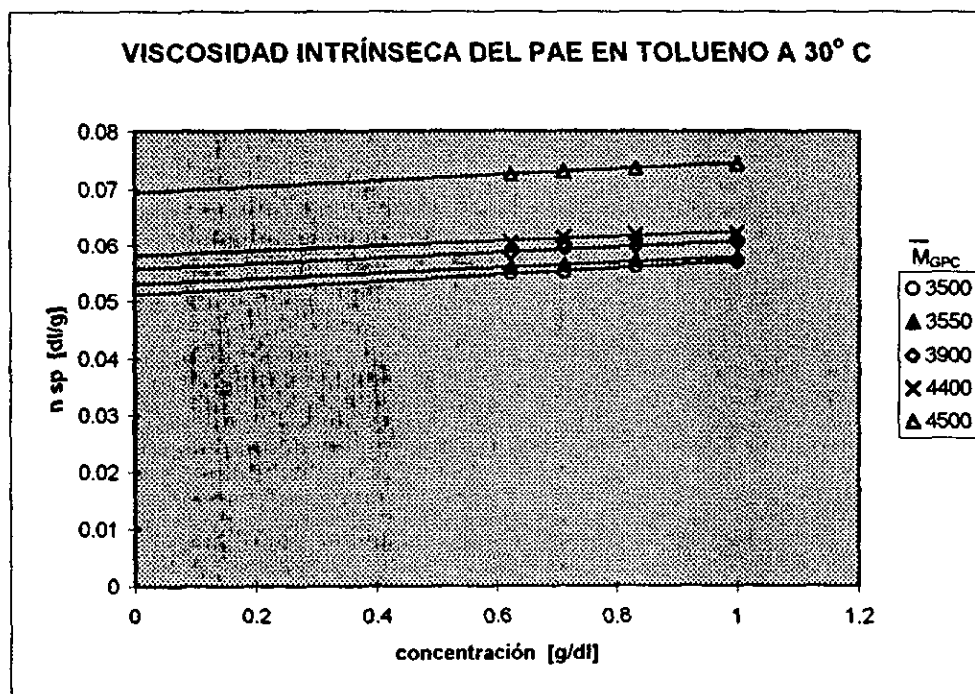


Figura 3.18.- $[\eta]$ del sistema PAE-TOLUENO determinada por diluciones sucesivas en un viscosímetro Ubbelohde 0C.

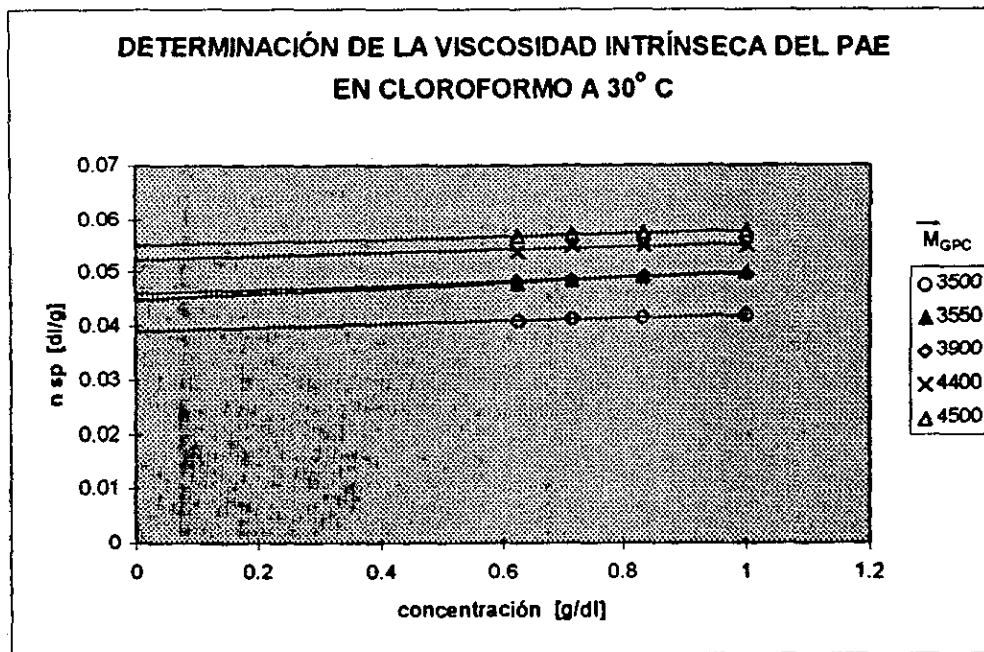


Figura 3.19.- $[\eta]$ del sistema PAE-CLOROFORMO determinada por diluciones sucesivas en un viscosímetro Ubbelohde 0C.

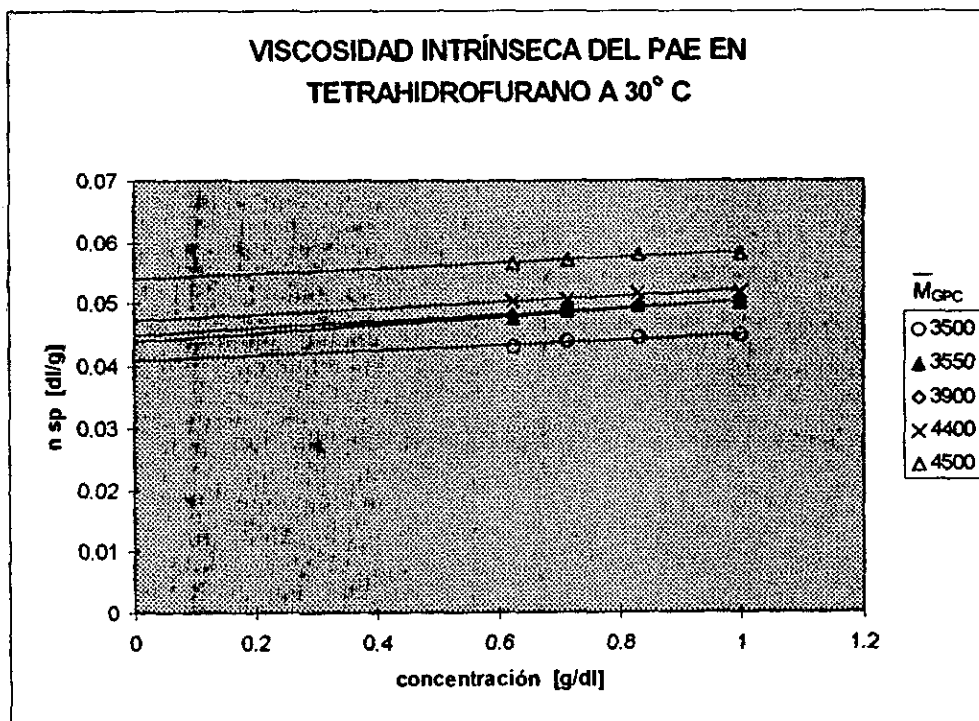


Figura 3.20.- $[\eta]$ del sistema PAE-THF determinada por diluciones sucesivas en un viscosímetro Ubbelohde 0C.

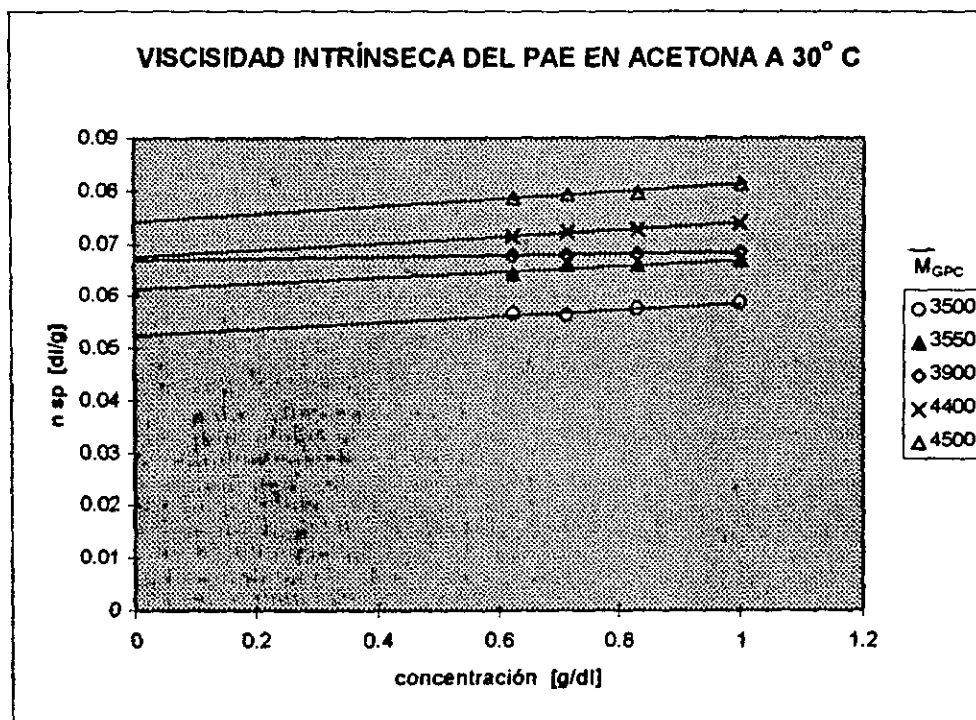


Figura 3.21.- $[\eta]$ del sistema PAE-ACETONA determinada por diluciones sucesivas en un viscosímetro Ubbelohde 0C.

Una vez conocidos los valores de la $[\eta]$ para el PAE en varios disolventes, existen los elementos para estimar los valores de k y a para este polímero en los disolventes estudiados, mediante la utilización de la ecuación (2.22) en su forma logarítmica, a saber:

$$\ln [\eta] = \ln k + a \ln M \quad (3.1)$$

Ya que disponemos de valores de $[\eta]$ (determinados por el método de diluciones sucesivas y extrapolación a $c=0$) para varias muestras de polímero con diferentes pesos moleculares (obtenidos mediante GPC); Haciendo uso de la ecuación (3.1) y ajustando los valores de M y $[\eta]$ a un comportamiento lineal se obtuvieron los valores que se reportan en la Tabla 3.8.

TABLA 3.8.- CONSTANTES k y a DE LA ECUACIÓN DE MHS PARA EL PAE EN VARIOS DISOLVENTES A 30° C.

CONSTANTES	1,4 DIOXANO	BENCENO	TOLUENO	CLORO FORMO	THF	ACETONA
a	1.276	1.133	.893	1.111	.797	.967
k x 10³ [ml/g]	0.150	0.356	3.489	0.474	6.214	2.121
Constante Dieléctrica [30°C]	2.209	2.274	2.379	4.806 [20°C]	7.58	20.7
Coef. de Correlación	.912	.854	.878	.949	.897	.871

La representación gráfica de la obtención de estos valores se muestra en las figuras 3.22 y 3.23.

III.2.3.2.- ESTIMACIÓN DE LAS DIMENSIONES DE LA MOLÉCULA.

En el cálculo de las dimensiones de la molécula se utilizó la expresión (2.36) para la estimación de k_0 y M_0 , conocidos los valores de k y a estimados para los seis disolventes considerados en el estudio, a partir de la ecuación de MHS (Tabla 3.8). La expresión se ajusta a la ecuación de una línea recta, en la que su pendiente nos proporciona el valor de M_0 y la ordenada al origen, el valor de k_0 .

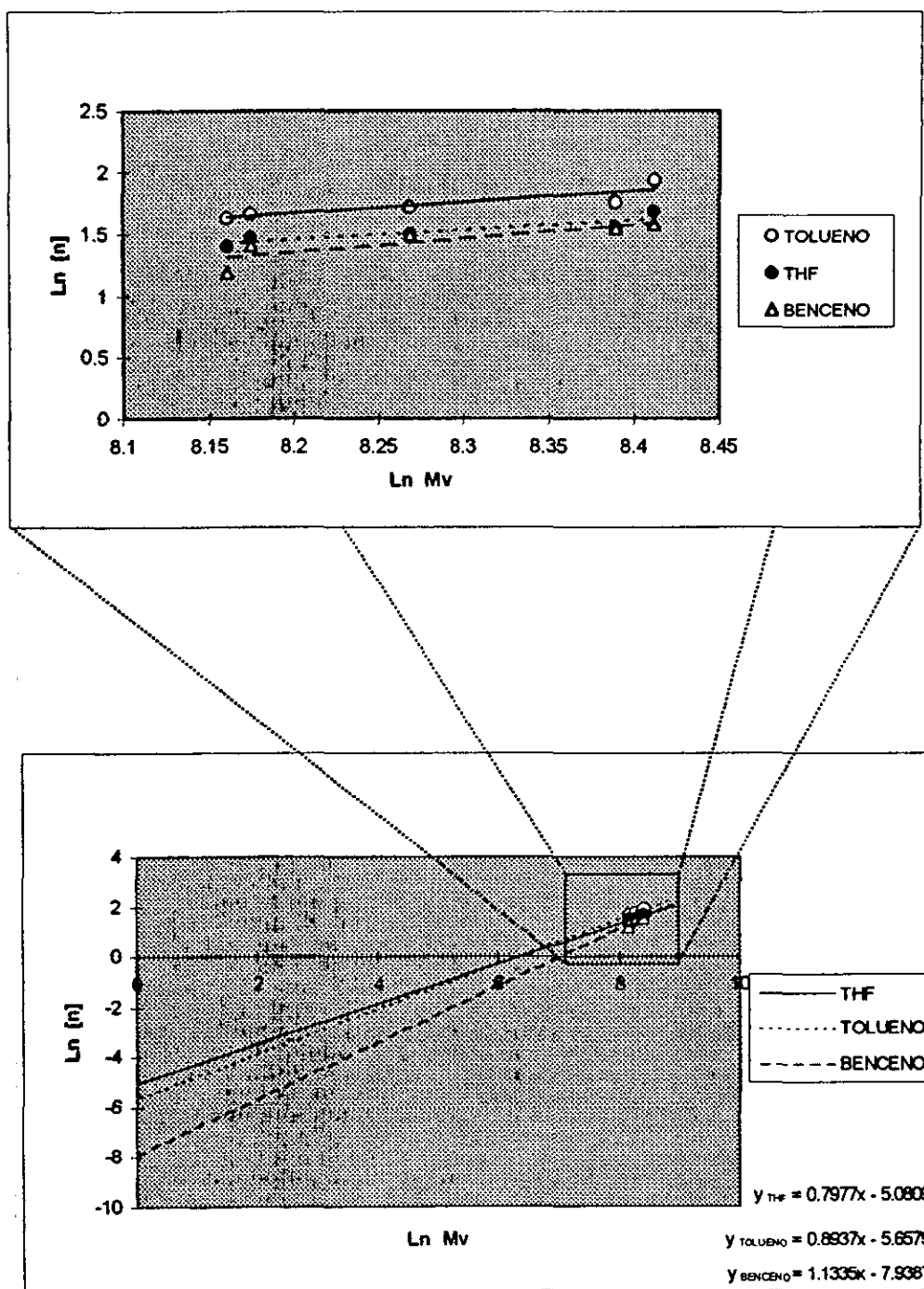


Figura 3.22.- Cálculo de las constantes k y a de la ec. de MARK-HOUWINK-SAKURADA para el poli(adipato de etileno). PAE, en varios disolventes a 30°C. ($M_{v \text{ GPC}}$ 3500-4500 g/mol).

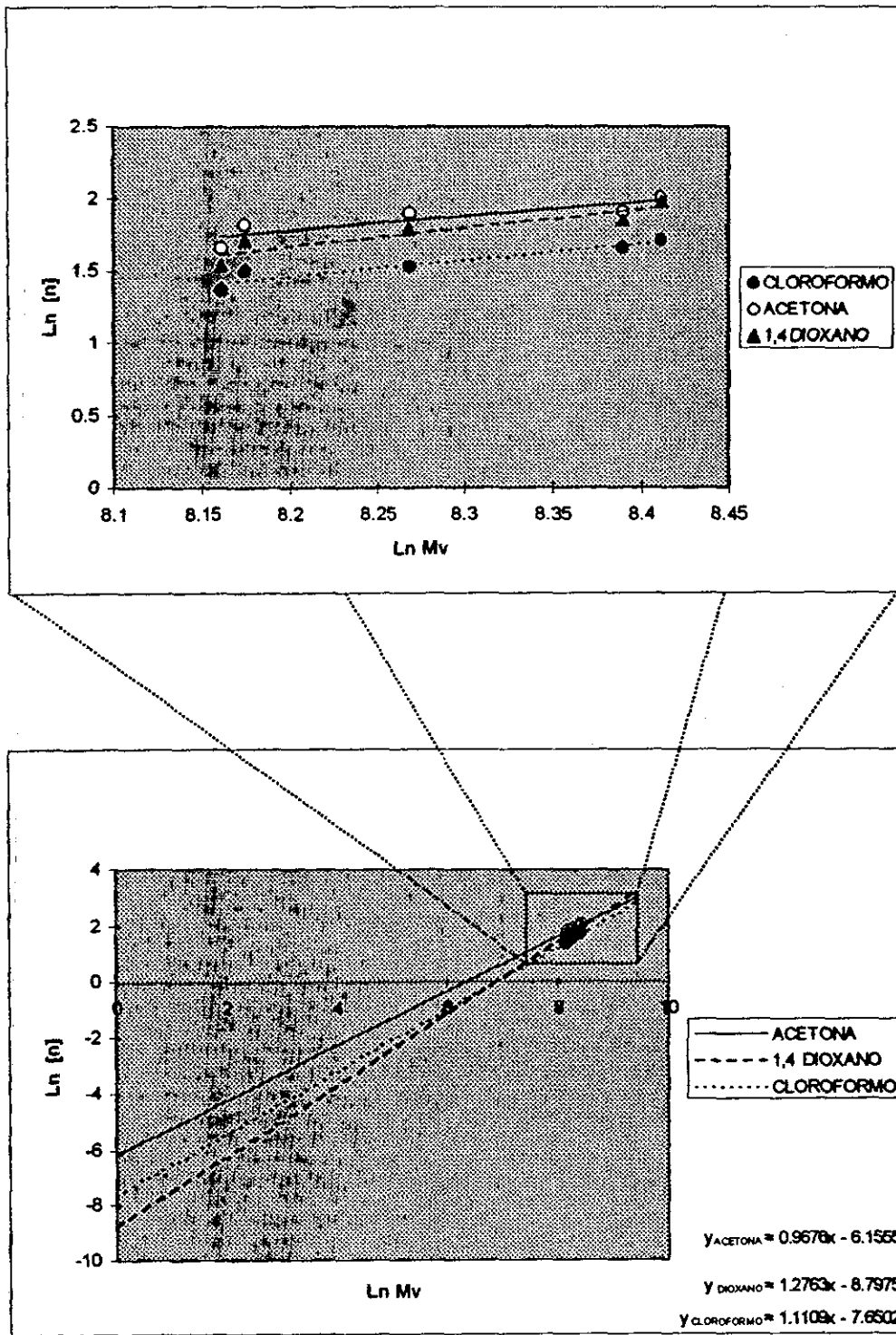


Figura 3.23.- Cálculo de las constantes k y a de la ec. de MARK-HOUWINK-SAKURADA para el poli(adipato de etileno). PAE, en varios disolventes a 30°C. (M_v GPC 3500-4500 g/mol).

La figura (3.24), corresponde a la representación gráfica de la ecuación (2.36) a partir de la cual se obtiene $k_{\theta} = 0.0103786$ (ml/g) y $M_0 = 1.178 \times 10^3$.

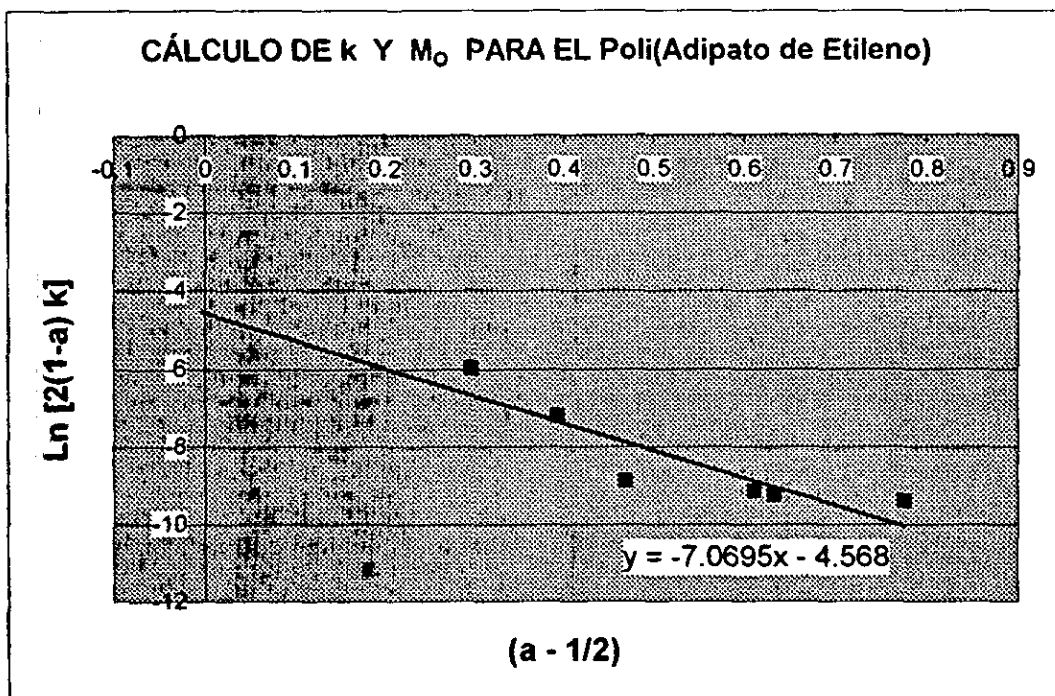


Figura 3.24.- Cálculo de las constantes k_{θ} y M_0 a partir de la ecuación lineal (2.36), para el Poli(Adipato de Etileno) a 30°C.

Conocido el valor de k_{θ} , y M_0 ; mediante el uso de la ecuación (2.37) se puede calcular el valor de (α_{η_0}) , que corresponde al factor de expansión viscométrica a un peso molecular M_0 , que es un valor característico del peso molecular, cuyo propósito es el relacionar los valores teóricos de $[\eta]$, con los valores empíricos de la misma. El parámetro (α_{η_0}) , se reporta para cada uno de los disolventes utilizados, en la tabla (3.9).

TABLA 3.9.- VALOR DEL FACTOR DE EXPANSIÓN ($\alpha_{\eta 0}$) EN DIFERENTES DISOLVENTES A 30°C.

DISOLVENTE	($\alpha_{\eta 0}$)
1,4 DIOXANO	3.49
BENCENO	3.01
CLOROFORMO	3.43
ACETONA	5.55
TOLUENO	5.41
THF	4.89

Adicionalmente, se sabe que para polímeros lineales en disolventes θ , $\Phi_0 = 2.87 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; haciendo uso de las expresiones (2.38)-(2.40), se puede calcular la distancia extremo-extremo promedio cuadrado no perturbada, $\langle \bar{R}^2 \rangle_0$.

De la expresión que define al factor de expansión, (α):

$$\alpha_{\eta}^3 = [\eta] / k M^{1/2} = [\eta] / [\eta]_{\theta} \quad (2.28)$$

$$[\eta]_{\theta} = k_{\theta} M^{1/2}$$

que junto con los valores de viscosidad intrínseca, $[\eta]$, obtenidos por el método de extrapolación a $c=0$ de la Tabla 3.7, permiten calcular el factor de expansión (α); a partir del cual se puede estimar la distancia extremo-extremo cuadrado promedio, $\langle \bar{R}^2 \rangle$, de acuerdo con la expresión (2.41), para cada uno de los pesos moleculares en los diferentes disolventes. Adicionalmente, para polímeros lineales, se cumple:

$$\langle \bar{R}^2 \rangle = 6 \langle \bar{S}^2 \rangle \quad (2.42)$$

De donde podemos conocer los valores para el radio de giro promedio cuadrado, $\langle \bar{S}^2 \rangle$, valores que una vez calculados, permiten la estimación del radio de giro promedio cuadrado no perturbado, $\langle \bar{S}^2 \rangle_0$.

Las Tablas (3.10) y (3.11), muestran los valores obtenidos para los dimensiones del Poli (Adipato de Etileno), PAE calculados por viscometría.

TABLA 3.10.- DIMENSIONES DEL POLI(ADIPATO DE ETILENO), PAE EN VARIOS DISOLVENTES A 30°C

1,4 DIOXANO					$A_2 = 45.62 \times 10^{-4} \text{ [ml mol / g}^2\text{]}$			
M_v [g /mol]	$[\eta]_{c=0}$ [ml /g]	$[\eta]_\theta$ [ml /g]	α_η^3	α	$\langle R \rangle_0 \times 10^8$ [cm]	$\langle R \rangle \times 10^8$ [cm]	$\langle S \rangle_0 \times 10^8$ [cm]	$\langle S \rangle \times 10^8$ [cm]
3500	4.65	0.614	7.57	1.96	19.56	38.41	7.99	15.68
3550	5.50	0.618	8.89	2.07	19.70	40.80	8.04	16.65
3900	6.00	0.648	9.25	2.09	20.64	43.31	8.43	17.68
4400	6.34	0.688	9.20	2.09	21.93	45.95	8.95	18.76
4500	7.21	0.696	10.35	2.17	22.18	48.34	9.05	19.73

BENCENO					$A_2 = 29.57 \times 10^{-4} \text{ [ml mol / g}^2\text{]}$			
M_v [g /mol]	$[\eta]_{c=0}$ [ml /g]	$[\eta]_\theta$ [ml /g]	α_η^3	α	$\langle R \rangle_0 \times 10^8$ [cm]	$\langle R \rangle \times 10^8$ [cm]	$\langle S \rangle_0 \times 10^8$ [cm]	$\langle S \rangle \times 10^8$ [cm]
3500	3.30	.614	5.37	1.75	19.56	34.26	7.99	13.98
3550	4.12	.618	6.66	1.88	19.70	37.06	8.04	15.13
3900	4.46	.648	6.88	1.90	20.64	39.26	8.43	16.03
4400	4.71	.688	6.84	1.89	21.93	41.64	8.95	17.00
4500	4.87	.696	6.99	1.91	22.18	42.41	9.05	17.31

TOLUENO					$A_2 = 43.79 \times 10^{-4} \text{ [ml mol / g}^2\text{]}$			
M_v [g /mol]	$[\eta]_{c=0}$ [ml /g]	$[\eta]_\theta$ [ml /g]	α_η^3	α	$\langle R \rangle_0 \times 10^8$ [cm]	$\langle R \rangle \times 10^8$ [cm]	$\langle S \rangle_0 \times 10^8$ [cm]	$\langle S \rangle \times 10^8$ [cm]
3500	5.11	.614	8.32	2.02	19.56	39.63	7.99	16.18
3550	5.30	.618	8.57	2.04	19.70	40.31	8.04	16.45
3900	5.58	.648	8.60	2.04	20.64	42.32	8.43	17.27
4400	5.81	.688	8.43	2.03	21.93	44.65	8.95	18.23
4500	6.94	.696	9.96	2.15	22.18	47.73	9.05	19.48

TABLA 3.11.- DIMENSIONES DEL POLI(ADIPATO DE ETILENO),
PAE EN VARIOS DISOLVENTES A 30°C

CLOROFORMO					$A_2 = 34.00 \times 10^{-4} \text{ [ml mol / g}^2\text{]}$			
M_v [g /mol]	$[\eta]_{c=0}$ [ml /g]	$[\eta]_{\theta}$ [ml /g]	α_{η}^3	α	$\langle R \rangle_0 \times 10^8$ [cm]	$\langle R \rangle \times 10^8$ [cm]	$\langle S \rangle_0 \times 10^8$ [cm]	$\langle S \rangle \times 10^8$ [cm]
3500	3.90	.614	6.35	1.85	19.56	36.22	7.99	14.78
3550	4.46	.618	7.21	1.93	19.70	38.06	8.04	15.54
3900	4.60	.648	7.09	1.92	20.64	39.68	8.43	16.20
4400	5.24	.688	7.61	1.96	21.93	43.13	8.95	17.61
4500	5.51	.696	7.91	1.99	22.18	44.20	9.05	18.04

TETRAHIDROFURANO					$A_2 = 33.17 \times 10^{-4} \text{ [ml mol / g}^2\text{]}$			
M_v [g /mol]	$[\eta]_{c=0}$ [ml /g]	$[\eta]_{\theta}$ [ml /g]	α_{η}^3	α	$\langle R \rangle_0 \times 10^8$ [cm]	$\langle R \rangle \times 10^8$ [cm]	$\langle S \rangle_0 \times 10^8$ [cm]	$\langle S \rangle \times 10^8$ [cm]
3500	4.08	.614	6.64	1.88	19.56	36.76	7.99	15.01
3550	4.38	.618	7.08	1.92	19.70	37.82	8.04	15.44
3900	4.49	.648	6.92	1.90	20.64	39.35	8.43	16.06
4400	4.73	.688	6.87	1.90	21.93	41.70	8.95	17.02
4500	5.39	.696	7.74	1.97	22.18	43.87	9.05	17.91

ACETONA					$A_2 = 47.04 \times 10^{-4} \text{ [ml mol / g}^2\text{]}$			
M_v [g /mol]	$[\eta]_{c=0}$ [ml /g]	$[\eta]_{\theta}$ [ml /g]	α_{η}^3	α	$\langle R \rangle_0 \times 10^8$ [cm]	$\langle R \rangle \times 10^8$ [cm]	$\langle S \rangle_0 \times 10^8$ [cm]	$\langle S \rangle \times 10^8$ [cm]
3500	5.25	.614	8.55	2.04	19.56	40.00	7.99	16.33
3550	6.13	.618	9.91	2.10	19.70	42.32	8.04	17.27
3900	6.68	.648	10.30	2.17	20.64	44.93	8.43	18.34
4400	6.75	.688	9.80	2.14	21.93	46.94	8.95	19.16
4500	7.42	.696	10.65	2.00	22.18	48.81	9.05	19.92

III.2.3.3.- CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE INTERACCIÓN DE FLORY, (χ) Y DEL SEGUNDO COEFICIENTE DE VIRIAL, (A_2).

Con fundamento en el modelo hidrodinámico de KIRKWOOD-RISEMAN⁽³⁰⁾, haciendo uso de los valores de k_θ y M_0 calculados anteriormente y las constantes empíricas de la ecuación de MARK-HOUWINK-SAKURADA para el PAE, mismas que se reportan en la Tabla 3.8, se calculó el Parámetro de Interacción de Flory utilizando la ecuación (2.47) para posteriormente proceder al cálculo del Segundo Coeficiente de Virial mediante la expresión (2.52).

Adicionalmente se efectuó el cálculo de estas mismas cantidades con base en el modelo desarrollado por Kok & Rudin, ecuación (2.53) para la estimación del 2^{do}. Coeficiente de Virial y una vez calculado este, estimar el valor del Parámetro de Interacción a partir de la expresión (2.51).

Los resultados de los cálculos anteriores se reportan en forma comparativa en la Tabla 3.12.

III.2.3.4.- CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD, (δ).

Una expresión alternativa para χ a la temperatura T, esta dada por la teoría del parámetro de solubilidad como:

$$\chi = \chi_s + (V_1 / RT) (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (1.10)$$

Asumiendo que la contribución entrópica χ_s , es despreciable, la ecuación (1.10) se puede resolver para δ_2 , conocidos el resto de los términos. Así tenemos que para el caso de uno de los disolventes considerados:

TABLA 3.12.- VALORES DE LOS PARÁMETROS VISCOMÉTRICOS DEL SISTEMA PAE-DISOLVENTE OBTENIDOS MEDIANTE CÁLCULO.

Poli (Adipato de Etileno)				TEORIA DE LOS 2 PARAM. Y CTES. DE MHS		KOK & RUDIN	
DISOLVENTE	T [°C]	V ₁ [ml/mol]	α _{η0}	χ (ec.2.47)	A ₂ X10 ⁴ [mlmol/g ²] (ec.2.52)	χ (ec.2.51)	A ₂ X10 ⁴ [mlmol/g ²] (ec.2.53)
1,4 DIOXANO	30	85.25	3.49	.713	-17.44	-.060	45.62
BENCENO	30	88.91	3.01	.877	-29.52	.121	29.57
TOLUENO	30	102.6	5.41	.163	22.78	-.146	43.79
CLOROFORMO	30	80.49	3.43	.895	-34.14	.105	34.00
THF	30	81.2	4.89	.393	9.076	.112	33.17
ACETONA	30	73.53	5.55	-.428	87.79	.001	47.04

BENCENO:

$$\chi = 0.1213$$

$$V_1 = 88.91 \text{ (ml/mol)}$$

$$\delta_1 = 9.2 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$R = 1.9864 \text{ (cal/mol}^\circ\text{K)}$$

$$T = 303^\circ\text{K}$$

Reacomodando la ecuación (1.10)

$$\delta_2^2 - 2\delta_1\delta_2 + \delta_1^2 - \chi RT(V_1)^{-1} = 0$$

Sustituyendo y resolviendo para δ_2 , la ecuación lineal de segundo orden resultante:

$$\delta_2 = 10.10 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

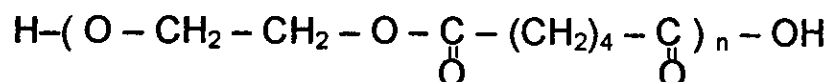
Haciendo uso de los datos de viscosidad intrínseca $[\eta]$, obtenidos para el PAE por el método de diluciones sucesivas en los disolventes considerados, (Tabla 3.7) y del valor del parámetro de solubilidad reportado para cada uno de ellos en la Tabla 3.6, se procedió a estimar el valor del Parámetro de Solubilidad δ_2 para el Poli(Adipato de Etileno), mediante el Método Experimental de la Viscosidad Intrínseca, mismo que establece que: " El valor del parámetro de solubilidad para polímeros lineales, será el mismo que el de aquel disolvente en el cual el polímero tenga el más alto valor de viscosidad intrínseca, ^{(11), (13)} considerada una serie de disolventes con un amplio espectro de valores para δ ". La Tabla 3.13 y la Figura 3.25 muestran el resultado de este procedimiento.

De la misma manera se efectuó el análisis de la variación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, con la constante dieléctrica (ϵ), de los disolventes empleados (Tabla 3.5), observándose que: El disolvente con el que se obtiene el máximo valor de viscosidad, corresponde a aquel con el mayor valor en su constante dieléctrica.

En la Tabla 3.14 se concentran estos valores, los cuales se presentan gráficamente en la Figura 3.26.

Adicionalmente, se aplicó el procedimiento propuesto por Robert F. Fedors ⁽¹⁹⁾ para el cálculo de δ_2 mediante contribuciones de grupo.

Partiendo de la estructura:



Y de acuerdo con la expresión (1.8)

$$\delta = \left[\frac{\sum_i \Delta_{ei}}{\sum_i \Delta_{vi}} \right]^{1/2} \quad (1.8)$$

GRUPO	Δ_{ei}	Δ_{vi}
6 CH ₂	6 (1180) = 7080	6 (16.1) = 96.6
2 C	2 (1030) = 2060	2 (-5.5) = -11.0
4 O	4 (800) = 3200	4 (3.8) = 15.2
9 Grupos. en cadena principal	—————	9 (2.3) = 21.0
	$\Sigma \Delta_{ei} = 12340$	$\Sigma \Delta_{vi} = 121.8$

$$(\delta_2)^2 = 12340 / 121.8 = 101.31 \text{ (cal/cm}^3\text{)}$$

$$\delta_2 = 10.06 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

TABLA 3.13.- VALORES EMPLEADOS EN EL CÁLCULO EXPERIMENTAL DE δ_2 PARA EL PAE, POR VISCOMETRÍA.

DISOLVENTES	δ_1 (cal/cm ³) ^{1/2}	\bar{M}_v		
		3500	3900	4500
TOLUENO	8.9	5.11	5.58	6.94
THF	9.1	4.08	4.49	5.39
BENCENO	9.2	3.30	4.46	4.87
CLOROFORMO	9.3	3.90	4.60	5.51
ACETONA	9.9	5.25	6.68	7.42
1,4 DIOXANO	10.0	4.65	6.00	7.21

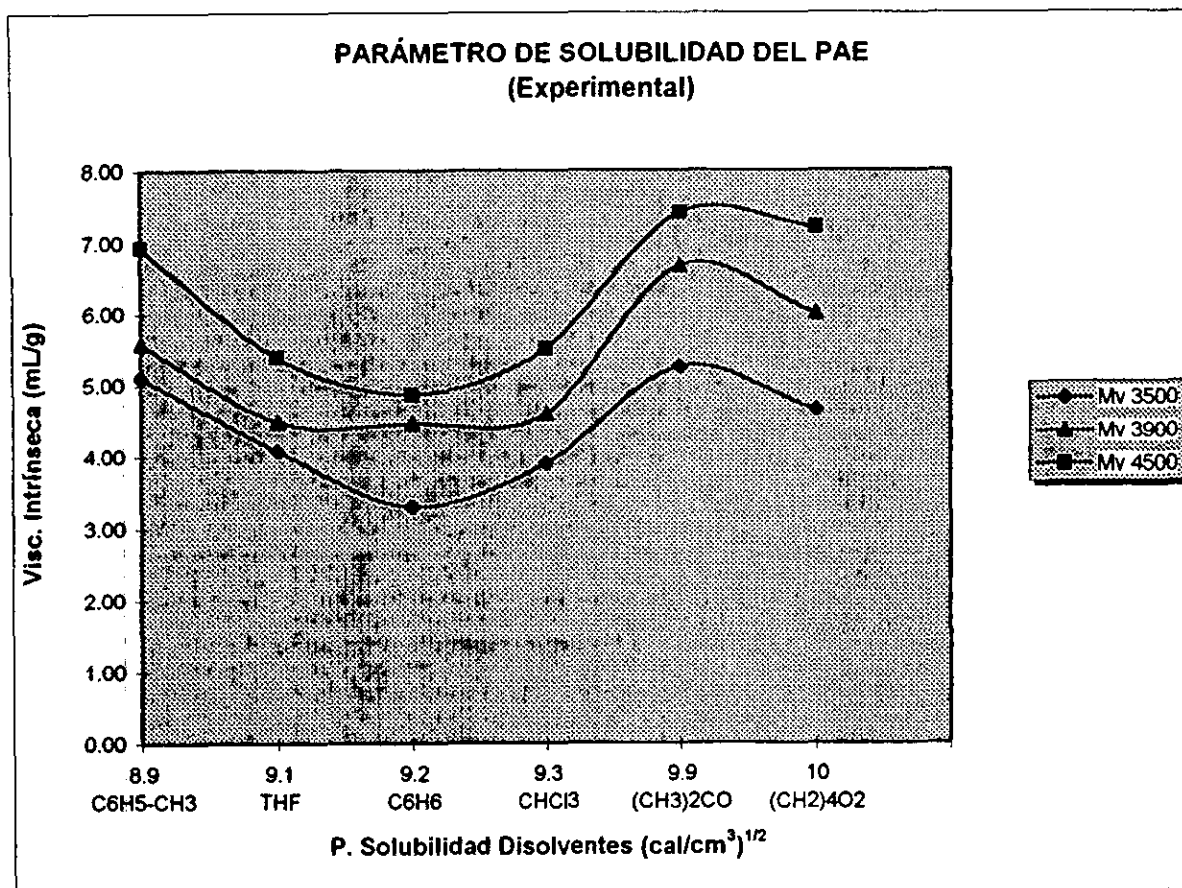


Figura 3.25.- Cálculo experimental del Parámetro de Solubilidad δ_2 , para el Poli(Adipato de Etileno) a 30°C, por viscometría.

TABLA 3.14.- VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA $[\eta]$ DEL PAE, CON LA CONSTANTE DIELECTRICA (ϵ), DE LOS DISOLVENTES EMPLEADOS.

DISOLVENTES	(ϵ)	\overline{M}_v		
		3500	3900	4500
1,4 DIOXANO	2.209	4.65	6.00	7.21
BENCENO	2.274	3.30	4.46	4.87
TOLUENO	2.379	5.11	5.58	6.94
CLOROFORMO	4.806	3.90	4.60	5.51
THF	7.58	4.08	4.49	5.39
ACETONA	20.7	5.25	6.68	7.42

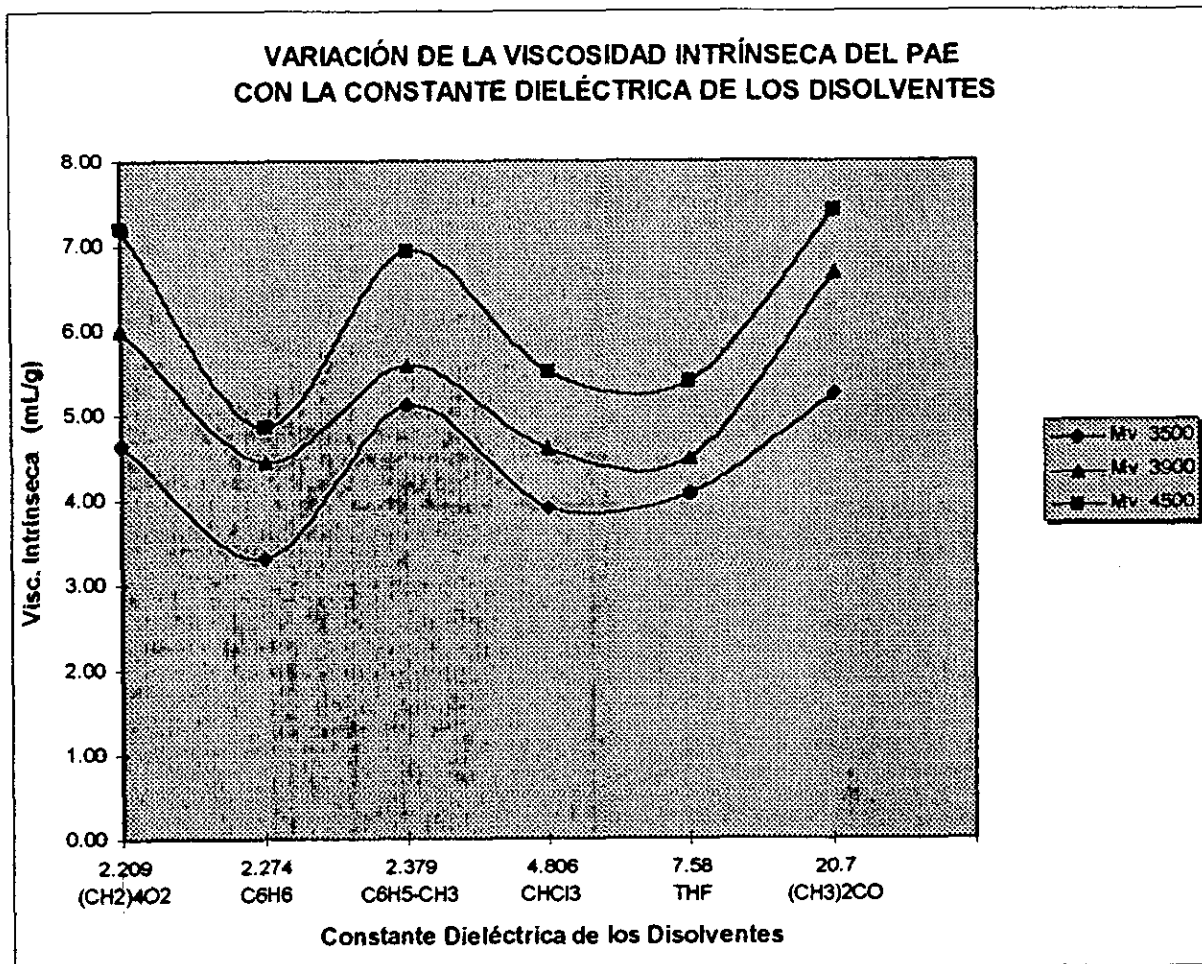


Figura 3.26.- Variación de la Viscosidad Intínseca $[\eta]$, del PAE con la constante dieléctrica (ϵ), de los disolventes utilizados en el estudio viscométrico del polímero a 30°C.

La Tabla 3.15, presenta los valores del Parámetro de Solubilidad para el Poli (Adipato de Etileno) obtenidos: aplicando la teoría Termodinámica del Parámetro de Solubilidad; mediante el Método Experimental (viscometría) y mediante cálculo, utilizando el Método de Fedors de contribuciones de grupo; además del valor reportado en la literatura para este mismo concepto, el cual fue obtenido por el Método de Small de contribuciones de grupo. ⁽³⁵⁾

TABLA 3.15.- PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD O PARÁMETRO DE HILDEBRAND (δ) DEL PAE, DETERMINADO POR VARIOS MÉTODOS.

DISOLVENTE	T [°C]	δ_2 TEÓRICO [cal/cm ³] ^{1/2} (ec.1.10)	δ_2 EXPER. [cal/cm ³] ^{1/2} (13)	δ_2 FEDORS [cal/cm ³] ^{1/2} (ec.1.8)	δ_2 SMALL [cal/cm ³] ^{1/2} (35)
1,4 DIOXANO	30	10.64	9.9	10.06	10.01
BENCENO	30	10.10			
TOLUENO	30	9.82			
CLOROFORMO	30	10.18			
THF	30	10.01			
ACETONA	30	10.02			

IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las técnicas de caracterización utilizadas para la identificación del polímero (IR, RMN) confirman que se trata del poliéster Poli(Adipato de Etileno) PAE, de bajo peso molecular, según lo establece la Crioscopia* ⁽⁷⁵⁾ de las muestras estudiadas, que corrobora que se trata de un poliéster con Pesos Moleculares Número Promedio, \bar{M}_n , (3300 – 4000) no muy alejados de los valores de Peso Molecular Viscosidad Promedio, obtenidos por Cromatografía de Permeación en Gel con \bar{M}_{VGPC} entre 3500 y 4500.

La medición de la viscosidad de las soluciones diluidas de este polímero, permitió la determinación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ (Tabla 3.7) observándose que de los tres procedimientos utilizados, el más exacto (el que disminuye al máximo el error experimental) es el método de extrapolación de diluciones sucesivas, siempre y cuando se obtengan tiempos de escurrimiento mayores a 100 seg. y los valores de viscosidad relativa obtenidos oscilen entre 1.1 – 1.3.

Una vez conocidos los valores de $[\eta]$ en los diferentes disolventes y disponiendo del Peso molecular viscosidad promedio (\bar{M}_{VGPC}) para las cinco muestras consideradas en el análisis, se calcularon los valores de k y a , (Tabla 3.8) a partir de los cuales es posible afirmar que todos los disolventes utilizados, pueden considerarse buenos disolventes para el PAE, ya que para todos los casos $a \geq 0.6$.

* Estos valores fueron obtenidos por otro estudiante y facilitados verbalmente; no forman parte del presente estudio motivo por el cual no se reporta mayor información.

Teóricamente sabemos que a , es realmente una medida de la interacción entre el polímero y el disolvente, y que ésta se incrementa conforme la madeja se expande en buenos disolventes, por lo que de acuerdo con los datos presentados en la Tabla 2.1, respecto a la forma que guardan las moléculas en la solución; esta es la de madejas al azar de polímero lineal; siendo el THF el disolvente que más se aproxima al estado theta y el 1,4 DIOXANO, el que más de aleja de él, o sea aquel en el que la molécula está más extendida.

Por lo que respecta a los valores de k (Tabla 3.8) estos están dentro del mismo orden de valores reportados para este tipo de polímeros, Tabla (2.2).

En la estimación de las dimensiones de la molécula (Tablas 3.10 y 3.11), previa obtención de la constante k_0 en el estado no perturbado, a partir de los valores de las constantes k y a de la ecuación de MHS, puede observarse que las dimensiones más grandes se adquieren, cuando el PAE se encuentra disuelto en ACETONA, disolvente en el que también se obtienen los más altos valores de viscosidad intrínseca, $[\eta]$ del mismo modo puede comprobarse que las dimensiones más pequeñas se obtuvieron en el BENCENO, disolvente al que corresponden los valores mínimos de $[\eta]$.

Resumiendo, el tamaño de la molécula del PAE, DISTANCIA EXTREMO-EXTREMO y RADIO DE GIRO (ambos en [cm]); medidos por viscometría en los diferentes disolventes en los que fue evaluado, se va incrementando conforme el orden siguiente:

BENCENO < THF < CLOROFORMO < TOLUENO < 1,4 DIOXANO < ACETONA.

En el cálculo del Parámetro de Interacción polímero-disolvente χ , para el PAE, se utilizaron dos procedimientos: El primero, basado en la teoría de los dos parámetros k_0 y M_0 y las constantes de la ecuación de MHS. Metodología en la que se establece como condición, que el valor de M_0 debe ser tal, que α_η a M_0 , designada como $\alpha_{\eta 0}$, no debe ser mayor de 1.5 ya que por encima de este valor, la ecuación (2.31) pierde su linealidad ⁽²⁹⁾.

En nuestro caso, la Tabla 3.9 muestra los valores calculados para α_{η_0} , (estimados a partir de la ecuación 2.37) para el PAE en los seis disolventes a 30°C; mismos que en todos los casos rebasan ligeramente el valor de 1.5, razón por la cual la ecuación (2.33) no tiene un comportamiento totalmente lineal. Esto da lugar a desviaciones que hacen que el cálculo de χ basado en la ecuación (2.47) se tome con reserva, según lo demuestran los resultados obtenidos mediante este procedimiento. (Tabla 3.12).

Por otro lado se estimó el valor de χ , utilizando la ecuación empírica propuesta por KOK & RUDIN para el cálculo del Segundo Coeficiente de Virial a partir de la ecuación (2.53), conocidos los valores de $[\eta]$, $[\eta]_{\theta}$, el peso molecular, \overline{M}_{VGPC} , y la concentración, c , procediendo con el cálculo de χ , a partir de la ecuación (2.51); Siendo los valores obtenidos, los que se presentan en la Tabla 3.12.

Los valores de χ obtenidos por este segundo procedimiento, requieren de la estimación previa del Segundo Coeficiente de Virial (A_2); cálculo que proporciona cantidades consistentes con los valores, reportados para este parámetro (A_2), en poliésteres semejantes. (Tabla 2.5). Por ejemplo, (A_2) para el PTMA, Poli(oxi-tetrametilen-oxi-adipoil) con un Peso Molecular, \overline{M} , de 14,700, es de 40×10^{-4} [mol cm³/ g²], y para el PHMA, Poli(oxi-hexametilen-oxi-adipoil) con \overline{M} de 17,200 es de 53×10^{-4} [mol cm³/ g²], ambos en Cloroformo a 25°C. Mediante cálculo por el método de KOK & RUDIN, se determinó que (A_2) para el PAE, Poli(oxi-etilen-oxi-adipoil) con un peso molecular de 3500-4500, tiene un valor de 34×10^{-4} [mol cm³/ g²] en Cloroformo a 30°C.

Los poliésteres antes mencionados solo difieren en su estructura por el número de grupos metileno presentes en la cadena, por lo que es de esperarse que el valor de A_2 sea menor para el poliéster estudiado (en el caso del cloroformo) como efectivamente ocurrió.

Respecto al cálculo de χ , al ser el mismo dependiente del valor de A_2 y habiendo establecido que los valores obtenidos para el Segundo Coeficiente de Virial por el Método de los dos parámetros, tiene sus

inconvenientes, únicamente los valores obtenidos para χ , por el Método de KOK & RUDIN, pueden considerarse como consistentes.

Termodinámicamente, un valor pequeño de χ (< 0.5) indica un buen disolvente, en ese sentido, podemos mencionar que todos los disolventes utilizados son buenos disolventes ya que $\chi < 0.5$.

Con base en el significado práctico del Segundo Coeficiente de Virial⁽⁵⁷⁾:

Para "buenos disolventes" A_2 tiene valores altos. ($> 15 \times 10^{-4}$ [ml mol/g²]).

Para "malos disolventes" A_2 tiene valores bajos. ($< 15 \times 10^{-4}$ [ml mol/g²]).

Si $A_2 = 0$, el polímero precipita de la solución. (condición theta).

Podemos afirmar que la "bondad" del disolvente en el caso del PAE, se incrementa como sigue:

BENCENO < THF < CLOROFORMO < TOLUENO < 1,4 DIOXANO < ACETONA

Con respecto al cálculo del parámetro de solubilidad (δ), para el Poli (Adipato de Etileno); los resultados se presentan en la Tabla 3.15 en la que puede observarse que el valor obtenido para este concepto por el método experimental de viscometría es de $9.9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ y es este valor el que consideraremos como el más exacto. Las variaciones de los valores para δ , obtenidos por los métodos de contribuciones de grupo (Método de Fedors y Método de Small), muestran una desviación respecto al valor experimental de 1.6% para el primero y de 1.1% para el segundo. En lo referente a los valores obtenidos para el parámetro de solubilidad del PAE en cada uno de los disolventes, aplicando la teoría termodinámica; existen variaciones de 7.47% entre el mayor valor de δ , que corresponde al PAE en 1,4 Dioxano, y de 0.80% para el menor valor de δ , que corresponde al polímero disuelto en Tolueno, con respecto al valor experimental que como ya se mencionó fue de $9.9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ en Acetona a 30°C. Cabe destacar que el valor obtenido por cálculo mediante la teoría termodinámica

para el PAE en este último disolvente fue de $10.02 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ el cual reporta una variación de 1.2 % respecto al valor experimental.

Estos resultados se muestran en forma resumida en la TABLA 4.1.

TABLA 4.1 VALORES DEL PARAMETRO DE SOLUBILIDAD (δ) PARA EL PAE, OBTENIDOS POR VARIOS MÉTODOS COMPARADOS CON EL OBTENIDO POR EL MÉTODO EXPERIMENTAL DE VISCOMETRÍA.

DISOLVENTE	δ_2 EXPER. [cal/cm ³] ^{1/2} (13)	δ_2 TEÓRICO [cal/cm ³] ^{1/2}		δ_2 FEDORS [cal/cm ³] ^{1/2}		δ_2 SMALL [cal/cm ³] ^{1/2}	
		ec. 1.10	% Δ †	ec. 1.8	% Δ †	REF.(35)	% Δ †
1,4 DIOXANO	9.9	10.64	7.47	10.06	1.61	10.01	1.11
BENCENO		10.10	2.02				
TOLUENO		9.82	0.80				
CLOROFORMO		10.18	2.82				
THF		10.01	1.11				
ACETONA		10.02	1.21				

† % de diferencia entre el valor experimental y los valores teóricos obtenidos mediante: La expresión termodinámica, y los Métodos de Contribuciones de grupo de Fedors y Small.

V.- CONCLUSIONES

De acuerdo con el análisis de los resultados obtenidos en este estudio se reconoce a la viscometría como una técnica de evaluación de soluciones poliméricas, a partir de la cual se obtiene información, que combinada con la teoría adecuada nos permitió estimar las cantidades termodinámicas objetivo de este trabajo.

De los tres procedimientos utilizados en la determinación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ (Método de extrapolación de diluciones sucesivas, y los Métodos de "un solo punto" de Solomon & Ciuta y de Rudin, Strathdee & Wagner) el más exacto (el que disminuye al máximo el error experimental) es el método de extrapolación de diluciones sucesivas, siempre y cuando se obtengan tiempos de escurrimiento mayores a 100 seg. y los valores de viscosidad relativa obtenidos oscilen entre 1.1 - 1.3.

Con base en los valores obtenidos para k y a de la ecuación de MHS (Tabla 3.8) y en la estimación del Parámetro de Interacción y Segundo Coeficiente de Virial (Tabla 3.12). Todos los disolventes considerados en el estudio, son buenos disolventes del PAE; incrementándose el poder de disolución de acuerdo con el orden siguiente:

BENCENO < THF < CLOROFORMO < TOLUENO < 1,4 DIOXANO < ACETONA.

De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 2.1, respecto a la forma que guardan las moléculas en la solución polimérica conforme al valor del exponente a de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada; Esta correspondió a la de madejas al azar de polímero lineal; siendo el THF el disolvente que más se aproxima al estado theta y el 1,4 DIOXANO, el que más de aleja de él.

Como ya se discutió en el capítulo anterior, los valores de χ obtenidos haciendo uso de la Teoría Termodinámica de los dos parámetros, deben tomarse con reserva, ya que la ecuación utilizada en el cálculo, no se ajusta totalmente a un modelo lineal condición de la que depende su exactitud.

Sin embargo, las cantidades que se obtuvieron para este concepto, χ , a partir de su expresión termodinámica (concepto que requiere del cálculo previo de A_2 mediante la expresión empírica de KOK & RUDIN conocidos los valores de la $[\eta]$), proporcionan valores más de acuerdo con las cantidades reportadas en la literatura para poliésteres que solo difieren del PAE, en el número de grupos metileno presentes.

Por otro lado, es posible establecer que la ecuación empírica de KOK & RUDIN para el cálculo del Segundo Coeficiente de Virial, se ajusta perfectamente a los datos experimentales de viscosidad, en la estimación del Parámetro de Interacción χ .

Con referencia al objetivo principal de esta investigación; La determinación teórica y experimental del Parámetro de Solubilidad δ_2 para el Poli(Adipato de Etileno). Los valores obtenidos mediante cálculo, basado en su definición termodinámica (ec. 1.10), y los estimados a partir de los Métodos de Contribuciones de Grupo de Fedors (ec. 1.8) y Small (ref. 35), respecto de aquel valor obtenido para δ_2 por el método experimental de viscometría, no muestran un porcentaje de diferencia de consideración (que $\% \Delta$ sea superior al 10%) (ver Tabla 4.1) por lo que podemos concluir que los valores obtenidos mediante cálculo, son consistentes con el valor experimental obtenido por viscometría.

APÉNDICE I

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS REACTIVOS Y DISOLVENTES UTILIZADOS EN LA OBTENCIÓN DEL PAE Y EN SU ANÁLISIS VISCOMÉTRICO.

ACETONA

Su punto de congelamiento (-94.9°C) y su completa miscibilidad con agua le han conferido el término de aditivo "inerte" en soluciones acuosas, para disminuir la temperatura de congelamiento en algunos estudios por n.m.r. Sin embargo, éste disolvente forma complejos por solvatación con cobalto y cobre. Tiene una elevada presión de vapor y por lo mismo puede ser rápidamente purificado mediante destilación fraccionada. Es un buen disolvente para compuestos orgánicos pero menos eficiente para sales inorgánicas.

CAS	[67-64-1]
ORIGEN	REACTIVO BAKER
PUREZA	REACTIVO ANÁLITICO
FÓRMULA MOLECULAR	C ₃ H ₆ O
PESO MOLECULAR	58.09
PUNTO DE FUSIÓN	-96.4°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	56.48°C
FLASH POINT	0°F; (-17.78°C) CC
DENSIDAD	0.7972 @ 15°C
DENSIDAD DE VAPOR	2.00
PRESIÓN DE VAPOR	400 mm @ 39.5°C
TEMP. DE AUTOIGNICIÓN	869°F
ÍNDICE DE REFRACCIÓN	1.356
Miscible en Agua, Alcohol y éter.	

ÁCIDO ADÍPICO

CAS	[124-04-9]
ORIGEN	REACTIVO BAKER
PUREZA	Q. P.
FÓRMULA	HOCO-(CH ₂) ₄ -COOH
PESO MOLECULAR	146.14
PUNTO DE FUSIÓN	152° - 154°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	265°C / 100 mm
FLASH POINT	196°C (385°F) CC
DENSIDAD	1.360 @ 25°C
DENSIDAD DE VAPOR	5.04
TEMP. DE AUTOIGNICIÓN	788°F
SOLUBILIDAD EN AGUA/15°C	14 g/L
Muy soluble en alcohol, soluble en acetona y éter	

BENCENO

Es un disolvente ampliamente estudiado, con un valor de constante dieléctrica pequeño (2.274 a 25°C), es una de las sustancias más fáciles de purificar y mantener con un alto grado de pureza. Su punto de congelamiento es el criterio más sencillo para evaluar esta última. Cuando su uso es rutinario en el laboratorio, su efecto dañino acumulativo, es normalmente no considerado.

CAS	[71-43-2]
ORIGEN	REACTIVO BAKER
PUREZA	REACTIVO ANÁLITICO
FÓRMULA MOLECULAR	C ₆ H ₆
PESO MOLECULAR	78.12
PUNTO DE FUSIÓN	5.51°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	80.093°C
FLASH POINT	12°F CC
DENSIDAD	0.8794 @ 20°C
DENSIDAD DE VAPOR	2.77
PRESIÓN DE VAPOR	100 mm @ 26.1°C
TEMP. DE AUTOIGNICIÓN	1044°F
Lel / Uel *	1.4% / 8.0%
Miscible en Agua, Alcohol y éter.	

CLOROFORMO

Al igual que otros hidrocarburos clorados es inestable después de prolongados períodos de almacenamiento, ya que reacciona lentamente con el aire y otros agentes oxidantes en presencia de la luz. El producto comercial contiene etanol como estabilizador, para inhibir este efecto.

Algunas de sus propiedades son:

CAS	[67-66-3]
ORIGEN	REACTIVO BAKER
PUREZA	REACTIVO ANÁLITICO
FÓRMULA MOLECULAR	CH Cl ₃
PESO MOLECULAR	119.37
PUNTO DE FUSIÓN	-63.5°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	61.26°C
DENSIDAD	1.4984 @ 15°C
DENSIDAD DE VAPOR	4.12
PRESIÓN DE VAPOR	100mm @ 10.4°C
Líquido incoloro de olor fuerte semejante al éter.	

1,4 DIOXANO

Fue una de las primeras sustancias usadas en combinación con el agua para obtener mezclas de variada constante dieléctrica. Su agradable olor sugiere una sustancia inofensiva, pero sus vapores irritan los ojos y la piel y su inhalación causa daños severos al hígado y a los riñones. Claramente, no se trata de una sustancia con la que deban tomarse libertades. Es muy higroscópico y totalmente miscible con agua, su momento dipolo es cero a la temperatura ambiente pero se incrementa con un aumento de esta lo que sugiere la formación de una estructura de bote.

A continuación se citan algunas de sus propiedades:

CAS	[123-91-1]
ORIGEN	REACTIVO BAKER
PUREZA	REACTIVO ANÁLITICO
FÓRMULA MOLECULAR	$C_4 H_8 O_2$
PESO MOLECULAR	88.11
PUNTO DE FUSIÓN	12°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	101.1°C
FLASH POINT	54°F CC
DENSIDAD	1.0353 @ 20°C
DENSIDAD DE VAPOR	3.03
PRESIÓN DE VAPOR	40 mm @ 25.2°C
TEMP. DE AUTOIGNICIÓN	356°F
Lel / Uel *	2.0% / 22.2%
Líquido incoloro de olor placentero.	

ETANOL

Es un disolvente utilizado en estudios cuantitativos, en menor medida que el metanol. El alcohol absoluto contiene cerca del 0.01% en volumen de agua, la cual puede ser eliminada mediante mallas moleculares o con calcio metálico.

CAS	[64-17-5]
ORIGEN	REACTIVO BAKER
PUREZA	REACTIVO ANALÍTICO
FÓRMULA	$C_2 H_6 O$
PESO MOLECULAR [g/mol]	46.08
PUNTO DE FUSIÓN	- 95°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	110.4°C
FLASH POINT	4.4°C (40°F) CC
DENSIDAD [g/cm ³]	0.866 @ (20°C)
DENSIDAD DE VAPOR	3.14
TEMP. DE AUTOIGNICIÓN	996°F (537.8°C)
VISCOSIDAD A 20°C	0.58 m Pas
PRESIÓN DE VAPOR	36.7 mm @ (30°C)
Lel / Uel *	1.27% / 7.0%
Líquido incoloro, insoluble en agua, soluble en acetona, miscible en alcohol absoluto, éter y cloroformo.	

MONO-ETILÉN GLICOL

Etilen Glicol o 1,2 etanodiol es un líquido incoloro muy higroscópico de sabor dulce, con una presión de vapor baja.

La estructura de los alcoholes líquidos y de las mezclas alcohol-agua ha sido ampliamente estudiada por Franks and Ives ⁽⁷⁶⁾. Los líquidos puros se asocian mediante puentes de Hidrógeno y estudios sobre tiempos de relajación dieléctrica sugieren un rápido equilibrio entre cadenas poliméricas de varias longitudes, de corta vida.

CAS	[107-21-1]
ORIGEN	REACTIVO BAKER
PUREZA	Q. P.
FÓRMULA	$C_2 H_6 O_2$
PESO MOLECULAR [g/mol]	62.07
PUNTO DE FUSIÓN	-12, -13 °C
PUNTO DE EBULLICIÓN	196 - 198°C / 100 mm
DENSIDAD	1.113 @ 25°C
DENSIDAD DE VAPOR	2.14
PRESIÓN DE VAPOR	0.05 mm @ 20°C
TEMP. DE AUTOIGNICIÓN	752°F (410°C)

TETRAHIDROFURANO

Conocido también como óxido de tetrametileno, es un éter cíclico de toxicidad moderada; posee una elevada presión de vapor a temperatura ambiente. Se utiliza ampliamente como disolvente de organometálicos y forma soluciones azules con los metales alcalinos. La mayoría de las sales inorgánicas excepto, los percloratos de sodio y litio son insolubles.

CAS	[109-99-9]
ORIGEN	REACTIVO BAKER
PUREZA	REACTIVO ANÁLITICO
FÓRMULA MOLECULAR	$C_4 H_8 O$
PESO MOLECULAR	72.12
PUNTO DE FUSIÓN	-108.5°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	64.4°C
FLASH POINT	1.4°F CC
DENSIDAD	0.888 @ 20°C
DENSIDAD DE VAPOR	2.5
PRESIÓN DE VAPOR	114 mm @ 15.0°C
TEMP. DE AUTOIGNICIÓN	610°F (320.5°C)
Lel / Uel *	1.8% / 11.8%
Miscible en Agua, Alcohol cetonas ésteres e hidrocarburos.	

TOLUENO

Es menos tóxico que el benceno. Su punto de congelamiento es utilizado como criterio de pureza.

CAS	[108-88-3]
ORIGEN	REACTIVO BAKER
PUREZA	Q.P. y REACTIVO ANALÍTICO
FÓRMULA	$C_7 H_8$
PESO MOLECULAR [g/mol]	92.15
PUNTO DE FUSIÓN	- 95°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	110.4°C
FLASH POINT	4.4°C (40°F) CC
DENSIDAD [g/cm ³]	0.866 @ (20°C)
DENSIDAD DE VAPOR	3.14
TEMP. DE AUTOIGNICIÓN	996°F (537.8°C)
VISCOSIDAD A 20°C	0.58 m Pas
PRESIÓN DE VAPOR	36.7 mm @ (30°C)
Lel / Uel *	1.27% / 7.0%
Líquido incoloro, insoluble en agua, soluble en acetona, miscible en alcohol absoluto, éter y cloroformo.	

ÁCIDO p-TOLUEN-SULFÓNICO (mono-hidrato)

CAS	[6192-52-5]
ORIGEN	REACTIVO BAKER
PUREZA	Q.P.
FÓRMULA	$C_7H_8O_3S \cdot H_2O$
PESO MOLECULAR [g/mol]	190.22
PUNTO DE FUSIÓN	103° - 106°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	140°C / 27 hPa
DENSIDAD DE VAPOR	5.9
SOLUBILIDAD EN AGUA	Higroscópico

Lel / Uel * Nivel mínimo de explosividad / Nivel máximo de explosividad.

APÉNDICE II

Las siguientes figuras corresponden al análisis por Cromatografía de Permeación en Gel de las cinco muestras de Poli(Adipato de Etileno) utilizadas en este estudio. Por tratarse de polímeros de peso molecular bajo, la reacción de policondensación necesariamente presenta una distribución de pesos moleculares dispersa, más o menos amplia^{(75), (76)} con componentes monoméricos y oligoméricos.

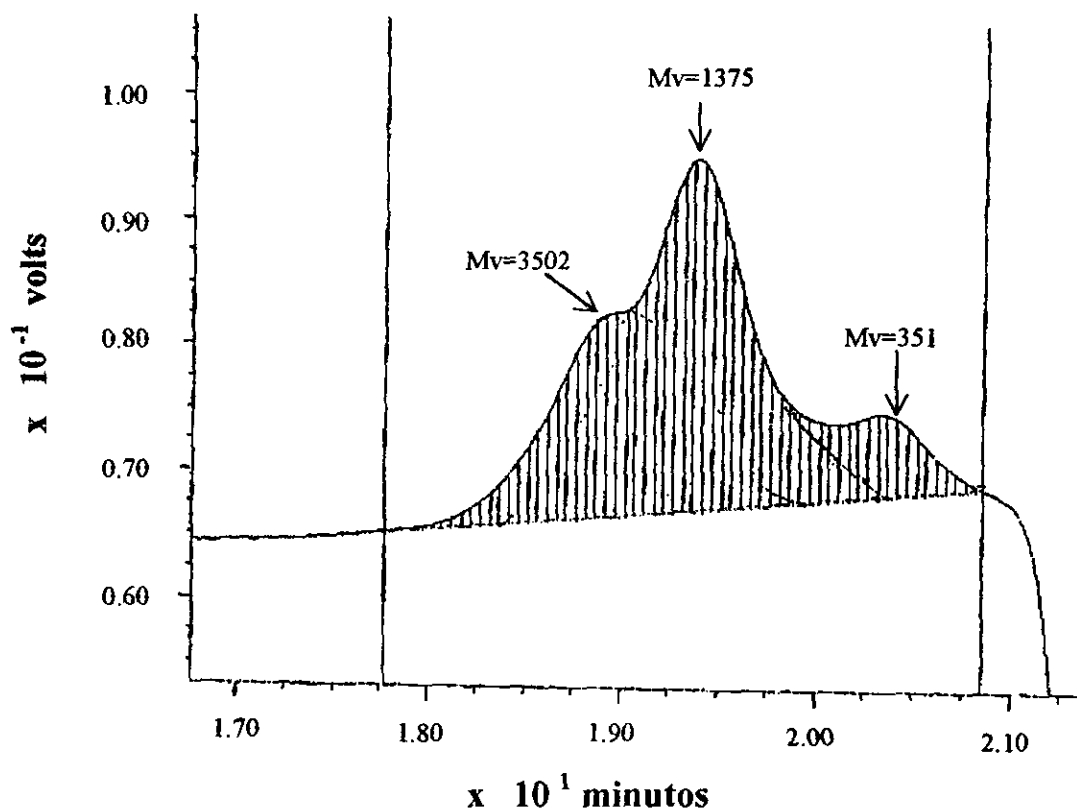


Figura 3.11.- Caracterización por GPC del PAE muestra No. 1; Fase Móvil THF; Velocidad de flujo: 1 ml/min.; Volumen de inyección: 90-100 μ L.; Temp. 30°C.

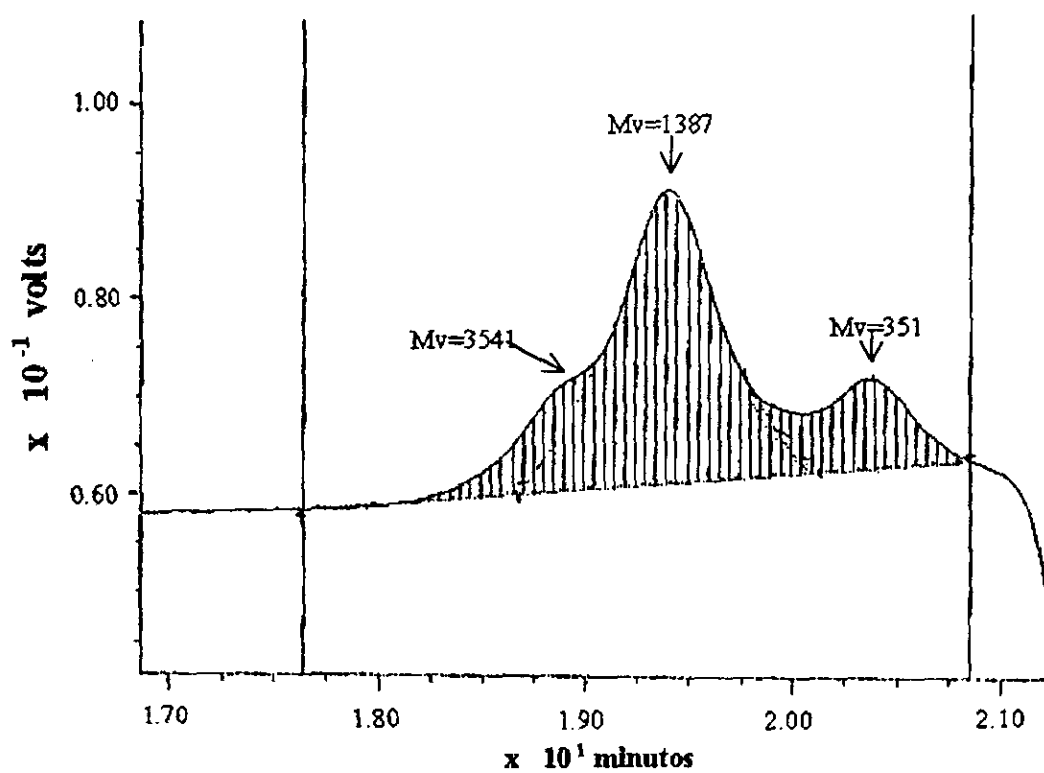


Figura 3.12.- Caracterización por GPC del PAE muestra No. 2; Fase Móvil THF; Velocidad de flujo: 1 ml/min.; Volumen de inyección: 90-100 μ L.; Temp. 30°C.

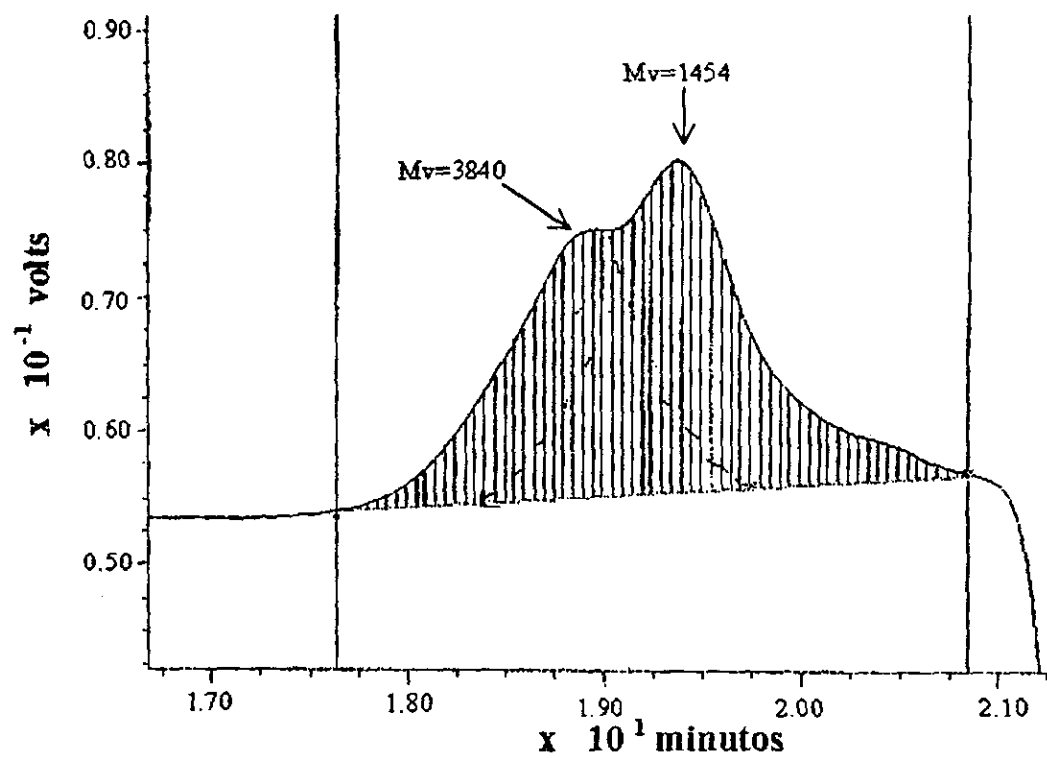


Figura 3.13.- Caracterización por GPC del PAE muestra No. 3; Fase Móvil THF; Velocidad de flujo: 1 ml/min.; Volumen de inyección: 90-100 μ L.; Temp. 30°C.

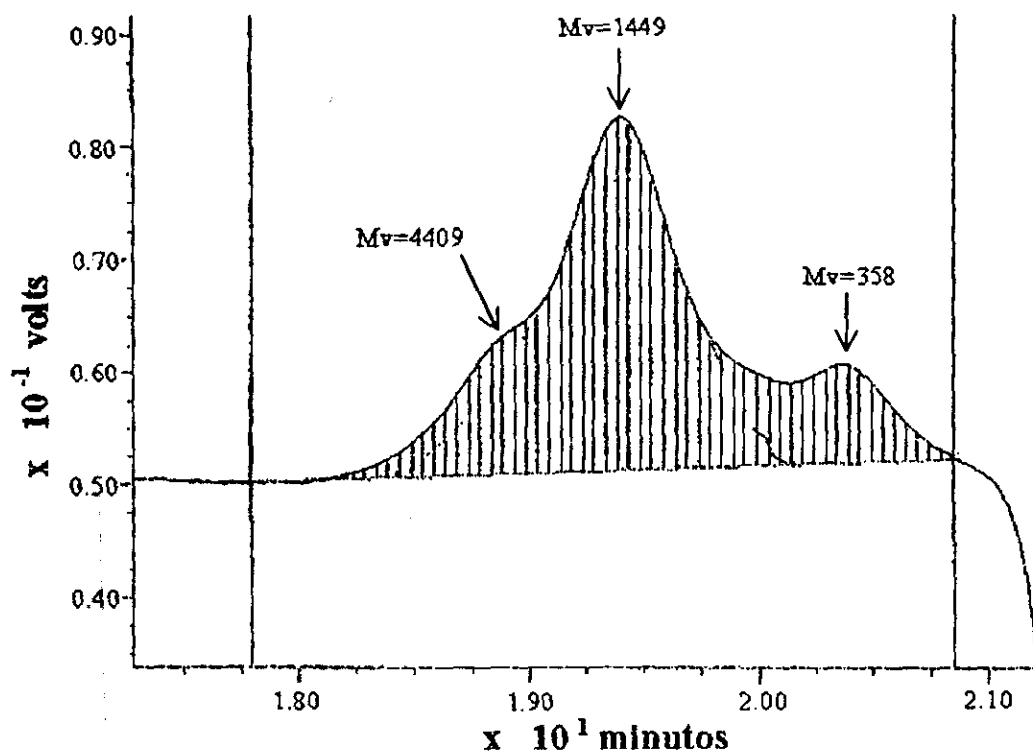


Figura 3.14.- Caracterización por GPC del PAE muestra No. 4; Fase Móvil THF; Velocidad de flujo: 1 ml/min.; Volumen de inyección: 90-100 μ L.; Temp. 30°C.

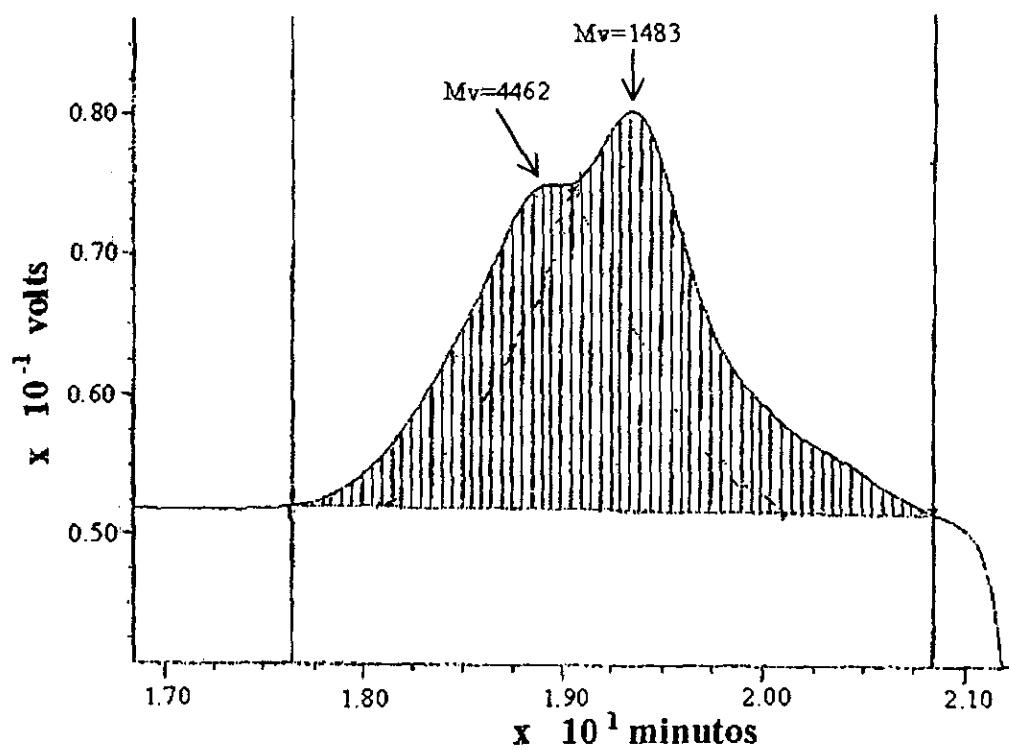
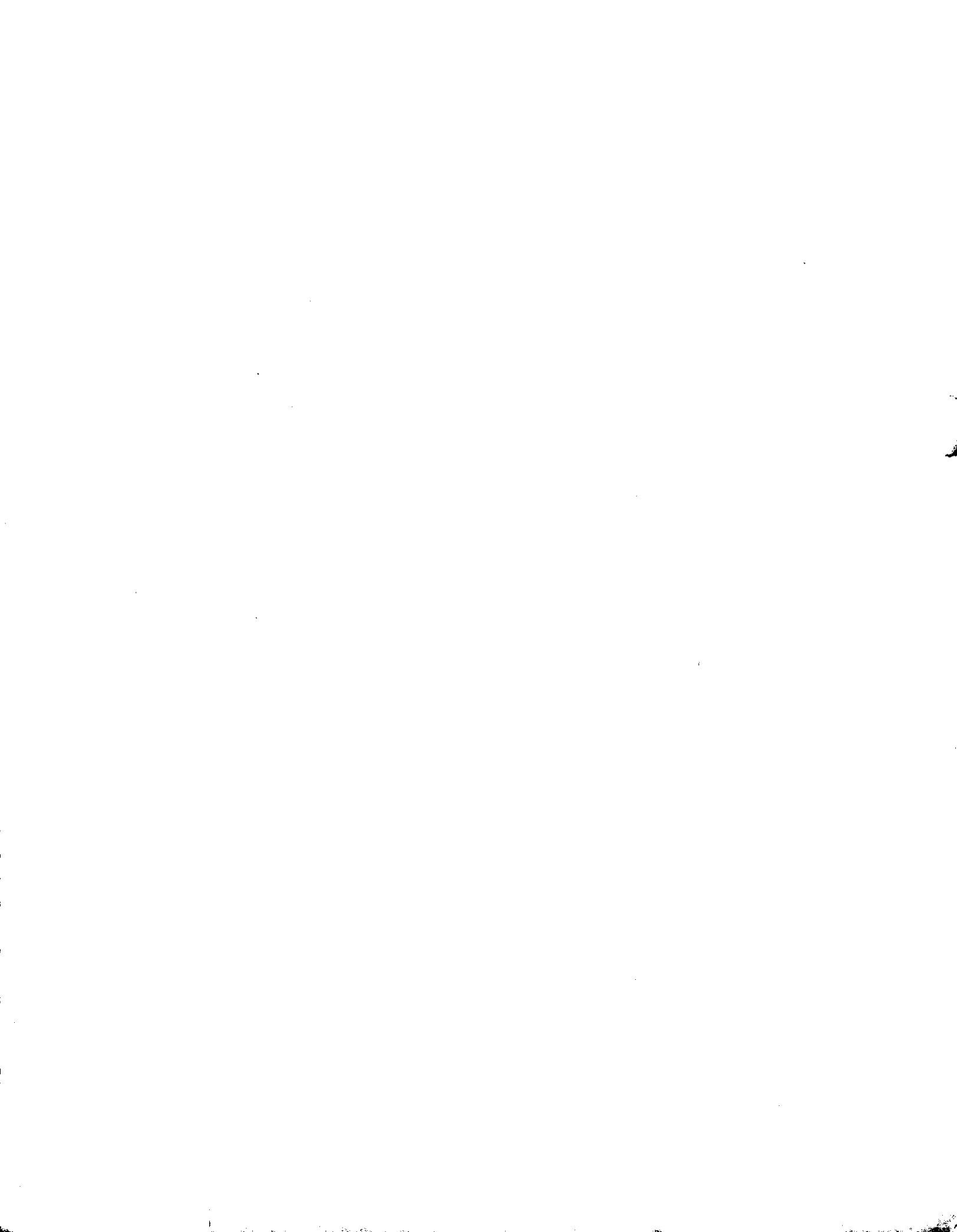


Figura 3.15.- Caracterización por GPC del PAE muestra No. 5; Fase Móvil THF; Velocidad de flujo: 1 ml/min.; Volumen de inyección: 90-100 μ L.; Temp. 30°C.

TABLA A.II.1.- CARACTERIZACIÓN DEL PAE POR CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL; DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES.

1er. PICO	Mn	Mw	Mvis	Mz	Mz+1	D	Z _{avg} /Wt _{avg}	Z+1 _{avg} /Wt _{avg}
1	3294	3502	3502	3765	4081	1.0632	1.0748	1.1651
2	3318	3541	3541	3823	4162	1.0671	1.0795	1.1753
3	3509	3840	3840	4293	4879	1.0944	1.1179	1.2705
4	3844	4409	4409	5203	6195	1.1470	1.1799	1.4050
5	3873	4462	4462	5286	6304	1.1519	1.1847	1.4129

2do. PICO	Mn	Mw	Mvis	Mz	Mz+1	D	Z _{avg} /Wt _{avg}	Z+1 _{avg} /Wt _{avg}
1	1021	1375	1375	1641	1824	1.3773	1.1934	1.3264
2	1047	1387	1387	1641	1820	1.3247	1.1831	1.3116
3	1233	1454	1454	1663	1845	1.1793	1.1440	1.2695
4	1279	1449	1449	1608	1746	1.1333	1.1094	1.2052
5	1283	1483	1483	1666	1822	1.1562	1.1237	1.2285



BIBLIOGRAFÍA

1. G. Scatchard, "*Chemical Reviews*", Vol. 8, 321 (1931).
2. J. H. Hildebrand, and R. L. Scott, "*The Solubility of Nonelectrolytes*", Rheinhold Publishing Corporation, New York, (1950).
3. R. A. Hayes, "*Journal Appl. Polymer Sci.*, Vol. 5, 318 (1961).
4. B. J. Zwolinski and R. C. Wilhoit, "*Handbook of Vapor Pressures and Heats of Vaporization of HCs and Related Compounds*", Thermodynamic Research Center, Department Of Chemistry, Texas A & M University, College Station, Texas (1971).
5. R. R. Dreisback, "*Physical Properties of Chemical Compounds*", Parts I, II and III, American Chemical Society, Washington D. C.
6. K. M. Watson, "*Industrial Engineering Chemical*", 23, 360 (1931); 35, 398, (1943).
7. O. A. Hougen, K. M. Watson and R. A. Ragatz, "*Chemical Process Principles*", Part. I, pp 95-98, John Wiley and Sons Inc., New York (1947).
8. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, "*The Properties of Gases and Liquids*", 3rd Ed. pp 12-15, Mc. Graw Hill Book Co. New York, (1977).
9. S. H. Fishtine, "*Ind. Eng. Chem.*", 55, No. 4, 20 (1963); 55, No. 5, 49 (1963); 55, No. 6, 47 (1963).
10. J. H. Perry, "*Chemical Engineering Handbook*", Mc. Graw-Hill, New York (1968).

11. H. Burrell and B. Immergut, "*Polymer Handbook*", J. Brandrup and E. H. Immergut, pp IV-341, Interscience Publishers, New York (1966).
12. J. L. Gardon, "*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*", Vol. 3, pp 853, John Wiley and Sons Inc., New York (1965).
13. Elias H. G., "*Macromolecules Vol I*", Plenum Press Chap VI, pp. 205-210.
14. K. K. Chee, "*Journal of Applied Polymer Science*", Vol. 58, 2057-62 (1995).
15. M. Dunkel, Z. "*Phys. Chem.*", A 138, 42 (1928).
16. S. T. Bowden and W. J. Jones, Phil. Mag., 39, 155 (1948).
17. P. A. Small, "*Journal Applied Chemistry*", 3, 71 (1953).
18. E. Rheineck and K. F. Lin, J. "*Paint Technology*", 40, 611 (1968).
19. R. F. Fedors, "*Polymer Engineering and Science*", Vol. 14, No. 2, pp 147-154 (1974).
20. J. F. Duggar, Jr., "*J. Phys. Chem.*", 62, 634 (1958).
21. P. J. Flory, "*Journal Chem. Phys.*" 10, 51, (1942).
22. M. L. Huggins, Ann. N. Y. Acad.Sci. 43, 1, ((1942).
23. W. H. Stockmayer, "*Journal of Polymer Science*". Part C, No.1, pp137-141, (1963).
24. J. F. Rabek, "*Experimental Methods in Polymer Chemistry*", Cap. 2, pp 42, 43-50, John Wiley & Sons, (1980).
25. G. J. Price, P.F. Smith, Polymer, Vol 33, No. 10, pp 2224-2226, (1992).

26. O. F. Soloman, I. Z. Ciuta, "J. Appl. Polym. Sci.", 6, pp 683, (1992).
27. Rudin, and G. B. Strathdee, "J. Paint Technology", 46, 33, (1974).
28. Rudin, and R. A. Wagner, "J. Appl. Polym. Sci.", 19, 3361,(1975).
29. K. K. Chee, "Polymer Communications", Vol. 27, pp 135-137, May (1986).
30. H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Chapter VI, pp, 300-302, Harper and Row, New York, (1971).
31. K. K. Chee, "Polymer", (1987), 28, 977.
32. Elias, Hans Georg, "Macromolecules", Plenum Press, New York, (1977) Vol. II, Chapter 35, pp. 1149.
33. Gächter / Müller, "Plastics Additives Handbook", 3rd Ed., Oxford University Press, New York, (1990), pp. 327- 422.
34. Mark – Bikales – Overberger – Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd. Edition, Vol. 4, pp-487.
35. Barton Allan F. M. "CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Paramaters and Solubility Parameters", CRC Press, Boca Raton Flo., U.S.A., Part III, pp. 525, (1990).
36. Kircheldorf, Hans R., "Handbook of Polymer Synthesis", Chapter 11, pp 645-652, University of Hamburg, Germany (1992).
37. Odian, George. "Principles of Polymerization", 2nd Edition, Chapter 2, pp 40-105, John Wiley & Sons, New York, (1981).
38. Shugar, G. J., Dean J. A., " The Chemist's Ready Reference Handbook", Mc. Graw Hill, (1990), N. Y., U.S.A. pp GPC (4.1-4.35) IR (8.1-8.20), RMN (14.1-14.14), DSC (21.1-21.13).

39. Pouchert, C. J., Ed., *"The Aldrich Library of Infrared Espectra"*, 3rd Edition, (1981). Aldrich Chemical Company. Milwaukee, Wis. U.S.A. pp, 1581-G.
40. Dieter O. Hummel, *"Polymer and Plastics Analysis"*, Vol. 1, 3rd Ed. Hanser Publishers, New York, Munich, Barcelona. (1991). Pp. 343, IR's (8021-8023)
41. Hummel/Scholl, *"Atlas of Polymer and Plastics Analysis"*, Vol. 3, 2nd Ed. (1981), Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida. Basel. Pp, 38,39-43,44. IR's, (5107-5119).
42. *"The Aldrich Library of NMR Spectra"*, Vols. 1 y 2, Ed. 7, Aldrich Chemical Co. Milwaukee, U.S.A., (1983).
43. *"Nuclear Magnetic Resonance Spectra"*, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Subscripción que es actualizada constantemente.
44. Billmeyer, Fred W. Jr. *"Textbook of Polymer Science"*, 3rd Edition, Chapter 8, GPC, pp 214-217. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons., New York, (1984).
45. Seymour R. B. & Carraher CH. E. *"Polymer Chemistry"* 2nd Edition. Marcel Dekker, Inc. New York (1988), pp (71-90).
46. Brandrup, J. & Immergut, E. H. *"Polymer Handbook"* 2nd Edition, Viscosity - Molecular Weight Relationships, M. Kurata, Y. Tsunashima, M. Iwama and K. Kamada, IV Solution Properties, pp, 25-26, Jhon Wiley & Sons. N.Y. (1975)
47. Pethrick, Richard A., *"Polymer Yearbook 3"*, Pethrick, Richard A. Institute of Chemical Physics, USSR, Academy of Sciences, Moscow, Harwood Academy Publishers , (1986). pp 31-37, 69.
48. Cragg L. H., *Journal Of Colloid Science*, Vol 1 (1946) p (261).

49. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Journal Of Polymer Science, Vol 8, (1952) p(257).
50. Nero, J. R. AND Sikdar S. K., Journal Of Applied Polymer Science, 27, 4687 (1982)
51. Wirick, M.G. and Elliot, J.H., Journal Of Applied Polymer Science, 17, 2867 (1973)
52. Solpman, O.F. and Ciuta, I.Z. Journal Of Applied Polymer Science, 6, 683 (1962)
53. Rudin, A. and Strathdee, G.B. Journal Of Paint Technology, Vol. 46, 33 (1974)
54. Rudin, A. and Wagner R.A., Journal Of Applied Polymer Science, Vol. 19, 3361 (1975)
55. H. Yamakawa, "*Modern Theory of Polymer Solutions*", Chapter 7, Secc. 39, pp. 364-372, Harper and Row, New York, (1971).
56. H. Yamakawa, "*Modern Theory of Polymer Solutions*", Chapter 6, Secc. 34, pp. 291-299, Harper and Row, New York, (1971).
57. Rabek, Jan F., "*Experimental Methods in Polymer Chemistry*", Cap. 2, pp 25-51, Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, (1980).
58. Chong Meng Kok and Alfred Rudin, "Journal of Applied Polymer Science", Vol. 27, pp 353-362 John Wiley & Sons. Inc., (1982)
59. Brandrup, J. & Immergut, E. H. "*Polymer Handbook*", Viscosity - Molecular Weight Relationships, M. Kurata, Y. Tsunashima, M. Iwama and K. Kamada, IV Solution Properties, pp, 102-105, Jhon Wiley & Sons. N.Y. (1975)

60. Allen, Geoffrey, Bevington, John C., "Comprehensive Polymer Science" Vol. 5, Chapter 17, Polyesters, pp. 275-289, Pergamon Press, N.Y. (1989).
61. "The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data" Sigma-Aldrich Corporation, Milwaukee, Wisconsin, U.S.A. Copyright(1988), (Sigma: 314-771-5765; Aldrich: 414-273-3850)
62. Lewis J. Richard, Sr., "Hazardous Chemicals Desk Reference" 3rd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, (1993).
63. Perrin Douglas D. & Armarego W. L. "Purification of Laboratory Chemicals" 2nd Edition, Oxford Pergamon (1980).
64. Hengstebeck, R. J., "Destilación Principios y Métodos de Diseño", Capítulo 5, pp 103-107, Ed. Continental, S.A., México, D.F., (1964).
65. Mc Caffery, Edward, "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry" pp 57-66, Mc. Graw Hill Book Co. New York, U.S.A. (1970).
66. Allen, Geoffrey, Bevington, John C., "Comprehensive Polymer Science" Vol. 5, Chapter 2, General Aspects of Step Polymerization, pp. 18-26, Pergamon Press, N.Y. (1989).
67. "Polymer Handbook" 2nd: Ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, Section IV, Solution Properties, Chapter 8, pp, 208, Jhon Wiley & Sons. N.Y. (1975)
68. D 445-88 "Standard Test Method For Kinematic Viscosity Of Transparent And Opaque Liquids (And Calculation Of Dynamic Viscosity)" Annual Book of ASTM Standards, vols. 05.01, 10.03. (Dec 1988).
69. D 446-89 a "Standard Specifications And Operating Instructions For Glass Capillary Kinematic Viscometers", Annual Book of ASTM Standards, vol. 05.01 (Dec 1989).

-
70. D 2857-87 "Standard Practice For Diluted Solution Viscosity Of Polymers", Annual Book of ASTM Standards, vol. 08.01 (Oct 1987).
71. D 1601- 86 "Standard Test Method For Diluted Solution Viscosity Of Ethylene Polymers", Annual Book of ASTM Standards, vol. 08.02 (Dec 1986).
72. Lide R. David, Editor-in-Chief, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 74th Edition, CRC Press, Ann Arbor, Mich, U.S.A. (1993-1994).
73. Reid, Robert C., Prausnitz, John M., Poling Bruce E., "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition, Mc. Graw Hill, Book Co. New York, (1987).
74. K. K. Chee., "European Polymer Journal", V 31, i-2, pp 155-159, February (1995).
75. Rabek, Jan F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Cap. 6, pp 91-93, Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, (1980).
76. Franks F. And Ives D. J. G. "Quart. Rev"., 20, 1 (1966).

GLOSARIO DE TÉRMINOS

SÍMBOLO	UNIDADES	DEFINICIÓN
A	—	Factor asociado con el impedimento estérico a la rotación libre interna de los elementos de la cadena.
A ₂	[mol cm ³ /g ²]	Segundo Coeficiente de Virial.
a	—	Constante de la ec. MHS característica a cada combinación polímero-disolvente-temperatura.
C ₁	—	Constante numérica evaluada en la Teoría de Kirkwood-Riseman como 1.55
c	[g/ ml], [g/ dl]	Concentración.
k	[ml/ g]	Constante de la ec. MHS característica a cada combinación polímero-disolvente-temperatura.
k	[Lt/ mol seg], [Lt/ mol min]	Constante de rapidez de reacción.

SÍMBOLO	UNIDADES	DEFINICIÓN
k'	—	Constante de la ecuación de viscosidad de Huggins.
k''	—	Constante de la ecuación de viscosidad de Kraemer.
k_{θ}	[ml/ g]	Parámetro no perturbado.
K_{HA}	—	Constante de disociación del ácido.
M	[g/ mol]	Peso Molecular.
\bar{M}_n	[g/ mol]	Peso Molecular Número Promedio.
\bar{M}_w	[g/ mol]	Peso Molecular Peso Promedio.
\bar{M}_v	[g/ mol]	Peso Molecular Viscosidad Promedio.
\bar{M}_{VGPC}	[g/ mol]	Peso Molecular Viscosidad Promedio, obtenido mediante Cromatografía de Permeación en Gel.
M_0	[g/ mol]	Media del Peso Molecular de la unidad que se repite.
M_0	[g/ mol]	Peso Molecular característico, para relacionar los valores de $[\eta]$ empíricos con los teóricos.

SÍMBOLO	UNIDADES	DEFINICIÓN
M_s	[g]	Masa del disolvente.
[M]	[moles]	Concentración de los grupos reaccionantes [COOH], [OH] a un tiempo t.
[M] ₀	[mol / Lt]	Concentración inicial de los grupos reaccionantes [COOH], [OH].
ρ	—	Fracción de conversión o avance de la reacción.
R	[cal mol / °K]	Constante de los gases = 1.9864
R_p	[mol Lt / seg]	Velocidad de Polimerización.
$\langle \bar{R}^2 \rangle_0$	[cm ²]	Distancia extremo-extremo, cuadrado promedio, en el estado no perturbado.
$\langle \bar{R}^2 \rangle$	[cm ²]	Distancia extremo-extremo, cuadrado promedio.
$\langle \bar{S}^2 \rangle_0$	[cm ²]	Radio de Giro, cuadrado promedio, en el estado no perturbado.
$\langle \bar{S}^2 \rangle$	[cm ²]	Radio de Giro, cuadrado promedio.
T	[°K]	Temperatura Absoluta.

SÍMBOLO	UNIDADES	DEFINICIÓN
T_b	[°C], [°K]	Punto de Ebullición normal.
T_c	[°K]	Temperatura Crítica.
t	[seg]	Tiempo.
V_1	[cm ³ /mol]	Volumen molar del disolvente.
\overline{X}_n	—	Grado e Polimerización Número Promedio.
z	—	Parámetro de Volumen Excluido.
α	—	Factor de expansión lineal.
α_η^3	—	Factor de expansión viscométrico cúbico.
$\alpha_{\eta 0}$	—	Factor de Expansión viscométrico al peso molecular de referencia M_0 .
ΔE_v	[cal /mol]	Energía Interna de Vaporización.
ΔH_v	[cal /mol]	Entalpia De Vaporización.
Δe_i	[cal /mol]	Contribución a la energía de vaporización por átomo o grupo de átomos.
Δv_i	[cm ³ /mol]	Contribución al volumen molar por átomo o grupo de átomos.

SÍMBOLO	UNIDADES	DEFINICIÓN
δ	$[\text{cal} / \text{cm}^3]^{1/2}$	Parámetro de Hildebrand o Parámetro de Solubilidad.
δ^2	$[\text{cal} / \text{cm}^3]$	Densidad de Energía Cohesiva.
δ_1	$[\text{cal} / \text{cm}^3]^{1/2}$	Parámetro de Solubilidad del disolvente.
δ_2	$[\text{cal} / \text{cm}^3]^{1/2}$	Parámetro de Solubilidad del polímero.
Φ_0	$[\text{mol}]^{-1}$	Constante de Viscosidad o Constante de Flory
ϕ	—	Es la fracción volumen de moléculas de polímero hinchadas, en una disolución de concentración c.
η	[seg]	Viscosidad de la solución polimérica a concentración c.
η_0	[seg]	Viscosidad del disolvente puro.
$[\eta]_\theta$	[seg]	Viscosidad de la solución polimérica en el estado theta.
η_r	—	Viscosidad relativa o Relación de viscosidad
η_{sp}	—	Viscosidad específica.
η_{red}	$[\text{ml} / \text{g}], [\text{dl} / \text{g}]$	Viscosidad reducida o Número de viscosidad

SÍMBOLO	UNIDADES	DEFINICIÓN
η_{inh}	[ml / g], [dl / g]	Viscosidad inherente o Número de viscosidad logarítmico.
[η]	[ml / g], [dl / g]	Viscosidad intrínseca o número de viscosidad límite.
χ	—	Parámetro de Interacción polímero-disolvente o parámetro de Flory.
χ_s	—	Contribución entrópica al Parámetro de Interacción.
χ_H	—	Contribución entálpica al Parámetro de Interacción.
v	[cm ³ / g],	Volumen específico.
θ	[°C], [°K]	Temperatura theta.
ψ	[kcal / °K],	Entropía de mezclado.
ρ	[g / cm ³], [g / dl]	Densidad del disolvente (s); del polímero (p).