



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES DE COPOLIMEROS  
DE ANHIDRIDO MALEICO.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**I N G E N I E R A Q U I M I C A**

**P R E S E N T A**

**L I Z E T T E D U E Ñ A S B U S T O S**

ASESOR: DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTINEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

2005

M.340499



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN**  
**UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR**  
**DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

**DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO**  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

ATN. Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Distribución de Pesos Moleculares de Copolímeros de Anhídrido  
Maleico

que presenta la pasante: Lizette Dueñas Bustos  
con número de cuenta: 09608335-0 para obtener el título de  
Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de Agosto de 2004

PRESIDENTE Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia

VOCAL IQ. Ariel Bautista Salgado

SECRETARIO Dr. Eliqio Pastor Rivero Martínez

PRIMER SUPLENTE MC. Ricardo Paramont Hernández García

SEGUNDO SUPLENTE IQ. Gilberto Atilano Amaya Ventura

## AGRADECIMIENTOS

---

Agradezco a Dios por estar siempre a mi lado y permitirme alcanzar paso a paso todos mis sueños, por el hecho de permitirme vivir y poner a mi alrededor a todas las personas que han sido un apoyo en mi vida.

A mis padres Engracia Bustos Ibáñez y Joel Dueñas Zuñiga por su cariño y por esforzarse siempre por apoyarnos a mí y a mis hermanos; les dedico esta tesis como uno de las metas que deseo alcanzar. Y a ustedes Isaac, Raquel, Saúl y Betza, que también los quiero mucho les agradezco la paciencia que me han tenido y quiero que sepan que para mí son un estímulo para alcanzar mis metas.

A mi abuelita Joaquina Zuñiga Santa María (†) quien siempre me llevó en sus oraciones y me dejó el conocimiento de Dios como la mejor de las herencias. A mi tía Elvia Dueñas Zuñiga (†) por su compañía, su cariño, y sus consejos.

A Celestino Silva Hernandez por ser mi compañero y mi mejor amigo, con quien he pasado momentos muy bonitos en mi vida, y haber llegado juntos al final de un objetivo apoyándonos mutuamente.

Al Profesor Celestino Silva Escalona por su apoyo y su amistad.

A mi asesor el Profesor Eligio Pastor Rivero por su dedicación y ayuda para realización de esta tesis.

A mis profesores en general por que de todos he aprendido algo, y en especial a los profesores de LEM.

A la Universidad Nacional Autónoma de México que es la base de mis estudios.

---



---

**ÍNDICE**

<b>Objetivo y Alcance</b>	1
<b>Introducción</b>	2
<b>1. Distribuciones de pesos moleculares en homopolímeros</b>	4
1.1 Grado de polimerización a partir de la cinética	6
1.2 Definiciones generales de una distribución	9
1.3 Distribución de Flory – Shulz.	18
1.4 Distribución exponencial de Shulz.	21
1.5 Distribución generalizada exponencial.	24
1.6 Distribución logarítmica normal.	25
1.7 Distribución de Poisson	29
1.8 Desviaciones de las distribuciones ideales.	31
<b>2. Copolimerización de sistemas que forman complejos.</b>	33
2.1 Formación de complejos de tipo donador aceptor de electrones.	38
2.1.1 Estequiometría de los complejos	40
2.1.2 Medidas De las Constantes de Formación del Complejo K por absorción UV y Absorción Visible.	41
2.1.3 Efecto de la temperatura en la formación del CTC.	45
2.1.4 Modelo de la copolimerización efectos del solvente.	46
2.1.5 Modelos de la copolimerización alternada.	47
2.2 Modelo terminal	49
2.3 Modelo penúltimo	55
2.4 Modelo de participación del complejo.	57
2.5 Discrepancia entre los modelos	59
2.6 Distribuciones de pesos moleculares de copolímeros de Anhídrido Maléico.	62
2.6.1 Sistema Estireno Anhídrido Maléico.	62
2.6.2 Sistema Estireno Metil Metacrilato	65
<b>3- Métodos para determinar los pesos moleculares.</b>	66
3.1. Osmometría.	67
3.2. Dispersión de luz.	72
3.3 Viscosidad intrínseca.	78
3.3.1. Medidas de viscosidad de soluciones diluidas.	81
3.3.2. Evaluación de viscosidad intrínseca	82
3.4 Cromatografía de permeación en gel.	86

---

<b>4- Determinación experimental.</b>	95
4.1 Reactivos	95
4.1.1 Preparación de las muestras experimentales.	96
4.2 Determinación de pesos moleculares	97
4.2.1. Viscosimetría.	97
4.2.2. Cromatografía de permeación en gel.	99
<b>5- Resultados y conclusiones</b>	100
5.1 Viscosidad intrínseca	100
5.2 Cromatografía por exclusión de tamaños.(GPC)	106
<b>Conclusiones</b>	111
<b>Referencias</b>	113

---

## OBJETIVO Y ALCANCE

---

El objetivo de la presente tesis es el de obtener la distribución de pesos moleculares de terpolímeros de anhídrido maleico, estireno y metacrilato de metilo (S:AnM:MM), con la finalidad de comprender un poco mejor la forma como se llevan a cabo las reacciones de polimerización en sistemas que forman complejos del tipo donador-aceptor de electrones, relacionando cualitativamente las condiciones de la síntesis con los pesos moleculares y la forma de su distribución.

### OBJETIVOS PARTICULARES.

- Realizar una recopilación bibliográfica de las distribuciones de pesos moleculares que se obtienen en la síntesis de polímeros y de las características generales de la copolimerización de sistemas que forman complejos del tipo donador-aceptor de electrones.
- Obtener experimentalmente las curvas de distribución de pesos moleculares del terpolímero anhídrido maleico, estireno y metacrilato de metilo, por medio de cromatografía de permeación en gel **GPC**.
- Realizar un estudio experimental de viscosimetría en el terpolímero.
- Establecer las bases para conocer el efecto de las condiciones de reacción (proporción de monómeros, concentración de iniciador y temperatura) sobre la distribución de pesos moleculares..

---

## INTRODUCCIÓN

---

La distribución de pesos moleculares y los pesos moleculares promedio son de las características más importantes que se deben conocer de un polímero, ya que de éstas dependen las propiedades reológicas durante el procesamiento, las propiedades mecánicas y las propiedades finales para su utilización.

Las condiciones de reacción se ven reflejadas tanto en el peso molecular como su distribución, por ello es necesario establecer una relación entre éstas a fin de conocer las condiciones adecuadas para obtener un peso molecular específico. Esta relación puede resultar muy compleja. Para el caso específico de los sistemas de copolimerización y terpolimerización de anhídrido maléico, se han realizado pocas investigaciones referentes a la distribución de pesos moleculares.

El anhídrido maléico es un monómero que no homopolimeriza bajo condiciones normales de reacción, sin embargo polimeriza fácilmente con otros monómeros donadores de electrones para dar polímeros con estructuras alternadas, este tipo de sistemas donador – aceptor (DA) de electrones forma complejos que muy probablemente participan en las reacciones de polimerización. Este trabajo tiene como finalidad estudiar la distribución de pesos moleculares y contribuir al entendimiento de los sistemas que forman complejos.

Los copolímeros de anhídrido maléico se aplican comúnmente para la síntesis de materiales solubles en agua, Estos materiales se utilizan, como componentes de pinturas, barnices, esmaltes, también como agentes floculantes, y como portadores de sustancias biológicamente activas, entre otros. Los terpolímeros de anhídrido maléico con monómeros vinílicos exhiben propiedades muy valiosas, esto se debe a que la naturaleza del anhídrido maléico permite la adición de ciertos grupos funcionales que aportan propiedades que son valiosas para la preparación de materiales con características específicas como por ejemplo es estireno polimerizado con anhídrido maléico produce polímeros con mayor estabilidad térmica y mayor resistencia al fuego. Es por ello que este tipo de polimerizaciones son importantes tanto académica como tecnológicamente.

En el presente trabajo de tesis se estudian los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares de copolímeros de anhídrido maléico. Se presentan los resultados de investigaciones publicadas en la literatura y se realiza un estudio experimental en el sistema de copolimerización formado por estireno, metacrilato de metilo y anhídrido maléico. La parte central de esta investigación consiste en la determinación experimental de la distribución de pesos moleculares mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en el sistema anhídrido maléico, metacrilato de metilo y estireno con la finalidad de relacionar la forma de las distribuciones obtenidas experimentalmente con las condiciones generales de la síntesis y se realiza el estudio experimental de viscosimetría en el terpolímero para analizar los cambios de viscosidad durante la reacción de polimerización.



En el capítulo 1 se han considerado las definiciones básicas de la distribución de pesos moleculares enfatizando la relación de la distribución de pesos moleculares con el mecanismo de las reacciones de polimerización. Se muestran las distintas funciones de distribución que han sido desarrolladas para reproducir de una manera idealizada las distribuciones de pesos moleculares de homopolímeros considerando algunos parámetros cinéticos constantes, tal es el caso de la distribución conocida como “la distribución más probable” o la distribución de Flory-Shulz y la distribución de Poisson; también se muestran otras distribuciones desarrolladas de manera empírica para homopolímeros las cuales son, la distribución exponencial de Shulz, distribución generalizada exponencial y la distribución logarítmica normal.

En el capítulo 2 se muestran los antecedentes en cuanto a las características generales de la copolimerización de los monómeros que forman complejos de tipo donador aceptor de electrones. Se muestran los modelos que se han utilizado para describir este tipo de polimerizaciones los cuales son: el modelo terminal, el modelo penúltimo y el modelo de participación del complejo; Así como también se muestran de manera general, a partir de los trabajos publicados, los resultados de pesos moleculares reportados para los copolímeros de anhídrido maleico.

El capítulo 3 trata de manera muy sencilla los métodos más comúnmente utilizados para determinar los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares, se mencionan los aspectos fundamentales de la osmometría, dispersión de luz como métodos directos para determinar el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso, respectivamente, la viscosimetría como método indirecto y la cromatografía de permeación en gel para la obtención de la distribución de pesos moleculares, de los cuales, los dos últimos métodos son los más utilizados en la práctica.

En el capítulo 4 y 5 se describen de manera detallada los métodos experimentales que se llevaron a cabo, se muestran los resultados obtenidos y el análisis de los mismos.

## 1. DISTRIBUCIONES DE PESOS MOLECULARES EN HOMOPOLÍMEROS

Cuando se estudian moléculas pequeñas se sabe que estas son de un tipo específico, es decir que cada molécula, cuando hablamos de un compuesto puro, tiene el mismo peso molecular; Si esto no fuera de este modo y tuviésemos una mezcla de moléculas con distintos pesos moleculares las propiedades cambiarían, por ello es que para cada compuesto se tiene un peso molecular definido, lo cual no ocurre cuando se trata de polímeros.

Los polímeros son distintos ya que en el caso de los polímeros sintéticos, prácticamente nunca se tienen muestras en las cuales todas las cadenas tengan el mismo peso molecular. Esto se debe a la naturaleza propia de las reacciones de polimerización. Las reacciones de polimerización involucran la repetida adición de unidades monoméricas a un número limitado de centros activos en la etapa de propagación. En una polimerización típica por lotes se generan continuamente nuevos centros activos, la concentración del monómero cambia cuando estos centros activos reaccionan con el monómero, formando así cadenas macromoleculares. Estos centros activos pueden desactivarse por reacciones de terminación o pueden transferirse a otras especies químicas por reacciones de transferencia. Ni aún bajo condiciones de reacción muy controladas se logran cadenas con la misma longitud; en general la adición a las cadenas ocurre de manera aleatoria, obteniendo cadenas que tienen diferentes números de unidades repetidas; en consecuencia este producto contiene una distribución molecular de longitud de cadena o de grado de polimerización. Por lo tanto, no es posible caracterizar al polímero con un solo peso molecular, longitud de cadena o grado de polimerización; sólo puede ser especificado con una distribución de pesos moleculares que no es más que el resultado de la serie de moléculas formadas durante las reacciones de propagación y terminación durante la polimerización. Una distribución típica se representa gráficamente en la figura 1.1.

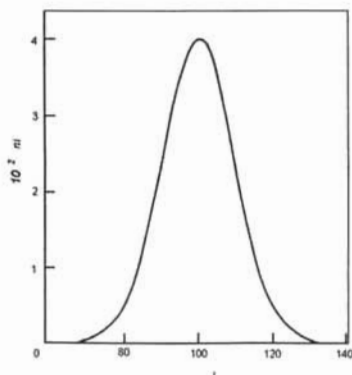


Figura 1.1. Representación gráfica de la distribución de pesos moleculares.

La distribución de pesos moleculares de un polímero refleja el mecanismo y la historia cinética de la síntesis. La determinación de la distribución es una herramienta muy importante para el estudio de los mecanismos de polimerización y también para el estudio de las reacciones de degradación, que involucran la ruptura de cadenas del polímero. Adicionalmente, polímeros que son idénticos para métodos estándares de análisis químico pueden diferir en la distribución de peso molecular, en consecuencia se presentan diferencias en sus propiedades físicas y mecánicas. Por ejemplo, una proporción pequeña de una cadena muy larga en un polímero puede conducir a un gran incremento en la viscosidad del estado fundido, tales incrementos en la viscosidad ocasionan cambios en el comportamiento durante el procesamiento. Pequeñas proporciones de cadenas muy cortas pueden comportarse como plastificantes, ocasionando una reducción de la temperatura de transición vítrea. Estos efectos con frecuencia son bastante sutiles y la caracterización de la distribución de pesos moleculares puede ser importante en el estudio y el control de propiedades físicas.

El mecanismo general de formación de un homopolímero lineal por una reacción en cadena involucra cuatro distintos tipos de reacción. Reacciones de iniciación, las cuales generan nuevos centros activos, en los que las moléculas de monómero se adicionan secuencialmente en un paso de propagación. La propagación puede ser interrumpida por reacciones de transferencia o terminación. Las reacciones de transferencia detienen el crecimiento de una cadena molecular dada, transfiriendo el centro activo a una nueva molécula, la cual puede dar lugar a una nueva cadena macromolecular; es decir las reacciones de transferencia detienen el crecimiento de una cadena macromolecular pero no detienen el crecimiento de una cadena cinética. En contraste, las reacciones de terminación involucran la terminación de cadenas cinéticas y cadenas moleculares. La forma exacta de la distribución de longitudes de cadena depende de la importancia relativa de estas reacciones y su velocidad relativa.

Si la concentración de monómero decrece, y si la concentración de iniciador y la velocidad de descomposición permanecen constantes, el peso molecular del polímero producido decaerá. La distribución final es el resultado de una serie de distribución de pesos moleculares en que el peso molecular medio decae gradualmente.

## 1.1 GRADO DE POLIMERIZACIÓN A PARTIR DE LA CINÉTICA.

---

Como se mencionó anteriormente el proceso de polimerización involucra cuatro reacciones principales, iniciación, propagación, terminación o transferencia.

Cuando se trata de una polimerización por radicales libres la reacción de iniciación se lleva a cabo por medio de 2 etapas, la disociación del iniciador que forma dos especies de radicales, y la asociación de uno de los radicales formados por el iniciador al monómero formando en esta etapa el radical libre.

Las etapas de la iniciación se pueden expresar en las siguientes reacciones.

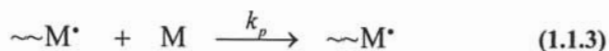


La velocidad de iniciación es:

$$R_i = 2fk_d [I] \quad (1.1.2)$$

Donde  $f$  es la eficiencia del iniciador.

La reacción de propagación se expresa de la siguiente manera:

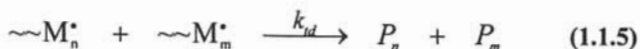


La velocidad de propagación es:

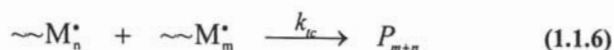
$$R_p = k_p [M] [\sim M^*] \quad (1.1.4)$$

Para la reacción de terminación, considerando las reacciones de terminación por desproporción y terminación por combinación:

Desproporción



Combinación



De modo que:

$$k_t = k_{td} + k_{tc} \quad (1.1.7)$$

La velocidad con la que se forman las moléculas de polímero, en ausencia de reacciones de transferencia, es:

$$\frac{dP}{dt} = k_{td} [M^\bullet]^2 + \frac{1}{2} k_{tc} [M^\bullet]^2 \quad (1.1.8)$$

La velocidad de terminación es:

$$R_t = k_t [\sim M^\bullet]^2 \quad (1.1.9)$$

El grado de polimerización o longitud de cadena, es el número de moléculas que tiene cada unidad de polímero y este número de moléculas depende de la etapa de terminación en la polimerización la cual puede ocurrir por desproporción o por combinación. Por otro lado, la longitud de cadena cinética es el número promedio de moléculas de monómero que reaccionan con un centro activo. La ecuación (1.1.10) define la cadena cinética.

$$i = \frac{R_p}{R_t} = \frac{R_p}{R_i} \quad (1.1.10)$$

El grado de polimerización promedio es la relación entre la velocidad de propagación y la velocidad de formación de moléculas de polímero (ecuación 1.1.11), por lo que depende de las reacciones que produzcan polímero; estas reacciones son las de terminación por desproporción, terminación por combinación, y transferencia de cadena.

$$i_n = \frac{R_p}{dp/dt} \quad (1.1.11)$$

Cuando no hay reacciones de terminación por combinación la cadena molecular es igual a la cadena cinética. Suponiendo que se cumple la condición de estado estacionario  $R_i = R_t$ , entonces:

$$R_i = 2fk_d I_2 = k_t [\sim\sim M^*]^2 \quad (1.1.12)$$

Ahora sustituyendo la ecuación (1.1.4) y (1.1.8) en la ecuación (1.1.11) obtenemos el grado de polimerización promedio en ausencia de reacciones de transferencia:

$$i_n = \frac{k_p [M]}{(k_{td} + \frac{1}{2} k_{tc}) [M^*]} \quad (1.1.13)$$

$$\text{Si } [M^*] = \left( \frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} :$$

$$i_n = \frac{k_p [M] k_i^{1/2}}{(k_{td} + \frac{1}{2} k_{tc}) k_i^{1/2}} \quad (1.1.14)$$

Se observa con la ecuación (1.1.14) que al eliminar  $k_{tc}$  se cumple la igualdad entre la cadena molecular y la cadena cinética.

## 1.2 DEFINICIONES GENERALES DE UNA DISTRIBUCIÓN

La naturaleza estadística de las reacciones de polimerización provoca que se requiera de una caracterización completa del tamaño molecular en un polímero o sea la distribución de pesos moleculares. Esta distribución es en realidad, una función discreta porque las moléculas de polímero contienen sólo números enteros de unidades del monómero.

Los datos de la distribución pueden ser presentados en forma de un histograma, pero son reportados comúnmente, mediante una curva continua, Uno de los ejes del gráfico de la distribución puede ser alguna cantidad, la cual es una medida directa o indirecta de la longitud de la cadena (también conocida como grado de polimerización) como el peso molecular, el radio de giro, el número de viscosidad límite o el volumen de elusión cromatográfico. El segundo eje puede ser alguna cantidad en la cual se mida la concentración del polímero independientemente del peso molecular, como el número o peso de las moléculas del polímero o el índice refracción de su solución. Claramente la distribución puede ser presentada en muchas formas.

La distribución de pesos moleculares se puede obtener a partir de ecuaciones cinéticas con un mecanismo de reacción propuesto. Esto puede ser útil para comparar con la distribución obtenida experimentalmente.

Antes de estudiar las distribuciones y sus características se definirán los símbolos que se utilizarán a lo largo de este capítulo.

- Una cadena de polímero con  $i$  unidades repetidas se dice que tiene un grado de polimerización de  $i$  y su peso molecular es  $M_i$ ;  $M_i$  es el producto de  $i$  y el peso molecular de la unidad repetida.
- El número de moléculas de tamaño  $M_i$  en una muestra es denotado por  $N_i$  y su fracción en número ( $= N_i / \sum N_i$ ) es denotada por  $n_i$ .
- Similarmente, el peso total de moléculas de longitud  $i$  es denotado por  $W_i$  y su fracción en peso ( $= W_i / \sum W_i$ ) es denotada por  $w_i$ .
- El símbolo  $\Sigma$  denota sumatoria sobre todas las especies realmente moleculares en el intervalo de  $i = 1$  a  $i = \infty$ .
- El símbolo  $\bar{M}_n$  representa el peso molecular promedio en número. Este es el promedio del peso molecular total de las partículas contenidas en una muestra polimérica y se relaciona directamente con el grado de polimerización  $i$ .
- $\bar{M}_w$  es el peso molecular promedio en peso, el cual es el peso molecular que se asocia con las propiedades de deformación del polímero.

Se debe observar que  $n_i$  es la fracción mol de moléculas con grado de polimerización  $i$ . El número y peso de moléculas de polímero con  $i$  unidades están relacionados por  $W_i = N_i M_i / N_A$  donde  $N_A$  es el número de Avogadro.

Una manera simple para presentar la distribución es trazar  $N_i$  o  $n_i$  contra  $M_i$ , de lo cual resulta el gráfico de número o distribución de frecuencia, que se define como la fracción de moléculas de tamaño  $M_i$ . Si elegimos  $n_i$ , entonces la distribución de frecuencias es expresada por la ecuación (1.2.1).

$$n_i = n(M_i) \quad (1.2.1)$$

La media  $\mu$  de una distribución semejante está dada por la ecuación (1.2.2) y la varianza  $\sigma^2$  por la ecuación (1.2.3), en sus versiones de función continua y discreta.

$$\mu = \int_0^{\infty} M_i n(M_i) di = \sum M_i n(M_i) \quad (1.2.2)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (i - \mu)^2 n(M_i) di = \sum (i - \mu)^2 n(M_i) \quad (1.2.3)$$

Puesto que la función frecuencia  $n(M_i)$  define la fracción de moléculas de tamaño  $M_i$ , ésta es una función normalizada de acuerdo a la ecuación (1.2.4).

$$\sum n(M_i) = 1 \quad (1.2.4)$$

Debido a los valores usados en la ecuación (1.2.2)  $i$  es mayor a 1. A pesar de que el valor de  $i$  debe ser un número entero, este es más grande que 1 y la función discreta  $n(M_i)$  puede ser remplazada por la función continua  $n(M_i)dM_i$ ; la condición de normalización se expresa con la ecuación (1.2.5), donde el límite inferior de integración se fija en 0 por que  $n(0)$  es un valor muy pequeño o es cero. El uso de una función continua es útil; cuando se trata del cálculo de la distribución a partir de mecanismos de reacción.

$$\int_0^{\infty} n(M_i) dM_i = 1 \quad (1.2.5)$$

La distribución de frecuencias normalizada es ventajosa para muchos propósitos y frecuentemente hace más sencilla la predicción. La distribución de frecuencias normalizada coloca peso estadístico igual sobre todas las moléculas de polímero, independientemente de sus grados de polimerización, de modo que una molécula con  $i = 2$  y una molécula con  $i = 10^5$  contribuyen igualmente como una molécula en la distribución. En muchas ocasiones esto no resulta real para algunas propiedades de interés que dependen del peso molecular. Una manera alterna para representar la distribución es asignando pesos estadísticos para las moléculas de acuerdo a su grado de polimerización, lo que produce curvas de distribución en peso de  $W_i$  o  $w_i$  contra  $M_i$  o  $i$ . La distribución de frecuencia y la distribución en peso se pueden interrelacionar y la relación es dada por las ecuaciones (1.2.6) y (1.2.7).

$$w(M_i) = M_i n(M_i) / \sum M_i n(M_i) \quad (1.2.6)$$

$$n(M_i) = \frac{\frac{w(M_i)}{M_i}}{\sum \frac{w(M_i)}{M_i}} \quad (1.2.7)$$

Estas funciones discretas también pueden ser reemplazadas por una función continua por medio de las ecuaciones (1.2.8) y (1.2.9).



$$dn_i/dM_i = \dot{n}(M_i) \quad (1.2.8)$$

$$dw_i/dM_i = M_i \dot{n}(M_i) + n(M_i) \quad (1.2.9)$$

Las curvas de distribución representadas en las formas hasta ahora descritas son con frecuencia distribuciones diferenciales. Una alternativa para presentar los datos es graficando  $\sum_1^i n_i$  o  $\sum_1^i w_i$  contra  $M_i$ . Esto da curvas integrales o acumulativas donde un punto sobre la curva da el número total o peso total de moléculas de polímero con peso molecular menor o igual a  $M_i$ .

La figura (1.2) muestra la distribución de pesos moleculares en número, en peso y la curva de acumulación.

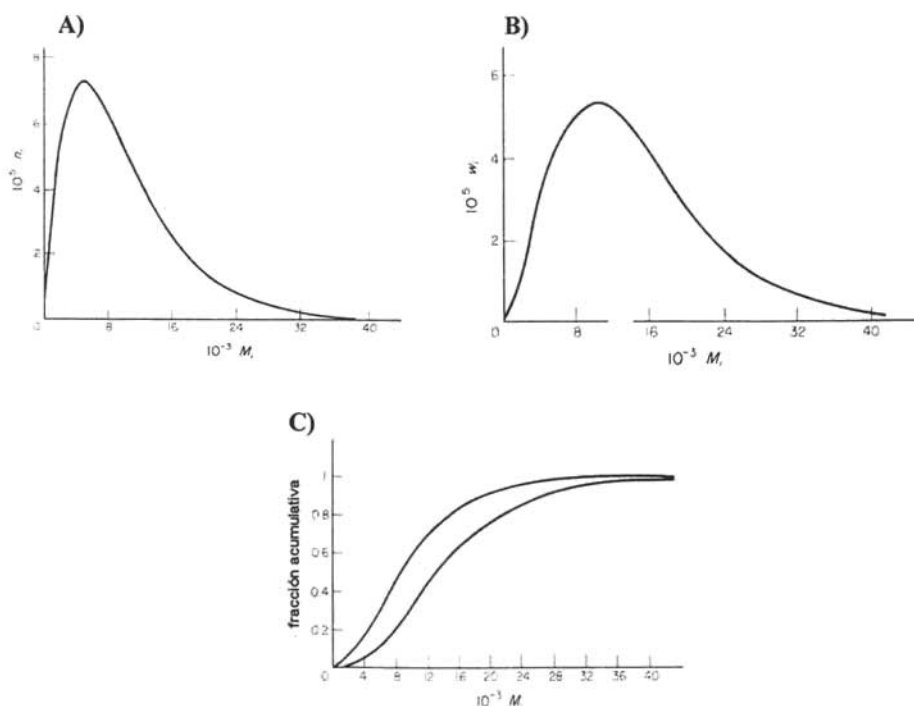


Figura 1.2. Curvas de distribución de pesos moleculares de un polímero: (A) número o distribución de frecuencia; (B) distribución en peso correspondiente; y (C) Curva acumulativa o integral correspondiente a (A) la curva superior y la correspondiente a (B) es la curva inferior. En las figuras se indican los promedios en número y peso.

Debido a los problemas para medir la distribución de pesos moleculares con precisión, es necesario medir algunos valores promedio. A continuación se definen algunos de los valores promedio más usados.

- Grado de polimerización promedio en número.

El grado de polimerización promedio en número  $\bar{i}_n$  se define como el número total de unidades monoméricas presentes entre el número total de macromoléculas.

$$\bar{i}_n = \frac{\sum_{i=1} iN_i}{\sum_{i=1} N_i} \quad (1.2.10)$$

Sustituyendo la relación entre peso  $W_i$  y número  $N_i$  se puede obtener la ecuación para el grado de polimerización en función de la distribución en peso:

$$\bar{i}_n = \frac{\sum_{i=1} W_i}{\sum_{i=1} \frac{W_i}{i}} \quad (1.2.11)$$

- Grado de polimerización promedio en peso.

El grado de polimerización promedio en peso  $\bar{i}_w$  es la suma de los grados de polimerización multiplicados por la fracción peso de las diferentes especies presentes.

$$\bar{i}_w = \sum_{i=1} i \left( \frac{W_i}{\sum_{i=1} W_i} \right) \quad (1.2.12)$$

y en función del número de macromoléculas:

$$\bar{i}_w = \frac{\sum_{i=1} i^2 N_i}{\sum_{i=1} iN_i} \quad (1.2.13)$$

Los pesos moleculares promedio que definen las características físicas del polímero son los siguientes.

- El Peso Molecular Promedio en Número,  $M_n$

El peso molecular promedio en número. Es el peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra, dividido por el número total de moléculas poliméricas en dicha muestra. Este promedio definido por la ecuación (1.2.14) es medido por métodos que determinen el número de partículas o moléculas en una muestra con un peso determinado. Estos métodos están basados comúnmente por las propiedades coligativas ya que estas dependen del número de partículas, los métodos utilizados comúnmente son la osmometría y la ebulloscopia, entre otros.

$$M_n = M_i DP_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum n_i M_i \quad (1.2.14)$$

Este corresponde al valor medio de la distribución en número y puede ser relacionada con la distribución en peso dado por la ecuación (1.2.15).

$$\overline{M_n} = \frac{\sum W_i}{\sum W_i / M_i} \quad (1.2.16)$$

- El Peso Molecular Promedio en Peso,  $M_w$

Este promedio se determina a partir de métodos en los cuales la medida esta basada en que cada molécula o cadena contribuya con la medida final de acuerdo con su tamaño. Este promedio se describe en la ecuación (1.2.17), el cual es matemáticamente un promedio ponderado a diferencia del peso molecular promedio en número que solo depende del número de partículas y el cual se calcula como un promedio simple.

$$\overline{M_w} = M_i \overline{DP_w} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum w_i M_i \quad (1.2.17)$$

Éste se puede relacionar con el número de moléculas por medio de la ecuación (1.2.18).

$$\overline{M_w} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1.2.18)$$

Las propiedades de la masa que se asocian con las grandes deformaciones, tales como viscosidad y tenacidad, se encuentran particularmente afectadas por el valor de  $\overline{M_w}$ , el cual se determina particularmente por métodos de dispersión de luz y de ultracentrifugación, en los cuales la medida es sensible al peso de las moléculas del polímero.

De este modo es posible definir una serie de promedios en términos de los parámetros de distribuciones de peso y número, en la ecuación (1.2.19) para  $n=0$  se obtiene  $M_n$  y para  $n=1$  resulta  $M_w$ . Para  $n=2$  y  $n=3$  los promedios son  $M_z$  y  $M_{z+1}$  respectivamente; el promedio  $z$  es importante en el análisis de polidispersidad por sedimentación de polímeros en la ultracentrífuga, además de este promedio depende la elasticidad del estado fundido. Se pueden definir promedios mayores pero no es posible medirlos con precisión debido a que dependen del peso molecular, elevado a un exponente mayor. Por otro lado, es posible tener valores fraccionales de  $n$ , pero los promedios obtenidos no tienen sentido a menos que se trate de algún método experimental sensible a dicho promedio. Un ejemplo de los promedios más complejos, con  $n$  fraccionario, es el promedio de viscosidad, definido por la ecuación (1.2.20) donde  $\alpha$  es el exponente de la ecuación de Mark Houwink Sakurada, ecuación (1.2.21). Esta ecuación relaciona la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  con el peso molecular donde las constantes  $K$  y  $\alpha$  dependen del solvente y de la temperatura en la cual se mida la viscosidad.

$$\bar{M} = \frac{\sum N_i M_i^{n+1}}{\sum N_i M_i^n} \quad (1.2.19)$$

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (1.2.20)$$

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1.2.21)$$

Si estas definiciones de promedios en peso y número son substituidas en la definición de la varianza de la distribución, ecuación (1.2.3), se obtiene la ecuación (1.2.22). Si, además, dividimos ambos lados de la ecuación (1.2.22) por  $\bar{M}_n^2$  obtenemos la ecuación (1.2.23), donde  $\sigma$  puede ser solo positivo o cero para cumplir la igualdad. La relación  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  debe ser mayor que la unidad, y para un polímero monodisperso es igual a la unidad, a esta relación se le llama relación de polidispersidad y es a menudo citada como una medida de la anchura o amplitud de la distribución de pesos moleculares. Los valores de la relación de polidispersidad varían entre 1, para polímeros monodispersos, a valores de 100 para algunos polímeros preparados en catálisis coordinada o polímeros ramificados. Subsecuentemente, los mismos argumentos pueden ser aplicados a los demás promedios, siguiendo incrementos en el exponente  $n$  en la ecuación (1.2.19) provocando que los valores promedio correspondientes se incrementen.

$$\sigma^2 = (\overline{MwMn}) - \bar{Mn}^2 \quad (1.2.22)$$

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \frac{\sigma^2}{\overline{M}_n^2} \quad (1.2.23)$$

Los promedios definidos anteriormente dan información sobre la polidispersidad de una muestra; cuando son iguales nos dan indicio de un compuesto monodisperso y para un polímero heterogéneo los promedios siguen el siguiente orden:

$$\overline{M}_n \leq \overline{M}_w \leq \overline{M}_z$$

La relación  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  es frecuentemente citada como una medida del intervalo de tamaños moleculares presente en una muestra, conocida también como índice de polidispersidad *IP*, y sirve para comparar la heterogeneidad de un compuesto. Con este valor se puede tener una idea de la anchura de la curva en la distribución de pesos moleculares.

$$IP = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (1.2.24)$$

Los valores que usualmente se manejan para este índice de comparación son:

1. para un sistema homogéneo  $\approx 1.03$  como estándar
2. Valor ideal cuando la terminación es por combinación  $\approx 1.5$
3. Valor ideal cuando la terminación es por desproporción  $\approx 2$
4. Valores reales típicos para una polimerización por radicales libres  $\approx 2-4$

Al mismo tiempo una relación  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  cerca de la unidad no implica una monodispersidad muy alta; una mezcla de 20% mol de polímero con  $i = 50$  en un polímero con  $i = 100$  dará  $IP = \overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.05$

Las moléculas pequeñas contribuyen en la distribución en número en los mismos términos que las moléculas grandes. En contraste estas contribuyen mucho menos para el peso total de moléculas; una fracción pequeña en peso de una molécula muy pequeña puede corresponder a altas fracciones en número. Este punto se ilustrará con valores de la tabla 1.1, donde se muestra el efecto sobre  $\overline{M}_n$  y  $\overline{M}_w$  si se agregan pequeñas cantidades de un segundo polímero de alto o bajo peso molecular a una muestra de peso molecular  $10^5$ . Se observa en la tabla que la adición de un polímero de alto peso molecular cambia  $\overline{M}_w$  rápidamente, sin afectar a  $\overline{M}_n$ , la adición de un material de bajo peso molecular causa el efecto opuesto.

Tabla 1.1. Efecto de la adición de un polímero monodisperso a un polímero monodisperso de peso molecular  $10^5$ .

MW adicionado	$w_i$	$n_i$	$Mn$	$Mw$
$10^7$	0.01	0.0001	100999	199000
$10^7$	0.1	0.0011	110987	1090000
$10^6$	0.01	0.001	100908	109000
$10^6$	0.1	0.011	109890	190000
$10^3$	0.01	0.503	50251	99010
$10^3$	0.1	0.917	9174	90100
$10^2$	0.01	0.910	9099	99001
$10^2$	0.1	0.991	991	90010

Para una función de distribución es posible definir una serie de cantidades las cuales son los momentos de la distribución. En el caso de un polímero,  $M_i$  no puede tener valores negativos y los momentos de la distribución en número  $Q_n$  son definidos por la ecuación (1.2.25), donde  $n$  es cero o un entero positivo. El momento cero de la distribución en número es igual a la concentración total de las moléculas de polímero en el sistema y el primer momento es igual a la concentración de las unidades monoméricas así  $Mn = Q_1 / Q_0$ .

Similarmente los otros promedios, para los cuales  $n$  es un entero en la ecuación (1.2.19), están relacionados con la proporción de momentos sucesivos de la distribución, así  $M_w = Q_2 / Q_1$ ,  $M_z = Q_3 / Q_2$ . La ecuación (1.2.25) es importante ya que permite el cálculo de promedios de pesos moleculares de una distribución conocida. La relación entre una distribución y estos momentos es singularmente definida, así un conjunto de promedios de pesos moleculares puede ser usado para calcular la distribución de pesos moleculares. Aunque este método ha sido discutido y aplicado, es raramente posible determinar un número suficiente de números promedio con suficiente precisión que sean confiables.

$$Q_n = \sum n_i M_i^n \quad (1.2.25)$$

En principio, una función de la distribución se puede determinar si se tienen promedios suficientes. En la práctica, sólo el número, el peso, la viscosidad, y quizás los promedios  $z$  se pueden encontrar; es insuficiente definir cualquier distribución sin hacer suposiciones adicionales.

A continuación se presentan algunas funciones de distribución empíricas de mayor importancia en el análisis de datos en experimentos de fraccionamiento de polímeros y en el análisis de datos de cromatografía.

### 1.3 DISTRIBUCIÓN DE FLORY – SHULZ

La polimerización viviente representa lo más cercano a un sistema perfecto de control de la distribución de pesos moleculares. Esta distribución idealizada puede ser alcanzada por el crecimiento de una cadena molecular de un simple centro reactivo en una dirección. Esto es extremadamente difícil de alcanzar. Una situación mucho más común es tipificada por una polimerización en la cual la iniciación, terminación y transferencia ocurren continuamente. En tales reacciones, cadenas activas son generadas y removidas continuamente.

Estos centros activos se generan a una velocidad constante en un reactor en el cual la concentración del monómero se mantiene constante por inyección continua de monómero y las reacciones de propagación se llevan a cabo hasta que ocurre una reacción de transferencia o de terminación. De tal manera que un centro reactivo puede propagar por la adición de un monómero o puede desactivarse.

Cuando un polímero de adición lineal se forma en condiciones en que la velocidad de iniciación se mantiene constante, la concentración de monómero permanece invariable, y la terminación ocurre por desproporción; o cuando un polímero de condensación lineal se forma asumiendo reactividad igual de todos los extremos de la cadena; o cuando un polímero de condensación lineal se forma permitiendo a las unidades intercambiarse de una manera aleatoria; o cuando un polímero lineal de peso molecular bajo se forma de un polímero lineal de peso molecular superior, por una ruptura aleatoria, el resultado de la distribución se puede dar de manera probabilística. Si la probabilidad de propagación es  $\phi$  entonces la probabilidad de desactivación es  $(1-\phi)$  y estas dos probabilidades no cambian con el tiempo.

Para que una cadena crezca con  $i$  unidades debe propagarse exactamente  $(i-1)$  veces y entonces desactivarse. En estas condiciones, la distribución en número es dada por la ecuación (1.3.1) y la distribución en peso resultante es dada por la ecuación (1.3.2). Estas distribuciones se ilustran en la figura 1.3. Este es un caso importante por que también surge cuando el polímero se forma en una polimerización por pasos, por las reacciones de intercambio aleatorio entre las cadenas del polímero y por la ruptura aleatoria de un polímero lineal de peso molecular superior. La función es una distribución binomial, la cual fue derivada por Schulz en 1935 y de manera independiente Flory derivó la misma distribución. Esta distribución es conocida como la distribución más probable por que muchos sistemas parecen obedecer esta distribución.

$$n_i = \phi^{i-1}(1 - \phi) \tag{1.3.1}$$

$$w_i = i\phi^{i-1}(1 - \phi)^2 \tag{1.3.2}$$

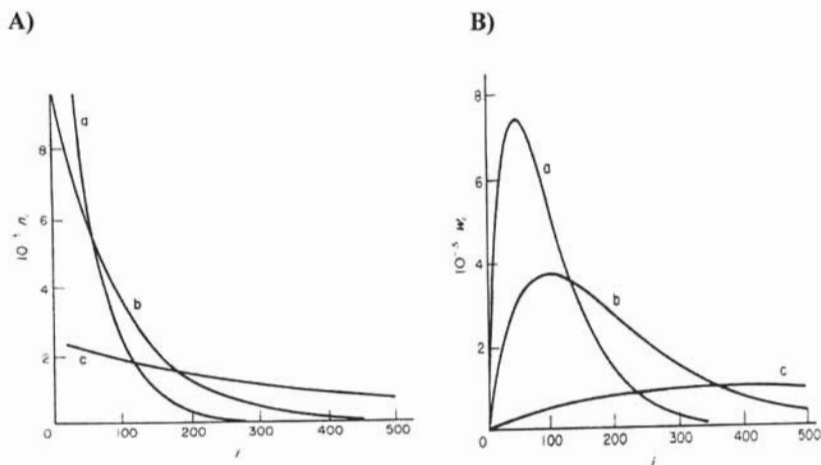


Figura 1.3. La distribución Schulz - Flory, llamada también la distribución más probable, se muestran las ecuaciones (1.3.1) y (1.3.2) como una función de  $i$  para varios valores de  $\bar{i}_n$ . **A)** La distribución de frecuencias más probable de longitud de cadena para polímeros: (a)  $\bar{i}_n = 50$ ; (b)  $\bar{i}_n = 100$  y (c)  $\bar{i}_n = 400$ . **B)** La distribución en peso más probable de longitud de cadena para polímeros correspondientes a la distribución de frecuencias de la figura (A): (a)  $\bar{i}_n = 50$ ; (b)  $\bar{i}_n = 100$  y (c)  $\bar{i}_n = 400$ .

La distribución más probable es mucho más ancha que la distribución obtenida de una polimerización viviente, conocida como distribución de Poisson ( la cual se explicará en el apartado 1.7). La distribución más probable se reduce la distribución de Poisson cuando  $i \rightarrow \infty$  y  $\phi \rightarrow 1$ . Los promedios de peso molecular, en número, en peso, y z, se encuentran en las ecuaciones (1.3.3), (1.3.4) y (1.3.5). Se puede observar que las proporciones para los polímeros de peso molecular alto ( $\phi \approx 1$ ) son  $\bar{i}_z : \bar{i}_w : \bar{i}_n = 3 : 2 : 1$ . En la figura 1.3, se nota una diferencia muy marcada entre la distribución en número y la distribución en peso a causa del peso molecular bajo al final de las curvas; los polímeros contienen una fracción en número muy grande de moléculas pequeñas pero ellas representan una fracción en peso pequeña; La diferencia que se observa es solo por un factor de escala. El máximo en la función de distribución en peso funciona como  $\bar{i}_n$  y el punto de inflexión como  $\bar{i}_w$ .



Los promedios de esta distribución son:

$$\bar{i}_n = \frac{1}{(1-\phi)} \quad (1.3.3)$$

$$\bar{i}_w = \frac{(1+\phi)}{(1-\phi)} \quad (1.3.4)$$

$$\bar{i}_z = \frac{(1+4\phi+\phi^2)}{(1-\phi)(1+\phi)} \quad (1.3.5)$$

Para observar una formación de polímeros de alto peso molecular, en la ecuación (1.3.3) se requiere que  $\phi$  sea cercana a la unidad. En tal caso se toma una aproximación dada por la ecuación (1.3.6), la cual permite que las ecuaciones (1.3.1) y (1.3.2) puedan ser reescritas como se muestra a continuación en las ecuaciones (1.3.7) y (1.3.8). Por este motivo se conoce también a la distribución más probable como la distribución exponencial debido a que en sus ecuaciones de distribución en número y peso tienen una apariencia de tipo exponencial.

$$\bar{i}_n = \frac{1}{(1-\phi)} \approx -\frac{1}{\ln\phi} \quad (1.3.6)$$

$$n_i \bar{i}_n = \exp(-1/\bar{i}_n) \quad (1.3.7)$$

$$w_i \bar{i}_n = (i/\bar{i}_n) \exp(-1/\bar{i}_n) \quad (1.3.8)$$

Los pesos de orden superior, en una distribución de Flory se definen por los momentos de la distribución dados en la ecuación siguiente.

$$M_j = \frac{\mu_{j+1}}{\mu_j} = w \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i^{j+1} [M_i]}{\sum_{i=1}^{\infty} i^j [M_i]} \quad (1.3.9)$$

Donde  $\mu_j$  es el momento  $j$  de la distribución de pesos moleculares,  $i$  es el grado de polimerización y  $[Mi]$  es la concentración de polímero de grado de polimerización  $i$ .

## 1.4 DISTRIBUCIÓN EXPONENCIAL DE SCHULZ

Esta es una función de dos parámetros la cual es conveniente como un modelo para muchos polímeros.

Schulz y Zimm hicieron posteriormente una modificación útil a la ecuación (1.3.2) para polímeros grandes cuya polimerización incluye constante de velocidad de reacción de iniciación y terminación para la interacción de segundo orden del monómero. Obteniendo la forma exponencial de las ecuaciones de distribución por medio de la sustitución de  $i-1$  por  $1-\phi$ , el término  $1-\phi$  equivale a  $(-\ln \phi)$ , quedando la distribución de frecuencia y peso como se muestran en las ecuaciones (1.4.1a) y (1.4.1b) donde  $\psi = -\ln \phi$  y  $\psi = 1/i_n$ , respectivamente.

$$n_i = \psi \exp(-\psi i) \quad (1.4.1a)$$

$$w_i = \psi^2 i \exp(-\psi i) \quad (1.4.1b)$$

En 1939 la ecuación (1.4.1) fue modificada por Schulz y Zimm para generalizarla y cubrir de este modo un conjunto más amplio de condiciones de reacción dando las siguientes ecuaciones:

$$n_i = \left[ \frac{\psi^a}{(a-1)!} \right] i^{a-1} \exp(-\psi i) \quad (1.4.2a)$$

$$w_i = \left[ \frac{\psi^{a+1}}{a!} \right] i^a \exp(-\psi i) \quad (1.4.2b)$$

Donde  $\psi = a/i_n$ . El segundo parámetro  $a$  permite una variedad de condiciones de terminación en la polimerización en cadena o para la incorporación de multicomponentes en la polimerización por pasos. De modo que  $a$  es el grado de combinación, es decir, el número de cadenas en crecimiento que se combinan para formar una cadena inactiva. por ejemplo, en una polimerización de radicales libres en estado estacionario sin reacciones de transferencia y con una terminación vía la reacción bimolecular de dos cadenas en crecimiento,  $a=1$  corresponde a la formación de dos cadenas inactivas por desproporción y  $a=2$  a la formación de una cadena inactiva por combinación. En la distribución de Schulz-Flory  $a=1$ , y para  $n=\infty$  esta se convierte en una distribución de Poisson.

Los promedios se dan en las ecuaciones (1.4.3) y (1.4.4), la polidispersidad es dada por la ecuación. (1.4.5)

$$\bar{i}_n = \frac{n}{\psi} \quad (1.4.3)$$

$$\bar{i}_w = \frac{(n+1)}{\psi} \quad (1.4.4)$$

$$\frac{\bar{i}_w}{\bar{i}_n} = \frac{1+1}{n} \quad (1.4.5)$$

La distribución de Schulz es un límite de la distribución binomial e incluye un número de otras distribuciones como casos especiales. Esta distribución se ilustra en la figura 1.4.

En las figuras se puede notar que en la distribución exponencial de Schulz en comparación con la distribución de Schulz-Flory, las curvas encuentran su punto máximo en el eje y " $n_i$ ", aproximadamente a un valor correspondiente a 2 veces de  $\bar{i}_n$

Los valores de  $a$  pueden ser no integrables, en este caso el factorial de las ecuaciones (1.4.2a) y (1.4.2b) se reemplaza por una función gamma [ $a! = \Gamma(a+1)$ ] de modo que la distribución de frecuencia y la distribución en peso son:

$$n_i = \frac{e^{-i\psi} i^{a-1} \psi^i}{\Gamma(a)} \quad (1.4.6)$$

$$w_i = \frac{e^{-i\psi} \psi^{a+1} i^a}{\Gamma(a+1)} \quad (1.4.7)$$

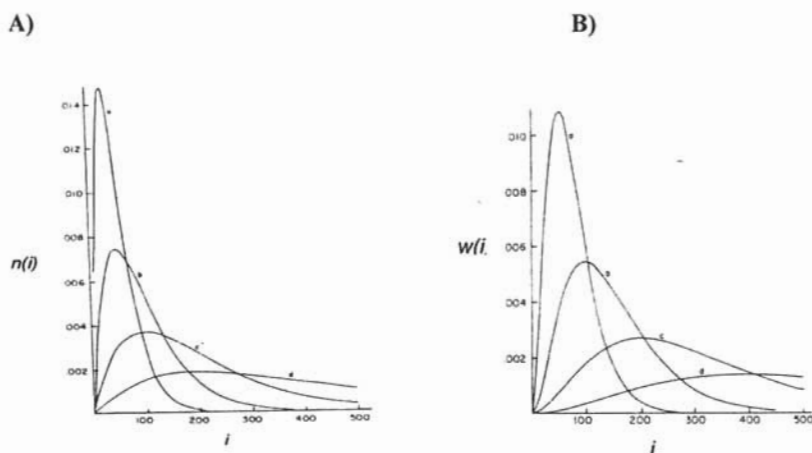


Figura 1.4. La distribución Schulz, se muestran las ecuaciones (1.4.1) y (1.4.2) como una función de  $i$  para varios valores de  $\bar{i}_n$ . A) La distribución de frecuencias para la distribución de Schulz con  $n = 2$ : (a)  $\bar{i}_n = 50$ ; (b)  $\bar{i}_n = 100$ ; (c)  $\bar{i}_n = 200$ ; y (d)  $\bar{i}_n = 400$ . B) La distribución en peso para la distribución de Schulz con valores correspondientes a la distribución de frecuencias de la figura (A): (a)  $\bar{i}_n = 50$ ; (b)  $\bar{i}_n = 100$ ; (c)  $\bar{i}_n = 200$ ; y (d)  $\bar{i}_n = 400$ .

## 1.5 DISTRIBUCIÓN GENERALIZADA EXPONENCIAL

De una manera más general la distribución exponencial incluye tres parámetros empíricos  $\psi$ ,  $a$  y  $c$ , dada por las ecuaciones (1.5.1) y (1.5.2) donde  $c$  es una constante

. En el caso donde  $c = 1$  y  $\psi = 0.5$  este es la distribución convencional  $\gamma^2$ . Esta se hace la distribución más probable cuando  $a = c = 1$

Donde  $\gamma$  es el número promedio de unidades monoméricas agregado a cada centro reactivo.

$$n_i = c \psi^{a/c} i^{a-1} [\exp(-\psi i^c)] \Gamma(c) \quad (1.5.1)$$

$$w_i = c \psi^{(a+1)/c} i^a [\exp(-\psi i^c)] \Gamma(a+1/c) \quad (1.5.2)$$

Donde  $\psi = -\ln \phi$  como en la distribución de Schulz. Los grados promedio de polimerización son:

$$i_n = \frac{\Gamma[(a+1)/c]}{\psi^{1/c} \Gamma[a/c]} \quad (1.5.3)$$

$$i_w = \frac{\Gamma[(a+2)/c]}{\psi^{1/c} \Gamma[(a+1)/c]} \quad (1.5.4)$$

Para este tipo de distribución  $a = 1$ ,  $\psi = 1/\bar{i}_n$  y  $c = 1$  para que equivalga a una distribución de Schulz-Flory, y  $a > 0$ ,  $\psi = a/\bar{i}_n$ ,  $c = 1$  para una equivalencia con una distribución de Schulz. El caso especial donde  $a = c-1$ ,  $c > 1$  y  $\psi = [\bar{i}_n \Gamma(1-1/c)]^{-c}$ , se aplicó por primera vez en polímeros por Tung. A esta distribución se le conoce como distribución Weibull - Tung, la distribución en peso resultante se muestra en la ecuación (1.5.5). Esta distribución puede ser integrada de manera analítica, ecuación (1.5.6), lo cual representa una ventaja para manejar los datos experimentales; En contraste con la distribución de Schulz que solo puede ser integrada numéricamente.

$$w_i = c \psi i^{c-1} \exp(-\psi i^c) \quad (1.5.5)$$

$$\int w(i) di = 1 - \exp(-\psi i^c) \quad (1.5.6)$$

## 1.6 DISTRIBUCIÓN LOGARÍTMICA NORMAL.

La distribución normal o Gaussiana describe la distribución simétrica de individuos sobre la media. Aunque puede usarse como una aproximación a la distribución de Poisson o para otras distribuciones estrechas, como por ejemplo en polímeros fraccionados, ésta no puede ser usada para describir de forma exacta distribuciones de peso molecular debido a su simetría sobre la media que requerirían longitudes de cadena negativas; Su uso se limita solo a la descripción de grados de polimerización o longitudes de cadena. Una forma de solucionar este problema es asumiendo que el logaritmo de la longitud de cadena es una distribución Gaussiana.

Una función de grado de polimerización fracción en peso normal distribuido cuya forma sea estrecha se puede escribir como se indica en la ecuación (1.6.1). Se puede observar en la figura 1.5 *curva c*, que una pequeña región de la función tiene valores de  $i$  negativos.

$$w_i = C_w \exp \left[ \frac{-(i - \bar{i}_w)^2}{2\sigma_w^2} \right] \quad (1.6.1)$$

La distribución normal está representada por una ecuación con dos parámetros, donde  $C_w = 1/\{2\pi^{1/2}\sigma_w\}$  es el factor de normalización. Los parámetros son el grado de polimerización promedio en peso  $\bar{i}_w$ , el cual es equivalente a el valor medio de la distribución fracción en peso ( $i_{mw}$ , el grado de polimerización como el máximo), y la desviación estándar de la distribución ( $\sigma_w$ , la mitad del ancho de la curva a 0.607 de la altura máxima) la cual está dada por la ecuación (1.6.2)

$$\sigma_w^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} w_i (i - \bar{i}_w)^2 di = \bar{i}_w \bar{i}_w - (\bar{i}_w)^2 \quad (1.6.2)$$

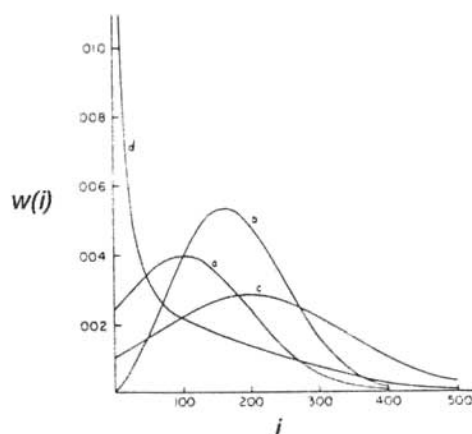
La distribución fracción en número correspondiente a la ecuación (1.6.1) no es una distribución normal, está dada por la ecuación (1.6.3)

$$n_i = (\bar{i}_n / i) w(i) \quad (1.6.3)$$

La distribución fracción en número es menos simétrica que la distribución fracción en peso dando una fracción relativamente grande de valores  $i$  bajos, lo cual se puede observar en la figura 1.5 *curva d*. Si se requiere una fracción en número normalmente distribuida se puede redefinir la ecuación (1.6.2) en términos de los parámetros de la distribución normal dando como resultado la ecuación (1.6.3), la cual se muestra en la figura 1.5 *curva* para la cual también se observa una región de valores negativos.

$$n_i = C_n \exp \left[ \frac{-(i - \bar{i}_n)^2}{2\sigma_n^2} \right] \quad (1.6.4)$$

Donde  $C_n = 1/\{2\pi^{1/2}\sigma_n\}$  y  $\sigma_n^2 = \bar{i}_n \bar{i}_w - (\bar{i}_n)^2$ .



*Figura 1.5.* Comparación de las funciones frecuencia y peso de la distribución normal. La curva *a* corresponde a la distribución normal de  $n_i$ , ecuación (1.6.4) cuyos valores de grado de polimerización promedio en peso y en número son,  $\bar{i}_n = 100$  y  $\bar{i}_w = 200$ , la curva *b* corresponde a la distribución en peso dada por la ecuación (1.6.5). En la curva *c*  $w_i$  está distribuido normalmente, ecuación (1.6.1), cuyos valores de grado de polimerización promedio en peso y en número son,  $\bar{i}_n = 100$  y  $\bar{i}_w = 200$  y su distribución de frecuencias, ecuación (1.6.3) corresponde a la curva *d*. Para obtener áreas unitarias, los límites de integración son  $-\infty$  y  $+\infty$  en lugar de  $0$  a  $+\infty$  utilizados usualmente.

La distribución fracción en peso correspondiente a la ecuación (1.6.4) no es una distribución normal, está dada por la ecuación (1.6.5)

$$w_i = \left( \frac{i}{\bar{i}_w} \right)^n n_i \quad (1.6.5)$$

La distribución normal, explicada anteriormente no puede ser utilizada para describir el ancho de la distribución de pesos moleculares ya que los pesos moleculares negativos no existen. Para solucionar este problema se pueden utilizar las propiedades conocidas de la distribución normal, en la cual se asume que la distribución logarítmica en peso del tamaño molecular está normalmente distribuido. Entonces se reemplaza  $i$  de la ecuación (1.6.1) por  $\ln i$  e  $\bar{i}$  por  $\ln i_0$ .

La distribución logarítmica normal fue usada por primera vez para polímeros por Lansing y Kraemer cuando investigaban el ancho de la distribución de pesos moleculares de la gelatina, posteriormente Wesslau encontró útil esta distribución para describir la distribución del polietileno. La distribución normal fracción en peso aplicando el logaritmo al grado de polimerización da como resultado la ecuación (1.6.6).

$$w(\ln i) = C \exp\left(-\frac{\{\ln i - (\overline{\ln i})_w\}^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.6.6)$$

Donde  $w(\ln i)d\ln i$  es la fracción de cadena con valores de  $\ln i$  en el intervalo  $\ln i$  a  $(\ln i + d\ln i)$ . En esta ecuación el factor de normalización es  $C = 1/\{(2\pi)^{1/2} \sigma\}$ ,  $(\overline{\ln i})_w$  es el grado de polimerización promedio logarítmico en peso. Y  $\sigma = \left[ \int w(i) [\ln i - (\overline{\ln i})_w]^2 di \right]^{1/2}$ , es la desviación estándar de la distribución logarítmica.

La fracción en peso del polímero es dada por  $w(\ln i)d\ln i$  o por,  $w(i)di$  que es la distribución correspondiente al grado de polimerización fracción en peso. Igualando las dos fracciones en peso da  $w(i) = w(\ln i) (d\ln i/di) = w(\ln i)(1/i)$ , y sustituyendo en la ecuación (1.4.6) resulta la ecuación (1.6.7).

$$w(i) = C/i \exp\left(-\frac{\{\ln i - (\overline{\ln i})_w\}^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.6.7)$$

El grado de polimerización promedio en peso logarítmico  $(\overline{\ln i})_w$  es equivalente a  $\ln i_{mw}$ , donde  $i_{mw}$  es el valor medio de la distribución fracción en peso. Substituyendo en (1.4.7) obtenemos la siguiente ecuación en la forma más común.

$$w(i) = C/i \exp\left(-\frac{\{\ln(i/i_{mw})\}^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.6.8)$$

Los promedios son dados por las ecuaciones (1.6.9) y (1.6.10). Esta distribución es la distribución logarítmica normal, ilustrada en la *figura 1.6*, algunas veces se le refiere a esta distribución como la distribución Lasing Kraemer.



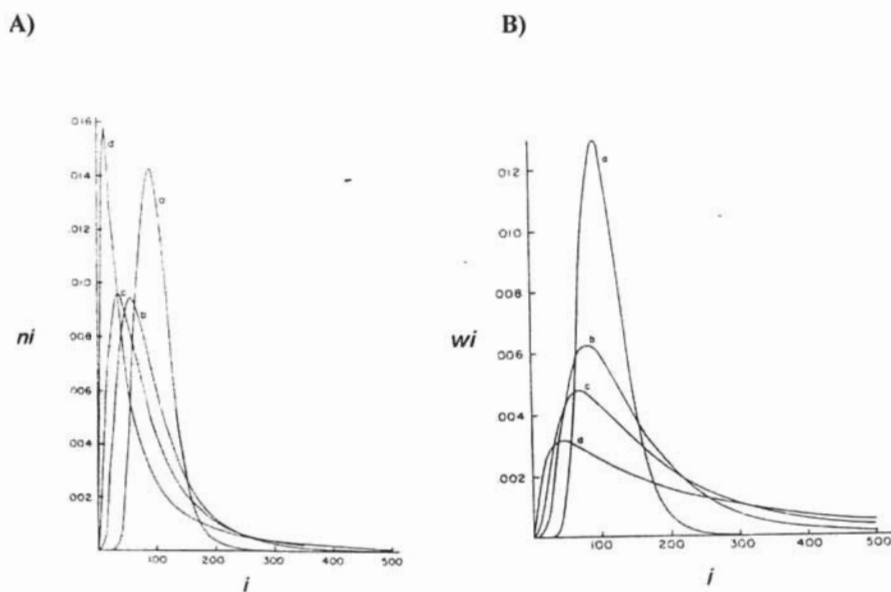


Figura 1.6. Función frecuencia A) para la distribución logarítmica normal como una función de  $i$  para  $i_n = 100$ . Distribución fracción en peso B) para la distribución logarítmica normal en las mismas condiciones de la figura A).

Este ha sido un modelo popular de función de distribución, principalmente por la facilidad con que las constantes  $i_0$  y  $\beta$  se pueden determinar de datos de fraccionación.

$$\bar{i}_n = i_{mw} \exp(-\sigma^2/2) \quad (1.6.9)$$

$$\bar{i}_w = i_{mw} \exp(\sigma^2/2) \quad (1.6.10)$$

## 1.7. DISTRIBUCIÓN DE POISSON

Esta distribución se obtiene en las polimerizaciones sin reacciones de transferencia o terminación. Los centros activos son generados en eventos de iniciación y la propagación se lleva a cabo continuamente hasta que el monómero se agota. Las polimerizaciones de este tipo son conocidas como vivientes debido a que el centro activo permanece, teóricamente, por un tiempo indefinido. La polimerización aniónica es el ejemplo más representativo de esta clase de polimerizaciones.

Una forma simple de interpretar estas reacciones consiste en considerar una reacción de iniciación rápida, en la que todas las moléculas de iniciador reaccionan simultáneamente con el monómero para generar las especies activas primarias. En este caso todos los centros activos se generan enseguida y cada uno tiene una probabilidad idéntica de propagación. Si la conversión es bastante alta una cantidad significativa de moléculas monoméricas es polimerizada por cada centro activo, y si la propagación es irreversible, entonces la distribución de pesos moleculares es equivalente a la distribución aleatoria de un gran número de objetos en un pequeño número de categorías idénticas. El resultado es una distribución de Poisson, para la cual la distribución en número de longitudes de cadena, es dada por la ecuación (1.7.1), donde  $\gamma$  es el número promedio de unidades monoméricas agregado a cada centro reactivo. La distribución en peso es dada por la ecuación (1.7.2) y los promedios en número y peso, así como la polidispersidad están dados por las ecuaciones (1.7.3), (1.7.4) y (1.7.5), respectivamente. En la figura 1.7 se muestran las curvas correspondientes a una distribución de Poisson para varios valores de  $i_n$

$$ni = \frac{e^{-\gamma} \gamma^{i-1}}{(i-1)!} \quad (1.7.1)$$

$$wi = \frac{ie^{-\gamma} \gamma^{i-1}}{(i-1)!(\gamma+1)} \quad (1.7.2)$$

$$\bar{i}_n = 1 + \gamma \quad (1.7.3)$$

$$\bar{i}_w = \frac{1 + \gamma + \gamma}{(1 + \gamma)} \approx 1 + \bar{i}_n \quad (1.7.4)$$

$$\frac{\bar{i}_w}{\bar{i}_n} = \frac{1+1}{\gamma} \quad (1.7.5)$$

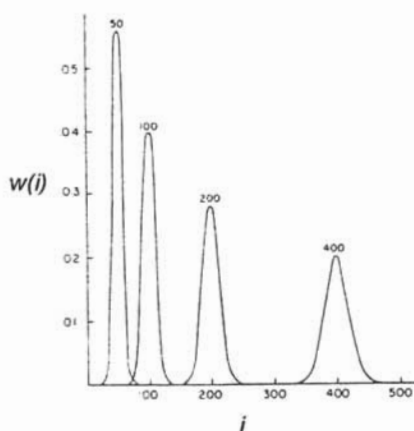


Figura 1.7. Distribución de Poisson como una función de  $i$  para varios valores de  $\bar{i}_n$ .

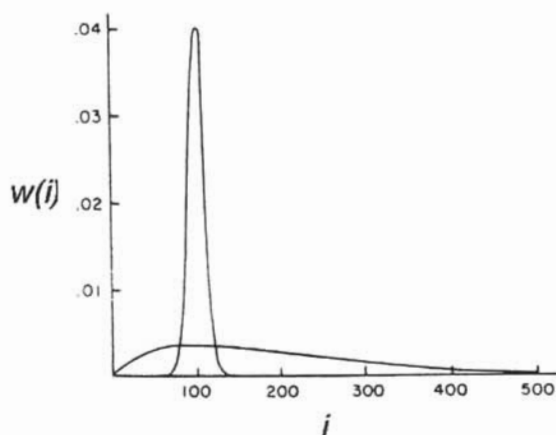


Figura 1.8. Comparación de la distribución de Poisson y la distribución de Schulz-Flory, las curvas son una distribución en peso con  $\bar{i}_n = 100$ .

Resulta interesante comentar los efectos de la conversión durante una reacción de polimerización en sistemas vivientes. Cuando inicia la polimerización el número total de centros reactivos se mantiene constante a lo largo de la misma. Como el monómero es consumido, en el caso de un reactor batch, el parámetro  $\gamma$  incrementa, pero la función de distribución permanece sin cambio. El mismo parámetro  $\gamma$  aplica para todas las moléculas de polímero en el sistema.

## 1.8 DESVIACIONES DE LAS DISTRIBUCIONES IDEALES

Hasta ahora hemos visto dos casos donde la distribución de pesos moleculares puede predecirse con simplicidad. Las polimerizaciones que son iniciadas instantáneamente en ausencia de reacciones de transferencia y terminación, llevan a la distribución de Poisson. Mientras que aquellas que tienen iniciación continua, terminación aleatoria y transferencia de cadena llevan a la distribución más probable, por lo menos bajo condiciones donde la velocidad de iniciación y propagación permanecen constantes. Ambas situaciones son ideales las cuales se pueden aproximar en la práctica con un cuidadoso control.

En el caso general los mecanismos pueden ser más complicados y las velocidades de las reacciones de iniciación, propagación, transferencia y terminación pueden cambiar con la conversión. Esto debido a cambios en la concentración de las especies y cambios en las constantes de velocidad. En principio la distribución refleja la historia de la polimerización y puede ser relacionada con el mecanismo en los casos donde este es bien entendido. Goodrich ha discutido en general el problema de predecir la distribución de pesos moleculares desde esquemas cinéticos. En la práctica esto no es simple. No existen tratamientos universales, aunque se pueden plantear algunas generalizaciones. En las siguientes secciones se da un bosquejo cualitativo de casos más específicos, los cuales tienen relevancia práctica.

### Polimerización con terminación por combinación.

En el caso particular de la polimerización por radicales libres es posible tener cadenas que se desactivan por reacciones de combinación. En este caso, si la concentración del monómero permanece constante, la distribución es dada por las ecuaciones (1.5.7) y (1.5.8). Al comparar la distribución en número de Poisson con la más probable, cuando se tienen terminaciones por combinación, se puede esperar la ausencia de cadenas cortas ya que estas no son tomadas en cuenta en una distribución de Poisson. La distribución de pesos moleculares es más estrecha que en el caso de terminación por desproporción, por lo que el índice de polidispersidad es menor ( $IP = \bar{i}_w / \bar{i}_n = 1.5$ ). En realidad la mayoría de las polimerizaciones por radicales libres tienen una mezcla de mecanismos de terminación; la distribución resultante es una combinación de las ecuaciones (1.5.6) y (1.5.7) considerando un factor de peso apropiado.

$$n_i = \phi^{i-1} (1 - \phi) \quad (1.5.6)$$

$$n_i = (-\ln \phi)^2 i \quad (1.5.7)$$

$$w_i = \frac{[(-\ln)^3 i^2 \phi^i]}{2} \quad (1.5.8)$$

### Polimerización de radicales libres con consumo de monómero.

En la distribución más probable, se consideró una polimerización en la cual la velocidad de iniciación y la concentración del monómero permanece constante para que  $\phi$  permanezca constante durante la polimerización. En realidad esta situación es rara, lo más común es el caso de una reacción batch, donde la velocidad de iniciación puede ser constante pero la concentración del monómero decrece con la conversión cuando el monómero es consumido. Si la propagación es irreversible y la terminación es por desproporción o transferencia, entonces la distribución más probable representa la distribución instantánea; la distribución de las cadenas formadas al comienzo de la polimerización corresponde a la distribución más probable con el valor de  $\phi$  en ese punto. De esta manera la concentración del monómero decrece, y el valor de  $\phi$  cambia, la distribución de pesos moleculares permanece más probable pero el promedio de los pesos moleculares disminuye. Para esta situación la distribución más probable representa la distribución instantánea de un polímero siendo formado en un momento dado; la distribución completa es efectivamente la circunvolución de la serie infinita de la mayoría de las distribuciones probables. Las mismas consideraciones generales aplicarán a una reacción en que el iniciador se consume y la velocidad de inicio disminuye con la conversión, aunque en este caso el peso molecular promedio tiende a aumentar con la conversión.

Es importante notar el contraste entre esta situación y la distribución de Poisson de una polimerización viviente. En el caso de la polimerización viviente y incrementa con la conversión pero los mismos valores aplican a todas las moléculas poliméricas en cualquier tiempo; el peso molecular promedio en peso incrementa con la conversión y la distribución de peso molecular no cambia. En el caso más general el valor de  $\phi$  cambia con la conversión pero las moléculas de polímero se forman con la distribución apropiada para la conversión en que son generadas. En el caso más típico, donde la velocidad de inicio es constante pero el monómero es gastado la longitud de cadena promedio desciende con la conversión.

## 2. COPOLIMERIZACIÓN DE SISTEMAS QUE FORMAN COMPLEJOS

Los copolímeros son compuestos macromoleculares que se forman al polimerizar dos monómeros diferentes, en el caso en el cual polimerizan tres monómeros diferentes se forman terpolímeros. La síntesis de este tipo de polímeros es de muy amplio uso en la industria, ya que al reaccionar unidades monoméricas diferentes, los polímeros formados adquieren una mezcla de propiedades de las especies reaccionantes. Esto resulta muy útil ya que se pueden mejorar las propiedades de los polímeros para su aplicación; tal es el caso, por ejemplo, de copolímeros de estireno, el poliestireno es un buen aislante eléctrico que, moldeado adecuadamente, proporciona partes integrantes para radios, televisores y automóviles. Su copolimerización con butadieno (30%) agrega tenacidad; con acrilonitrilo (20-30%), aumenta la resistencia al impacto y a los hidrocarburos; con anhídrido maleico, resulta un material soluble en agua, por lo que se le emplea como dispersante. El caucho sintético es un copolímero de butadieno estireno (75% butadieno, 25% estireno) ampliamente utilizado. El ABS, que es también un plástico de muy amplia utilización, es un terpolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno.

Estas reacciones de copolimerización se pueden dar por cualquiera de los distintos tipos de polimerización, polimerización iónica, de coordinación, por etapas o por radicales libres. Asimismo podemos obtener copolímeros de diferentes tipos: alternados, cuando hay una ordenación regular de los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  en la cadena, es decir  $(M_1 M_2)_n$ ; aleatorios, si las secuencias de  $M_1$  y  $M_2$  se ordenan arbitrariamente, es decir  $M_1 M_1 M_2 M_1 M_2 M_2 \dots$ ; De bloque si se encuentran secuencias largas con la misma unidad de repetición en la cadena, como,  $(M_1)_n (M_2)_n$ , de injerto, si las extensiones de la cadena con el segundo monómero son ramificaciones, es decir,  $-M_1 M_1 M_1 M_1 - \dots$



Debido a las diferentes reactividades de los monómeros, como se muestra en la tabla 2.1, la composición del copolímero puede ser diferente de la composición de la mezcla de reactivos utilizada como materia prima.

Para explicar con más detalle consideremos la polimerización vinílica por radicales libres de dos monómeros,  $M_1$  y  $M_2$ : el radical libre que crece puede reaccionar con cualquiera de los dos monómeros, en cada paso, para continuar la reacción en cadena.

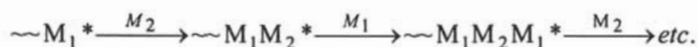
Primeramente tenemos la concentración relativa de los dos monómeros a mayor concentración de determinado monómero, se tiene mayor probabilidad de que éste sea incorporado a la cadena y de que sus unidades sean más abundantes en el producto final; Pero las reactividades relativas de los monómeros son las que determinan la probabilidad con la cual se adicionará un monómero u otro, es decir, a mayor reactividad del monómero este tendrá la mayor probabilidad. En la polimerización **vinílica** por radicales libres la reactividad del doble enlace carbono – carbono se ve afectada por la estabilidad del radical nuevo que se forma, el radical libre más estable tiende a formarse más rápidamente.

**Tabla 2.1. Reactividades y cocientes de reactividad típicos de copolimerización por radicales libres a 60 °C.**

<i>M1</i>	<i>M2</i>	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
Butadieno	Metacrilato de Metilo	0.70	0.32	0.22
	Estireno	1.39	0.78	1.08
	Metilacrilato	0	2.5	0
Anhídrido Maleico	Metacrilato de metilo	0.03	3.5	0.11
	Estireno	0	0.02	0
	Acetato de vinilo	0.003	0.055	0.0002
Estireno	p- Cloroestireno	0.74	1.025	0.76
	Fumaronitrilo	0.23	0.01	0.002
	p-Metoxiestireno	1.16	0.82	0.95
	Acetato de vinilo	55	0.01	0.55
	Cloruro de vinilo	17	0.02	0.34
	2 - Vinilpiridina	0.56	0.9	0.50
Metacrilato de metilo	Estireno	0.5	0.5	0.25
	Acetato de vinilo	20	0.015	0.30
	Cloruro de vinilo	12.5	0	0

En la copolimerización del estireno ( $M_1$ ) y butadieno ( $M_2$ ), la reacción puede producirse por medio de cualquiera de los dos radicales en desarrollo: Pueden originarse cadenas radicales que terminen con estireno ( $\sim M_1^*$ ), o cadenas radicales que terminen con butadieno ( $\sim M_2^*$ ). Cualquiera de estos radicales se puede unir a cualquiera de los monómeros para generar un copolímero que se encuentre distribuido al azar. Se ha encontrado que un copolímero de butadieno estireno es de este tipo, sin embargo el butadieno es 1,4 veces más reactivo que el estireno de modo que si las concentraciones de ambos monómeros son iguales se obtendrá un polímero donde predominan las unidades de butadieno. Asimismo, puesto que se consume más rápidamente el butadieno, las concentraciones relativas de los monómeros cambian a medida que la reacción avanza, por lo cual la composición del polímero cambia al final de la reacción, ya que las macromoléculas formadas al principio de la reacción son más ricas en butadieno que las formadas al final. Estos efectos se pueden compensar para obtener copolímeros de la composición deseada si se ajusta la proporción de monómeros que se alimentan al reactor.

Las reacciones de copolimerización ciertamente no son verdaderamente aleatorias; existen algunas reacciones de adición que predominan. Para que una copolimerización produzca copolímeros rigurosamente aleatorios se necesita que las relaciones de reactividad sean iguales a 1, lo cual no es comúnmente el caso. En general los valores de reactividad son diferentes de 1 lo que conduce a diferentes clases de copolímeros. En el caso de que los valores de reactividad sean cero se obtienen copolímeros perfectamente alternados. Podemos citar como ejemplo una copolimerización entre el anhídrido maleico y el etilbenceno (1,2-difeniletano) ambos no homopolimerizan o lo hacen con mucha dificultad; en esta polimerización el copolímero resultante es 50:50 independientemente de la concentración inicial. Esto es por que un radical en desarrollo que termina con una un monómero tiende a adicionarse al monómero *opuesto*.



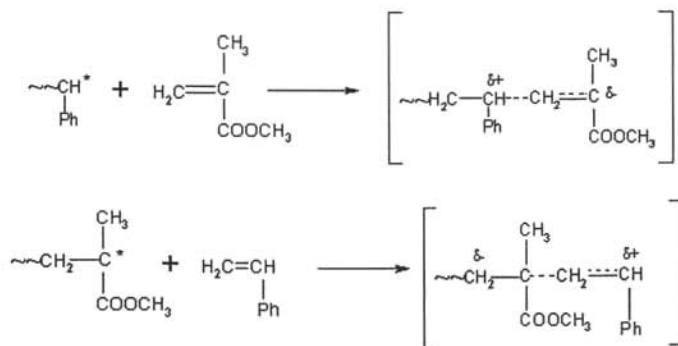
El anhídrido maleico es mucho más reactivo que el etilbenceno ante radicales que terminan con una unidad etilbenceno y el etilbenceno es mucho más reactivo ante radicales que terminan con anhídrido maleico.

La tendencia a la copolimerización alternada se estableció de manera cuantitativa por Prank R. Mayo y Walling . Sus investigaciones fueron fundamentales para el desarrollo de la química de los radicales libres: por primera vez se demostró la dependencia de la reactividad del radical atacante, lo que condujo directamente al concepto de los *factores polares*, los cuales no solamente operan en la copolimerización sino en reacciones por radicales libres en general.



La interpretación de **Mayo y Walling** consistió en que a pesar de que los radicales libres son neutros, presentan cierta tendencia a ganar o perder electrones, por lo cual presentan alguna tendencia electrofílica o nucleofílica, por lo cual los estados de transición para sus reacciones pueden ser polares, en los que el radical puede adquirir una carga parcial negativa o positiva. En la copolimerización, un sustituyente generalmente ejerce un efecto polar -atracción o liberación de electrones- sobre el radical libre. Una atracción electrónica de un sustituyente hace electrofílico al radical libre pero también deja menos apto para donar electrones al correspondiente alqueno, haciendo menos disponibles los electrones que el radical busca. En consecuencia, el radical libre se adicionará preferentemente a un monómero que contenga un grupo liberador de electrones. En forma análoga, un radical nucleofílico que contiene un grupo donador de electrones elegirá un monómero que contenga un sustituyente que atrae electrones.

En la copolimerización de estireno y metacrilato de metilo se obtiene un copolímero alternado porque sus sustituyentes son de polaridad opuesta: el grupo  $-\text{COOCH}_3$  del metacrilato tiende a atraer electrones; en el estireno, el grupo fenilo tiende a liberarlos (por resonancia). Por lo tanto, se estabilizan los estados de transición para la adición a los monómeros opuestos. Eso lo podemos ilustrar en la figura 2.1.



**Figura 2.1.** Estado de transición durante la formación del radical libre en la copolimerización metacrilato de metilo - estireno.

Recientemente se ha puesto en duda el concepto de los estados de transición polares, al menos para las reacciones en las que se sustrae hidrógeno, como en la halogenación, por ejemplo. Se ha sugerido que en estos casos los grupos atractores o liberadores de electrones afectan la reactividad simplemente porque fortalecen o debilitan los enlaces de los hidrógenos del sustrato.

Si definimos los efectos polares sobre las reacciones de radicales libres como efectos que se deben a una atracción o liberación electrónica y no que sean debidos al acomodo del electrón impar entonces no cabe duda acerca de su existencia; lo que se pone en duda es la *interpretación* de tales efectos.

Se debe tener presente que los efectos polares se *superponen* a los que se deben a la deslocalización del electrón impar. Así por ejemplo, tanto el estireno, como el butadieno, son sumamente reactivos ante cualquier radical, puesto que el estado de transición contiene un radical libre benfílico o alílico incipiente.

En la actualidad se cree que el complejo de transferencia de carga es la especie activa en la copolimerización alternada, este complejo se forma si un monómero electrón donador fuerte reacciona con un monómero electrón aceptor fuerte. En este caso se formen copolímeros regularmente alternados por iniciación espontánea o más comúnmente en presencia de un iniciador por radical libre, uv, o radiación ( $\gamma$ ) gama. En la tabla 2.2 se muestran algunos donadores y aceptores de electrones.

Los monómeros aceptores fuertes de electrones, como es el caso del anhídrido maleico (MAn) y el dióxido de azufre, pueden reaccionar espontáneamente con monómeros donadores como los éteres vinílicos o los sulfuros vinílicos para formar copolímeros alternados con pesos moleculares razonablemente altos. Algunos sistemas reaccionan más rápidamente en la presencia de un radical iniciador, aún así los copolímeros resultantes retienen la estructura alternada. Bartlett y Nozaki inicialmente sugirieron el concepto de que el complejo de transferencia de carga CTC formado entre un donador y un aceptor de electrones juega un papel muy importante en la copolimerización alternada. Esta idea se baso en la observación de que estas soluciones de donador y aceptor son a menudo coloreadas.

Mayo y sus colaboradores explican el comportamiento de la copolimerización de diversas combinaciones de donadores y aceptores de electrones, entre ellos el anhídrido maleico y estireno, los cuales mostraron una tendencia a alternarse. La figura 2.2 muestra la estructura propuesta para el CTC entre estireno y MAn. La habilidad de estos compuestos para formar complejos moleculares fue sólo parcialmente exitosa para explicar la copolimerización alternada pero la participación del CTC en la copolimerización no pudo ser demostrada.

Tabla 2.2 Donadores y aceptores de electrones

Donadores	e-	Aceptores	e-
Alkil vinil éteres	-1.8	-----	---
Alkil eter vinilo	-1.66	Acrilonitrilo	1.23
Alkil sulfidos vinilo		Anhídrido citraconico	
Benzoselenofenol		$\beta$ -Cianoacroleina	
Butadieno	-0.5	fumarato de dietilo	2.26
Ciclopenteno		maleato de dietilo	1.08
1,1-difeniletileno	-1.71	sulfanona de dietilo	
Butadieno de demetilo		Fumaronitrilo	2.73
Furano		N,N-pirolidona de fumaroilo	
Indole		Anhídrido maleico	2.25
Indeno	-0.71	maleimida	2.86
Isopreno	-0.55	Acrilato de metilo	0.64
$\alpha$ - metil estireno	-1.81	glutaronitrilo de metilo	
Metacrilato de metilo	0.40	maleato de metilo	
2-metacrilato de naftilo		metacrilato de priquilo	
acetileno de fenilo		N-maleimida de fenilo	3.24
eteres penilovinilo		Dióxido de sulfuro	
		Tetracianoquinodio	
2-i-naftaleno de propileno		metano	
Estilbeno		Triciano etileno	
Estireno	-0.8	Vinildieno cianida	1.92
Tiofenol			
Cloruro de vinilo	0.16		
Acetato de vinilo	-0.88		
cloruro de vinilo			
naftaleno de vinilo			
piridina de vinilo			
N-pirolidona de vinilo			

Una gran variedad de sistemas se han estudiado actualmente, y las mejores contribuciones en esta área son de Butler y sus colaboradores, Gaylord *et al*; y Tsuchida *et al*. Estos grupos estudiaron la formación de copolímero de MAN y varias moléculas donadoras tales como furano, dienos conjugados, éteres divinílicos, estireno, cicloalcanos arílicos, y también del donador divinil éter con furanonitrilo, y nitrógeno con alquenos. Estos y otros sistemas investigados se han resumido en el reciente trabajo de revisión de Rzaev<sup>[17]</sup>.

La mayoría de las investigaciones que se han realizado en los últimos 20 años se han enfocado a estudiar la composición<sup>[1-16]</sup> y la característica alternante de los mismos, se han realizado investigaciones que analizan las estructuras poliméricas como triadas<sup>[1]</sup>, otros pocos a estudiar la velocidad de copolimerización<sup>[20,22]</sup>. En otros se han realizado modificaciones de las condiciones de reacción para obtener copolímeros aleatorios en vez de alternados<sup>[24, 16]</sup>.

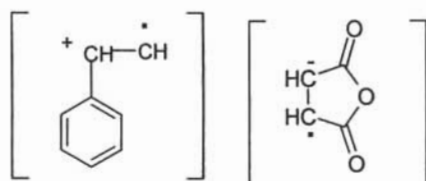
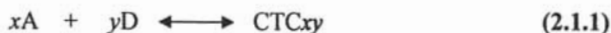


Figura 2.2. Complejo de transferencia de carga MAn y Estireno.

## 2.1 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DEL TIPO DONADOR ACEPTOR DE ELECTRONES

Como se mencionó anteriormente el complejo de transferencia de carga es una especie que se forma entre un donador y un aceptor de electrones por medio de interacciones electrónicas entre ellos. Se supone que existe un equilibrio entre ellos como se muestra en la ecuación (2.1.1), donde  $x$  y  $y$  normalmente tienen un valor de 1.



La constante de equilibrio  $K$  se representa como:

$$K = \frac{[CTC]}{[A][D]} = \frac{[CTC]}{([A]_0 - [CTC])([D]_0 - [CTC])} \quad (2.1.2)$$

Donde  $[A_0]$  y  $[D_0]$  son la concentración inicial del aceptor y del donador en la mezcla. Antes de obtener los valores de  $K$  es indispensable establecer la estequiometría del complejo. Esta constante puede medirse mediante técnicas espectroscópicas

**Tabla 2.3. Constantes de equilibrio  $K$ , para la formación del complejo de transferencia de carga entre Anhídrido maleico y algunas moléculas donadoras de electrones.**

Donador de electrones	$10^2 K$ ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	Solvente	T(°C)	Método
Estireno	24	CHCL <sub>3</sub>	25	uv
Estireno	34	n-Hexano	30	NMR
□-Estireno de metilo	7	CDCL <sub>3</sub>	-	NMR
Acetato de vinilo	6.6	CHCL <sub>3</sub>	25	uv
Acetato de vinilo	6	-	-	uv
Acetato de vinilo	56	n-Hexano	25	NMR
Furano	6.9	CHCL <sub>3</sub>	RT	NMR/uv
Furano	47	Heptano	24	uv
Furano de metilo	5.8	CHCL <sub>3</sub>	RT	uv
Furano de dietilo	2	CHCL <sub>3</sub>	RT	uv
Tetrahidrofurano	8.6	Heptano	RT	uv
Dihidrofurano	44.5	Hexano	36	NMR
Benzofurano	1	Cicloexano	20	NMR
Dihidropirano	11	Heptano	24	uv
Dihidropirano	2	Diclorometano	-	uv
Eter de divenilo	0.6	CHCL <sub>3</sub>	-	uv
Eter de divenilo	18	Heptano	24	uv
eter etil de vinilo	15	Heptano	24	uv
eter etil de vinilo	3.6	CHCL <sub>3</sub>	23	uv
Eter N-butil de vinilo	56	CCL <sub>4</sub>	20	uv
Eter t-butil de vinilo	111	CCL <sub>4</sub>	20	uv
Eter isobutil de vinilo	212	CCL <sub>4</sub>	20	uv
p-Dioxeno	6.9	Benceno	25	uv
p-Dioxeno	4	Tolueno	25	uv
p-Dioxeno	5.1	Cloruro de benceno	25	uv
p-Dioxeno	5.4	CHCL <sub>3</sub>	25	uv
p-Dioxeno	4.7	Acetona	25	uv

Existen diversos sistemas de anhídrido maleico, el cual es un poderoso aceptor de electrones como se mencionó anteriormente, éste forma complejos con diversos aceptores, En la tabla 2.3 se muestran valores de constantes de equilibrio, para el CTC formado entre anhídrido maleico y moléculas donadoras de electrones.

### 2.1.1 Estequiometría de los Complejos

Los valores de  $x$  y  $y$  de la ecuación (2.1.1) pueden ser establecidos espectroscópicamente usando el método de variación continua propuesto por Job, en el cual la absorción característica de los complejos es monitoreada sobre un rango de concentraciones del monómero y la estequiometría determinada por la composición en la cual ocurre una absorción máxima. Los datos de espectro UV y HMNR son manejables para el análisis de esta técnica, y pueden ilustrarse con los ejemplos siguientes para absorción UV.

En la figura 2.3 se muestra un análisis del CTC para en complejo formado entre AnM y  $p$ -dioxina en cloroformo. La máxima absorción ocurre a  $\lambda = 366\text{nm}$ , pero sólo se muestran las absorciones en otras longitudes de onda, graficadas contra la concentración AnM. En todos los casos se presenta un máximo a una composición (1:1) y para el complejo se asume que se tiene esta estequiometría. La estequiometría (1:1) es común en la mayoría de los sistemas estudiados pero no puede prevalecer universalmente.

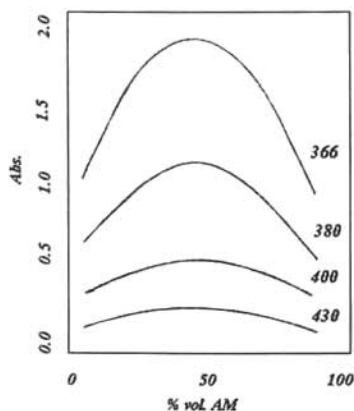


Figura 2.3. Análisis del complejo de transferencia de carga formado entre AnM y  $p$ -dioxina en solución de cloroformo, usando el método de variación continua. Las curvas son determinadas a longitudes de onda de 366nm, 380nm, 400nm, y 430nm.

Un enfoque general ha sido propuesto por Twatsuky y Yamashíia quienes asumieron que pueden existir dos equilibrios y la absorción  $d$  se expresa como:

$$d = K_1 \varepsilon_1 [A][D] + K_2 \varepsilon_2 [A]^v [D]^y \quad (2.1.3)$$

Donde  $K_1$  y  $\varepsilon_1$  son las constantes de equilibrio y el coeficiente de extinción molar del complejo (1:1), respectivamente, mientras para el segundo término representa la posible formación de un complejo (x : y), cuya constante de equilibrio y coeficiente de extinción son  $K_2$  y  $\varepsilon_2$ . Si sólo existe un complejo el segundo término desaparece y se tiene una dependencia lineal de  $d$  en las concentraciones de los monómeros.

### 2.1.2 Medidas De las Constantes de Formación del Complejo K por absorción UV y Absorción Visible.

La formación de un CTC está normalmente acompañado por el desarrollo de color en la solución o la aparición de una nueva banda de absorción en la región UV. El método clásico para medir la constante de equilibrio  $K$  consiste en utilizar una nueva absorbancia y medir la intensidad como una función de la concentración del monómero. Algunos otros métodos se han desarrollado, como la técnica antes mencionada HMNR por ser más exacta cuando se aplica.

Si las condiciones son establecidas de tal manera que  $[D] \gg [A]$  entonces el método de *Benesi – Hildebrand* puede usarse para determinar el valor de  $K$ . La absorbancia  $d$  en una longitud de onda dada puede ser relacionada con  $K$  mediante la ecuación (2.1.4):

$$\frac{l}{d}[A]_0 = \frac{l}{\varepsilon} + \frac{l}{\varepsilon K} \frac{l}{[D]_0} \quad (2.1.4)$$

Donde  $[D]_0$  y  $[A]_0$  son las concentraciones iniciales del sonador y aceptor respectivamente, " $l$ " es la longitud óptica y  $\varepsilon$  es el coeficiente de extinción del CTC. El siguiente arreglo de la ecuación (2.1.5), es propuesto por Scott:

$$\frac{l}{d}[A]_0[D] = \frac{l}{K\varepsilon} + \frac{[D]}{\varepsilon} \quad (2.1.5)$$

La ecuación de Benesi – Hildebrand puede aplicarse sólo para complejos 1:1; esta no siempre es la mejor manera de medir  $K$ , particularmente cuando el CTC es débil es decir que el donador o aceptor sean débiles. Podrían presentarse valores cero o negativos para la constante y pueden observarse curvaturas en la gráfica a altas concentraciones de donador, dependiendo del solvente usado en las mediciones.

La ecuación de Scott (2.1.5) es una mejora de la ecuación de *Benesi – Hildebrand* (2.1.4), pero ambas ecuaciones tienden a dar valores desiguales a los puntos experimentales, además de ser insensible a más de una estequiometría en solución, es decir que si existe una competencia de formación de complejos entre los monómeros y la solución, estas ecuaciones no detectan estas diferencias. Por este motivo Foster modificó la ecuación (2.1.5) a la forma que se muestra en la ecuación (2.1.6), donde  $n$  es incluido para permitir la posibilidad de estequiometrias diferentes de los complejos (1:1). El término del lado izquierdo se grafica contra  $d$  para varios valores de  $n$  obteniéndose una línea recta en la cual los valores de  $K$  y  $n$  pueden calcularse. La ventaja de utilizar la ecuación (2.1.6) es que se puede considerar un rango de concentraciones más grande.

$$\frac{d}{[D]_0^n} = K\varepsilon[A]_0 - Kd \quad (2.1.6)$$

Posteriormente se hizo una modificación a la ecuación (2.1.6) por *Katelaar*, ecuación (2.1.7), para un caso especial cuando la banda de cambio de transferencia característico del CTC tiende a trasladarse a una absorción del aceptor, donde  $d^* = d - \varepsilon_A l[A]_0$  y  $\varepsilon_{DA}$  es el coeficiente de extinción del complejo donador- aceptor. Un ejemplo de una gráfica de esta ecuación se muestra en la figura 2.4, para la formación del complejo formado entre AnM - acetato de vinilo en acetonitrilo.

$$\frac{l[A]_0}{d^*} = \frac{1}{(\varepsilon_{DA} - \varepsilon_A)} + \frac{1}{(\varepsilon_{DA} - \varepsilon_A)K[D]_0} \quad (2.1.7)$$

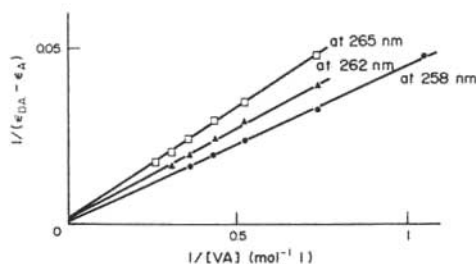


Figura 2.4. Gráfica de *Katelaar* para la determinación de la constante de formación del complejo entre AnM-AV en acetonitrilo.



### Efecto del Solvente en $K$

El efecto del solvente no puede ser ignorado cuando se realiza un determinación de  $K$ . La fuerza del complejo de transferencia de la carga entre dos monómeros dependerá de su poder relativo como donador y aceptor de electrones. Como se mencionó anteriormente se puede observar que en la ecuación de Benesi-Hildebrand se pueden obtener valores cero o negativos de  $K$ , cuando la formación del CTC es débil, una razón para que esto ocurra es el efecto que causa el solvente utilizado sobre el electrón donador o aceptor durante la medición, ya que se ha observado que la formación del CTC depende de la constante dieléctrica del solvente.

Butler y Fujimori midieron los valores de  $K$  para el sistema AnM – éter divinílico (DVE) los cuales se muestran en la tabla 2.4, se puede observar que los valores de  $K$  decrecen con el incremento de la polaridad del solvente.

Tabla 2.4. Efecto del solvente en las constantes de equilibrio  $K$  para la formación del complejo entre Anhídrido maleico y Divinil éter

Donador	Solvente	Constante dieléctrica	$10^2 K$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
Éter divinílico	Heptano	1.9	10.8
	CCl <sub>4</sub>	2.2	9.8
	CHCl <sub>3</sub>	4.8	3.6
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9.1	1.4
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9.1	1.4
	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	10.4	1.3

Se han sugerido varias maneras de explicar este comportamiento. Orgel y Mulliken postularon la existencia de un complejo entre el solvente y uno de los monómeros. Ellos han sugerido una competencia entre este complejo y el CTC formado por los monómeros, por lo que los valores obtenidos de  $K$  a partir del método de Benesi-Hildebrand están sobreestimados. El equilibrio de formación del complejo entre el solvente y monómero es el siguiente:



Donde:

$$K_s = \frac{[(CTC)_s]}{[A][S]} \quad (2.1.9)$$

Dando la siguiente relación:

$$\frac{1}{d} [A]_0 = \left( \frac{1+K_s}{K_f} \right) \frac{1}{[D]} + \frac{1}{\varepsilon} \left( 1 - \frac{K_s}{K} \right) \quad (2.1.10)$$

La cual da la relación ( $K_s/K$ ) como la constante de equilibrio.

Caze y Loucheux desarrollaron esta idea y supusieron que dos complejos (1:1) están en competencia. Fijaron la condición de que las concentraciones  $[D]$  y  $[S]$  son mucho más grandes que  $[A]$  de modo que se establece una relación lineal entre los dos complejos donde la concentración del solvente esta dada por la ecuación (2.1.11).

$$[S] = x - y[D] \quad (2.1.11)$$

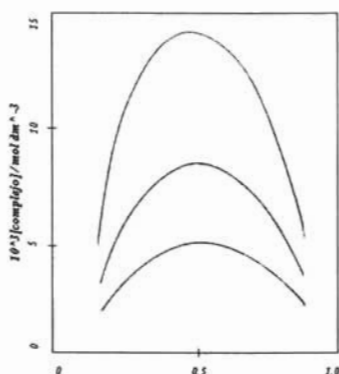
Donde los valores de "x" y "y" pueden ser medidos si se utiliza un volumen de solución constante. Llegando a la siguiente ecuación:

$$\frac{d * 1}{l} \frac{1}{[A]_0} \frac{\bar{\varepsilon}(1+xK_s) + [D](K_e - yK)}{1+xK_s + [D](K - yK_s)} \quad (2.1.12)$$

El coeficiente de extinción molar aparente del aceptor en el solvente  $\bar{\varepsilon}$  puede ser medido por separado.

El método a sido probado en el sistema AnM-Estireno usando cloroformo y acetona como solventes. Cuando el solvente es cloroformo la gráfica de Benesi-Hildebrand es bastante normal, sugiriendo que la formación del complejo entre cualquier monómero y el solvente no es significativa. Se obtiene un valor negativo con acetona, sin embargo, el análisis de la ecuación (2.1.12) indica que el equilibrio principal es el de la formación del complejo entre AnM y acetona

El método de Benesi-Hildebrand da el valor de la  $K$  en solución de cloroformo, pero sólo el método de Caze-Loucheux (ecuación 2.1.12) puede tratar con soluciones de acetona. Los valores de  $K$  son razonables de acuerdo con Tsuchida, quien también consideró la competencia entre el solvente y los monómeros. Ellos midieron las constantes de equilibrio para AnM-S en tres solventes: acetona ( $K = 0.67 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$ ); tetrahidrofurano ( $K = 0.44 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$ ); y benceno ( $K = 0.16 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$ ). Los resultados se muestran en la figura 2.5 en la cual se observa que las concentraciones del CTC disminuyen al disminuir  $K$ .



*Figura 2.5* Efecto del solvente sobre la concentración del complejo AnM – St a 30°C, curva superior cuando el solvente es benceno, la curva de en medio cuando el solvente es tetrahidrofurano y la curva pequeña cuando el solvente es acetona.

### 2.1.3 Efecto de la Temperatura en la formación del CTC.

Seymour y Garner encontraron que al copolimerizar AnM con estireno o  $\alpha$ -metil estireno la estructura alternada esperada sólo se obtenía cuando las temperaturas de polimerización eran menores a 80°C. A temperaturas mayores, el copolímero formado resultaba con estructura aleatoria. Caze y Loucheux notaron que la velocidad de copolimerización del AnM con acetato de vinilo en acetona a 60°C pasa por un máximo en fracción molar AnM = 0.2, pero a 70°C decrece con incrementos de acetato de vinilo en la alimentación. Ellos sugirieron que como la formación de un CTC es una reacción exotérmica, la concentración del CTC disminuye al variar la temperatura de 60 a 70°C de modo que participa menos en la reacción. El sistema fue revisado por Seymour. La absorción uv del complejo ( $\lambda=230$  nm) fue medida a varias temperaturas, y la extrapolación de estos datos, ilustrada en la figura 2.6, sugiere que por encima de 90°C el CTC no existe. Cuando la reacción de copolimerización se llevó a cabo por arriba de los 90°C, se obtuvo un copolímero al azar. Las estructuras se alternan sólo cuando las temperaturas son menores a 90°C. Resultados similares en el sistema AnM- $\alpha$ metil estireno fueron atribuidos también a la pérdida del CTC por arriba de los 80°C.

Estos resultados enfatizan la importancia de la concentración del CTC en la determinación de estructura alternadas en estos sistemas.

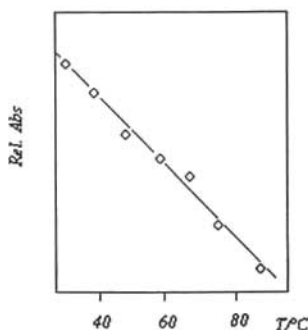


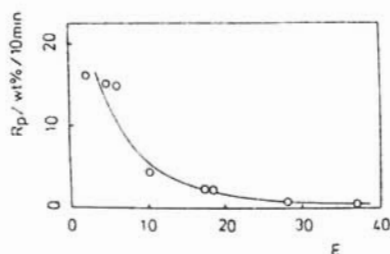
Figura 2.6 La absorción ultravioleta del CTC entre anhídrido maleico y acetato de vinilo, medidos en función de la temperatura a  $\lambda = 230$  nm.

#### 2.1.4 Modelo de la Copolimerización y Efectos del Solvente

Como el CTC aparece para tomar una parte activa en la copolimerización y la de la formación del CTC es influenciada por la competencia del solvente, este sigue el modelo de una copolimerización alternada que puede ser afectada por el solvente usado en la reacción. Tsuchida et. al, midió la velocidad de copolimerización en el sistema AnM - St en los solventes Benceno y tetracloruro de carbono; ninguno de estos solventes tiende a formar complejos significativos con los monómeros. Una velocidad máxima es obtenida cuando la fracción mol del AnM es 0.5, la cual sugiere que la copolimerización procede rápidamente cuando se forma el complejo (1:1) pero decrece cuando baja la concentración de estas especies. El modelo cambia significativamente cuando los solventes usados son acetona y tetrahidrofurano, ambos compiten fuertemente para formar complejos con los monómeros.

En la copolimerización de AnM con DVE, estudiada por Butler y Fujimori; la velocidad inicial de copolimerización en cloroformo se encontró que fue  $\sim 10^2$  mayor que cuando la copolimerización es en dimetilformamida y en general decrece con incrementos de la constante dieléctrica en el solvente; Esto se puede observar en la figura 2.7. Como los valores de K también decrecen con un aumento en la polaridad del solvente, la propuesta es que la velocidad es proporcional a la concentración del CTC presente en el solvente

Por otra parte Goethals obtuvo  $K = 0.01, 0.28$  y  $0.30 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$  para la constante de complejación de AnM con benzofurano (BF), Indio (In), benzotiofeno (BT), respectivamente, pero se encontró que la velocidad de copolimerización tiene un orden diferente  $\text{BF} > \text{BT} > \text{In}$ . Así mientras el CTC es probablemente un contribuyente importante, la reactividad del monómero y la adición libre del monómero no se puede ignorar. Estas diferencias se deben resolver, y un modelo deberá postular un mecanismo apropiado para la alternancia.



**Figura 2.7** La velocidad de copolimerización ( $R_p$ ) de AnM y DVE medidas en función de la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) en el solvente a 60 °C.

### 2.1.5 Modelos de la Copolimerización Alternada

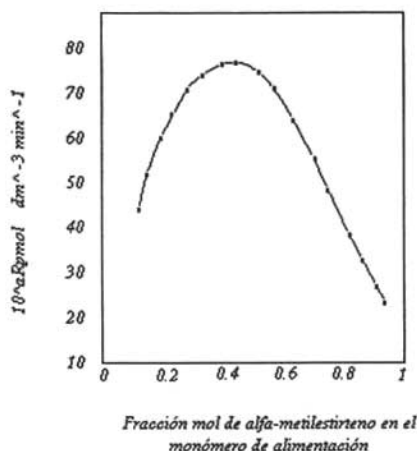
Las evidencias sugieren que el CTC y el monómero libre participan en las reacciones de propagación en la copolimerización alternada. Los modelos más populares son los tres siguientes:

1. El modelo terminal
2. El modelo penúltimo
3. El modelo de participación del complejo.

En los modelos 1 y 2, la copolimerización es dominada por las reacciones alternadas de radicales libres causadas por diferencias de polaridad o reacciones de transferencia de carga entre el radical en crecimiento y el comonómero entrante; En el modelo 2 la reactividad es modificada por la unidad penúltima en el mecanismo.

Esto también depende del estado de transición formado por la reacción de propagación cruzada, ésta es más estable que el estado formado en las reacciones de homopolimerización. Si sólo los monómeros libres están involucrados en la reacción entonces se esperaría observar que la velocidad de copolimerización es siempre proporcional a la suma de la concentración de los monómeros para una composición fija de alimentación. Sin embargo la velocidad de reacción no siempre sigue este comportamiento..

En el modelo 3, la cinética incluye la participación de los monómeros libres y la homopolimerización del CTC. Kobuko presentó una clasificación para una copolimerización alternada basándose en un valor  $K$  medido para el CTC. Este mecanismo tampoco es satisfactorio ya que implica que la velocidad inicial de una copolimerización alterna (1:1) siempre debe ser mayor en una proporción del monómero de alimentación (1:1), con una concentración total del monómero fija. Esto se observa en sistemas como AnM – acetato de vinilo, AnM – DVE, AnM – estireno, N- vinil carbazole – fumaronitrilo, entre otros, la velocidad es máxima a una concentración de monómero (1:1), como se muestra en la figura 2.8 , si la reacción se lleva a cabo en butanona en vez de benceno la velocidad máxima es desplazada, aquí se muestra otra evidencia de la influencia del solvente en este tipo de copolimerizaciones.



**Figura 2.8** Copolimerización en masa de  $\alpha$ -metil estireno y anhídrido maleico a 60 °C, usando AIBN como iniciador.

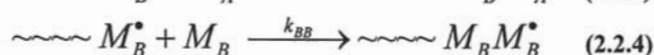
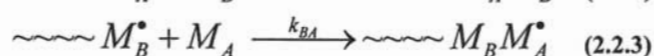
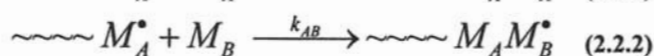
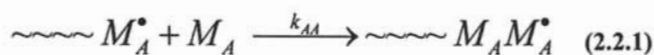
Los modelos anteriores serán explicados con mayor detalle en las secciones siguientes

## 2.2 MODELO TERMINAL

La síntesis exitosa de materiales nuevos por copolimerización vía radical libre requiere del entendimiento de los factores que controlan la estructura de la cadena de copolímeros. Las primeras variables que deben conocerse son la secuencia del comonómero y la composición del copolímero.

Los productos de la copolimerización vía radicales libres son, con poca excepción determinados por la cinética. El problema de predecir la composición del copolímero requiere de un modelo del proceso de copolimerización, para este proceso se han descrito varios modelos para la copolimerización, los cuales se mencionaron en el apartado anterior.

El tratamiento cinético estándar de la copolimerización por radicales libres se inició en 1944, con las contribuciones de Mayo y Lewis, Alfrey y Goldfinger, y por Wall. Posteriormente por Dostal, Norrish y Bookman y por Jenckel. Mayo y Lewis describen en el trabajo experimental la copolimerización de estireno y metacrilato de metilo en términos de un modelo en el cual se asumió que la constante de velocidad por adición de cada monómero depende de la identidad de la unidad terminal en el radical en crecimiento. Se consideraron cuatro pasos elementales en la propagación.



Donde  $k_{AA}$ ,  $k_{AB}$ ,  $k_{BA}$  y  $k_{BB}$  son las constantes cinéticas de velocidad de cada reacción de propagación.

Para escribir las ecuaciones diferenciales que describen las velocidades de desaparición de los monómeros  $M_A$  y  $M_B$ , se consideran constantes las concentraciones de los centros activos  $M_A^\bullet$  y  $M_B^\bullet$ , y se llega a una expresión simple que relaciona la proporción de monómeros en el copolímero ( $d[M_A]/d[M_B]$ ) para las concentraciones de los monómeros  $M_A$  y  $M_B$ , en la mezcla de alimentación.

La velocidad de desaparición de  $M_A$  y  $M_B$  en la mezcla de alimentación durante las primeras fases de la reacción se expresan de la siguiente manera:

Desaparición de  $M_A$ :

$$-\frac{d[M_A]}{dt} = k_{AA} [\sim M_A^\bullet] [M_A] + k_{BA} [\sim M_B^\bullet] [M_A] \quad (2.2.5)$$

Desaparición de  $M_B$ :

$$-\frac{d[M_B]}{dt} = k_{BB} [\sim M_B^\bullet] [M_B] + k_{AB} [\sim M_A^\bullet] [M_B] \quad (2.2.6)$$

Dado que se ha comprobado experimentalmente que el número de cadenas en crecimiento permanece aproximadamente constante durante la copolimerización en la mayoría de los casos, la velocidad de desaparición de radicales libres  $d[M^*]/dt$  es cero. Esta condición es conocida como "estado estacionario" y puede ser aplicada también a cada tipo de radical de tal manera que  $d[\sim M_A^*]/dt = 0$  y  $d[\sim M_B^*]/dt = 0$  por lo que se obtiene:  $[\sim M_A^*]$ :

$$[\sim M_A^*] = \frac{k_{BA} [\sim M_B^*] [M_A]}{k_{AB} [M_B]} \quad (2.2.7)$$

Por tanto el cociente de desaparición de los monómeros  $M_A/M_B$  se puede expresar:

$$\frac{d[M_A]}{d[M_B]} = \frac{[M_A] k_{AA} [\sim M_A^*] + k_{BA} [\sim M_B^*]}{[M_B] k_{AB} [\sim M_A^*] + k_{BB} [\sim M_B^*]} \quad (2.2.8)$$

Donde, los parámetros  $r_A$  y  $r_B$  son las relaciones de reactividad definidas como:

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad y \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (2.2.9)$$

sustituyendo  $r_A$  y  $r_B$  obteniendo de este modo la ecuación del copolímero

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{d[M_A]}{d[M_B]} = \frac{[M_A] (r_A [M_A] + [M_B])}{[M_B] ([M_A] + r_B [M_B])} \quad (2.2.10)$$

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{d[M_A]}{d[M_B]} = \frac{r_A \left( \frac{[M_A]}{[M_B]} \right) + 1}{r_B \left( \frac{[M_B]}{[M_A]} \right) + 1} \quad (2.2.11)$$

Donde  $[M_A]/[M_B]$  es la relación de composición de alimentación y F es la composición del copolímero.

Para hacer un examen completo del mecanismo de copolimerización es necesario tener en cuenta los pasos que siguen estas reacciones: iniciación, propagación, terminación y reacciones de transferencia; pero cuando se tienen grados de polimerización altos se puede admitir que, las reacciones de iniciación, transferencia y terminación tienen una influencia despreciable, cuando las cadenas se encuentran en crecimiento. Esta composición es conocida como aproximación de cadenas largas.



El modelo terminal describe las composiciones de copolímeros preparados a partir de monómeros vinílicos de una amplia variedad de estructuras y reactividades. Por otro lado, el modelo no es útil en la predicción de la distribución de secuencias de comonomeros, ni en la predicción de velocidades de copolimerización para los sistemas con formación de complejos.

Greenley ha proporcionado la tabulación más reciente de relaciones de reactividad de radicales libres, en la cual unas 900 relaciones se han recalculado, vía las ecuaciones de Kelen y Tudos, de los datos experimentales originales.

A partir de los datos de la *tabla 2.5* se pueden observar algunos patrones de reactividad que pueden ser divididos en algunas clases. Las clasificaciones más usuales se mencionan a continuación:

- $r_A \approx r_B \approx 1$  ( $k_{AA} = k_{AB}; k_{BA} = k_{BB}$ ). Ningún centro radical muestra alguna preferencia substancial para  $M_A$  o  $M_B$ , para que las proporciones relativas de consumo del monómero se determinen sólo por medio de las concentraciones relativas en la mezcla de alimentación. Para este caso la ecuación (2.2.5) se simplifica a la ecuación (2.2.12)

$$\frac{d[M_A]}{d[M_B]} = \frac{[M_A]}{[M_B]} \quad (2.2.12)$$

Y las composiciones del copolímero y del monómero alimentado son idénticas. De los sistemas de copolimerización listados en la *tabla 2.5* butadieno – estireno ( $r_A = 1.35 - 1.83$ ;  $r_B = 0.37 - 0.84$ ) y vinil acetato – cloruro de vinilo ( $r_A = 0.24 - 0.98$ ;  $r_B = 1.03 - 2.30$ ) se aproximan más a este modelo. Cada uno muestra desviaciones pequeñas pero significativas.

- $r_A \approx r_B \approx 0$  ( $k_{AA} \approx k_{BB} \approx 0$ ) Cada centro radical muestra una fuerte preferencia a propagarse de manera cruzada. En un caso extremo, la copolimerización es alternada perfectamente y de composición 1:1, sin importar la composición de los monómeros en la mezcla de alimentación. Para este caso la ecuación (2.2.5) se simplifica a la ecuación (2.2.13)

$$\frac{d[M_A]}{d[M_B]} = \frac{[M_A][M_B]}{[M_B][M_A]} = 1 \quad (2.2.13)$$

La copolimerización de anhídrido maleico ( $r_A = 0.00 - 0.02$ ) con estireno ( $r_B = 0.00 - 0.097$ ) se comportan de este modo.

Tabla 2.5. Proporciones de reactividad de monómeros en la copolimerización por radicales libres.

MA	rA	MB	rB	
Acrilonitrilo	0.030 - 0.100	Butadieno	0.10 - 0.45	
	7	Etileno	0	
	6	Anhídrido Maleico	0	
	0.14	Metacrilato de metilo	1.32	
	0.00 - 0.17	Estireno	0.29 - 0.55	
	4.05 - 5.51	Acetato de vinilo	0.040 - 0.060	
	2.55 - 4.00	Cloruro de vinilo	0.020 - 0.070	
	Butadieno	0.50 - 0.75	Metacrilato de metilo	0.027 - 0.32
		1.35 - 1.83	Estireno	0.37 - 0.84
		8.8	Cloruro de vinilo	0.04
Etileno	0.4	Anhídrido Maleico	0	
	0.05	Estireno	14.9	
	0.13 - 0.88	Acetato de vinilo	0.72 - 3.74	
	0.020 - 0.34	Cloruro de vinilo	0.96 - 4.38	
Anhídrido maleico	0.010 - 0.020	Metacrilato de metilo	3.10 - 6.36	
	0.000 - 0.020	Estireno	0.000 - 0.097	
	0.40 - 0.67	Cloruro de vinilo	0.040 - 0.100	
Metacrilato de metilo	0.22 - 0.64	Estireno	0.28 - 0.62	
	22.22 - 28.6	Acetato de vinilo	0.030 - 0.070	
	8.99	Cloruro de vinilo	0.07	
	Estireno	18.8 - 60.0	Acetato de vinilo	0.010 - 0.16
12.4 - 25.0		Cloruro de vinilo	0.005 - 0.160	
Acetato de vinilo		0.24 - 0.98	Cloruro de vinilo	1.03 - 2.30

- $r_A > 1; r_B < 1 (k_{AA} > k_{AB}; k_{BA} > k_{BB})$ . Cada uno de los centros radicales prefiere adherirse a  $M_A$ , para que el copolímero sea siempre enriquecido con  $M_A$  con respecto a la alimentación. Esta situación surge frecuentemente en la copolimerización por radicales, y podemos encontrar muchos ejemplos en la tabla 2.5. Un caso especial es en el cual  $r_A r_B = 1 (k_{AA}/k_{AB}; k_{BA}/k_{BB})$ ; Ambos centros activos muestran la misma preferencia por la adición de uno de los monómeros. Para este caso la ecuación (2.2.5) se simplifica a la ecuación (2.2.14)

$$\frac{d[M_A]}{d[M_B]} = r_A \frac{[M_A]}{[M_B]} \quad (2.2.14)$$

Este comportamiento es conocido como copolimerización ideal.

- $r_A < 1; r_B < 1 (k_{AB} > k_{AA}; k_{BA} > k_{BB})$ . Cada uno de los centros radicales prefiere una propagación cruzada pero la preferencia hacia el monómero no es absoluta. Este resultado es una tendencia a la alternancia, la cual crece fuertemente como  $r_A$  y  $r_B$  se acercan a cero. La copolimerización de acrilonitrilo ( $r_A = 0.00 - 0.17$ ) con estireno ( $r_B = 0.29 - 0.55$ ) proporciona un buen ejemplo. Una característica de tal copolimerización es la existencia de la llamada *composición azeotrópica*, en la cual el copolímero y la composición de alimentación son iguales. Esta situación surge cuando:

$$\frac{d[M_A]}{d[M_B]} = \frac{[M_A]}{[M_B]} \quad (2.2.15)$$

La cual requiere de:

$$\frac{r_A [M_A] + [M_B]}{[M_A] + r_B [M_B]} = 1 \quad (2.2.16)$$

De este modo:

$$\frac{[M_A]}{[M_B]} = \frac{1 - r_B}{1 - r_A} \quad (2.2.17)$$

Esta última ecuación muestra el punto azeotrópico. La composición azeotrópica es de importancia práctica debido a que el cambio de composición con la conversión puede despreciarse. Esto permite copolimerizaciones "batch" a altas conversiones sin heterogeneidades en composición de los productos.

El comportamiento de la copolimerización se resume en forma de curvas de composición, en las cuales la composición del copolímero (como fracción mol de  $M_A$  en el copolímero) se grafica como una función de la composición de alimentación del monómero (como fracción mol de  $M_A$  en la alimentación). La figura 2.9 muestra las curvas de composición para cada una de las cuatro clases de copolimerización anteriormente descritas. Tales curvas de composición, se calculan por medio de la ecuación (2.2.5), reproduciendo satisfactoriamente la forma de las composiciones obtenidas en la gran mayoría de las copolimerizaciones por radicales.

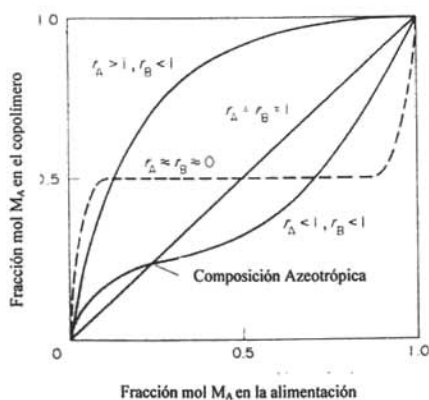
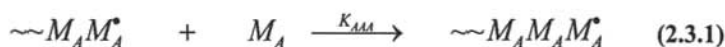


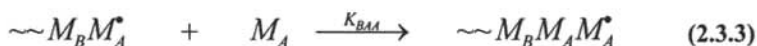
Figura 2.9. Composición de copolímeros (fracción mol MA en el copolímero) como una función de la composición de monómero alimentado (fracción mol MA en la alimentación) para varias combinaciones de relaciones de reactividad.

### 2.3 MODELO PENÚLTIMO

La suposición fundamental del modelo terminal, es que la reactividad del radical creciente es determinada sólo por la identidad de la última unidad monomérica adicionada, lo cual es equivalente a la suposición de que estas velocidades relativas de adición del monómero son insensibles a los sustituyentes más remotos. Los efectos de los sustituyentes son bien conocidos en la química orgánica, y estos son tomados en cuenta en este modelo de copolimerización. Las relaciones de reactividad deben ser afectadas por las unidades que preceden a la unidad terminal.

Mertz, Alfrey Goldfinger sugirieron en 1946 una descripción apropiada de los pasos de propagación. Estos deben tomar en cuenta 4 centros activos diferentes, los cuales se identifican por sus unidades últimas y penúltimas:





La composición del copolímero se determina por las velocidades relativas de desaparición de cada monómero

$$\frac{d[M_A]}{d[M_B]} = \frac{k_{AAA}[M_A M_A^{\bullet}][M_A] + k_{BAA}[M_B M_A^{\bullet}][M_A] + k_{ABA}[M_A M_B^{\bullet}][M_A] + k_{BBA}[M_B M_B^{\bullet}][M_A]}{k_{AAB}[M_A M_A^{\bullet}][M_B] + k_{BAB}[M_B M_A^{\bullet}][M_B] + k_{ABB}[M_A M_B^{\bullet}][M_B] + k_{BBB}[M_B M_B^{\bullet}][M_B]} \quad (2.3.9)$$

Asumiendo las concentraciones en estado estacionario de cada uno de los centros radicales se llega a la ecuación (2.3.10).

$$\frac{d[M_A]}{d[M_B]} = \frac{1 + \frac{r_{BA} X (r_{AA} X + 1)}{r_{BA} X + 1}}{1 + \frac{r_{AB} (r_{BB} + X)}{X (r_{AB} + X)}} \quad (2.3.10)$$

Donde  $X = [M_A]/[M_B]$  y las proporciones de reactividad se definen como:

$$r_{AA} = \frac{k_{AAA}}{k_{AAB}} \quad r_{BA} = \frac{k_{BAA}}{k_{BAB}} \quad r_{AB} = \frac{k_{ABB}}{k_{ABA}} \quad r_{BB} = \frac{k_{BBB}}{k_{BBA}} \quad (2.3.11)$$

Para el caso del sistema anhídrido maleico - estireno, como se mencionó en apartados anteriores, existe una gran tendencia a formar estructuras alternadas, este comportamiento fue analizado por Barb en términos del modelo penúltimo.

En este esquema se asume que la unidad penúltima en la cadena radical en crecimiento afecta la reactividad de la unidad última. Dodgson y Ebdon examinaron este modelo y considera los pasos de propagación vistos en las ecuaciones (2.3.1) a (2.3.6).

Ellos omitieron la última reacción ecuación (2.3.8) debido a que la tendencia para homopolimerizarse es insignificante. La ecuación de composición del copolímero resultante en términos de las relaciones de reactividades definidas previamente, es:

$$\left[ \frac{M_A}{M_B} \right] = 1 + r_{AB} \left[ \frac{M_A}{M_B} \right] \left( \frac{1 + r_{AA} [M_A/M_B]}{1 + r_{AB} [M_A/M_B]} \right) \quad (2.3.12)$$

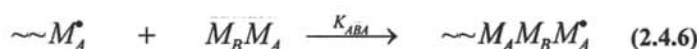
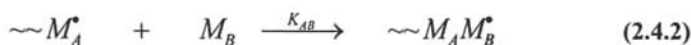
Donde  $(M_A/M_B)$  es la proporción de los dos monómeros en la alimentación.

Se encontró que al calcular las proporciones de reactividad de la ecuación (2.3.12) éstas resultaban dependientes del solvente; la condición  $r_{AB} > r_{AA}$  se sostuvo para todos sus sistemas.

## 2.4 MODELO DE PARTICIPACIÓN DEL COMPLEJO

La copolimerización de sistemas que involucran donadores de electrones y aceptores de electrones es anómala en diversos aspectos. Tales parejas de monómeros producen a menudo copolímeros alternados sin importar la composición de alimentación, y a menudo las observaciones muestran una sensibilidad marcada a la temperatura global de la copolimerización, solvente y concentraciones de los monómeros. Butler y sus colaboradores en sus investigaciones sobre el tema también obtuvieron anomalías en la estereoquímica y regioquímica en ciertas copolimerizaciones con sistemas donador-aceptor de electrones.

Se considera un mecanismo alternativo cuando las reacciones de propagación involucran el complejo de transferencia de carga representado como  $\overline{M_A M_B}$ . Este modelo requiere de ocho pasos de propagación:



El mecanismo fue simplificado asumiendo que los pasos de propagación (2.4.4) y (2.4.8) no son probables de llevar a cabo. Las definiciones de Seiner – Litt de las relaciones de reactividad usadas son:

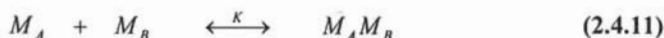
$$r_{AB} = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}, \quad r_{A\overline{AB}} = \frac{k_{AA}}{k_{A\overline{AB}}}, \quad r_{B\overline{AB}} = \frac{k_{AA}}{k_{B\overline{AB}}} \quad (2.4.9)$$

La posibilidad de que un complejo monómero solvente pueda afectar las constantes de velocidad de reacción también fueron abandonadas y la expresión utilizada es:

$$\left[ \frac{M_A}{M_B} \right] - 1 = \frac{\left( \frac{r_{M_A M_B} m_A}{m_B} + \frac{r_{M_A M_B} m_C}{r_{M_A M_B} m_B} \right)}{\left( 1 + \frac{1}{r_{M_A M_B M_B}} + \frac{r_{M_A M_B} m_C}{r_{M_A M_B M_A} m_B} \right)} \quad (2.4.10)$$

Donde  $m_C$  es la concentración del complejo.

Si las adiciones de radical para cada lado del complejo se consideran diferentes, y el equilibrio de acomplejación es:



Se puede intentar un análisis general utilizando la teoría de probabilidad para expresar la composición de copolímeros en términos de lo que Hill y sus colaboradores llamaron "probabilidades de transición del estado estacionario"  $P$  de todas las reacciones de propagación.  $P$  puede ser definido como la proporción de la velocidad en la cual uno u otro de los sustratos ya sea monómero o complejo que se agregan a un extremo de cadena dado, sobre la suma de las velocidades de todos los sustratos que se agregan al mismo extremo de la cadena.

La proporción mol  $M_A$  en  $M_B$  en el copolímero se da como:

$$\frac{d[M_A]}{d[M_B]} = \frac{(1 - P_{BB})(P_{AB} + P_{A\overline{AB}}) + (1 - P_{AB})(P_{BA} + P_{B\overline{BA}})}{(1 - P_{BA})(P_{AB} + P_{A\overline{AB}}) + (1 - P_{AA})(P_{BA} + P_{B\overline{BA}})} \quad (2.4.12)$$

Donde las probabilidades de transición se definen como:

$$\left. \begin{aligned} P_{BB} &= r_B [M_B] / \sum M_B & P_{BA} &= [M_A] / \sum M_B \\ P_{B\overline{AB}} &= s_B [\overline{M_A M_B}] / \sum M_B & P_{B\overline{BA}} &= s_B q_B [\overline{M_A M_B}] / \sum M_B \\ P_{AB} &= [M_A] / \sum M_A & P_{AA} &= r_A [M_A] / \sum M_A \\ P_{B\overline{AB}} &= s_A q_A [\overline{M_A M_B}] / \sum M_A & P_{A\overline{BA}} &= s_A [\overline{M_A M_B}] / \sum M_A \end{aligned} \right\} \quad (2.4.13)$$

Con:

$$\sum M_A = [M_A] + r_A [M_A] + s_A [\overline{M_A M_B}] [1 + q_A] \quad (2.4.14)$$

y

$$\sum M_B = r_B [M_A] + [M_A] + s_B [\overline{M_A M_B}] [1 + q_B] \quad (2.4.15)$$

De esta forma las relaciones de reactividad se definen como:



$$r_A = k_{AA}/k_{AB} \quad r_B = k_{BB}/k_{BA} \quad (2.4.16)$$

$$q_A = k_{A\bar{A}B}/k_{A\bar{B}A} \quad q_B = k_{B\bar{B}A}/k_{B\bar{A}B} \quad (2.4.17)$$

$$s_A = k_{A\bar{B}A}/k_{AB} \quad s_B = k_{B\bar{A}B}/k_{BA} \quad (2.4.18)$$

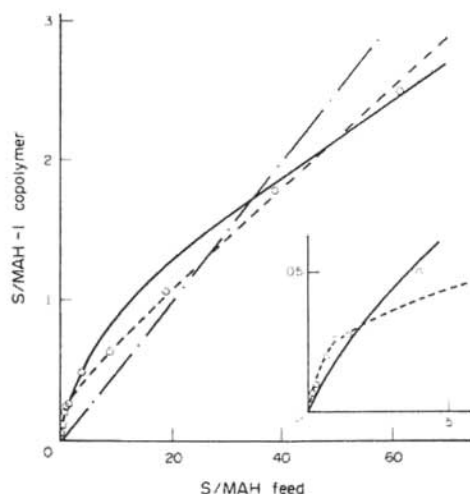
Existen otros dos modelos adicionales los cuales son llamados modelo de disociación del complejo y modelo de propagación los cuales son de menor importancia y no se encuentran descritos extensamente en la literatura.

## 2.5 DISCREPANCIA ENTRE LOS MODELOS

Para elegir que modelo es el más apropiado se realizan análisis de ellos con respecto a su composición.

Uno de los sistemas más investigados son los copolímeros estireno anhídrido maleico los cuales fueron estudiados primeramente por Mayo y sus colaboradores y subsecuentemente por Bamford y por Barb. Tushida et al, Makuda y Abe; Quizá el más amplio estudio a sido por Dogson y Ebdon, los cuales examinaron la iniciación de la copolimerización por radicales libres a 60°C en masa y en distintos solventes..

Este sistema muestra una fuerte interacción donador-aceptor, cuando se hace la medición en hexano, muestra una constante de formación  $K = 0.34 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . La participación del CTC es sugerida por la curvatura mostrada en las gráficas de Fineman-Ross y Kelen-Tudos de los datos muestran una clara tendencia hacia la alternación aunque la composición de AnM en los copolímeros nunca alcanza el máximo teórico de 0.5; Además el modelo terminal no es capaz de obtener datos de composición adecuados para este sistema. Tsuchida et. al, notó un máximo en la velocidad de copolimerización con monómeros que tienen composiciones 1:1, en benceno y tetracloruro de carbono, el cual desaparece con solventes que interactúan con los monómeros como donadores, estos pueden ser tetrahidrofurano (THF) y acetona. Ellos sugirieron que estos cambios indican la participación del CTC en la propagación. Barb aplicó el modelo penúltimo para este sistema S-AnM, y un estudio detallado por Dogson y Ebdon confirmaron que este modelo es el más apegado al comportamiento real. Posteriormente realizó experimentos con el mismo sistema en distintos solventes y probó con los tres modelos para comparar los resultados, suponiendo que el AnM no homopolimeriza. Los resultados mostraron que el modelo penúltimo y el modelo de participación del complejo se ajustan mejor a los datos experimentales que el modelo terminal. En la figura 2.10 se muestra la gráfica de Barb, para la copolimerización del sistema S – AnM en metil etil cetona.



**Figura 2.10.** Gráfica tipo Barb de la copolimerización de estireno - anhídrido maleico en metil cetona a 60°C iniciada con BPO (peróxido de benzoilo). Curva calculada con el modelo penúltimo ecuación (2.3.16) con  $r_{AB} = 0.23$ ,  $r_{AA} = 0.027$  — Curva calculada con el modelo de participación del complejo, ecuación (2.4.), con  $r_{MS} = 0.07$ ,  $r_{SSM} = 0.03$ , y  $r_{SMS} = 0.031$  · · · · · — Curva calculada con el modelo terminal con  $r_{SM} = 0.05$  - - - - -.

Además, ellos mostraron otra evidencia al adicionar  $ZnCl_2$  lo cual llevó a disminuir la tendencia alternante. También al realizar experimentos de dilución, con metil etil cetona como disolvente, la composición del copolímero no cambia tanto como podía ser esperado si el complejo participa en las reacciones de propagación, por lo cual concluyeron que el modelo penúltimo es el más acertado. Trabajos posteriores han soportado esta conclusión.

Farmer et al. utilizando los datos experimentales de Dodgson y Ebdon para copolimerización en masa, realizaron un análisis riguroso utilizando el modelo de participación del complejo sin ninguna restricción. Como se puede observar en la figura 2.11 se obtiene una excelente congruencia, y el análisis da un valor de  $K = 0.19 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . El cual es muy cercano al valor experimental de  $K = 0.25 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Se examinó un segundo caso en el cual se asume que el monómero de anhídrido maleico no reacciona con una cadena radical con anhídrido maleico al final de ella. Ambos dan una igualdad muy buena con los datos experimentales. Este análisis, al igual que algunas investigaciones sobre velocidad de copolimerización, sugiere que la participación del CTC no puede ser ignorada, aunque este sea sólo uno de los factores a considerar.

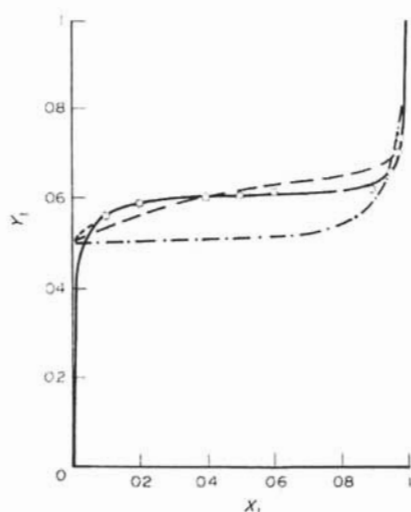


Figura 2.11. Curvas de composición para el sistema Anhídrido maleico - estireno ( $Y_1$  = fracción mol de estireno en el copolímero,  $X_1$  = fracción mol del estireno en la alimentación). —, modelo de participación del complejo sin restricción para el AnM en la secuencia; ----, modelo de participación del complejo solamente con AnM; ·····, modelo terminal por Dodgson y Ebdon; — · — · —, modelo penúltimo por Dodgson y Ebdon.

## 2.6 DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES DE COPOLÍMEROS DE ANHÍDRIDO MALEICO.

En los últimos años se ha mostrado un interés particular por la copolimerización por radicales de sistemas donador aceptor de electrones ya este es un método efectivo para la síntesis de macromoléculas funcionales.

El anhídrido maleico es un poderoso aceptor de electrones y ha sido ampliamente usado como un comonomero en copolimerizaciones alternadas. Este monómero aceptor es difícil de homopolimerizar pero reacciona fácilmente en la copolimerización con comonomeros donadores. Los intentos para polimerizar AnM (el cual es altamente tóxico) para producir poli(2.5-dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl) han sido revisados por Gaylord. La estructura precisa del producto ha sido en algunos casos dudosa, pero el trabajo reciente de Regel y Schneider ha mostrado que el iniciador peroxido de benzoilo para AnM en benceno a 80°C produce el homopolímero cuya estructura no muestra que la cadena este hidrolizada. Los pesos moleculares del producto son bajos teniendo un promedio alrededor de  $3.0 \cdot 10^3 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Este peso molecular aumenta ( $M_n \sim 7.6 \cdot 10^3 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) usando AIBN a bajas temperaturas o por exposición a la radiación la cual produce  $M_n \approx 16.0 \cdot 10^3 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 2.6.1 Sistema Estireno - Anhídrido maleico.

Como ya se ha mencionado el copolímero alternado de estireno – anhídrido maleico es uno de los sistemas donador- aceptor más estudiados.

El Poli(estireno – co – anhídrido maleico) (SMA) es un material polimérico muy utilizado en la industria ya que este muestra muchas propiedades deseables como son miscibilidad cuando se encuentra en mezcla con polímeros estirénicos, gran solubilidad en agua y funciona como película, este copolímero se ha desarrollado para una gran variedad de aplicaciones, como pigmento, dispersante, protector de coloides, y espesador para formulaciones de pinturas, así como en la preparación de adhesivos, entre otras.<sup>[20,12]</sup>

Para este sistema en particular se han estudiado diversos aspectos que involucran, en general la cinética y la composición de copolímeros y propiedades de los mismos<sup>[7,10]</sup>. Sin embargo el enfoque de las investigaciones no está dirigido a la distribución de pesos moleculares; En los trabajos publicados se han realizado mediciones de pesos moleculares para el sistema S - AnM y en muy pocos de ellos muestran la distribución como una caracterización de rutina, a continuación se comentarán los datos de distribución de pesos moleculares para este copolímero.

Shashi D.Baruam<sup>[10]</sup>, ha calculado la distribución de pesos moleculares del copolímero SMA a bajas conversiones, El SMA fue sintetizado a 60 °C con AIBN como iniciador, la obtención de los pesos moleculares se realizó por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) con un equipo Waters modelo 510, con THF como solvente y una velocidad de flujo de 1.0 ml min<sup>-1</sup>, por medio de un conjunto de columnas con tamaños de exclusión 10<sup>6</sup>, 10<sup>5</sup>, 10<sup>4</sup>, y 500 Å. El análisis fue realizado a temperatura ambiente, con un detector refractómetro diferencial. Las curvas GPC obtenidas se analizaron con una curva de calibración obtenida con estándares de poliestireno. En la tabla 2.6 se muestran los valores de peso molecular obtenidos.

**Tabla 2.6.** Datos de pesos moleculares obtenidos para el copolímero Estireno – Anhídrido maleico a 60°C y bajas conversiones.

Composición de alimentación en fracción mol		Conversión %	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
St	AnM				
0.107	0.893	12.5	7700	37400	4.8
0.200	0.800	10.7	6300	13400	2.2
0.362	0.638	20.8	5500	14300	2.6
0.400	0.600	25.2	5400	14600	2.7
0.500	0.500	28.0	4800	11200	2.3
0.574	0.426	26.4	4700	10700	2.3
0.690	0.310	21.8	4400	15500	3.5
0.738	0.262	24.3	4300	17200	4.0

Se puede observar que el peso molecular promedio en número  $M_n$  es grande para los copolímeros con una fracción mol grande de AnM en la alimentación. Los valores indican también que en los valores de polidispersidad de los copolímeros no se observa ninguna tendencia en particular. Los altos valores de polidispersidad indican, que en la etapa de terminación las reacciones por desproporción son predominantes; en estas condiciones se obtienen distribuciones estrechas.

En un trabajo posterior realizado por J. Szalay<sup>[22]</sup>, estudio es carácter alternante del (SMA) con AIBN como iniciador a altas temperaturas y altas conversiones, y midió los pesos moleculares por medio de GPC a condiciones experimentales muy parecidas a las utilizadas por Shashi. Utilizando un cromatógrafo para GPC Waters equipado con un refractómetro diferencial, detector UV y cuatro columnas con tamaños de exclusión de 500 a  $10^5 \text{ \AA}$ . El sistema fue calibrado con estándares de poliestireno y se utilizó THF como eluente. Los datos se muestran en la tabla 2.7.

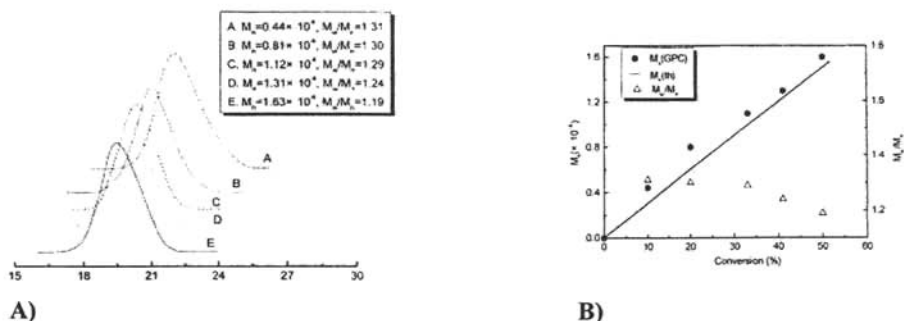
**Tabla 2.7.** Datos de pesos moleculares obtenidos para el copolímero Estireno – Anhídrido maleico a alta conversión y alta temperatura.

Fración mol de St en la alimentación	Conversión de St %	$\overline{M}_n$ /g/mol	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
0.3	80	27000	2.56
0.4	67	24300	2.55
0.5	61	30000	2.50
0.6	56	21900	2.51
0.7	59	30000	2.34

Las observaciones hechas son las mismas del trabajo anterior a diferencia que concluyó que a las condiciones de alta temperatura disminuye la tendencia aleatoria del copolímero.

Otro trabajo que es necesario comentar es el realizado por Ye – Zi You<sup>[2]</sup>, quien quién investigó la copolimerización alternada de SMA a 22°C en presencia de dibenziltrithiocarbonato (DBTTC) este autor afirma que la copolimerización es controlada ya que se obtiene una distribución estrecha y un peso molecular controlado.

Las medidas de MWD fueron realizadas para determinar el peso molecular promedio en número  $\overline{M}_n$  en un GPC Waters 515 equipado con columnas de  $10^3$ ,  $10^4$  y  $10^5 \text{ \AA}$ , utilizando THF como eluente, y estándares de calibración de poliestireno.



**Figura 2.12.** A) GPC de la copolimerización de SAM en presencia de DBTTC. B) Variación de  $M_n$  y  $M_w/M_n$  con la conversión para la copolimerización de estireno (1.550 g) con anhídrido maleico (1.450 g) en THF a 22°C en presencia de DBTTC

Las curvas del GPC se pueden observar en la figura 2.12 a), si analizamos los índices de polidispersidad que se muestran en la figura se observan curvas estrechas. Los resultados se pueden analizar con respecto a los criterios mencionados en el capítulo 1 para una polimerización viviente, bajo estos criterios se señala que las distribuciones estrechas involucran una evolución del peso molecular directamente proporcional al aumento de la conversión, esto implica una concentración constante en los centros activos. En la figura 2.13 b) se puede observar este comportamiento, Bajo estas evidencias se puede concluir que los modelos aplicados para una polimerización viviente son una base adecuada para estudiar este tipo de sistemas.

### 2.6.2 Sistema Estireno - Metacrilato de metilo.

La copolimerización de estireno (S) con metacrilato de metilo (MM) ha sido ampliamente estudiada como una polimerización muy conocida por radicales libres muchos de estos estudios relacionados con la distribución de pesos moleculares se enfocan a la regulación de la estructura alternada de estos sistemas<sup>[28,30]</sup>. De los trabajos revisados sólo se mostrarán los datos reportados por Coote M.L.<sup>[29]</sup>, quien realizó mediciones de pesos moleculares para este sistema con diferentes métodos. La cromatografía de permeación en gel GPC se realizó en conjunto con detectores de dispersión de luz (LALLS) y viscosímetro diferencial (DV), y también con un detector diferencial de índice de refracción (DRI). Estos métodos en combinación tienen la ventaja de evitar la necesidad de utilizar la ecuación de Mark – Houndwik – Sakurada para la calibración (Estos parámetros se analizarán con detalle en el capítulo siguiente)

Las mediciones de pesos moleculares realizadas se muestran en la tabla 2.8, donde se utilizó un detector de índice de refracción.

Tabla 2.8. Datos de pesos moleculares de GPC con un DRI

$F_1$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
0	88444	271798	3.0
0.07	41337	114674	2.7
0.07	43574	123684	2.8
0.07	55161	179138	3.2
0.06	54065	166554	3.0
0.19	42201	100578	2.3
0.25	32593	78068	2.3

Otros estudios realizados son muy similares a los comentados anteriormente en el sistema SMA, se afirma que la distribución de pesos moleculares obtenida en copolimerizaciones en las cuales se desea controlar la estructura alternada del sistema realizándola en presencia de  $ZCl_2$ , que se obtienen distribuciones muy estrechas<sup>[30]</sup> y los pesos moleculares obtenidos se encuentran en el orden de magnitud de los señalados en la tabla 2.8.

### 3. MÉTODOS PARA DETERMINAR LOS PESOS MOLECULARES

Se discutió anteriormente que tanto los polímeros naturales como sintéticos tienen una distribución de pesos moleculares muy diversa, por lo cual es necesario reportar un promedio cuando se caracteriza una muestra.

Tabla 3.1. Métodos directos para determinar los pesos moleculares.

Método	Tipo de peso molecular promedio	Intervalo de pesos de aplicación
Dispersión de luz	$\overline{M}_w$	Hasta $\infty$
Osmometría de membrana	$\overline{M}_n$	$2 \times 10^4$ a $2 \times 10^6$
Osmometría de fase vapor	$\overline{M}_n$	Hasta 40000
Microscopía electrónica y de rayos X	$\overline{M}_n, \overline{M}_w$ y $\overline{M}_z$	$10^2$ a $\infty$
Método isopiéctico (destilación isotérmica)	$\overline{M}_n$	Hasta 20000
Ebulloscofia (elevación del punto de ebullición).	$\overline{M}_n$	Hasta 40000
Crioscopia (descenso del punto de ebullición)	$\overline{M}_n$	Hasta 50000
Análisis de grupos terminales.	$\overline{M}_n$	Hasta 20000
Osmodiálisis	$\overline{M}_n$	500 – 25000
Centrifugación		
Equilibrio de sedimentación	$\overline{M}_z$	$\infty$
Modificación de Archibald	$\overline{M}_z$ y $\overline{M}_w$	$\infty$
Método de Trautman	$\overline{M}_w$	$\infty$
Velocidad de sedimentación	Da un M real solo para sistemas monodispersos	$\infty$



Los tres promedios de peso molecular más importantes son promedio en número  $M_n$ , promedio en peso  $M_w$ , y promedio  $z$   $M_z$ . Los valores absolutos de estos promedios se pueden obtener por métodos de caracterización primaria. Para  $M_n$  se utilizan métodos que se basan en las propiedades coligativas, como pueden ser la ebulloscopia (elevación del punto de ebullición), crioscopia (descenso del punto de congelación), y osmometría; además se puede emplear el análisis de grupos terminales. Para  $M_w$  se utiliza la dispersión de luz y para  $M_z$  se utilizan experimentos de sedimentación. Estos métodos primarios que permiten el cálculo absoluto de los pesos moleculares a menudo necesitan de mucho tiempo y pueden ser costosos, por ello también se puede utilizar una serie de métodos secundarios con los cuales se pueden determinar los promedios de los pesos moleculares de alguna muestra, las distribuciones de peso molecular estrechas se pueden utilizar como referencia y calibración. El más importante de los métodos secundarios es la cromatografía de permeación en gel (GPC), la cual se conoce también como cromatografía de exclusión de tamaños (SEC). Este método es capaz de determinar la distribución de pesos moleculares completa de una muestra polimérica de la cual se pueden determinar todos los promedios de pesos moleculares. Otro método secundario ampliamente usado es la determinación de la viscosidad intrínseca, con la cual se puede determinar el peso molecular promedio de viscosidad. En la tabla 3.1 se muestran los métodos directos más comunes para determinar los promedios de los pesos moleculares.

Todos los métodos clásicos de determinación de pesos moleculares requieren que el polímero se encuentre en disolución. Para minimizar las interacciones polímero – polímero se utilizan disoluciones de concentración menor a 1 g de polímero por 100 ml de disolución. Para minimizar aún más las interacciones del soluto se efectúa la extrapolación de las medidas para obtener los valores a dilución infinita.

---

### 3.1 OSMOMETRÍA.

---

La medida de las propiedades coligativas de una disolución de un polímero implica el recuento de las moléculas del polímero, en una determinada cantidad de disolvente. La propiedad coligativa que sirve para medir los pesos moleculares altos de manera más efectiva es la presión osmótica. Para esta determinación se utiliza una membrana semipermeable por la cual pasan de manera libre las moléculas de disolvente pero no las del polímero.

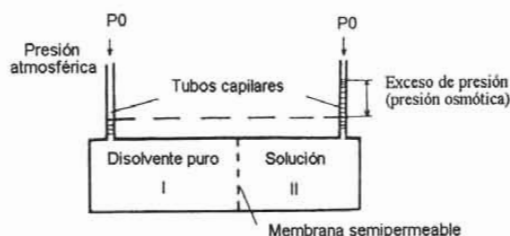


Figura 3.1. Esquema de un osmómetro.

Cuando una capa de disolvente puro está en contacto con una disolución, se produce una dispersión de moléculas de soluto hasta que la concentración sea uniforme en toda la disolución. Si separamos el disolvente y la disolución a través de una membrana semipermeable la cual no deje pasar las moléculas del soluto, como se muestra en la figura 3.1, se observa que, cuando los dos líquidos están a la misma presión, el disolvente pasa a diluir la disolución. El equilibrio termodinámico se alcanza cuando el paso de las moléculas de disolvente a la disolución tiene como efecto crear una presión hidrostática que se opone al paso del disolvente. En el equilibrio se le llama presión osmótica  $\pi$  a la diferencia de presión entre los dos compartimentos. Puesto que la presión osmótica depende de las propiedades coligativas, es decir del número de partículas, la medición de esta presión en función de la concentración, es decir la *osmometría*, podrá aplicarse a la determinación del peso molecular. La presión osmótica en el dispositivo de medición se obtiene a partir de la altura de la columna de líquido de la disolución mediante la ecuación (3.1):

$$\pi = \Delta h \rho g \quad (3.1.1)$$

Donde  $\Delta h$ , es la diferencia de alturas de las columnas de líquido;  $g$  es la gravedad, y  $\rho$  es la densidad de la disolución.

La ecuación clásica de *Van't Hoff*, para la presión osmótica de soluciones ideales diluidas relaciona el peso molecular del soluto de la siguiente manera:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} \quad (3.1.2)$$

Donde  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura a la cual se está llevando a cabo la experimentación,  $M$  es el peso molecular de soluto y  $c$  es la concentración del soluto en la disolución.

La ecuación (3.2) se escribe frecuentemente de la forma:

$$\left(\frac{\pi}{c_2}\right)_0 = \frac{RT}{M_2} \quad (3.1.3)$$

El subíndice 0 señala que es una ley límite válido solo para una disolución infinitamente diluida.

Esta ecuación es la base de la determinación de pesos moleculares por medida de presión osmótica. Para polímeros, las diferencias de tamaño entre las macromoléculas de soluto y solvente es muy importante; las membranas semipermeables relativamente porosas, como la celulosa regenerada y la nitrocelulosa, son muy apropiadas para este tipo de experimentos.

En un compuesto polidisperso, el peso molecular obtenido es el peso molecular promedio en número,  $\bar{M}_n$ . Hay que destacar que, para grados de polimerización elevados, la osmometría es el único método capaz de dar, sin ambigüedad, esta magnitud.

#### Tratamiento de los datos experimentales para obtener $\bar{M}_n$

Para obtener el peso molecular promedio en número de una muestra polimérica por medio de la osmometría, se realizan las mediciones de la presión osmótica en dispositivos similares al mostrado en la figura 3.1 para la muestra de polímero a diferentes concentraciones a una temperatura constante, las concentraciones de dichas soluciones deben estar alrededor de 0.01 g/ml y menores; a partir de los resultados obtenidos se debe realizar una extrapolación de la presión osmótica a concentración nula. Para realizar dicha extrapolación es necesario conocer los coeficientes del virial involucrados en el término de presión osmótica, los cuales se relacionan de la siguiente manera:

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left[ \frac{1}{\bar{M}_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right] \quad (3.1.4)$$

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{\bar{M}_n} [1 + \Gamma_2 c + \Gamma_3 c^2 + \dots] = \left(\frac{\pi}{c_2}\right)_0 [1 + \Gamma_2 c + \Gamma_3 c^2 + \dots] \quad (3.1.5)$$

Donde  $A_2$  y  $\Gamma_2$ ,  $A_3$  y  $\Gamma_3$  se conocen como el segundo y tercer coeficientes viriales, indistintamente.

Las relaciones de los coeficientes viriales se dan en las ecuaciones (3.1.6) y (3.1.7).

$$\Gamma_2 = \frac{1}{v_1 d_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) \quad (3.1.6)$$

$$\Gamma_3 = \frac{1}{3v_1 d_2^3} \quad (3.1.7)$$

Donde  $d$  es la densidad del polímero en gr/ml,  $v$  es el volumen molar de la disolución en ml, y  $\chi$  es un parámetro adimensional característico de las interacciones soluto – disolvente al cual se le llama “coeficiente de interacción” el cual se puede encontrar en tablas.

Como se muestra por la relación entre  $\Gamma_2$  y  $\chi_{12}$  dada por la ecuación (3.1.6), este segundo coeficiente virial es representa una medida conveniente de la calidad de interacción polímero – solvente. En buenos solventes en los cuales las cadenas de polímero se expanden, el valor de  $\Gamma_2$  es grande y, por lo tanto  $\chi_{12}$  es pequeño ( $< 0.5$ ). A condiciones  $\theta$ ,  $\Gamma_2 = 0$  y  $\chi_{12} = 0.5$ .

En el intervalo de concentración correspondiente a presiones osmóticas tales que  $(\pi/c_2) < 3(\pi/c_2)_0$ , se considera que el cálculo de dos coeficientes del virial es suficiente.

En el límite de la solución diluida  $(\pi/c_2)_0$ , los términos de la ecuación 3.1.4 que contienen segundas potencias y mayores se desprecian.

Uno de los métodos para extrapolar  $(\pi/c_2)_0$  a concentración nula consiste en realizar dos gráficas de  $\pi/c$  contra  $c$ , una de ellas debe ser teórica utilizando la siguiente ecuación:

$$\log \left( 1 + \Gamma_2 c_2 + \frac{\Gamma_2^2}{4} c_2^2 \right) = f[\log(\Gamma_2 c_2)] \quad (3.1.8)$$

O la expresión:

$$\log\left(\frac{\pi}{c_2}\right) - \log\left(\frac{\pi}{c_2}\right)_0 = f[\log\Gamma_2 + \log c_2] \quad (3.1.9)$$

Posteriormente se grafican en papel transparente los datos experimentales de  $\log \pi / c_2$  en función de  $\log c_2$ , donde  $\pi = p_2 - p_1$  (gr/cm<sup>2</sup> ó atm) y  $c_2$  es la concentración del polímero en la solución.

A continuación la gráfica experimental se superpone a la curva teórica y se desplaza paralelamente a sus ejes de manera que se obtenga la mejor concordancia posible. El desplazamiento vertical del eje de coordenadas nos da  $-\log\left(\frac{\pi}{c_2}\right)_0$ , mientras que el desplazamiento horizontal nos da  $\log\Gamma_2$ .

Habiendo obtenido el valor de  $\left(\frac{\pi}{c_2}\right)_0$ , el peso molecular promedio en número,  $\overline{M}_n$ , se deduce inmediatamente por la relación:

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{c_2}\right)_0} \quad (3.1.10)$$

Para calcular el peso molecular promedio en número aparente, es decir sin extrapolar el valor  $\pi/c_2$  a concentración nula, únicamente se realiza una gráfica de  $\pi/RTc$  contra  $c$  generando una línea recta con una intercepción de  $1/\overline{M}_n$ , y con pendiente  $A_2$ .

En la figura 3.2 se muestran algunos datos experimentales de  $-(\pi/c_2)$  en función de  $c$  para fracciones de poliestireno en tolueno.

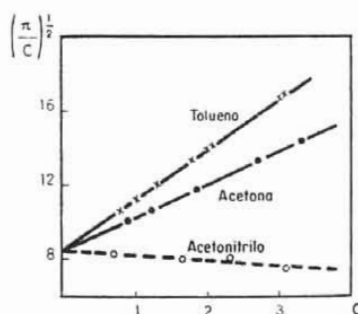


Figura 3.2.  $-(\pi/c_2)$  en función de  $c$  para diferentes fracciones de poliestireno en tolueno,  $\pi$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ),  $c$  ( $\text{g}/100\text{ml}$ ).

### 3.2 DISPERSIÓN DE LUZ

Cuando un haz de luz se propaga a través de un líquido puro no absorbente, la mayor parte de la luz atraviesa directamente este medio, pero una parte se encuentra proyectada en todas direcciones debido a las moléculas del líquido, es decir se difunde. En 1981 Rayleigh demostraba que el color azul del cielo se debe a la dispersión de la luz por las moléculas de gas y las partículas de la atmósfera. La dispersión consiste en la desviación de la luz de todas direcciones a diferencia de la reflexión que es la desviación de la luz incidente de tal manera que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. La energía que se dispersa por segundo (flujo de dispersión) está relacionada con el tamaño y la forma de la partícula dispersante y con el ángulo de dispersión.

La medida de la dispersión de la luz de moléculas de polímeros en dilución es una técnica ampliamente utilizada para la determinación de valores absolutos de  $\overline{M}_w$ . Éste método, que se basa en la heterogeneidad óptica de las disoluciones de polímeros fue desarrollado por Peter Debye en 1944.

En este apartado solo se tratarán los principios básicos de las medidas de dispersión de luz de soluciones diluidas. Este método en muchos aspectos es análogo a la osmometría

La relación fundamental del método de dispersión de luz esta dada como:

$$\frac{kc_2}{R(\theta)} = \frac{1}{M_2 P(\theta)} + 2A_2 c \dots \quad (3.2.1)$$

Donde  $c_2$  es la concentración del polímero en la solución,  $M_2$  es el peso molecular del polímero que cuando este es polidisperso  $M_2 = \bar{M}_w$ ,  $A_2$  es el segundo coeficiente del virial;  $k$  es una constante que esta en función de del índice de refracción del solvente puro  $I_0$ , el "incremento refractivo específico"  $dn/dc$  de una solución de polímero diluida que no es más que el cambio del índice de refracción  $n$  de soluciones diluidas de polímero con el incremento de la concentración del polímero, y a la longitud de onda  $\lambda$  de la luz incidente de acuerdo a la relación:

$$k = \frac{2\pi^2 I_0^2}{N_A \lambda^4} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (3.2.2)$$

Para calcular esta constante se debe conocer el valor de  $dn/dc$ , este valor se calcula por medio de una gráfica de intensidad contra concentración en donde la pendiente de la línea recta da el valor de  $dn/dc$ ; y  $N_A$  es el número de Avogadro =  $6.023 \cdot 10^{23}$  moles  $\text{mol}^{-1}$ . En la ecuación (3.2.1)  $R(\theta)$  es la relación de Rayleigh la cual se define en la ecuación (3.2.3).

$$R(\theta) = \frac{i(\theta)r^2}{I_0V} \quad (3.2.3)$$

En donde  $i(\theta)$  es la intensidad de luz dispersada medida a una distancia  $r$  del volumen dispersado  $V$  y un ángulo  $\theta$  con respecto a la luz incidente. El término  $P(\theta)$  incorpora el efecto del tamaño de la cadena y conformación sobre la dependencia angular de la intensidad de la luz dispersada, y a este se le llama "función de partícula dispersada". En la figura 3.3 se muestra una conformación ovalada que se observa en una muestra de polímero determinada. Cuando se tienen partículas esféricas pequeñas con respecto a la longitud de onda actúan como centros difusores independientes generando una envolvente simétrica de intensidad de luz dispersada. En este caso de partículas pequeñas  $P(\theta)$  es igual a la unidad, y basta con efectuar la medida de la intensidad de luz dispersada de la solución de polímero a distintas concentraciones con un solo ángulo  $\theta$  de referencia de  $90^\circ$ . En el caso de cadenas de polímero cuyas dimensiones son  $> \lambda/2$  la dispersión puede ocurrir desde diferentes puntos de la misma cadena, por esta razón la disminución de la intensidad de la luz dispersada ocurre en otras direcciones provocando interferencias y produciendo envolventes asimétricas de intensidad de luz dispersada; es por ello que en estos casos se realizan mediciones experimentales de la intensidad de luz dispersada de la solución de polímero a distintas concentraciones y a distintos ángulos  $\theta$  por lo regular  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $45^\circ$ , y  $135^\circ$ .

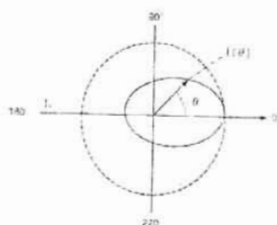


Figura 3.3. – Distribución de la intensidad de dispersión de luz con varios ángulos de una partícula pequeña (línea punteada) se muestra una distribución simétrica, y una molécula grande (línea continua) muestra una distribución asimétrica.

### Determinación del Peso Molecular A partir de la Relación de Rayleigh.

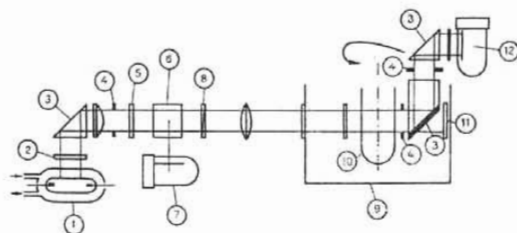
#### Técnica de la Dispersión de Luz

La determinación del peso molecular y de las dimensiones características del polímero necesita de la evaluación de la relación de Rayleigh, del “incremento refractivo específico”  $dn/dc$  y, en algunos casos, del factor de depolarización de las soluciones.

La instrumentación básica de un aparato para medir la intensidad de luz dispersada consiste en:

1. Lámpara de vapor de mercurio ó laser.
2. Célula de medida cilíndrica sumergida en un líquido termostizado cuyo índice de refracción sea muy próximo al del vidrio que constituye la célula, para temperaturas menores a  $50^{\circ}\text{C}$  el benceno es el más utilizado.

La figura 3.4 muestra la instrumentación restante.



– Esquema del fotodifusómetro Fica

1. lámpara de vapor de mercurio SP 500; 2. vidrio anticablu; 3. prisma de reflexión total; 4. diafragma; 5. filtro óptico; 6. vidrio difusor; 7. fotomultiplicador de referencia; 8. polarizador; 9. envía; 10. célula de medida; 11. trampa para la luz; 12. fotomultiplicador de medida

Figura 3.4. – Esquema del Fotodifusómetro Fica.



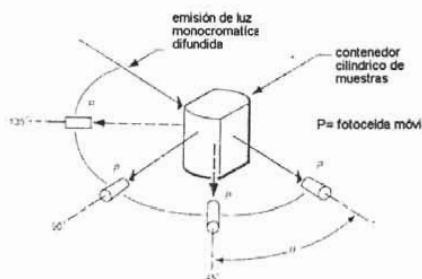


Figura 3.5. – Instrumentación convencional de un difusor de luz, mostrando luz incidente y dispersada, célula de medición y fotomultiplicador.

Las mediciones a distintos ángulos  $\theta$  se realizan mediante una simple rotación al eje de la célula, como se muestra en la figura 3.5.

Medida de la relación de Rayleigh.

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta} r^2}{I_0} \quad (3.2.4)$$

Este valor no puede ser obtenido mediante una comparación directa de la intensidad de luz del solvente puro. Por este motivo, en la mayor parte de los aparatos se mide solamente la intensidad de luz dispersada y se obtiene  $R_{\theta}$  mediante la comparación de una sustancia de referencia. El calibrado de los aparatos es muy importante para conocer la relación de Rayleigh este tipo de calibración se realiza con una sustancia de la cual se conozca el valor de la relación de Rayleigh a la longitud de onda utilizada. Cuando el aparato es suficientemente sensible, se utiliza como referencia benceno ya que este puede ser obtenido muy puro y exento de polvo por destilación fraccionada. Representado por  $I_B$ , la intensidad dispersada por el benceno a  $90^{\circ}\text{C}$  es:

$$R_{B,90^{\circ}} = \frac{I_B r^2}{I_0} \quad (3.2.5)$$

Lo que da para el valor  $R_{\theta}$ , relativo a un compuesto cualquiera:

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta} \text{ corregida}}{I_B} R_{B,90^{\circ}} \quad (3.2.6)$$

Los valores adoptados del valor absoluto de  $R_{B,90^\circ}$ , son los siguientes:

$$\lambda_0 = 4358 \text{ \AA} \quad R_{B,90^\circ} = 48.5 * 10^{-6} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

y

$$\lambda_0 = 5461 \text{ \AA} \quad R_{B,90^\circ} = 16.3 * 10^{-6} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

Los valores de  $\lambda_0$  son los que se utilizan cuando el aparato de medición cuenta con lámpara de vapor de mercurio ya que corresponden a su radiación interna emitida

Entre otras sustancias de referencia usadas citamos el ludox que es fabricado por Du Pont.

Además se deben corregir las medidas de intensidad dispersada en el aparato utilizado, ya que el volumen de la solución al que ellas corresponden depende del ángulo de observación y del índice de refracción de la solución.

Como resultado de la corrección del volumen difusor cuando el medio en el que se encuentra la célula de medición en el aparato es benceno y el calibrado con benceno. La expresión general que se mostró en la ecuación (3.2.1) se escribe:

$$\Delta R_{\theta} = (I_{\theta} - I_{\theta}^0) \frac{n^2}{n_0^2} \times \frac{R_{\theta}}{I_{\theta}} \text{sen}\theta = \frac{P(\theta)kc(1 + \cos^2\theta)}{\frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots} \quad (3.2.7)$$

Donde  $I_{\theta}^0$  representa la intensidad dispersada, a ángulo  $\theta$ , por el disolvente puro.

### Tratamiento de los Datos Experimentales.

Como se mencionó anteriormente las medidas de dispersión de luz se efectúan a ángulos variables, para una serie de concentraciones tales como:  $C_M, 3C_M/4, C_M/2, 3C_M/8$  y  $C_M/4$ . La elección de la concentración máxima,  $C_M$ , depende, del peso molecular del polímero y del incremento del índice de refracción  $dn/dc$ , el cual se calcula como se mencionó en párrafos anteriores. En general se elige de tal modo que la intensidad que difunde la muestra sea de 3 a 5 veces mayor que la del disolvente puro.

Después de haber calibrado el aparato con benceno puro (determinación de la intensidad,  $I_B$ , dispersada a  $90^\circ$ ), se mide la dispersión de luz del disolvente puro,  $I_0^0$ ; posteriormente la de la solución.

Si las dimensiones de la molécula difusora son pequeñas frente a la longitud de onda de la luz incidente; la relación de Rayleigh corregida se relaciona con el peso molecular con las correcciones antes señaladas y un calibrado del aparato con benceno de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\bar{M}_w} = \frac{n_B^2}{n_0^2} \times \frac{I_B}{R_B} \left[ \frac{Kc}{(I_{90^\circ} - I_{90^\circ}^0)} \right]_{c=0} \quad (3.2.7)$$

Todos estos valores son conocidos o se pueden conocer, tomándolos de la medida directa del aparato o calculándolos con las ecuaciones dadas anteriormente por ejemplo calculando  $k$  de la ecuación (3.2.2), ya que la medición se realiza a una longitud de onda constante. Con estos datos calculados se traza una curva de estos valores a las distintas concentraciones de la muestra de polímero, y la extrapolación de esta curva a concentración nula da el valor del inverso del peso molecular promedio en peso  $\bar{M}_w$ .

Cuando se realiza con moléculas de grandes dimensiones, es preciso tener en cuenta la función de corrección  $P(\theta)$ , realizando las mediciones de intensidad de luz dispersada para distintos ángulos  $\theta$ . Entonces se utilizan dos métodos para determinar  $\bar{M}_w$ , los cuales son el de la disimetría y el método del diagrama binario de Zimm. Aquí solo se explicará el método de Zimm.

:

#### Método del Diagrama Binario de Zimm.

Este procedimiento es el más empleado. Se basa en que con un ángulo de observación nulo, las interferencias desaparecen y la función de corrección  $P(\theta)$  vale 1. La medida de la intensidad dispersada a este ángulo es imposible, el resultado se obtiene mediante la extrapolación de los datos obtenidos a ángulos observables ( $\theta > 30^\circ$ ) Zimm ha demostrado que esta extrapolación es la mejor, ya que, para una iluminación con luz natural, se representa  $\left( \frac{kc(1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R_{n,\theta}(\text{corregida})} \right)$  en función de  $\text{sen}^2 \frac{\theta}{2} + k_c$ , en la cual  $k$  es una constante arbitraria tal que los dos términos,  $\text{sen}^2 \frac{\theta}{2}$  y  $kc$ , sean del mismo orden de magnitud, el diagrama obtenido que se muestra en la figura 3.6.

A partir de este diagrama se pueden extrapolar de manera simultánea a ángulo nulo, a lo largo de las líneas a concentración constante. Y a concentración nula en las líneas a ángulo constante. Estas dos nuevas curvas,  $c = 0$  y  $\theta = 0^\circ$ , (las líneas punteadas del diagrama de la figura 3.6), se encuentran sobre el eje  $\left( \frac{kc}{\Delta R} \right)$ , en un punto de ordenada igual a

$$\left( \frac{kc(1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R_{n,\theta(\text{corregida})}} \right)_{\substack{c=0 \\ \theta=0^\circ}}$$

De modo que el peso molecular promedio en peso se obtiene mediante la relación:

$$\frac{1}{\overline{M}_w} = \left( \frac{kc(1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R_{n,\theta(\text{corregida})}} \right)_{\substack{c=0 \\ \theta=0^\circ}} \tag{3.2.8}$$

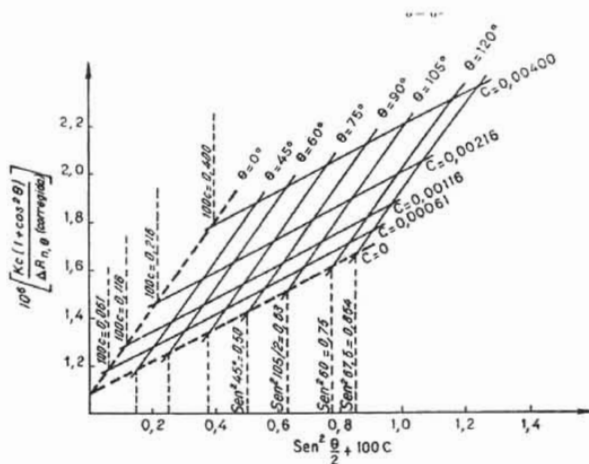


Figura 3.6. – Diagrama de Zimm de poliestireno ( $M = 940,000$ ) en metil – etil cetona.

Si se sustituye la relación de Rayleigh por su valor expresado en función de las intensidades dispersadas, en la ecuación (3.2.9), con un calibrado de benceno esta ecuación queda:

$$\frac{1}{M_w} = \frac{n_B}{n^2} \times \frac{I_B}{R_B} \left[ \frac{kc(1 + \cos^2 \theta)}{(I_\theta - I_\theta^0) \sin \theta} \right]_{\substack{c=0 \\ \theta=0^\circ}} \quad (3.2.9)$$

### 3.3 VISCOSIDAD INTRÍNSECA.

La viscosidad es una de las propiedades más importantes en la caracterización de polímeros, esta es una de las propiedades que diferencian los compuestos macromoleculares de otras moléculas orgánicas ya que la viscosidad de una solución diluida de polímero es mucho mayor que la viscosidad del disolvente puro, incluso a muy bajas concentraciones, especialmente para polielectrolitos y polímeros con alto peso molecular. En la viscosimetría de soluciones diluidas se obtienen medidas cuantitativas exactas de los incrementos de viscosidad de algún solvente en particular y a una temperatura dada. Se ha visto experimentalmente que este incremento de viscosidad depende del peso molecular del polímero, de su estructura lineal o ramificada, del grado de polimerización y de sus interacciones con el disolvente. Este método es utilizado más comúnmente para medir pesos moleculares de polímeros, esto se realiza a través de ecuaciones semiempíricas. La ventaja de este método es que el método es simple, rápido y barato, además de que se puede obtener un amplio rango de pesos moleculares. La desventaja es que los pesos moleculares obtenidos no son absolutos

La resistencia al flujo cuando se aplica un esfuerzo de cizalla es caracterizado por su coeficiente de viscosidad,  $\eta$ , el cual se define como:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.3.1)$$

Donde  $\tau$  (dinas/cm<sup>2</sup>) es el esfuerzo a la cizalla y  $\dot{\gamma}$  (seg<sup>-1</sup>) es el gradiente de velocidad perpendicular al esfuerzo a la cizalla.

Para la viscosimetría de soluciones diluidas no es esencial medir las viscosidades absolutas, es suficiente con medir las viscosidades relativas de un polímero en solución con respecto a un solvente puro. Estas viscosidades pueden ser expresadas con las magnitudes que se muestran en la tabla 3.2, esta tabla también incluye la nomenclatura proporcionada por la IUPAC para estos términos de viscosidad:

Donde  $\eta_0$  es la viscosidad del solvente puro y  $\eta$  es la viscosidad de un polímero en solución de concentración  $c$ . Experimentalmente  $\eta_0$  es el tiempo que se determina para el solvente puro en el viscosímetro y  $\eta$  es el tiempo que se determina para la solución de polímero, es decir que para tratar los datos experimentales  $\eta_0$  y  $\eta$  están dados en segundos.

**Tabla 3.2. Tipos de viscosidad.**

Nombre común	Nomenclatura IUPAC	Ecuación
Viscosidad relativa	Relación de viscosidad	$\eta_r = \eta/\eta_0 \approx t/t_0$
Viscosidad específica	-----	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0$
Viscosidad reducida	Número de viscosidad	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$
Viscosidad inherente	Número de viscosidad logarítmico	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$
Viscosidad intrínseca	Número de viscosidad límite	$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} = (\eta_{inh})_{c \rightarrow 0}$

La viscosidad intrínseca es el término de viscosidad más importante para la caracterización de polímeros, ésta es evaluada por extrapolación de datos experimentales a concentración cero, con el fin de obtener una estimación del límite de la viscosidad reducida cuando la concentración tiende a cero que permita obtener la contribución individual de las moléculas de polímero eliminando las interacciones entre ellas.

Los parámetros termodinámicos que gobiernan la interacción polímero-disolvente así como las dimensiones de las macromoléculas en disolución pueden ser obtenidas a partir de la viscosidad intrínseca.

Las teorías de Debye, Kirwood y Flory relativas a las propiedades de fricción de un polímero en una disolución demuestran que  $[\eta]$  es proporcional al volumen hidrodinámico efectivo de la molécula en disolución e inversamente proporcional al peso molecular, esta relación se representa como:

$$[\eta] = \frac{2.5 N_a V_h}{M} \quad (3.3.2)$$

Donde  $N_a$  es el número de Avogadro,  $V_h$  es el volumen hidrodinámico y  $M$  es el peso molecular.

### 3.3.1 MEDIDAS DE VISCOSIDAD DE SOLUCIONES DILUIDAS

Las viscosidades de soluciones diluidas de polímeros son menores a concentraciones de 0.005 a 0.1 por ello es que las medidas de viscosidad se realizan con soluciones que se encuentren a estas concentraciones, por lo regular se miden en viscosímetros capilares. Las viscosidades relativas se miden indirectamente al realizar medidas por separado de los solventes puros y la solución de polímero usando el mismo viscosímetro. La variación en la temperatura que se puede tolerar es muy pequeña entre un experimento y otro, ya que las viscosidades disminuyen rápidamente con el aumento de la temperatura, el control de temperatura debe ser de  $\pm 0.01$  °C o mejor.

Los viscosímetros capilares proporcionan la manera de observar los efectos de la viscosidad en soluciones de polímero. Existen diversos diseños de viscosímetros capilares, los que se utilizan son los llamados tubo U. Estos son el viscosímetro de Ostwald y el Cannon – Fenske, los cuales se muestran en la figura 3.6.

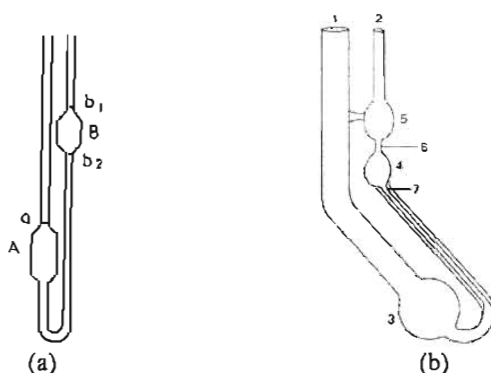


Figura 3.6. Viscosímetros tubo – U: (a) Ostwald, (b) Cannon – Fenske

Como se puede observar en la figura 3.6 en la bombilla de medición se encuentran dos marcas que deben ser tomadas en cuenta para tomar el tiempo que tarda en fluir el líquido, esta bombilla está conectada directamente a un capilar que lleva la solución a la bombilla de depósito. La presión ejercida para que el líquido pueda fluir depende del volumen del líquido por ello es importante que el volumen sea el mismo para cada medición, también es importante que el viscosímetro esté perfectamente bien alineado en posición vertical, ya que pequeñas desviaciones pueden originar cambios significativos sobre la presión. Este problema es esencialmente eliminado con el viscosímetro de Cannon – Fenske teniendo la bombilla de medición en posición vertical sobre la bombilla de depósito.

Existe otro tipo de viscosímetro que es muy utilizado ya que ofrece muchas ventajas con respecto a los otros, este es el viscosímetro de Ubbelohde el cual se conoce también como viscosímetro de nivel suspendido, algunos diseños de este tipo de viscosímetro se muestran en la figura 3.7, el rasgo principal es que tiene un tubo adicional en la bombilla de depósito, esto asegura que durante la medición el capilar se encuentra a presión atmosférica, el efecto en la alineación verticales menos crítico, y el volumen del líquido no es necesariamente constante por que el nivel de líquido suspendido al fondo del tubo capilar es fijo, lo que lo hace muy útil por que esto permite diluir las soluciones dentro del viscosímetro.

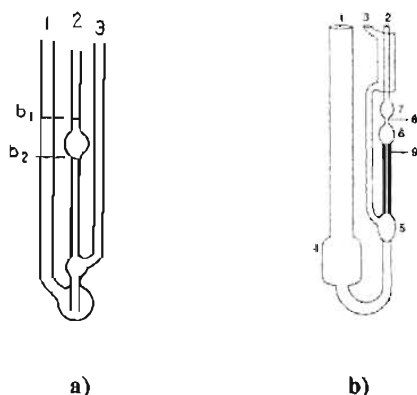


Figura 3.7. a) Viscosímetro de Ubbelohde; b) Viscosímetro de Ubbelohde para diluciones.

### 3.3.2 EVALUACIÓN DE VISCOSIDAD INTRÍNSECA

#### Métodos de evaluación de viscosidad por extrapolación

Existen diversas expresiones que proporcionan la extrapolación de los datos de viscosidad a concentración nula, de ellas las más utilizadas son las siguientes:

$$\text{La ecuación de Huggins: } \eta_{sp}/c = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (3.3.3)$$

$$\text{La ecuación de Kraemer: } (\ln \eta_r)/c = [\eta] - K_k [\eta]^2 c \quad (3.3.4)$$



$$\text{La ecuación de Schulz - Blaschke: } \eta_{sp}/c = [\eta] + K_{SB} [\eta]^2 \eta_{sp} \quad (3.3.5)$$

Donde  $K_H$ ,  $K_K$  y  $K_{SB}$  son las constantes de Huggins, Kraemer, y Schulz - Blaschke respectivamente.

La ecuación de Huggins es aplicable solo cuando  $[\eta]c < 1$ . La ecuación de Kraemer es una aproximación de la ecuación de Huggins, de la cual puede ser derivada asumiendo que  $\eta_{sp} < 1$  y a la ecuación de Schulz - Blaschke se dedujo de manera empírica.

Cada ecuación es capaz de dar una buena estimación de  $[\eta]$ . Las concentraciones de la solución deben ser elegidas de tal modo que  $\eta_{sp} < 1$ , es decir la diferencia entre la viscosidad de la solución y el disolvente puro debe ser pequeña. El límite menor de la concentración depende de la precisión con la cual se mide y de la magnitud de los efectos de adsorción.

Los datos experimentales se deben de graficar como viscosidad reducida  $\eta_r = \eta_{sp}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ , o sea la ecuación de Huggins, contra concentración como se muestra en la figura 3.8; para tratar los datos experimentales deben de examinarse los puntos que muestren alguna curvatura en la tendencia de la gráfica, en particular los datos que corresponden a  $[\eta]c > 1$ ; Es conveniente graficar, en la misma figura, los datos en la forma de la ecuación de Kraemer como  $(\ln \eta_r)/c$  contra la concentración con la finalidad de comprobar que las dos líneas rectas coincidan en el mismo valor extrapolado correspondiente a la viscosidad intrínseca la cual es expresada en  $\text{ml gr}^{-1}$ , es decir el inverso de la concentración.

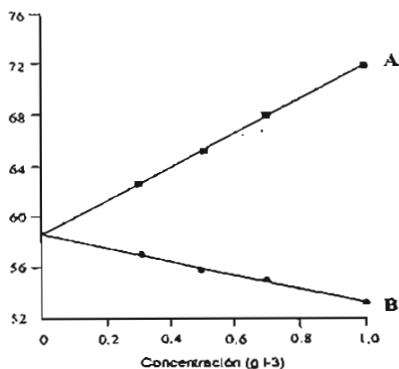


Figura 3.8. Gráfica experimental de  $\eta_{sp}/c$  contra concentración (A), la extrapolación a dilución infinita da  $[\eta]$ , el límite es la viscosidad intrínseca. También se muestra una gráfica de  $[\ln(\eta/\eta_0)]/c$  contra la concentración (B). La extrapolación de esta gráfica a dilución infinita da la misma intercepción que (A), de este modo se corrobora el valor obtenido para  $[\eta]$ .

### Métodos de un solo punto

También existen métodos de un solo punto para análisis rutinarios cuando se requiere obtener  $[\eta]$  a partir de una simple medición de viscosidad específica, particularmente cuando se necesita solo una aproximación. La mayoría de los métodos de un solo punto emplean ecuaciones derivadas de la simplificación o derivación de las ecuaciones (3.3.3) (3.3.4) y (3.3.5) vistas anteriormente. Cuando se utilizan estos métodos, las concentraciones de las soluciones empleadas se deben elegir de tal modo que  $\eta_{ps} \leq 0.2$ , valores más altos pueden dar estimaciones muy pobres de  $[\eta]$ , dichos métodos se basan en las siguientes ecuaciones.

$$\text{Solomon y Ciutá } [\eta] = [2(\eta_{sp} + \ln \eta_r)]^{1/2} c^{-1} \quad (3.3.6)$$

$$\text{Deb y Chatterjee } [\eta] = \left[ 3 \left( \ln \eta_r - \eta_{sp} + \frac{1}{2} \eta_{sp}^2 \right) \right]^{1/3} c^{-1} \quad (3.3.7)$$

$$\text{Ram Mohan Rao y Yaseen } [\eta] = [\eta_{sp} + \ln \eta_r] (2c)^{-1} \quad (3.3.8)$$

Estas ecuaciones solo son válidas cuando se tienen buenos solventes. La ecuación (3.3.6) es ampliamente usada y generalmente se obtienen buenas estimaciones de  $[\eta]$ , cuando el criterio anterior se satisface.

### Tratamientos teóricos de la viscosidad intrínseca

- Teoría de cadenas flexibles

La viscosidad intrínseca depende de la hidrodinámica de las moléculas de polímero y su interacción con el solvente. El comportamiento hidrodinámico de una molécula de polímero es determinado por su estructura química, su tamaño y forma. Diversos modelos han sido propuestos para explicar las mediciones de viscosidad. Estos modelos han supuesto dos tipos generales de cadena polimérica: cadenas flexibles y cadenas rígidas. En este último caso las cadenas se alinean bajo la acción del rozamiento y se acomodan de alguna manera. Este tipo de comportamiento se observa, por ejemplo, en cristales líquidos de polímeros.

Se pueden considerar dos extremos en el comportamiento hidrodinámico; uno cuando las moléculas del solvente fluyen libremente en cada segmento de la cadena y el otro cuando las moléculas del solvente están envueltas y se mueven con el polímero

En el caso de polímeros flexibles en soluciones muy diluidas las cadenas adoptan una configuración esférica en solución. Entonces se puede considerar que dichas moléculas tienen un volumen hidrodinámico. El tamaño de la esfera dependerá de la fuerza de interacción solvente - polímero y también de la interacción segmento-segmento en la cadena polimérica. Si una cadena de polímero está a punto de precipitar en la solución por un descenso en la temperatura o por la adición de una solución en la cual el polímero es insoluble o parcialmente soluble, el volumen hidrodinámico de la cadena polimérica se reducirá hasta un mínimo. En este caso, la proximidad de los segmentos será como la esperada en el estado sólido. La temperatura en la cual un polímero de peso molecular infinito está a punto de precipitar se conoce como temperatura  $\theta$ . Cuando se adiciona un solvente en el cual el polímero no es soluble para causar el mismo efecto se dice que la solución se encuentra a condiciones  $\theta$ . Si las moléculas del polímero están perfectamente disueltas en la solución el volumen hidrodinámico alcanza un tamaño máximo.

Las dimensiones de las moléculas lineales flexibles en solución pueden ser calculadas utilizando una extensión del concepto de movimiento aleatorio, primeramente introducido para explicar el movimiento de las moléculas de gas. Como se mencionó anteriormente la adición de una concentración muy pequeña de polímero a un solvente tiene un efecto significativo sobre la viscosidad. Einstein mostró este efecto para el caso más simple en el cual se considera la viscosidad de una suspensión de partículas rígidas que no tienen interacción entre sí. Posteriormente se han propuesto otras teorías que se acercan mejor al comportamiento real. En estas se consideran perturbaciones de la velocidad del flujo en el interior de la macromolécula, debidas a la interacción hidrodinámica entre las unidades monoméricas, y las que son causadas, a grandes distancias por el conjunto de la partícula.

Se considera que la ecuación dada por Flory y Fox, es la que actualmente representa mejor la variación de la viscosidad intrínseca con el peso molecular que a temperatura  $\theta$  la viscosidad intrínseca está dada por la ecuación (3.3.9), en la cual se considera un polímero de peso molecular grande e impenetrable al disolvente.

$$[\eta] = KM_2^{0.5} \quad (3.3.9)$$

$$\text{Donde } K = \Phi \left( \frac{\bar{r}_0^2}{M_2} \right)^{3/2} \quad (3.3.10)$$

Donde  $\Phi$  es la constante universal estimada por Flory como  $2.1 \times 10^{21}$  si  $\bar{r}_0^2$  está dado en ángstroms,  $\bar{r}_0^2$  es el valor medio de la distancia entre los extremos de la cadena polimérica no perturbada al cuadrado y  $M_2$  es el peso molecular;  $K$  es característico de un polímero a una temperatura determinada

Esta forma de la ecuación es para cuando la solución se encuentra en condiciones  $\theta$ . Sin embargo, la teoría de Flory plantea un caso más general en el cual se considera una cadena polimérica real, por lo cual se multiplica la ecuación (3.3.2) por un factor de expansión  $\alpha$ . La ecuación resultante es:

$$[\eta] = KM_2^{1/2} \alpha^3 \quad (3.3.11)$$

- Evaluación de pesos moleculares

En base observaciones experimentales también surgieron algunas ecuaciones empíricas. La ecuación empírica más importante que se utiliza actualmente es la propuesta por Mark, Houwink y Sakurada; Cabe señalar que la ecuación teórica propuesta por Flory es la que más se acerca al comportamiento experimental expresado en la ecuación de Mark - Houwink - Sakurada.

$$[\eta] = KM^a \quad (3.3.12)$$

Donde  $K$  y  $a$  son coeficientes que dependen de la naturaleza del disolvente, del polímero y de la temperatura, pero pueden considerarse independientes de la concentración y del peso molecular del polímero.

Para la mayor parte de los polímeros el valor de  $a$  esta comprendido entre 0.5 y 1. Los valores comprendidos entre 0.5 y 0.7 generalmente corresponden a macromoléculas lineales y flexibles. Por el contrario los valores comprendidos entre 0.8 y 1 corresponden a polímeros lineales, más rígidos, esto es debido a la presencia de grandes sustituyentes laterales en las cadenas. El valor de  $K$  tiende a descender cuando el valor de  $a$  incrementa.

Para calcular los valores de  $K$  y  $a$  experimentalmente, se utiliza por lo regular una gráfica de  $\log [\eta]$  contra  $\log [M]$  ajustándose a una línea recta donde  $\log K$  es la ordenada al origen y  $\log a$  es la pendiente. Teóricamente este gráfico no es lineal en un amplio rango de  $M$ , por lo cual se debe definir el intervalo de validez de las constantes. También se pueden obtener las constantes por medio de la ecuación (3.3.12) para distribuciones conocidas. Asimismo, se han propuesto algunos métodos para obtener  $K$  y  $a$  por medio de mediciones de cromatografía de permeación en gel.

Cuando se analiza un polímero monodisperso la ecuación (3.3.12), representa el peso molecular promedio en peso, número, y de viscosidad pero cuando es polidisperso el peso molecular de la ecuación solo representa a  $\overline{M}_v$ , el cual ya ha sido definido en el capítulo 1.

Es importante señalar que el comportamiento hidrodinámico de los polímeros difiere cuando los polímeros son ramificados, polielectrolitos o cuando tenemos copolímeros.

Para los copolímeros la presencia de un segundo tipo de unidad repetida causa que el comportamiento en la solución diluida sea más complejo que en el caso de los homopolímeros. La composición del copolímero, su distribución de composiciones, su distribución de secuencias y su distribución de pesos moleculares afectan directamente la viscosidad intrínseca. Las interacciones entre los diferentes segmentos de la cadena y la interacción preferencial de una molécula de solvente con algún comonomero también son de importancia considerable. La ecuación (3.3.12) es aplicable a todos los copolímeros lineales debiendo elegirse el solvente muy cuidadosamente. Sin embargo la calibración requiere de muestras con composiciones similares y distribuciones de pesos moleculares similares. La calibración resulta muy complicada debido a que resulta difícil medir  $M_w$  para copolímeros.

### 3.4 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC).

El peso molecular (MW) y la distribución de pesos moleculares (MWD) son de las más importantes características que se determinan a una muestra de polímero. La cromatografía de permeación en gel (GPC), también llamada cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), es un método de separación para polímeros y proporciona un peso molecular relativo. Porath y Flodin reportaron la primera demostración efectiva de polímeros que pudieron ser separados por la dependencia de tamaño del grado de penetración que pueda tener un soluto en un empaque poroso. Ellos emplearon gel de dextran para cromatografía de filtración en gel. Los polímetros que usaron eran suaves y ligeramente entrecruzados. El término cromatografía de permeación en gel fue definido por Moore, quien desarrolló geles rígidos de poliestireno entrecruzado con un rango de tamaño de poro, apropiadas para la separación en medio orgánico.

La cromatografía de permeación en gel GPC, es muy usada para el trabajo analítico y preparativo con una amplia variedad de sistemas que van de pesos moleculares bajos a muy altos. El método puede ser aplicado para una gran variedad de solventes y polímeros, dependiendo del tipo de gel usada. El método también ha sido usado para la caracterización rutinaria de polímeros y para el control cualitativo, particularmente en determinaciones de MWD.

El uso de detectores múltiples incrementa la potencia de la cromatografía por exclusión de tamaños, particularmente en el caso de copolímeros. Para copolímeros de estireno – anhídrido maléico, no solo se puede determinar la distribución de pesos moleculares, usando un detector diferencial de índice refractivo (DRI), también la información de la composición del copolímero por medio de la combinación de cromatogramas de detectores DRI y UV.

- **Exclusión de tamaños**

En el experimento de GPC, las moléculas de polímero se separan por tamaños o por sus volúmenes hidrodinámicos debido a su habilidad para penetrar en una parte del volumen de poros de las partículas de gel de las columnas empacadas. La muestra se traslada a lo largo de la columna a través de la fase móvil, que es el solvente. Las moléculas más grandes se excluyen de los poros de la fase estacionaria, de este modo las moléculas más pequeñas quedan atrapadas en los poros de la fase estacionaria. Consecuentemente las moléculas que quedaron atrapadas eluyen después.

La separación de un soluto de un tamaño dado en solución es determinada por un coeficiente de distribución,  $K_{SEC}$ , el cual gobierna la fracción de volumen interno de poro del gel,  $V_i$ , que es accesible al soluto. El valor del volumen de retención o volumen de elusión,  $V_r$ , para el soluto es dado por:

$$V_r = V_0 + K_{SEC} V_i \quad (3.3.1)$$

Donde  $V_0$  es el volumen de la fase móvil y  $K_{SEC}$  representa la fracción de volumen de poro accesible a las moléculas. Para moléculas muy grandes que se excluyen totalmente de los poros del gel,  $V_r$  es igual a  $V_0$ . Las moléculas muy pequeñas tienen acceso libre a la fase estacionaria y a la fase móvil, es decir,  $K_{SEC}$  es igual a 1. Para especies intermedias,  $K_{SEC}$  es una constante de separación con valores entre 0 y 1. La dependencia de  $V_r$  sobre el soluto se muestra en la figura 3.9, para solutos con un rango de tamaños, por ejemplo para estándares de calibración.

El volumen de retención esta relacionado con el tiempo de retención a través de la siguiente ecuación:

$$V_r = t_r f_v \quad (3.4.2)$$

Donde  $f_v$  es el flujo volumétrico.

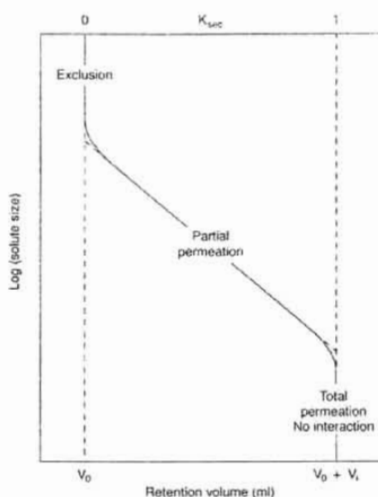


Figura 3.9. Curva de calibración para un mecanismo por exclusión de tamaños.

Se han propuesto muchos modelos teóricos para la separación de polímeros por SEC. Las primeras teorías de la exclusión de tamaños consideraron modelos geométricos simples de los cuales el volumen de poro accesible para un polímero de un tamaño dado se podía calcular. Otras teorías definieron el coeficiente de distribución  $K_{SEC}$  como la proporción de volumen de poro accesible para el soluto de la fase móvil dentro del empaque poroso. Una representación simple de esta aproximación se muestra en la figura 3.10, para una esfera sólida en un poro circular de dos dimensiones. El tamaño de la esfera permite la transferencia de la molécula de polímero de la fase móvil a un poro de la gel dentro del empaque, pero el centro de gravedad de la esfera no se puede acercar al poro de la superficie y así es excluido de un volumen del solvente alrededor del poro de la superficie. Esta exclusión de volumen es dependiente del tamaño de las moléculas de soluto. Un modelo de volumen excluido similar se puede asumir para un anillo rígido y para rollos aleatorios de polímero y se puede extender para varios modelos de forma de poro.



Figura 3.10 Exclusión de tamaños en un poro circular para esferas duras, anillos rígidos y rollos de cadenas aleatorias, se muestran las zonas de exclusión del centro de la esfera y del anillo, además se muestra la conformación permitida (—) y prohibida (——) de un rollo de cadena aleatoria.

El mecanismo de la exclusión predice una calibración universal relacionada entre el tamaño de soluto y  $V_r$ ; Los resultados experimentales se grafican como  $\log(\text{tamaño de soluto})$  contra  $V_r$ , como se muestra en la figura 3.9.

Benoit y sus colaboradores propusieron que el volumen hidrodinámico,  $V_h$ , es proporcional al producto de  $[\eta]$  y  $M$ , donde  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca del polímero en el eluente, esta viscosidad puede ser usada como parámetro de calibración universal. Los resultados experimentales se muestran como una gráfica de  $\log [\eta]M$  contra  $V_r$ , en la figura 3.11 en donde se muestra la relación de la calibración universal para copolímeros y homopolímeros separados por medio de geles de poliestireno entrecruzado con tetrahidrofurano como eluente.

Para polímeros lineales, la interpretación en términos de peso molecular se hace a través de la ecuación de Mark – Houwink – Sakurada ecuación (3.3.12), si las constantes  $K$  y  $\alpha$  de esta ecuación son conocidos,  $\log [\eta]M$  se puede escribir como  $\log M^{1+\alpha} + \log K$ , y  $V_r$  se puede relacionar directamente con  $M$ .

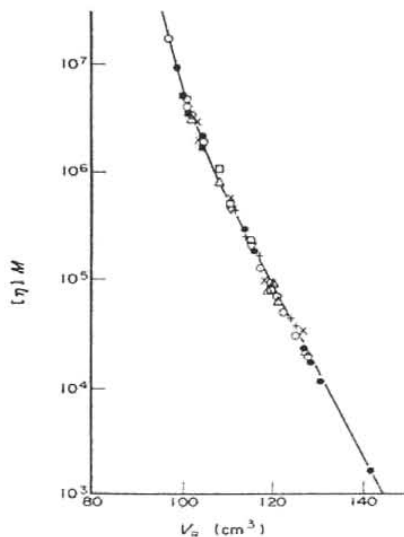


Figura 3.11 Curva de calibración universal para SEC con geles de poliestireno entrecruzado y tetrahidrofurano como eluente.



- **Eficiencia de la columna**

Una medida de la eficiencia de la columna cromatográfica es la altura equivalente para un plato teórico o altura de plato  $H$ . La altura del plato de un cromatograma experimental es calculada por medio de:

$$H = L/N \quad (3.4.3)$$

Donde  $L$  es la longitud de la columna y  $N$  es el número de platos. Si los picos en los cromatogramas son simétricos y corresponden a una función normal, Entonces  $N$  se puede determinar de la siguiente manera:

$$N = 16(V_e/W)^2 \quad (3.4.4)$$

Donde  $W$  es la mitad de la curva del cromatograma y  $V_e$  es el volumen de elusión del soluto ( $V_e = V_0 + V_i$ ).

- **Columnas empacadas**

Las condiciones esenciales para una separación efectiva de polímeros por SEC incluyen el tamaño de poro en la columna empacada, el cual debe ser de un tamaño comparable al tamaño de los polímeros en solución y estos empaques deben poseer volúmenes de poro en un rango de  $0.5 < V_i/V_0 < 1.65$  para empaques con macroporos. Consecuentemente, para separación de muestras con un amplio rango de pesos moleculares es necesario tener un arreglo de columnas en serie, cada una cubriendo un rango de tamaño molecular diferente o usar una sola columna que contenga varios tipos de gel que cubran varias distribuciones de tamaño de poro.

- **Eluentes**

Idealmente el eluyente debe ser un buen solvente para el polímero, debe permitir una respuesta de detección alta de un polímero y debe mojar la superficie del empaque. Los eluentes usados más comúnmente en SEC son el tetrahidrofurano para polímeros que se disuelven a temperatura ambiente, o-diclorobenceno y triclorobenceno a temperatura de 130 °C a 150 °C para polialquenos cristalinos, y m-cresol y o-clorofenol a 90 °C para polímeros cristalinos de condensación como son las poliamidas y los poliésteres. Para polímeros más polares, se puede usar dimetilformamida y eluentes acuosos.

- **Detectores**

En SEC la concentración del peso del polímero en el solvente puede monitorearse continuamente por medio de detectores de medida de índice de refracción, absorción UV, o absorción infrarroja (IR). El cromatograma resultante es una distribución en peso del polímero como función del volumen de retención,  $V_r$ .

Las condiciones experimentales en SEC requieren detectores muy sensibles a la concentración que den una respuesta que se relacione linealmente con la concentración del polímero. El detector más común para monitorear las concentraciones del polímero en el eluyente es el refractómetro diferencial (DRI). La respuesta del detector a las concentraciones del polímero no depende del peso molecular del polímero, con excepción de polímeros de muy bajo peso molecular. El detector más sensible es el fotómetro diferencial UV, el cual es apropiado para polímeros con una absorbancia UV significativa y con un eluyente que no absorba la radiación UV. Este detector no es afectado significativamente por cambios de velocidad de flujo, o fluctuaciones en la temperatura. Cuando se caracterizan polímeros, es necesario el uso de dos detectores en serie. Por lo regular se usa una combinación de detectores UV o IR. Si los factores de respuesta de los detectores para los comonomeros es suficientemente diferente, se puede detectar la composición química a lo largo de la MWD con las señales del detector. También se pueden emplear otras combinaciones de detectores.

Si los componentes del copolímero tienen diferentes espectros UV, para este caso se emplea un diodo detector en serie, sin embargo se debe tomar en cuenta que se pueden tener respuestas no lineales. Mori y Suzuki mostraron este aspecto al analizar muestras del copolímero estireno-metilmacrilato por SEC con detectores RI y UV a 254 nm sobre gel de poliestireno y cloroformo como fase móvil, y encontraron que la proporción de señales de UV e IR incrementaron en las partes extremas de su MWD.

Para analizar los pesos moleculares a partir de los cromatogramas, considerando válida la calibración universal, se puede relacionar  $V_r$  de la siguiente manera.

$$\log[\eta]_p M_p = \log[\eta]_{ps} M_{ps} \quad (3.4.5)$$

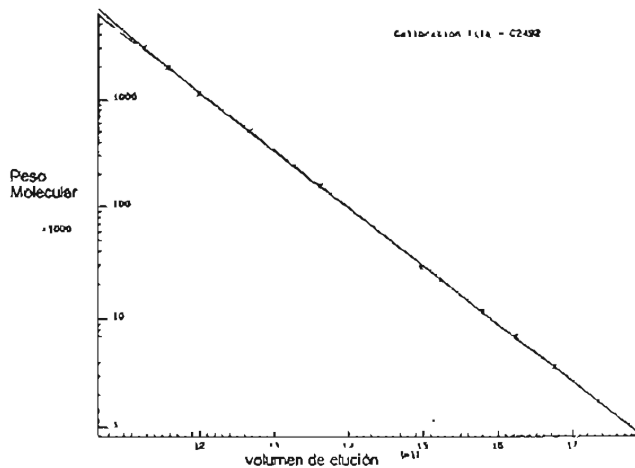
Donde p se refiere al polímero que requiere caracterizarse y ps para los estándares de polímero, los cuales pueden ser poliestireno o polimetacrilato de metilo para eluentes orgánicos y polióxido de etileno o estándares polisacáridos para eluentes acuosos.  $[\eta]$  se puede medir utilizando un detector viscosimétrico. Una curva de calibración  $M_p$  se puede determinar cuando la dependencia de  $[\eta]_p$  y  $[\eta]_{ps} * M_{ps}$  sobre  $V_r$  ha sido establecida.

### Tratamiento de los datos experimentales.

Esencialmente los datos experimentales crudos del cromatograma es una gráfica de intensidad contra volumen de elusión. La calibración de las columnas utilizadas hace posible convertir los datos crudos en distribuciones de pesos moleculares diferenciales o integrales, y solo hace posible el cálculo de los promedios de los pesos moleculares. La técnica de calibración más común es midiendo el tiempo de elusión de polímeros monodispersos de peso molecular conocido, generalmente se utilizan estándares de poliestireno; se grafica el peso molecular de cada muestra de polímero contra tiempo de elusión dando entonces una gráfica como la que se muestra en la figura 3.12.

Posteriormente con esta curva de calibración y los datos de volumen de elusión determinados en la muestra polimérica se determinan los pesos moleculares de dicha muestra y se grafican como peso molecular de la muestra,  $M$ , contra  $w(\log M)$  obteniendo la distribución de pesos moleculares.

Para obtener los promedios de pesos moleculares en peso, en número y  $z$ , se divide la curva en tres secciones y se calcula el área bajo la curva de las mismas de tal modo que el área bajo la curva de cada una de las secciones corresponde un peso molecular promedio.



o

Figura 3.12 Curva de calibración típica con estándares de poliestireno.

Las ecuaciones correspondientes al cromatograma en función del volumen de retención visto en la ecuación (3.4.2) cuando se quiere una distribución normalizada en peso son:

$$w(M) = \frac{dC(V_R)}{dV_R} \frac{dV_R}{d \log M} \frac{d \log M}{dM} \quad (3.4.6)$$

Donde  $d \log M/dM$  y  $C(V_R)$  es la fracción en peso del polímero eluido, el volumen de elusión  $V_R$  se relaciona con la ordenada al origen del cromatograma de la siguiente manera:

$$F(V_R) = \frac{dC(V_R)}{dV_R} \quad (3.4.7)$$

---

## 4. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL.

---

Se realizó la determinación experimental de la distribución de pesos moleculares por medio de GPC al terpolímero de anhídrido maléico, estireno y metacrilato de metilo a distintas proporciones de los monómeros participantes y a distintas conversiones con la finalidad de establecer una base de estudio de la influencia que puedan tener las distintas proporciones de los monómeros en los pesos moleculares y su distribución conforme avanza la reacción. También se han determinado las viscosidades intrínsecas del terpolímero para tener una primera aproximación de cómo cambian dichas viscosidades conforme avanza la reacción y comparar con las distintas proporciones de los monómeros utilizadas.

Para ello se llevó a cabo la experimentación en tres etapas distintas las cuales se describen en los apartados posteriores estas son: a) Preparación de las muestras experimentales “Síntesis del terpolímero”, b) viscosimetría, c) determinación de la distribución de pesos moleculares.

### 4.1 REACTIVOS.

---

A continuación se enlistan los reactivos utilizados durante la experimentación.

#### Reactivos

Estireno	Sigma – Aldrich	grado analítico
Metacrilato de metilo	Fluka	grado analítico
Anhídrido maleico	Fluka	grado analítico
BPO		
Hidróxido de sodio	J.T. Beker	grado analítico
Gel sílica	Sigma	grado analítico
Hidroquinona	Sigma	grado analítico

#### Solventes

Metanol (Reproquifin) grado analítico  
 THF grado HPLC  
 Acetona (Productos Monterrey)  
 Agua destilada

#### 4.1.1 Preparación de las muestras experimentales.

A continuación se hace una breve descripción de la preparación de las muestras experimentales.

##### Purificación de reactivos

El estireno (Sigma – Aldrich, grado analítico) y metacrilato de metilo (MMA, Fluka, grado analítico), se purificaron para remover el inhibidor con lavados de solución de NaOH al 25%(J.T. Beker, grado analítico) y posteriormente con agua destilada para neutralizar los reactivos. Para secar los monómeros se adicionaron cristales de gel sílica (Sigma).

##### Síntesis del terpolímero de estireno, metacrilato de metilo y anhídrido maléico.

Se llevó a cabo una terpolimerización en masa para obtener las muestras experimentales a tres proporciones distintas, las cuales son: **1)** [S] 40%: [MMA] 40%: [AnM] 20%, **2)** [S] 60%: [MMA] 20%: [AnM] 20% y **3)** [S] 33.3%: [MMA] 33.3%: [AnM] 33.3%, de estas distintas proporciones se obtuvieron muestras a distintas conversiones. En la tabla 4.1 se indican las cantidades de reactivos utilizadas en cada experimento.

El experimento 1 se realizó por duplicado.

*Tabla 4.1. Cantidades de los reactivos utilizados en la preparación de las muestras de terpolímero.*

Proporción [S]: [MMA]: [AnM]	1) 40:40:20	2) 60:20:20	3) 33.33:33.33:33.33
Estireno [S] ml	28.6	52	34.6
Metacrilato de metilo [MM] ml	29.2	16	32.1
Anhídrido maléico [AnM] g	12.25	12.25	29.4
Peróxido de benzoilo [BPO] g	0.189	0.222	0.162

El procedimiento es el siguiente:

Una vez purificados los monómeros estireno S y metacrilato de metilo MM, se llevo a cabo la mezcla de reacción la cual consiste en adicionar en un vaso de precipitados una cantidad conocida de MM y se disolvió una cantidad determinada de anhídrido maleico AnM, posteriormente se mezclaron con estireno e iniciador peróxido de benzoilo (BPO) equivalente al 2% de la mezcla de los monómeros. Se tomaron 10 viales de vidrio de 10 ml a los cuales se les adicionó 5 ml de la mezcla de reacción a cada uno, enseguida se sellaron a vacío (para evitar reacciones con el medio e inhibición de la reacción por el O<sub>2</sub> presente en el aire) y se colocaron en un baño de temperatura marca Freas 270 manteniendo la temperatura constante a 60°C; posteriormente se fueron retirando cada uno de los viales del baño de temperatura y adicionando 2ml de solución de hidroquinona al 2% para detener la reacción, esto en intervalos de 15 min entre cada sistema partiendo de tiempo cero.

Por último las muestras se precipitaron con metanol, se filtraron y secaron para su caracterización. Se siguió el mismo procedimiento para cada una de las tres proporciones de monómeros manejada.

---

## 4.2 DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES

---

### 4.2.1 Viscosimetría

Las mediciones de viscosidad se realizaron en un viscosímetro Cannon - Fenske (25 D329), se siguió un procedimiento de acuerdo a la norma ASTM D 445 y D446.

Se pesaron 0.125 gr de cada una de las muestras que se encuentran en las tablas 4.2 A, B, C y D posteriormente se disolvió cada una en 25 ml de THF grado HPLC en matraces de aforo Pyrex. La concentración inicial fue de aproximadamente 0.005 gr ml<sup>-1</sup>, posteriormente se prepararon diluciones de 0.0025 gr/ml, 0.00125 gr/ml y 0.000625 gr/ml.

Para cada determinación se limpió el viscosímetro con agua destilada, acetona (J. T. Baker) grado analítico y THF grado HPLC. Se colocó en posición vertical, la cual se comprobó por medio de una emplomada, dentro de un baño de temperatura marca Freas 270 (GCA, Precisión scientific) para mantener la temperatura constante a 25 °C, la cual se verificó constantemente con un termómetro de inmersión total marca Branam. En cada medición se utilizó una cantidad constante de 4.9 ml. Los tiempos se tomaron con un cronómetro digital marca Boeckel, repitiendo cada medición hasta obtener tiempos que no diferenciaran en un 0.1 %. Así mismo se determinó el tiempo requerido para el THF puro.

Tabla 4.2 A.

Proporción St 40: MMA 40: AnM 20		
Muestras (1)	Tiempo de reacción (min)	Conversión X (%)
4	60	11.47
6	90	28.74
9	135	55.21

Tabla 4.2 B.

Proporción S 60: MMA 20: AnM 20		
Muestras (2)	Tiempo de reacción (min)	Conversión X (%)
5	45	3.445
7	105	26.19
8	120	24.62
10	150	50.50

Tabla 4.2 C.

Proporción S 33.33: MMA 33.33: AnM 33.33		
Muestras (3)	Tiempo de reacción (min)	Conversión X (%)
3	45	18.55
5	75	16.29
7	105	58.51
10	150	69.39

Tabla 4.2 D.

Proporción S 40: MMA 40: AnM 20		
Muestras (4)	Tiempo de reacción (min)	Conversión X (%)
3	45	9.802
5	75	24.62
8	120	36.40
10	150	59.65



### 4.2.2 Cromatografía de permeación en gel

La determinación de los pesos moleculares de las muestras de terpolímero se llevaron a cabo en un sistema cromatográfico que constaba de una bomba Waters 510, una columna PLGel Mixed C, un detector de índice de refracción Shimadzu RID-6<sup>a</sup>. El eluyente utilizado fue THF, y se utilizaron estándares de poliestireno para su calibración.

En cada ensayo se inyectaron 20  $\mu$ l de muestra a una concentración de 1 g/l, las cuales se mantuvieron a un flujo constante de 1ml/min. Antes de inyectar las muestras preparadas se filtraron con un filtro MILLEX – FG (millipore) de tamaño de poro de 0.20  $\mu$ m. Las muestras analizadas por este método se encuentran en la tabla 4.3.

*Tabla 4.3.*

Proporción S : MMA : AnM	Muestra	Tiempo de reacción (min)	Conversión %
40:40:20	2(4)	30	4.08
	4(4)	60	15.7889
	9(4)	135	53.6293
60:20:20	4(2)	60	2.169
	6(2)	90	49.3231

## 5. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

### 5.1 VISCOSIDAD INTRÍNSECA

Los resultados de tiempo obtenidos en la medición de viscosidad se muestran en las tablas 5.1 A), B), C) y D).

Tabla 5.1. Resultados de tiempo obtenidos en las determinaciones de viscosidad.

A)

Proporción St 40: MMA 40: AnM 20		
Muestras (1)	C (g/ml)	t (seg)
4 X = 0.1147	0.005004	744
	0.1120016	419
	.00080064	338
	0.00032026	309
6 X = 0.2874	0.005024	666
	0.0020096	418
	0.00080384	329
	0.00032154	305
9 X = 0.5521	0.005	744
	0.002	438
	0.0008	350
	0.00032	313.5

B)

Proporción St 60: MMA 20: AnM 20		
Muestras (2)	C (g/ml)	t (seg)
5 X = 0.03445	0.00498	664
	0.001992	428
	.0007968	341.5
	0.00031872	311
7 X = 0.2619	0.00502	694
	0.002008	438
	0.0008032	360
	0.00032128	322
8 X = 0.2462	0.005	720
	0.002	440
	0.0008	345
	0.00032	314
10 X = 0.5050	0.005	743
	0.002	450
	0.0008	351
	0.00032	315

C)

Proporción St 33.33: MMA 33.33: AnM 33.33		
Muestras (3)	C (g/ml)	t (seg)
3 X = 0.1885	0.005008	459
	0.0020032	361
	0.00080128	339
	0.00032051	314
5 X = 0.1629	0.005	687
	0.002	420
	0.0008	341
	0.00032	311
7 X = 0.5851	0.005	576
	0.002	401
	0.0008	328
	0.00032	305
10 X = 0.6939	0.005016	661
	0.0020064	410
	0.00080256	341
	0.00032102	313

D)

Proporción St 40: MMA 40: AnM 20		
Muestras (4)	C (g/ml)	t (seg)
3 X = 0.09802	0.005008	674
	0.1120032	437
	0.00080128	347
	0.00032051	314
5 X = 0.2462	0.005024	794
	0.0020096	451
	0.00080384	348
	0.00032154	315
8 X = 0.3640	0.005024	655
	0.0020096	418
	0.00080384	340
	0.00032154	318

Para determinar la viscosidad intrínseca se graficaron la viscosidad reducida  $\eta_r = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$  y la viscosidad inherente  $\eta_{inh} = [\ln(\eta/\eta_0)]/c$  contra la concentración C (g ml<sup>-1</sup>), donde  $\eta$  es igual a tiempo (seg) que se determinó para cada muestra y  $\eta_0$  es el tiempo determinado para el solvente puro el cual fue de 291 seg. Posteriormente se extrapolo en valor de la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  (ml g<sup>-1</sup>), a concentración nula, con ayuda del cálculo de la ecuación de la línea recta para cada serie de datos.

Como podemos observar en algunas gráficas la tendencia lineal de los datos tiene cierto porcentaje de error, esto se debe a que la viscosidad intrínseca es lineal con la concentración solo para soluciones muy diluidas, por tanto en los casos donde las gráficas muestran este comportamiento solo se toman en cuenta los puntos de concentraciones más pequeñas, de este modo la viscosidad reducida  $\eta_r$  ( $\text{ml g}^{-1}$ ) contra  $C$  ( $\text{g ml}^{-1}$ ) y la viscosidad inherente  $\eta_{inh}$  contra  $C$  ( $\text{g ml}^{-1}$ ) comprueban el valor de la viscosidad intrínseca.

En las tablas 5.2. A, B, C y D se muestran los resultados obtenidos.  $[\eta]$ .

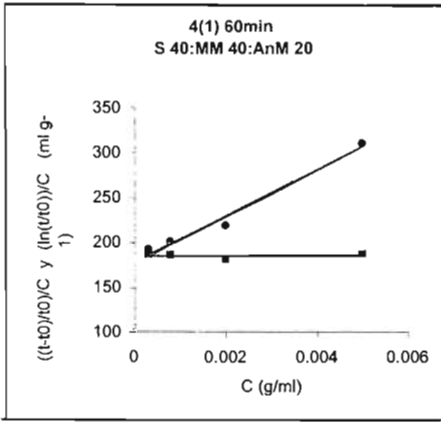
Tabla 5.2. Viscosidades intrínsecas obtenidas para los experimentos 1 y 4.

A.			B.		
4(1) 60min			5(2) 75min		
S40: MM 40 :AnM20			S 60:MM 20:AnM 20		
(t-to)/C	(ln(t/to))/C	$[\eta]$ ( $\text{ml g}^{-1}$ )	(t-to)/C	(ln(t/to))/C	$[\eta]$ ( $\text{ml g}^{-1}$ )
311.0913331	87.593479	188.76	257.386936	165.654394	209.735
219.755467	182.128124		236.340551	193.674663	
201.728651	187.003682		217.795581	200.83385	
193.144454	187.406355		215.639189	208.551848	

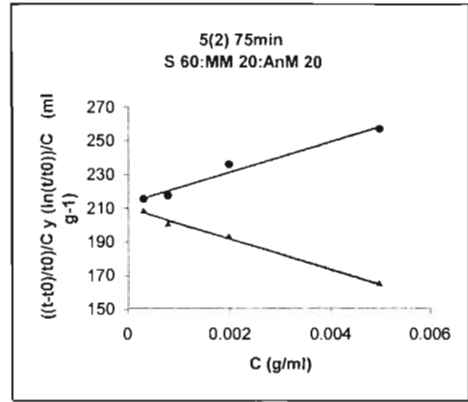
  

C.			D.		
5(3) 75min			5(4) 75min		
S 33.33:MM 33.33:AnM 33.33			S 40:MM 40:AnM 20		
(t-to)/C	(ln(t/to))/C	$[\eta]$ ( $\text{ml g}^{-1}$ )	(t-to)/C	(ln(t/to))/C	$[\eta]$ ( $\text{ml g}^{-1}$ )
272.164948	171.802205	211.765	344.053013	199.793032	230
221.649485	183.465722		273.600805	218.025514	
214.776632	198.199013		243.675717	222.530868	
214.776632	207.717641		240.469458	231.625986	

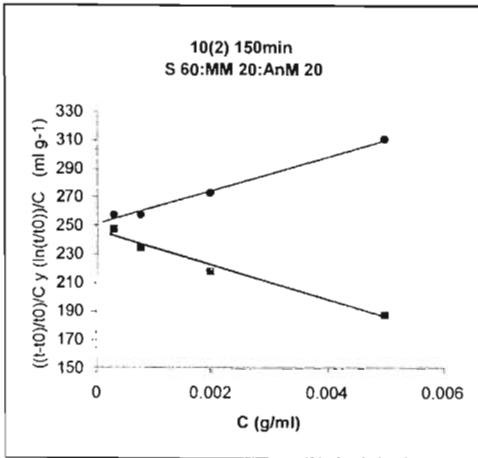
Los siguientes gráficos muestran la tendencia de los datos experimentales.



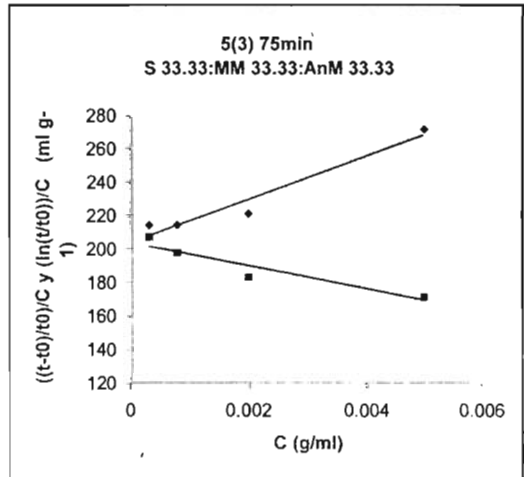
Gráfica 5.1 Determinación de viscosidad intrínseca para la muestra 4(1).



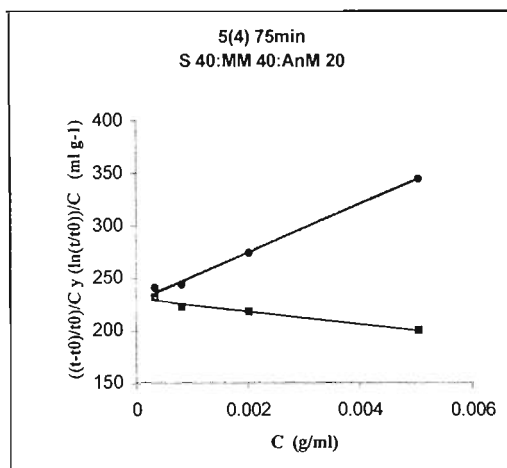
Gráfica 5.2 Determinación de viscosidad intrínseca para la muestra 5(2).



Gráfica 5.3 Determinación de viscosidad intrínseca para la muestra 10(2).



Gráfica 5.4 Determinación de viscosidad intrínseca para la muestra 5(3).



Gráfica 5.5 Determinación de viscosidad intrínseca para la muestra 5(4).

Es importante mencionar que todos los experimentos de medición de viscosidad a las diferentes concentraciones de polímero fueron hechos por duplicado, dando valores de tiempo idénticos con desviaciones menores al 5%.

Para analizar el cambio de peso molecular, el cual es proporcional a la viscosidad intrínseca, se graficaron los datos de viscosidad y conversión para las muestras del experimento 1 y 4, en la gráfica 5.6 y 5.7. A continuación se muestran los gráficos obtenidos y los datos en la tabla 5.3, 5.4. De la figura se puede observar que el peso molecular disminuye en la primera parte y después aumenta, probablemente debido a la presencia del efecto gel comúnmente encontrado a conversiones medias y altas. Sin embargo, la gráfica no tiene el suficiente número de puntos para concluir al respecto. En los experimentos hechos a otras proporciones de monómeros en la alimentación, el comportamiento de la viscosidad intrínseca con respecto a la conversión fue diferente, no mostrando ningún patrón en particular.

El experimento 3 con iguales proporciones de cada uno de los monómeros produjo polímeros que en general muestran una mayor viscosidad intrínseca y por lo tanto un mayor peso molecular tabla 5.5. Esto puede ser explicado considerando que en este experimento la concentración de complejo es mayor, por lo que si el modelo de participación de complejo se cumple, ésta es la tendencia esperada. La mayor concentración de complejo ocurre debido a que en este experimento la proporción estequiométrica utilizada corresponde a la del complejo y de acuerdo a la definición de la constante de equilibrio la concentración de complejo es máxima bajo estas condiciones. Se conoce además que la reactividad de los complejos es mayor a la de los monómeros libres, como se mostró en la figura 2.8, y siendo el grado de polimerización igual a la velocidad de polimerización entre la velocidad de terminación se espera, por lo tanto un mayor peso molecular.

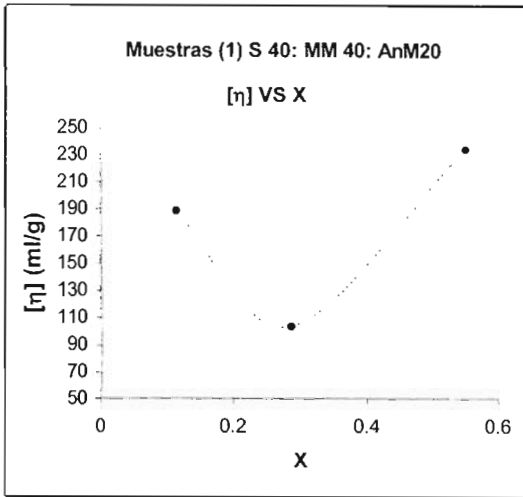


Tabla 5.3 Datos de viscosidad y conversión.

Proporción St 40: MMA 40: AnM 20

Muestras (1)	[η]	X
4	188.76	0.1147
6	103.92	0.2874
9	234.6	0.5521

Gráfica 5.6. Gráfica de viscosidad VS conversión para el experimento 1.

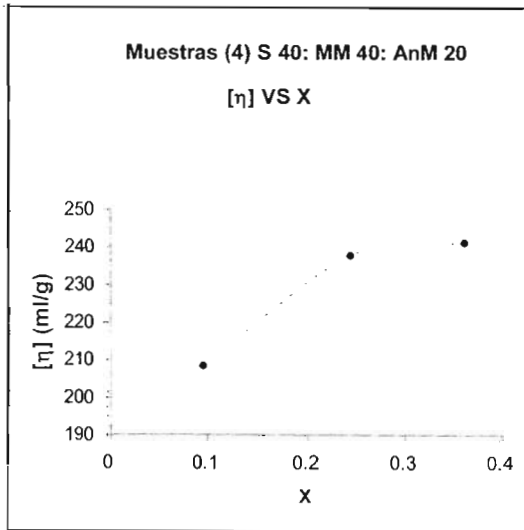


Tabla 5.4 Datos de viscosidad y conversión.

Proporción St 40: MMA 40: AnM 20

Muestras (4)	[η]	X
3	208.51	0.09802
5	237.8	0.2462
8	241.37	0.364

Gráfica 5.7. Gráfica de viscosidad VS conversión para el experimento 4.

Tabla 5.5 Datos de viscosidad y conversión par el experimento 3.

Proporción St 33.33: MMA 33.33: AnM 33.33		
Muestras (3)	$[\eta]$	X
3	262.79	0.1885
5	211.765	0.1629
7	142.74	0.5851
10	200.75	0.6939

Tabla 5.6 Datos de viscosidad y conversión par el experimento 3.

## 5.2 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSIÓN DE TAMAÑOS (GPC)

Las distribuciones de pesos moleculares con estándares de poliestireno obtenidas por medio de GPC se muestran en las figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 .En la tabla 5.6 se muestran los promedios de peso molecular, en número y en peso obtenidos con estándares de poliestireno.

Tabla 5.6. Datos de promedios de pesos moleculares obtenidos por medio de GPC.

Proporción	Muestra	Conversión X	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_z$	$IP = \overline{M}_w / \overline{M}_n$
40:40:20	2(4)	0.0408	$1.2677 \cdot 10^6$	$6.1606 \cdot 10^6$	$4.237 \cdot 10^6$	4.8597
	4(4)	0.157889	$6.1104 \cdot 10^5$	$1.2424 \cdot 10^7$	$5.2451 \cdot 10^9$	20.33
	9(4)	0.536293	$7.6635 \cdot 10^5$	$1.7336 \cdot 10^6$	$4.4429 \cdot 10^6$	2.2622
60:20:20	4(2)	0.2169	$3.6504 \cdot 10^5$	$1.4953 \cdot 10^7$	$1.4003 \cdot 10^8$	40.96
	6(2)	0.493231	$7.2949 \cdot 10^5$	$9.3715 \cdot 10^7$	$1.258 \cdot 10^{10}$	128.47

Se puede observar de los valores de la tabla que los pesos moleculares fueron muy altos y también los índices de polidispersidad, además de que para los terpolímeros de las dos conversiones reportadas no se observa que los promedios de pesos moleculares en número o en peso tengan algún comportamiento que sirva como punto de comparación entre ellas.



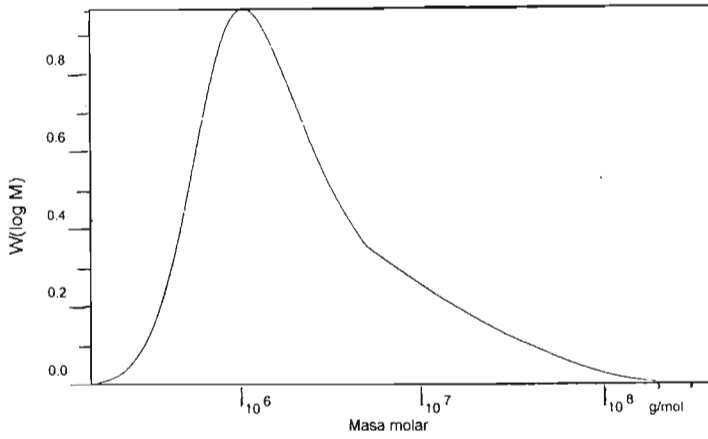


Figura 5.1. Distribución de pesos moleculares obtenida por SEC para la Muestra 2(4)

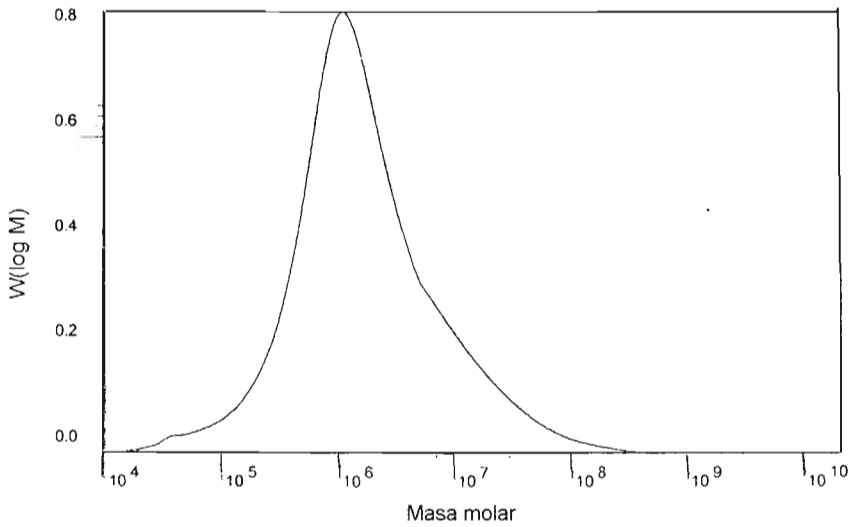


Figura 5.2. Distribución de pesos moleculares obtenida por SEC para la Muestra 4(4)

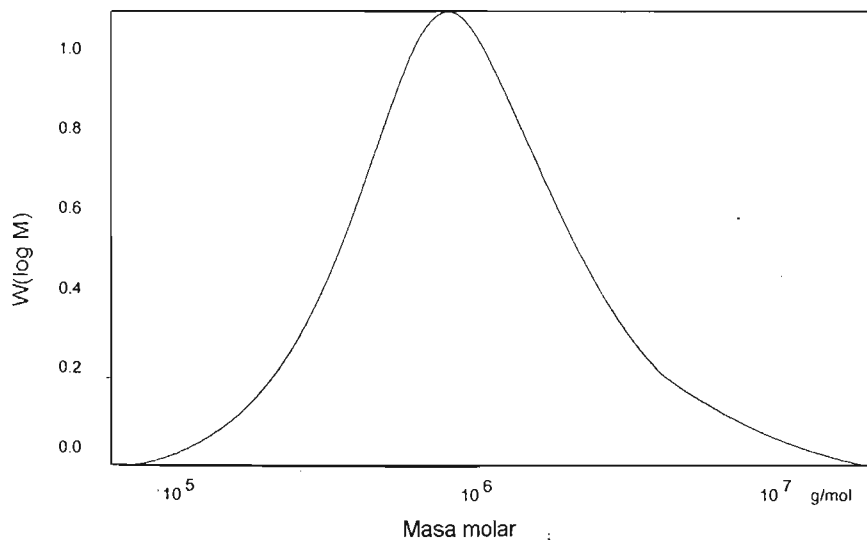


Figura 5.3. Distribución de pesos moleculares obtenida por SEC para la Muestra 9(4)

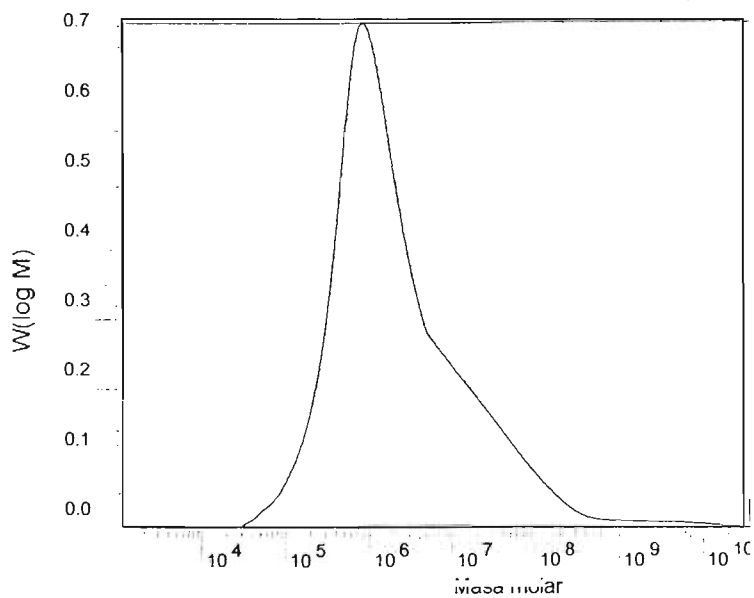
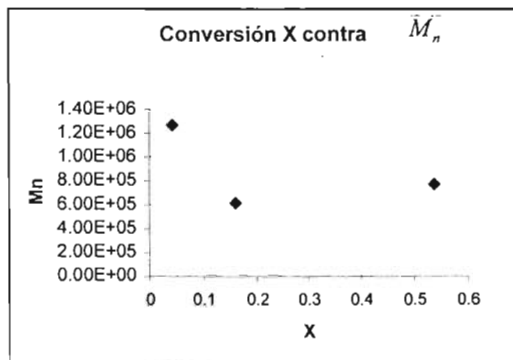


Figura 5.4. Distribución de pesos moleculares obtenida por SEC para la Muestra 6(2)

La gráfica 5.8 muestra el peso molecular promedio en número contra conversión para el experimento 4. En esta figura se observa una disminución pronunciada del peso molecular a baja conversión y un ligero aumento a alta conversión. Debido a los puntos experimentales no es posible concluir sobre la tendencia general del peso molecular.



Gráfica 5.8. Gráfica de conversión VS  $\overline{M}_n$  para el experimento 4.

Para comparar las distribuciones obtenidas experimentalmente con la distribución más probable, o distribución de Flory, se procedió a trazar la distribución de Flory correspondiente a la muestra 2(4), lo cual se hizo de la siguiente manera.

La distribución de Flory se obtiene graficando el logaritmo natural del peso molecular del polímero  $M_p$ , el cual se toma de las distribuciones obtenidas por GPC, contra  $w_i = i\phi^{i-1}(1-\phi)^2$  ecuación (1.3.2).

Donde

$$i = \frac{M_p}{M_{terp}}$$

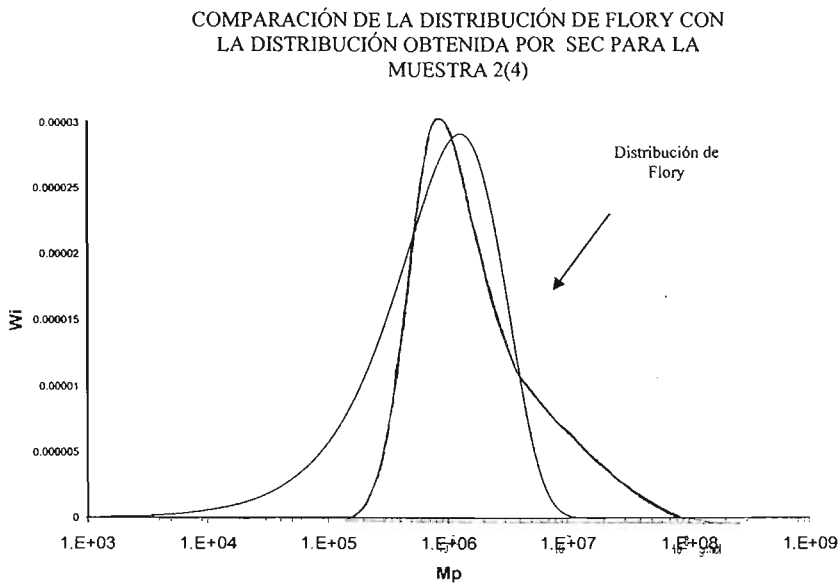
$$\overline{M}_{terp} = \frac{\sum pmS + pmMM + pmAnM}{3} = \frac{104(gmol^{-1}) + 100(gmol^{-1}) + 98(gmol^{-1})}{3} = 100.66$$

El valor de la probabilidad  $\phi$ , lo obtenemos de la ecuación (1.3.3)  $i_n = \frac{1}{(1-\phi)}$

$$i_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_{\text{terp}}} = \frac{1,2677 * 10^6}{100.66} = 12593.88$$

$$Y \phi = \frac{i_n - 1}{i_n} = 0.999920$$

La Gráfica 5.5 muestra la distribución de Flory obtenida para la muestra 2(4).



Gráfica 5.5. Comparación de la distribución de Flory con la distribución de SEC para la muestra 2(4).

Si hacemos una comparación entre las distribución de Flory y la distribución obtenida por SEC, como se observa en la gráfica 5.5, podemos observar que la distribución de Flory es similar a la distribución obtenida experimentalmente. Se pueden notar desviaciones en región de altos pesos moleculares; que la distribución de Flory no puede reproducir.

También es importante observar que a bajos pesos moleculares la sensibilidad del GPC es pobre por lo que los polímeros muy pequeños no se detectan.

---

## CONCLUSIONES

---

Se realizó una revisión bibliográfica con la finalidad de obtener los datos publicados de la distribución de pesos moleculares de copolímeros de Anhídrido maléico, se encontró que existen muy pocos datos publicados por lo cual el trabajo experimental realizado permite establecer algunas bases para estudiar el comportamiento de estos sistemas con mayor profundidad.

Se obtuvo la distribución de pesos moleculares del terpolímero anhídrido maleico, estireno y metacrilato de metilo, por medio de cromatografía de permeación en gel GPC, se encontró que los datos de peso molecular obtenidos siguen el mismo patrón de comportamiento con respecto a los datos obtenidos por medio de viscosimetría. El GPC es un método que proporciona la DPM completa, en la práctica solo se puede obtener con estándares comerciales (poliestireno) por tanto es necesario los equivalentes de estireno al peso molecular del polímero. Para analizar un copolímero, cuanto más un terpolímero se deben utilizar varios detectores para analizar simultáneamente la DPM.

Durante el estudio experimental de viscosimetría se observó que el comportamiento con respecto al cambio de  $[\eta]$  con respecto al avance de la reacción se repitió en cada una de las tres proporciones de los monómeros reaccionantes utilizadas, este fenómeno observado sugiere que es debido a la aparición del efecto gel. Aparentemente de los pocos datos de viscosidad intrínseca obtenidos experimentalmente se puede concluir que bajo las condiciones en las cuales la concentración del complejo es mayor se obtiene un peso molecular más alto; Sería conveniente realizar el análisis de viscosimetría utilizando un mayor número de puntos de conversión para cada reacción.

---

Es importante señalar que las medidas de viscosidad intrínseca obtenidas fueron reproducibles lo cual hace más confiable el valor experimental obtenido, por medio de la ecuación de Mark – Houwink – Sakurada se pueden obtener de forma aproximada el peso molecular promedio en número, si se tienen las constantes de los monómeros utilizadas y aplicando una regla de mezclado adecuada.

Las relaciones entre las condiciones de reacción y la distribución de pesos moleculares son sumamente complejas. De acuerdo a los datos obtenidos, se comprueba que bajo estas condiciones de reacción se obtiene un polímero de peso molecular muy elevado, lo cual dificulta en gran manera, el análisis de su comportamiento con respecto a la conversión, o a las distintas proporciones de alimentación de los monómeros. Se puede establecer una relación de las condiciones de reacción y la distribución de pesos moleculares mediante la solución de las ecuaciones cinéticas correspondientes, tomando valores de las constantes cinéticas obtenidos experimentalmente o bien tomados de referencias.

## Referencias

- [1] Montauro S. Maurizio; "Determination of the Compositional Distribution and Compositional Drift in Styrene/ Maleic Anhydride Copolymers". *Macromolecules*, **34**, 2792 (2000).
- [2] You, Ye-Zi, Hong Chun-Yan, Pan Cai-Yuan;" Controlled alternating copolymerization of St with MAH in the presence of DBTTC". *European Polym J* ; **38** (2002).
- [3] B.Trathingg; " Determination of MWD and Chemical Composition of Polymers by Chromatographic Techniques". *Prog. Polym. Sci*; **20** , 615 (1995).
- [4] Medyakova, L.V, Rzaev, Guner, Kibarar; " Complex – Radical Terpolymerization of Acceptor – Donor – Acceptor Sistesms: Maleic Anhydride ( n- butyl methacrylate) – Styrene – Acrylonitrile" . *J. Polym. Sci Part A* **38**, 2652 (2000).
- [5] Florjanczyr, Z and Krawiec, W; " Terpolymerization of Maleic Anhydride with Vinyl Monomers". *J. Polym. Sci Part A* **27**, 4099 (1989).
- [6] Zakir M. O. Rzaev; " Terpolymerization of maleic anhydride, trans – stilbene and acrylic monomers". *European Polym. J.* **38**, 1245 (1999)
- [7] Baruam, D. Shashi y Laskar Nayaran C; " Styrene – Maleic Anhydride Copolymers: Sintesis, Characterization, and Termal Properties". *Journal of Applied Polym. Sci* ; **60** , 649-656 (1996)
- [8] Bing Lu, T. C. Chung; " Synthesis of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene and Polypropylene, with Controlled Molecular Structures". *J. Polym. Sci*; Part A **38**, (2000)
- [9] Barton J., Borsig E., "Complexes in Free-Radical Polymerization", Elsevier Science, New York (1988).
- [10] Rzaev, Z. M. O; "Complex – radical alternating copolymerization". *Progr. Polym. Sci.*, **25**,163(2000).
- [11] Rzaev Z. Akovalli G. Salamova U; "Effects of Complex Formation and Cyclization in Radical Copolymerization o Allyl (metha) acrylates with Maleic Anhydride". *Journal of Applied Polymer Science*, **36**, 1501 (1998).
- [12] Szalay J. Nagy I. Banyai I. Deack G. Bazsa G. Zsuga; "High temperature copolymerization of styrene and maleic anhydride in propagating, polymerization front" . *Macromolecules*, **20**, 315. (1969).
- [13] Zeliaskow M. "Radical copolymerization of maleic acid with styrene". *European Polymer Journal*, **35**, 83 (1999).

- [14] Ito H., Miller D., Sveun N, Sherwood M; " Investigation of the Radical Copolymerization and terpolymerization of Maleic -Anhidride and Norbornenes, by an in situ H NMR Análisis of Kinetics: Evidence for the Lack of Charge". *Journal of Polymer Science*, 38, 3521, 2000.
- [15] Yao Z., Li B., Cao K., Pan Zeta ; " Semicontinuous Thermal Bulk Copolymerization pf styrene and maleic anhydride: Experimentsand Reactor Model" *Institute of Polymer Science and Engineering*, 67, 1905 (1998).
- [16] Rung W., Fujimori K; "Linkage Configurations at the Cyclic Maleic Anhydride Units and Sequence Distribution in Copolymers of p-Chlorostyrene with Maleic Anhydride". *Polymer International*, 42, 17 (1997).
- [17] Hieu N; "Determination of triad sequence distribution of copolymer of maleic anhydride and its derivates with donor monomers by spectroscopy". *Polymer Communication* 40, 1081 (1969).
- [18] Yao Z., Li B., Wang W., Pan Z; "Continuous Thermal Bulk Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride". *Institute of Polymer Science and Engineering*, 73,615 (1999).
- [19] Hirai H.; "Regulation of Commoner-Sequence and Stereosequence in Radical Copolymerizatoín of Methyl Methacrylate and Styrene". *Polymers for Advanced Technologies*, 14, 266 (2003).
- [20] Coote M., Zammit M., Davis T., Willett G; "Copolymerization Propagation Kinetics of Styrene and Methyl Methacrylate-Revisited. 1. Pulsed Laser Polymerization Study". *Macromolecules*, 30, 8182, (1997).
- [21] Kokubo T., Iewatsuki S., Yamashita Y; "Studies on Charge-Transfer Complex and Polymerization. Terpolymerizations with the Anethole Anhydride Alternating Copolymerization System" *Departament of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering*, 3 N°5, 518 (1970).
- [22] Coote M. Davis T; " Effect of the Copolymer Composition On the K and  $\alpha$  Constants of the Mark-Houwink Equation: Comments on a Recent Article by Songkhla and Wooththikanokkhan" *J. of Polym Sci*, 41, 655 (2003).
- [23] Peebles, L. H., " *Molecular Weight Distributions in Polymers* ", John Wiley & Sons, N. Y., (1971). P.p.1 – 43.
- [24] Billingham, Norman C. " *Molecular Weight Distributions* "; Allen G. Bevington J. Comprehensive Polymer Science. Pergamon Press, New York, Vol 3, Cap 4. P.p 43-57. (1983).
- [25] Booth, Colin and Colclough, R. " *Averages and distributions* "; Allen G. Bevington J. Comprehensive Polymer Science. Pergamon Press, New York .(1983) Vol 1, Cap 3. P.p 55 –72. (1983).
- [26] J.M.G. Cowie, (ed), " *Alternating Copolymers* ", Plenum Press, New York. 1985



- [27] Tirrell David A. "*Copolymer composition*"; Allen G. Bevington J. *Comprehensive Polymer Science*. Pergamon Press, New York . Vol 4, cap 15, P.p 195-204. (1983).
- [28] McGreavy, C, *Polymer Reactor Engineering*, Chapman & Hall, New York, 1994. P.p 53-64.
- [29] J.I. Fried, *Polymer Science and technology*, Prentice Hall. PTR, New York, 1995.
- [30] R. B. Seymour, C. E. Carraher, *Polymer Chemistry. An Introduction.*, M. Dekker, New York, P.p. 97-111. 1988