

TRANSICIONES DE FASE EN
SISTEMAS POLIMERICOS.

TESIS DOCTORAL.

JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.

651



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.

Reconocimiento.

Quiero hacer patente mi agradecimiento a los Drs. Donald McIntyre y Enrique Campos por su guía e interés - al tema, demostrados durante el desarrollo de esta tesis, en los Laboratorios de el Instituto de Polímeros - de la Universidad de Akron, Ohio. Mi reconocimiento - también para el Sr. Richard Sieger por sus valiosas -- orientaciones para la caracterización de los polímeros estudiados.

Finalmente quiero agradecer al Consejo Nacional de - - Ciencia y Tecnología y a la Universidad Nacional Autónoma de México, ya que gracias a su apoyo económico pu de realizar este trabajo de investigación.

Contenido.

I Introducción.

II Parte Teórica.

- 1 Macromoléculas en disolución.
 - 1.1 Tipos de interacciones en una disolución.
 - 1.2 Potencial de fuerza promedio.
 - 1.3 Interacciones de corto alcance.
 - 1.4 Interacciones de largo alcance.
- 2 Temperatura de Flory (1949).
 - 2.1 Discusión a no perturbadas de la cadena.
- 3 Teoría de Disoluciones Poliméricas.
 - 3.1 Teoría de Flory-Huggins.
 - 3.2 Teoría de Flory-Huggins.
 - 3.3 Modelo de la rejilla aplicado a disoluciones de polímeros.
 - 3.4 Comportamiento ideal de una disolución polimérica.
 - 3.5 Teoría de los dos parámetros.
- 4 Termodinámica de la Separación de Fases.
 - 4.1 Energía libre de mezcla.
 - 4.2 Transición de fase en sistemas macromoleculares.

III Parte Experimental.

- 1 Substancias utilizadas.
 - 1.1 Materiales líquidos.

- 1.2 Materiales sólidos.
- 1.3 Fabricación de disolventes.
- 2 Preparación de los polímeros de estireno.
 - 2.1 Poliestireno.
 - 2.2 Preparación de los polímeros H.J.P.
 - 2.3 Fabricación de polímeros de estireno.
- 3 Dispersión luminosa.
 - 3.1 Método de Debye.
 - 3.2 Factores para los diferentes filtros de dispersión de luz.
 - 3.3 Error debido al instrumento.
 - 3.4 Corrección para la dispersión de luz.
 - 3.5 Preparación de las muestras que se emplearon para medidas de dispersión luminosa.
 - 3.6 Determinación de la concentración de las disoluciones.
 - 3.7 Fabricación de la emulsión por centrifugación.
 - 3.8 Procedimiento usado para obtener los datos.
 - 3.9 Calibración de el viscosímetro.
- 4 Viscosidad intrínseca.
 - 4.1 Viscosidad de polímeros de bajo peso molecular.
 - 4.2 Preparación de las muestras para la determinación de la viscosidad intrínseca.
 - 4.3 Calibración de el viscosímetro-Ubbelohde.
 - 4.4 Viscosidad intrínseca de poliestirenos de muy alto peso molecular.

III Parte Experimental

- 1.3 Purificación de disolventes.
- 2 Preparación de los polímeros de estireno.
 - 2.1 Poliestireno.
 - 2.2 Preparación de los polímeros A.B.F.
 - 2.3 Purificación de polímeros de estireno.
- 3 Dispersión luminosa
 - 3.1 Potómetro Phoenix.
 - 3.2 Factores para los diferentes filtros de el dispersor de luz.
 - 3.3 Error debido al instrumento.
 - 3.4 Relaciones para la dispersión de luz.
 - 3.5 Preparación de las muestras que se emplearon para medidas de dispersión luminosa.
 - 3.6 Determinación de la concentración de las disoluciones.
 - 3.7 Purificación de la disolución por centrifugación.
 - 3.8 Procedimiento seguido para obtener los datos.
 - 3.9 Calibración de el potómetro.
- 4 Viscosidad Intrínseca.
 - 4.1 Viscosidad de polímeros de bajo peso molecular.
 - 4.2 Preparación de las muestras para la determinación de la viscosidad intrínseca.
 - 4.3 Calibración de el viscosímetro - Ubbelohde.
 - 4.4 Viscosidad intrínseca de poliestirenos de muy alto peso molecular.

- 4.5 Cálculo de la viscosidad intrínseca.
- 4.6 Calibración de el viscosímetro de Couete.
- 5 Diagramas de fase.
- 5.1 Interpretación de las áreas de los diagramas de - fase.
- 5.2 Descripción de el aparato para la determinación - de el "punto de turbidez".
- 5.3 Preparación de las muestras para la determinación de el "punto de turbidez".
- 5.4 Determinación de el "punto de turbidez"
- 5.5 Curvas de equilibrio polímero-disolución.

IV. Resultados.

1. Dispersión luminosa.

1.1. Criterios de validación.

1.2. Dispersión luminosa como función del ángulo de observación.

1.3. Variación de el radio de giro con la temperatura.

2. Resultados de los experimentos hidrodinámicos.

2.1. Viscosidad intrínseca.

2.2. Viscosidad de disoluciones diluidas y su dependencia respecto de la concentración.

2.3. Criterios para el empleo del metodo experimental en la determinación de las viscosidades intrínsecas.

2.4. Valores de viscosidad intrínseca (η).

2.5. Variación de la viscosidad intrínseca con la temperatura.

3. Teoría de disoluciones poliméricas.

3.1. Función de Mark-Houwink-Skurda.

3.2. Variación de el radio de giro con el peso molecular.

3.3. Parámetros de las teorías de disoluciones poliméricas diluidas.

3.4. El segundo coeficiente de virial y la interacción polímero-disolvente.

3.5. Teoría de los dos parámetros.

iii
B.3 Los tipos de vida de los Gales obtenidos de los cin
queros de Fern.

iv Conclusiones.

vi Bibliografía.

Apéndice A.

Apéndice B.

LISTA DE TABLAS

Tabla I.	Constantes físicas de los disolventes.
Tabla II.	Características de las muestras de poliestireno.
Tabla III.	Factores de filtro para dos longitudes de onda.
Tabla IV.	Coefficiente de Rayleigh e índice de refracción de benceno a varias temperaturas.
Tabla V.	Calibración de el ángulo de luz a ángulo bajo.
Tabla VI.	Valores de \bar{M}_w calculados.
Tabla VII.	Valores de A_2 y $\langle s^2 \rangle$ calculados por dispersión luminosa.
Tabla VIII.	Comparación de los valores de $\langle s^2 \rangle$ a dos temperaturas.
Tabla IX.	Valores de la constante de Huggins y (η) .
Tabla X.	Factores de expansión colectiva a varias temperaturas.
Tabla XI.	Valores de las constantes de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.
Tabla XII.	Valores de los parámetros B y S, parámetro de volumen excluido.

Lista de Figuras.

- Figura (1) Gráfica de Zimm para la muestra WA-25166. Disolvente ciclohexano, temperatura 34°C
- Figura (2) Descripción de el viscosímetro de Couette.
- Figura (3) Gráfica de Zimm para la muestra L33-18. Disolvente ciclohexano, temperatura 33°C
- Figura (4) Gráfica de Zimm para la muestra L33-18. Disolvente ciclohexano, temperatura 34°C
- Figura (5) Gráfica de Zimm para la muestra L33-18. Disolvente ciclohexano, temperatura 36°C
- Figura (6) Gráfica de $\ln \eta_{sp}/c$ como función de la temperatura. Para algunos polímeros de estireno.
- Figura (7) Gráfica de viscosidad intrínseca para la muestra L33-18 en ciclohexano, a varias temperaturas.
- Figura (8) Gráfica de viscosidad intrínseca para la muestra L33-18 en ciclohexano, a varias temperaturas.
- Figura (9) Logaritmo de la viscosidad intrínseca como función de el logaritmo de \bar{M}_w .
- Figura (10) Logaritmo de $\langle S^2 \rangle_z$ como función de logaritmo de \bar{M}_w .

- Figura (11) Segundo coeficiente viscoso como función de la recíproca de la temperatura absoluta para cuatro polímeros.
- Figura (12) Viscosidad intrínseca como una función de la temperatura.
- Figura (13) Descripción de el coeficiente de expansión molar α como función de la temperatura.
- Figura (14) Segundo de valores excluido Z como función de la temperatura.
- Figura (15) Diagrama de fase para el polímero E3E-12 en el ciclohexano.
- Figura (16) Diagrama de fase para la muestra E-I-1-1 en el ciclohexano.
- Figura (17) Diagrama de fase para el polímero WA-25166 en ciclohexano.

Introducción

Considerable trabajo de investigación se ha hecho durante los últimos años, estudiando polímeros lineales y específicamente poliestireno en varios disolventes, a temperaturas superiores a la temperatura de Flory. Varios autores han estudiado las propiedades conformacionales y termodinámicas de disoluciones diluidas de poliestireno en disolventes y en no-disolventes en amplios intervalos de temperatura.

Sin embargo el sistema poliestireno-ciclohexano ha sido muy poco estudiado a temperaturas inferiores a la temperatura de Flory. Utracki, Simha y Orofino¹ obtuvieron radios de giro y segundos coeficientes viriales de poliestirenos de bajo peso molecular por dispersión luminosa (\bar{M}_w , 6×10^3 a 6×10^5). Estos autores compararon sus resultados con los valores calculados usando la teoría de soluciones diluidas de polímeros. El efecto de el disolvente sobre el coeficiente de temperatura de la viscosidad intrínseca fué puesto de manifiesto, a temperaturas inferiores a la de Flory.

Es bien sabido, que el exponente g de la ecuación de Mark - Houwink - Sakurada decrece al aumentar el peso molecular para polímeros lineales de estireno a temperaturas inferiores a θ , este hecho confirmó las predicciones de la teoría de disoluciones poliméricas.

Al estudiar disoluciones de polímeros, es especialmente importante considerar el efecto de las fuerzas intra-mo-

locales que tienden a modificar la forma y tamaño de las cadenas macromoleculares. Se considera que estas fuerzas intramoleculares son del tipo de Van der Waals, constituidas por repulsiones y atracciones de largo alcance. El problema es naturalmente similar a la condensación de un gas sobre el que actúan fuerzas de Van der Waals, pero la presencia de la cadena impone restricciones en el espacio configuracional de las macromoléculas.

Si la temperatura es suficientemente alta las fuerzas de repulsión dominan y se presenta un "fase gaseosa", mientras que a temperaturas bajas las fuerzas de atracción dominan provocando una "condensación". Pero existe una -- temperatura intermedia en la cual, las fuerzas de atracción y repulsión se equilibran, a esa temperatura, el segundo -- coeficiente de virial vale cero y el comportamiento de el -- fluido se aproxima al comportamiento ideal. Al describir ca densas poliméricas Flory introdujo el término punto Teta o -- temperatura Teta, temperatura a la cual la molécula se comporta a una cadena formada por segmentos orientados al azar.

El principal objetivo de esta tesis es el demostrar experimentalmente la existencia de una transición de primer -- orden en las macromoléculas en disolución a temperaturas inferiores a la temperatura de Flory, esto es, durante la --- transición, las cadenas en disolución se compactan para formar esferas de mayor densidad.

Los cambios en los tamaños de las macromoléculas fue--ron observados al mismo tiempo que se variaba la temperatu--

ya, usando un dispersor luminoso de bajo ángulo y también, usando técnicas hidrodinámicas. Al pesar la temperatura de transición, la densidad de los cadenas helicoidales cambió — bruscamente.

En este trabajo se estudió una serie de poliestirenos con pesos moleculares peso promedio \bar{M}_w entre 400×10^3 y 43.6×10^6 g/g mole. Las muestras fueron preparadas por polimerización aniónica y térmica y son polímeros lineales — que presentan distribuciones muy estrechas de pesos moleculares.

Los resultados obtenidos al estudiar estos polímeros — sirvieron para examinar las teorías que relacionan el factor de expansión molecular α , con el parámetro de volumen — excluido V , a temperaturas inferiores a la temperatura T_{θ} . Cuatro polímeros de la serie estudiada presentaron pesos moleculares \bar{M}_w , superiores a 1×10^5 g/g mole, con estas muestras fue posible calcular propiedades conformacionales y — termodinámicas de las moléculas en el límite asintótico.

Parte Teórica

1. Macromoléculas en disolución.

1.1 Tipos de interacciones.

Cuando una macromolécula está en disolución, esta presenta interacciones con las moléculas de el disolvente. Las interacciones entre moléculas de la misma especie y diferentes especies, pueden clasificarse en tres tipos:

- a) Interacciones entre segmentos poliméricos que se en cuentren en diferentes moléculas.
- b) Interacciones entre segmentos poliméricos que se en cuentren en la misma molécula.
- c) Interacciones entre segmentos poliméricos y moléculas de el disolvente.

Estas interacciones tienen energías de el orden de --- 2 Kcal/mol y se manifiestan a una distancia de 3 Å ó más de 3 Å.

La energía involucrada en estas interacciones es muy - pequeña si se lo compara con la energía de un enlace primario carbono-carbono de 100 Kcal/mol aproximadamente.

Dipolos instantáneos pueden producirse entre segmentos vecinos que se encuentren en la misma molécula ó aquellos - que se encuentran en diferentes moléculas de polímero y tam- bién se producen cuando interaccionan el polímero y las moléculas del disolvente. Estas interacciones producen fuer- zas atractivas del tipo Van der Waals-London, estas fuerzas decrecen inversamente con la distancia de acción elevada a

la óptima potencia, cuando la separación entre los átomos es pequeña².

1.2 Potencial de fuerza promedio.

Cuando las moléculas de un polímero se encuentran disueltas en un líquido (disolvente), las interacciones que se presentan en el seno de la disolución son consideradas - en términos de el potencial de fuerza promedio $W(r)$. La función $W(r)$ es definida como el trabajo necesario para separar las partículas desde una distancia r , hasta una distancia infinita, cuando el polímero se encuentra en un disolvente específico².

El potencial $W(r)$ varía de acuerdo con el poder de interacción polímero-disolvente.

1.3 Interacciones de corto alcance.

Las interacciones entre grupos vecinos ó adyacentes son llamadas interacciones de corto alcance, estas interacciones están condicionadas por: las longitudes de unión, los ángulos de valencia, la rotación permitida a cada enlace y también por impedimentos estéricos en la macromolécula. Las interacciones de corto alcance muestran su efecto - sobre la longitud de los segmentos de la cadena polimérica, también las propiedades ópticas o hidrodinámicas se ven afectadas por estas interacciones de corto alcance.

1.4 Interacciones de largo alcance.

Las interacciones de largo alcance son interacciones que se presentan entre grupos de la misma molécula ó entre grupos que pertenecen a dos moléculas diferentes, siem-

que que estos grupos están separados uno de otro por algu-- nos átomos. Debido a los constantes movimientos de las ma-- cromoléculas, los grupos se acercan hasta una distancia pro-- pias para la interacción, este tipo de interacciones son -- las que se presentan entre segmentos poliméricos y molécul-- las de disolvente ó entre segmentos distantes de una cade-- na.

2. Temperatura de Flory (Teta).

2.1 Dimensiones no perturbadas de la cadena.

Para cada sistema polímero-disolvente existe una -- temperatura para la cual, las interacciones de largo alcan-- ce que causan la contracción de las moléculas, son equili-- bradas por las interacciones entre polímero y disolvente, -- estas últimas responsables de la expansión de la macromolé-- cula. Bajo estas condiciones, las cadenas poliméricas presen-- tan sus dimensiones no perturbadas. A esta temperatura espe-- cial se la llama temperatura de Flory ó temperatura Teta³, y es el equivalente de la temperatura de Boyle para siste-- mas gaseosos. Bajo estas condiciones, el segundo coeficiente de virial para el sistema vale cero⁴ y las dimensiones mole-- culares están determinadas por: las longitudes de enlace, -- los ángulos de valencia y las rotaciones alrededor de los -- enlaces. Bajo condiciones Teta es relativamente fácil caracte-- rizar a las cadenas poliméricas.

3. Teorías de Disoluciones Poliméricas.

3.1 Teoría de Foulner-Rushbrooke.

Veritas teorías han sido desarrolladas para correlacionar las interacciones entre los diferentes constituyentes de una disolución con sus propiedades termodinámicas.

Algunas teorías se desarrollaron teniendo en cuenta la idea propuesta por Fowler. En estas teorías las moléculas que forman a la disolución ocupan las celdas de una rejilla. Al disolver un soluto en un disolvente se observan variaciones desviaciones respecto del modelo ideal para disoluciones atómicas.

Fowler y Rushbrooke⁵ establecieron que debido a la enorme diferencia que existe entre los tamaños de una molécula de polímero y una molécula de disolvente, la disolución resultante puede describirse en su comportamiento de el comportamiento expuesto a ideal, aún cuando el calor de disolución, ΔH_f y el cambio de volumen por mezcla sean iguales a cero.

Orr⁶ propuso una expresión para calcular la energía libre de mezcla ΔG_M para disoluciones de polímeros, cuando el calor de disolución es diferente de cero.

Desarrollando el método de Bethe, Orr pudo calcular el número de configuraciones posibles en disoluciones de macromoléculas.

Meyer, Flory⁷ y Huggins⁸, trabajando independientemente, derivaron expresiones para calcular la entropía de mezcla para un sistema de dos componentes. Uno de estos componentes, el polímero ocupa n celdillas de la rejilla. El otro

componente ó sea el disolvente, ocupa solo una celdilla por molécula. Asumiendo que la entropía de mezcla es igual a la entropía de mezcla en disolución atómica y por tanto la energía libre de mezcla ΔG_m , será igual a la suma de el término entrópico más el calor de mezcla, H_m . A esta aproximación le llamaron "Aproximación Cero".

Al desarrollar las ecuaciones propuestas por Gory y Guggenheim, Flory pudo calcular el número de coordinación de las celdas, en el caso de disoluciones estrictamente regulares los cálculos de Flory conducían a la "aproximación cero".

En la teoría de Flory para disoluciones atómicas, el número total de configuraciones será igual a:

$$\Omega = \frac{1}{N_2!} \prod_{j=1}^{N_2} \nu_j \quad (1)$$

en esta expresión, N_2 es el número de moléculas de polímero con ν_j unidades monoméricas, distribuidas en una rejilla con Z celdas disponibles. Si todas las configuraciones tienen la misma energía, podemos considerar ν_j como el número de modos de arreglo, para la macromolécula ($j + 1$) en la rejilla, después de que j -moléculas de polímero han sido colocadas en el mismo sistema.

Usando la relación entre Ω y la entropía de mezcla Flory obtuvo la expresión:

$$\frac{S}{K} = - N_1 \ln v_1 - N_2 \ln v_2 + N_2 \left\{ \ln(zZ) + (r - z) \ln(Z - 1) - r + 1 \right\} \quad (2)$$

3.3 Modelo de la rejilla aplicado a disoluciones de polímeros.

En el modelo de la rejilla aplicado a disoluciones poliméricas se asume que existe un número de coordinación Z para las macromoléculas. Este tratamiento es el mismo que se sigue cuando se trata con disoluciones estrictamente regulares y asume que el sistema alcanza equilibrio quasi-químico.

Si el intercambio químico w y la condición de equilibrio quasi-químico se mencionan, entonces el calor de mezcla y la entropía libre de mezcla serán:⁷

$$\Delta H_m = 2wK_1K_2 (N_1 + n_2) \quad (5)$$

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{1}{2} \phi n_1 \ln(1 - K_2^2) + \frac{1}{2} \phi n_2 \ln(1 - K_1^2) + f(n_1 + n_2)$$

La energía de intercambio se define como:

$$w = w_{12} - \frac{1}{2} (w_{11} + w_{22}) \quad (6)$$

donde w_{ij} = energía de interacción para el par (ij)

Aunque los diferentes tipos de pares interactuantes no son especies independientes, ellos están relacionados por medio de una ecuación, que es similar a la ley de equilibrio químico

$$\frac{(1/2 K_{12})^2}{K_{11} K_{22}} = e^{-(2w/kT)} \quad (7)$$

X_{ij} representa el número de pares de primeros vecinos del tipo (ij) , siendo este número proporcional a la probabilidad de ocupar dos celdas vecinas, para los componentes $—(ij)$.

3.4 Comportamiento ideal de una disolución polimérica.

Si una disolución es ideal, las interacciones entre moléculas de la misma especie o entre especies diferentes son de la misma magnitud, por tanto el cambio entálpico ΔH_M vale cero.

Para calcular el cambio entrópico por mezcla ΔS_M , para una disolución ideal, se usa la expresión siguiente:

$$\Delta S_M = \Delta S_{\text{conf}} + \Delta S_{\text{trans}} + \Delta S_{\text{rot}} + \Delta S_{\text{vib}} \quad (8)$$

en la que se toman en cuenta las contribuciones conformacionales, translacionales, rotacionales y vibracionales a la entropía total de mezcla.

Para evaluar la contribución entrópica conformacional S_{conf} , se usa la ecuación de Boltzman.

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \ln \Omega \quad (9)$$

Si n_1 moléculas de la especie 1 y n_2 moléculas de la especie 2 se acomodan dentro de una rejilla de acuerdo con la teoría de Flory-Huggins³⁻⁴, el número de arreglos Ω para n_2 moléculas de polímero con m segmentos monoméricos cada u na, dentro de una rejilla, se puede conocer por medio de la expresión:

$$\Omega = (n_1 + n_2)! / n_1! n_2! \quad (10)$$

Así la entropía de mezcla ideal se calcula como:

$$\Delta S_m = k_B \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2} \right) \right] \quad (11)$$

Si $X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ fracción mol para el componente i

$$\Delta S_m = -R (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

3.5 Teoría de los dos parámetros.

Para estudiar las propiedades conformationales de las cadenas en disoluciones diluidas, en los últimos años — se ha desarrollado la "teoría de los dos parámetros" la cual intenta caracterizar a las macromoléculas usando los parámetros A y B, los que se refieren directamente con las interacciones de corto y largo alcance entre los segmentos o segmentos que forman a la macromolécula.

Estos parámetros A y B, pueden determinarse experimentalmente a partir de datos de viscosidad intrínseca ó también usando datos de el tamaño de las moléculas, obtenidos por dispersión luminosa.

Los parámetros A y B pueden obtenerse en forma independiente graficando el cociente de la viscosidad intrínseca — $[\eta]$ peso molecular: $([\eta]) / M^2$, contra el peso molecular², — de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$([\eta]) = K M^{1/2} + 0.51 \bar{\Phi}_0 \pi \quad (12)$$

en la cual $K = \bar{\Phi}_0^3 A = \bar{\Phi}_0^3 (\langle R^2 \rangle_0 / M)^{3/2}$, como siempre $\bar{\Phi}_0$ es

La constante universal de Flory a la temperatura Tota. Varios valores de $\bar{\Phi}_0$ han sido calculados: $\bar{\Phi}_0 = 2.70 \times 10^{21}$ -- Zimm¹⁰, $\bar{\Phi}_0 = 2.84 \times 10^{21}$ para materiales monodispersos. Fix¹¹ obtuvo un valor de $\bar{\Phi}_0 = 2.63 \times 10^{21}$ y Herrat¹², 2.20×10^{21} . El valor teórico exacto no se ha calculado todavía.

Añá de la ecuación propuesta es claro, si se analizan los resultados experimentales de Tava¹³, que las dimensiones no perturbadas de varios polímeros acrílicos son --- constantes independientemente de el disolvente usado en las determinaciones.

Kurata, Stockmayer y Fixman, han calculado el radio de giro al cuadrado promedio $\langle S^2 \rangle$, por medio de la expresión

$$\langle S^2 \rangle = (A^2 M/G) \alpha_z^2 \quad (13)$$

siendo α_z^2 el factor de expansión lineal de las macromoléculas que debe considerarse como resultado de el efecto producido por el volumen excluido, y se expresa como:

$$\alpha_z^3 = 1 + 0.632 (G/A^3) M^{1/2} \quad (14)$$

substituyendo la ecuación (13) en la (14) se obtiene:

$$(6 \langle S^2 \rangle / M_w)^{3/2} = A^3 + 0.632 B M_w^{1/2} \quad (15)$$

Usando la última ecuación podemos determinar los dos $\bar{\Phi}_0$ parámetros A y B simultáneamente, si se grafica $(6 \langle S^2 \rangle / M_w)^{3/2}$ contra $M_w^{1/2}$ el peso molecular, siendo A^3 la intersección de la línea recta y B puede obtenerse de la pendiente de la misma recta.

Kurata¹⁴ ha propuesto una ecuación que relaciona el segundo coeficiente de virial A_2 con el peso molecular de polímeros disueltos en buenos disolventes en esta expresión A parecen los parámetros A y B .

$$A_2 = 1.69 \times 10^{23} (A^3 / M^{1/2}) + 0.968 \times 10^{23} B \quad (16)$$

Esta ecuación se puede usar como un nuevo método para la determinación de los parámetros A y B . Si se grafica el producto $A_2 M^{1/2}$ versus el peso molecular a la potencia $1/2$, $(M^{1/2})$. Para comprobar la ecuación propuesta por Kurata, se han empleado todos los datos al cuadrado promedio y segundos coeficientes viriales obtenidos por el método de dispersión turbida de Sims.

4. Termodinámica de la Separación de Fases.

4.1 Energía libre de mezcla.

De acuerdo con la segunda ley de la Termodinámica, un cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) para un sistema, está relacionado con un cambio entálpico ΔH y un cambio entrópico ΔS por la ecuación.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (17)$$

La derivada parcial de la energía libre de Gibbs para el sistema con respecto al número de moles n_1 del componente 1 que se encuentra disuelto a una presión P y temperatura T , constantes, ha sido definida como el potencial químico μ_1 , para ese componente.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, n_2} = \mu_i \quad (17)$$

La diferencial total de el potencial químico para el componente i, está dada por:

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right) dn_i \quad (18)$$

o su expresión equivalente:

$$d\mu_i = \bar{V}_i dP - \bar{S}_i dT + RT \ln a_i \quad (18)$$

en la que: \bar{V}_i es el volumen molar parcial del componente i
 a_i es la actividad molar del componente i.

Si consideramos un proceso, isotérmico e isobárico, --
 $dP = 0$ y $dT = 0$ después de integrar la ecuación (18)', si --
 $a_i = \gamma_i X_i$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i \quad (19)$$

en la cual, μ_i° es el potencial químico en el estado de referencia.

La actividad molar a_i tiene dos contribuciones, X_i --
 fracción molar para el componente i y γ_i es el coeficiente de actividad para ese componente.

En la ecuación (19) pueden separarse dos términos, --
 $RT \ln X_i$, es llamado el término ideal, $RT \ln \gamma_i$ se conoce co-
 mo potencial químico en exceso.

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i \quad (20)$$

$$\Delta \mu_i = \Delta U_{id} + \Delta U_{exc}$$

Los cambios de energía libre: entalpía y entropía que acompañan al proceso pueden representarse con una contribución ideal y la contribución en exceso.

Para cualquier sustrato en disolución la energía libre de Gibbs para la mezcla, debe ser menor que la energía libre de Gibbs de los componentes puros, esto significa que en la ecuación:

$$\Delta G_m = \Delta G(\text{ideal}) - \Delta G(\text{exces}) \quad (21)$$

ΔG_m es negativo.

4.2 Transición de fase en sistemas macromoleculares.

La forma y el tamaño de una macromolécula en disolución están controlados por fuerzas intra-moleculares, estas fuerzas son del tipo Van der Waals.

Flory¹⁵ compara matemáticamente el comportamiento de una cadena polimérica cuando se encuentra en una disolución diluida con la condensación de un gas que presenta fuerzas de Van der Waals entre sus moléculas. Debe considerarse un modelo simplificado entre los dos problemas. Debido a las características específicas de la cadena, se presentan algunas particularidades en el espacio configuracional de la macromolécula.

Cuando el sistema alcanza la temperatura de Flory (θ) se llega a un estado de equilibrio entre las fuerzas de atracción y de repulsión que actúan sobre el sistema, bajo estas condiciones el segundo coeficiente de virial se anula y el polímero en disolución se asemeja a una cadena forzada

por segmentos orientados al azar.

Para estudiar el modelo que presenta el promedio de las distancias extremo-extremo de las cadenas $\langle R^2 \rangle$ cuando se mide con respecto al grado de polimerización a una temperatura superior a la de Flory, Bomb y Berres¹ proponen una expresión del tipo:

$$\langle R^2 \rangle \sim k (w) N^{1/5} \tag{22}$$

en la cual el exponente 1/5 corresponde al comportamiento resistivo de la fase, para el factor de expansión al estirado.

En la ecuación anterior (w) representa el segundo coeficiente de virial para un potencial intermolecular V(r).

Cuando el segundo coeficiente de virial es positivo la cadena se contrae o colapsa hasta que (w) alcance el valor cero para cualquier N (grado de polimerización). Cuando el segundo coeficiente de virial (w) es negativo esto es para temperaturas cercanas a θ , la expresión asintótica es válida solo para w en valores muy grandes.

De Crank¹⁶ sugiere que una transición de primer orden debe ocurrir a una temperatura θ_1 por debajo de θ .

Cuando la dilatación polimérica se ha limitado suficientemente hasta tenerla en fase contrahida ($T < \theta_1$) las cadenas se encuentran desordenadas sobre sí mismas, bajo estas condiciones la ecuación que relaciona al factor de expansión de cadenas con el grado de polimerización se modifica.

$$\langle R^2 \rangle \approx N^{-1/3} \tag{23}$$

Cuando el grado de polimerización N disminuye, se espera un comportamiento para la función de partición, así como también la discontinuidad debería hacerse menos clara.

A. F. Messin y Moore¹⁷ estudiaron las características termodinámicas de la transición de fase en disoluciones de polímeros. Ellos consideraron las fuerzas de atracción entre primeros vecinos para esto modificaron la teoría de Gay para cuantificar al caso auto-evitable.

En el modelo de Messin las uniones entre segmentos de una cadena solo se dan una vez, como una consecuencia de las fuerzas de corte alérgico que dan origen al volumen excluido.

Si V es la energía asociada con las interacciones que ocurren en los sitios en que la cadena se toca o cruza, entonces la función de partición configuracional para una cadena que presenta N uniones será:

$$Q_N(w) = \sum_t c_{N,t} w^t \quad (24)$$

donde: $w = \exp(-V/kT)$

$c_{N,t}$ = Número de rutas con N puentes que presentan t puntos de cruce o contacto.

La entalpía libre F puede expresarse de acuerdo con esta función de partición como:

$$F = -kT \ln Q_N(w) \quad (25)$$

Cuando la macromolécula se encuentre en su fase conden

Bajo a una temperatura $T < T_c$, la energía libre del polímero será:

$$F = (N/3) v - NkT \ln 2 \tag{25}$$

El número promedio de puntos de contacto $\langle t \rangle$ puede calcularse así:

$$\langle t \rangle = \sum_t t c_{N,t} w^t / \sum_t c_{N,t} w^t = \partial \ln c_N / \partial \ln w = \frac{N}{3}$$

así las fluctuaciones de este promedio se pueden calcular:

$$\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln c_N}{\partial (\ln w)^2}$$

como puede verse a partir de $\langle t \rangle = \frac{N}{3}$, la igualdad: $\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2 = 0$.

Por tanto a temperaturas inferiores a T_c , la temperatura crítica, las macromoléculas han tomado ya las configuraciones que presentan un número máximo de puntos de cruce.

Bajo estas condiciones la entropía toma una forma muy simple:

$$S = Nk \ln 2$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = 0$$

así la energía libre para el sistema a temperaturas altas - cuando la función de partición configuracional vale

$$c_N(w) \sim c(w) / \alpha^N(w)$$

se puede calcular como:

$$F \rightarrow NkT \ln \alpha(w) \text{ cuando } N \rightarrow \infty$$

Parte Experimental

1. Substancias utilizadas

1.1 Materiales líquidos

Benceno C.P. de Baker

Ciclohexano C.P. de Matheson, Coleman y Bell.

Tolueno C.P. de Matheson, Coleman y Bell.

Aceite para calentamiento (Therminol), Monsanto.

1.2 Materiales sólidos.

Filtro de celulo de poro de 10 μ , tamaño de partícula 4-40 mesh, se obtuvo de la compañía Matheson Coleman.

Filtro de celulo sólido, tamaño de partícula 8 mesh (Drierite).

Filtros Millipore con un diámetro de 2.5 cm. y un diámetro de poro de 0.45 micras.

1.3 Purificación de disolventes.

En las determinaciones de dispersión luminosa y viscosidad en disoluciones de polímeros, es necesario contar con disolventes químicamente puros, libres de todo cuerpo extraño, pues la presencia de partículas extrañas cambia en de una manera considerable los resultados ya que se está trabajando con disoluciones diluidas.

En este trabajo se usaron benceno, ciclohexano y tolueno como disolventes.

Benceno, ciclohexano y tolueno fueron empleados como disolventes en las determinaciones de dispersión luminosa.

Ciclohexano fué el disolvente seleccionado para medidas de viscosidad.

Los disolventes fueron secados y purificados siguiendo la técnica que se describe a continuación. 75 g. de hidruro de calcio fueron molidos en mortero hasta tener un polvo fino, entonces se colocaron en un matras de 2 l, el disolvente se agregó al matras, la mezcla se mantuvo agitada por 48 horas. Después de filtrado, el disolvente se destiló en un sistema completamente cerrado para evitar todo contacto con la humedad del medio. Se usó un aparato de destilación estándar con una columna Vigreux, condensador de agua y matras con redondas para coleccionar las fracciones de destilado.

Una columna de Fierite (CaF_2) se colocó a la salida de el matras colector con objeto de eliminar la humedad en el interior del sistema. Con nitrógeno fué burbujeado en el matras de destilación a través de un tubo capilar fino, el gas fué previamente seco haciéndolo pasar por una columna de sulfato de calcio de 1 pie de largo. Los primeros 100 ml de disolvente fueron eliminados, la fracción central se coleccionó.

Construcción física de los disolventes puros. A continuación se presenta la Tabla I, la que contiene las constantes físicas de los disolventes, las medidas se tomaron después de que se purificaron por destilación.

Tabla I

Constantes físicas de los disolventes puros.

Punto de ebullición 757 (mm.Hg) °C	Viscosidad (centistokes) (34°C)	Indice de refracción n_D (25°C)	Densidad g/ml. 34°C
80-80.7	1.005	1.42296	0.7649
<u>Benceno</u> ¹⁸			
80-80.1	0.6028 (25°C)	1.5020	0.8737 (25°C)
	0.5621 (30°C)	1.5196	0.8685 (30°C)

Refractómetro de Abbe

 $T = 25^\circ\text{C}$

No. 546.1 mm.

* Refractómetro de fibra. T = 25°C

+ λ = 546.1 nm.

(λ₀) = 435.8 nm.

Por otros materiales fueron usados de acuerdo con las especificaciones de los productores.

2. Preparación de los polímeros de estireno.

2.1 Poliestireno.

Seis muestras de poliestireno fueron estudiadas, estas muestras provienen de tres fuentes. Las muestras IJF son aquellas que tienen peso molecular más altos, fueron preparadas por el Dr. J.F. Wetters en el Instituto de Polímeros de la Universidad de Akron. La muestra I-I-1-1 es la fracción de peso molecular más alto de una muestra de poliestireno la cual fue polimerizada térmicamente. Las muestras W.A. 61970, W.A. 25166, W.A. 41995 son estandares preparados por la compañía Waters Associates (I. S.) de Norwalk ctas.

Las especificaciones de estos estandares se presentan en la Tabla 2. Los pesos moleculares, peso promedio y número - promedio fueron obtenidos a las especificaciones proporcionadas por el proveedor.

Tabla 2.

Muestras de Poliestireno		
Muestra	Mn (g/g mole)	Mw (g/g mole)
W.A. 61970	1 798 000	2 145 000
W.A. 25166	392 000	411 000
W.A. 41995	111 000	111 000

2.2. Preparación y purificación de los polímeros LSP

Las muestras LSP-13 y LSP-18 fueron preparadas -- por polimerización aniónica, se usó como iniciador una disolución de poliestiril-litio en benceno. Se emplearon 750 ml de tetrahidrofurano (disolvente) y 20 g. de estireno (monómero). La reacción de polimerización aniónica y posterior -- polímeros de alto peso molecular en forma de látex alto viscosidad se llevó a cabo con el Dr. J. E. Fetters¹⁰. El uso del iniciador poliestiril litio en tetrahidrofurano produce -- 100% de polímeros vivos. La alta viscosidad no se presenta la reacción de terminación, las reacciones secundarias posteriores son debidas al hecho de que la transferencia de un protón (o de otra especie positiva) proveniente de el disolvente, no ocurre. A estas reacciones poliméricas se terminaron se les ha dado el nombre de polímeros vivientes. Disolventes como tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano -- Hexano, producen polímeros vivientes cuando se usan en polimerizaciones aniónicas, ya que estos disolventes son inertes en reacciones de terminación y copropagación por transferencia de protones.

2.3. Purificación de polímeros de estireno.

Los polímeros de estireno preparados al alto viscosidad fueron purificados por extracción con benceno. El polímero residual fue liofilizado por 24 horas. Ya que la presencia de tetrahidrofurano residual en las muestras poliméricas causa degradación por formación de radicales parados, grandes volúmenes de benceno (2 a 5 galones) fueron usados

para prevenir la degradación.

3. Dispersión luminosa.

3.1 Fotómetro Phoenix.

Un fotómetro modificado para usarse a ángulos bajos, de marca Phoenix fue usado en este trabajo. El instrumento opera dentro de el intervalo, 10 grados a 140 grados.

El mismo opera a temperaturas comprendidas en el intervalo 15°C a 100°C . La temperatura es controlada por medio de un fluido circulante que es mantenido a la temperatura deseada.

El instrumento fue modificado por los Drs. McIntyre y Mirovsky²⁰ para reemplazar la fuente luminosa por una lámpara de mercurio de radiación difusa de 500 watts, marca Phillips. Esta lámpara debe ser montada en posición horizontal así que fue necesario aceptar un ajuste sobre la lámpara a 10 grados para dirigir la luz incidente a lo largo de la ruta óptica. Los detalles de construcción de este aparato se encuentran explicados extensamente en la referencia 20.

3.2 Factores para los diferentes filtros de el dispersor de luz.

Los factores calculados para los diferentes filtros que pueden usarse en el aparato (I/valor transmitido) se muestran en la Tabla III. En esta Tabla se dan los valores correspondientes a longitudes de onda diferentes 4358 Å y 5461 Å. Los valores para los primeros cuatro atenuadores (posiciones 2-5), son los posiciones más usadas en el trabajo.

de experimentos en y errores determinados con un error de $\pm 1\%$.

3.3 Error debido al instrumento.

Ya que el instrumento usado no tiene un sistema de control automático para fluctuaciones en la intensidad luminosa de la fuente de mercurio, o para compensar el decremento en la intensidad luminosa con el tiempo de vida de la lámpara, se estableció el siguiente criterio para medir el error debido al instrumento.

Por ejemplo en 30 minutos, una intensidad luminosa registrada de 90 unidades variará ± 1 ó 2 unidades en este período de tiempo. Como 30 minutos es el tiempo requerido para obtener un espectro de dispersión completo para una muestra de concentración conocida, por lo tanto el error debido al instrumento será $\pm 2\%$ para todas las intensidades registradas.

3.4 Relaciones para el dispersar de luz.

El fotómetro como cada fuente de luz, se registra valores de intensidad absoluta, así como de polarización respecto de una muestra como referencia. La relación de Rayleigh (R_{90}) para este disolvente, cuando se escapa luz no polarizada de 5461 Å de longitud de onda y una temperatura de 23°C es igual a $1.58 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, ²¹ obtener de los datos experimentales, que el cociente de Rayleigh depende de la temperatura. El valor R_{90} se incrementa cuando la temperatura aumenta. Los valores R_{90} fueron calculados en fun-

ción de la temperatura, usando la ecuación de Einstein modificada, la cual fue propuesta por Carr y Zimm²².

$$R_{90} = \frac{2 \bar{v}^2}{(\lambda^*)^4 N_A} \text{RHS} \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)^2 \frac{G + G' \rho \bar{v}}{C - T \rho \bar{v}} \quad (1)$$

en la que

- λ^* = Longitud de onda efectiva de la luz incidente.
- N_A = Número de Avogadro.
- R = Constante universal de los gases.
- T = Temperatura absoluta.
- K = Factor de compresibilidad isotérmica -- del líquido.
- n = Índice de Refracción.
- $\rho \bar{v}$ = Despolarización de la luz dispersada para el caso de luz incidente.

Una relación más simple para R_{90} como una función de la temperatura y de el índice de refracción, se obtiene asumiendo que todos los otros valores en la ecuación de Einstein -- son independientes de la temperatura (o que su variación es mínima).

$$R_{90_2} = R_{90_1} (n_2^2 n_2'^2) / (n_1^2 n_1'^2) \quad (2)$$

Esta relación se ha usado para calcular valores de R_{90} en el intervalo de temperatura entre 36°C y 32°C.

Los valores calculados para R_{90} usando la ecuación (2) para luz no-polarizada con longitud de onda igual a 5461 Å

se muestran en la Tabla IV

Tabla IV

Cocientes de Rayleigh e Indices de Refracción de Benceno, - usando luz no-polarizada de longitud de onda 5461 Å.

T°C	R_{90} (10^5) cm^{-1}	Índice de Refracción (n_B).
36	1.6312	1.4950
35.5	1.6285	1.4953
35	1.6275	1.4956
34	1.6236	1.4962
33	1.6197	1.4969
32	1.6158	1.4975
23	1.5800	1.5033

Los valores de índice de refracción fueron calculados a partir de n_B , índice de refracción de benceno a 25°C, por medio de la relación $\frac{dn}{dt} = (-64 \times 10^{-5}) \text{ deg}^{-1}$ para una longitud de onda igual a 5461 Å.

Debye y Zimm²³ propusieron la siguiente ecuación para calcular R_{90} cuando se usa luz no-polarizada en el experimento de dispersión.

$$R_{90} = \frac{2\pi n^2}{N_A \lambda^4} \frac{(dn/dc)^2 c (1 + \cos^2 \theta)}{(1/M_w + 2 A_2 c + 3 A_3 c^2 + \dots)} \quad (3)$$

en lo que:

(dn/dc) es el incremento en el índice de refracción debido a un aumento en la concentración de la disolución.

θ es el ángulo de dispersión.

R_{θ} es el cociente de Rayleigh para el ángulo θ .

\bar{M}_w Peso molecular peso promedio

A_2 y A_3 son el segundo y tercero coeficiente de virial.

$$R_{\theta} = \frac{K}{c} / \text{cm}^2 \text{ molécula.}$$

La corrección por variación en el índice de refracción se toma en cuenta si usamos la relación.

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta}}{I_0} R_{90,B} \left(\frac{n_B}{n} \right)^2 \quad (4)$$

El subíndice B se refiere al benceno.

De la ecuación (3) podemos definir K como:

$$K = \frac{2\pi^2 n^2}{N_A} \frac{(dn/dc)^2}{\lambda^4} \quad (5)$$

A continuación se presenta la ecuación que nos permite calcular el cociente $R_{\theta}/R_{90,B}$ cuando se emplean luz no-polarizada:

$$\frac{R_{\theta}}{R_0} = \frac{2\pi^2 n^2}{N_A} \frac{n^2}{\lambda^4} \frac{(dn/dc)^2}{R_{90,B}} \frac{I_{90,B} \cos^2 \theta}{(1 + \cos^2 \theta)} \quad (6)$$

Esta ecuación se usa cuando la intensidad de la luz dispersada es baja y no hay absorción luminosa por la mues-

100.

Para determinar \bar{M}_w , el peso molecular peso promedio y $\langle s^2 \rangle_z$ el radio de giro promedio, se usó el método de Zimm.

El peso molecular peso promedio, \bar{M}_w , y el radio de giro se obtuvieron de una gráfica de Kc/R_θ como ordenada y $c \text{ sen}^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) + Kc$ como abscisa.

La constante K en la expresión $\text{sen}^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) + Kc$ es una constante arbitraria que facilita la interpretación de la curva.

A partir de la gráfica de Zimm se obtienen dos curvas límite. La extrapolación a concentración cero $c = 0$, manteniendo el ángulo (θ) constante nos da:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} F(\theta) = \frac{1}{\bar{M}_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \text{sen}^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) \quad (7)$$

La extrapolación a ángulo (θ) cero, $\theta = 0$, manteniendo la concentración constante nos da:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2 c^2 + 3A_3 c^3 + \dots \quad (8)$$

El radio de giro z promedio, el segundo coeficiente de virial y el peso molecular peso promedio, se calcularon usando las ecuaciones:

$$\langle s^2 \rangle_z^{1/2} = \left(\frac{3\lambda^2}{16\pi^2 n^2} \frac{(\text{Pendiente})_{c=0}}{\text{Extrapolación}} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$A_2 = \frac{2\pi^2 n^2}{2\lambda^4 N_A R_B} \frac{(\text{Pendiente})_{\theta=0}}{I_{c0,B}} \quad (10)$$

$$\frac{1}{M_w} = \frac{24^2 n^2 (c_p/c_0)^2 I_{90, p} c (M_0/\bar{M}_n)}{7.74 \bar{M}_n \bar{M}_w} \quad (11)$$

3.5 Preparación de las muestras que se emplearon para medidas de dispersión luminosa.

La muestra y el disolvente ciclohexano fueron pesados en un matraz volumétrico de 100 ml.

Las muestras una vez listas se colocaron dentro de una celda a 50°C, esta temperatura es superior en 15°C a la temperatura de Flory para este sistema.

Los polímeros con pesos moleculares mayores de 5×10^6 son sensibles al tratamiento mecánico y sufren degradación mecánica fácil (muestras 13F-1-1, 13F-16, 13F-15), por este motivo no se empleó agitación mecánica en la disolución de estos polímeros. Mientras las muestras estuvieron en la estufa se las volvió a verter al día para acelerar el proceso de disolución.

3.6 Determinación de la concentración de las disoluciones.

Las concentraciones de las disoluciones fueron calculadas por dos métodos:

a) Método gravimétrico. El soluto y el disolvente fueron pesados en un matraz volumétrico. La densidad de el disolvente puro se usó para calcular el volumen de la disolución, conociendo el peso total de muestra y el disolvente, se calculó la concentración.

b) Tomando una alícuota de 10 ml. de la disolución original, se llevó a ebullición en una estufa verticida a 50°C. El contenido de muestra en la alícuota se usó para calcular la concentración de la disolución polimérica. Los valores de concentración calculada por este método se compararon con los valores obtenidos por el método gravimétrico.

3.7 Purificación de la disolución por centrifugación.

Las disoluciones deben estar completamente libres de pequeñas partículas de materia extraña antes de tomar cualquier lectura en el dispersor. Como ya hemos visto antes, los polímeros con pesos moleculares pero promedio menores de 5×10^6 g/g mol son muy sensibles a la degradación por medios mecánicos, entonces se evitó el filtrar las muestras como medio de purificación óptica. El disolvente y todas las disoluciones fueron purificadas por centrifugación. Se usó una centrifuga tipo Sorvall SS-4, está se mantuvo a 5×10^3 r.p.m. (5×10^3 rps) por 10 horas. Las celdas del fotómetro se limpiaron con las disoluciones y se lavaron a la centrifuga para limpiarlas de material insoluble. Cada celda se colocó dentro de una cámara protectora de polietileno. El sistema ultracentrífugo rotor se mantuvo a 40°C dentro de una estufa especialmente diseñada para el aparato, las paredes interiores de la estufa están recubiertas con hojas de aluminio y la temperatura se mantiene constante usando una lámpara de luz infrarroja. Las disoluciones se man

tuvieron a 40°C para evitar la precipitación de el polímero. Especiales cuidados se tuvieron con las muestras IJF-13 IJF-18 y I-I-1-1, porque son muy sensitivas a los cambios bruscos de temperatura, así que precipitan muy facilmente a temperaturas inferiores a la de Florey (35.4°C, para poliestireno en ciclohexano).

3.8 Procedimiento seguido para obtener los datos.

La intensidad de la luz dispersada por cada disolución, el ángulo de dispersión, así como el número de filtros colocados entre la muestra y la fuente luminosa, se registraron. Primero se midió la intensidad de la luz dispersada por el disolvente (benzene), a un ángulo de 90 grados ($I_{90, P}$, en las fórmulas). El goniómetro del aparato se movió entonces hasta la posición correspondiente al ángulo mayor, después de este paso, se inició el barrido, variando el ángulo a una velocidad de 4 grados por minuto, para todos los casos, se permitió al goniómetro pasar la línea del ángulo cero, - al final de cada corrida para volver la posición ángulo cero grados. Finalmente el goniómetro se colocó nuevamente a 90 grados y la intensidad de la luz dispersada por el benzene se anotó.

Usando las gráficas de intensidad contra ángulo de dispersión se leyeron las intensidades correspondientes a cada concentración y también para el disolvente. La intensidad total para cada ángulo se calculó como el producto de - el factor de filtro por el nivel de intensidad observado pa

re el ángulo correspondiente. La intensidad calculada para el disolvente se restó de la intensidad de la disolución pa ra el mismo ángulo. Se siguió el procedimiento convencional establecido por Zima, $\mu_{\text{calc}} = (a/I_0) \cos^2(\frac{\theta}{2}) + K_0$ en la misma expresión K_0 es una constante arbitraria, se es cogió $K_0 = 10^3$, en este trabajo.

La concentración c de las disoluciones está dada en g/cm^3 , y la intensidad de la luz dispersada I_0 es igual a:

$$I_0 = (I_{\text{disolución}} - I_{\text{disolvente}}) \frac{\text{sen}^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta} \quad (12)$$

En la tabla IV, se dan los valores de el índice de refracción de el ciclohexano y los valores dn/dc para el poliestireno-ciclohexano a varias temperaturas. Los valores dn/dc se obtuvieron por interpolación usando datos reportados en la referencia (21).

En nuestros experimentos usamos luz no-polarizada con longitud de onda igual a 5461 Å, como ya se ha mencionado antes.

La temperatura en la celda del instrumento se midió antes y después de cada corrida experimental. Un termómetro de mercurio fué puesto directamente en la celda para controlar y comparar con la temperatura del baño Colson. El termómetro de mercurio fué calibrado previamente, usando para esta calibración una muestra de agua destilada con hielo molido, el cual se había preparado antes usando la misma agua destilada.

La pequeña celda del instrumento, la cual contiene la

Tabla IV.

Indices de Refracción e incrementos en el indice de refracción para disoluciones de poliestireno en ciclohexano.

($\lambda = 5461 \text{ \AA}$)

Temperatura	n	dn/dc (ml/g)
36.0	1.4193	0.1710
35.5	1.4196	0.1709
35.0	1.4198	0.1708
34.0	1.4204	0.1705
33.0	1.4208	0.1702
32.0	1.4215	0.1698

Referencia 21

disolución del polímero, se colocó dentro de el comparti-
miento de el fotómetro, permitiendo que alcanzara equili-
brio térmico por 15 minutos, antes de empezar el experimen-
to.

3.9 Calibración de el fotómetro.

Una de las muestras utilizadas en este trabajo son --
muestras patrón de poliestireno. Una de estas muestras fué
usada para calibrar el fotómetro. Se usó el método de Lian
para calcular el peso molecular peso promedio \bar{M}_w , de este --
polímero (WA-25166).

Como disolvente se usó ciclohexano y la temperatura fué mon-
teada a 51°C . Los resultados obtenidos se muestran en la fi-
gura número 1, (Fig. 1). Los datos para la preparación de --
la gráfica de la Fig. 1, se pueden encontrar en el Apéndice
A.

El valor de \bar{M}_w , obtenido experimentalmente y el valor
 \bar{M}_w , reportado se presentan en la Tabla V. El error experi-
mental fué calculado de la gráfica de Lian, y corresponde a
la desviación estándar de la recta de alta concentración.

Tabla V.

Calibración de el dispersor de luz a ángulo bajo.

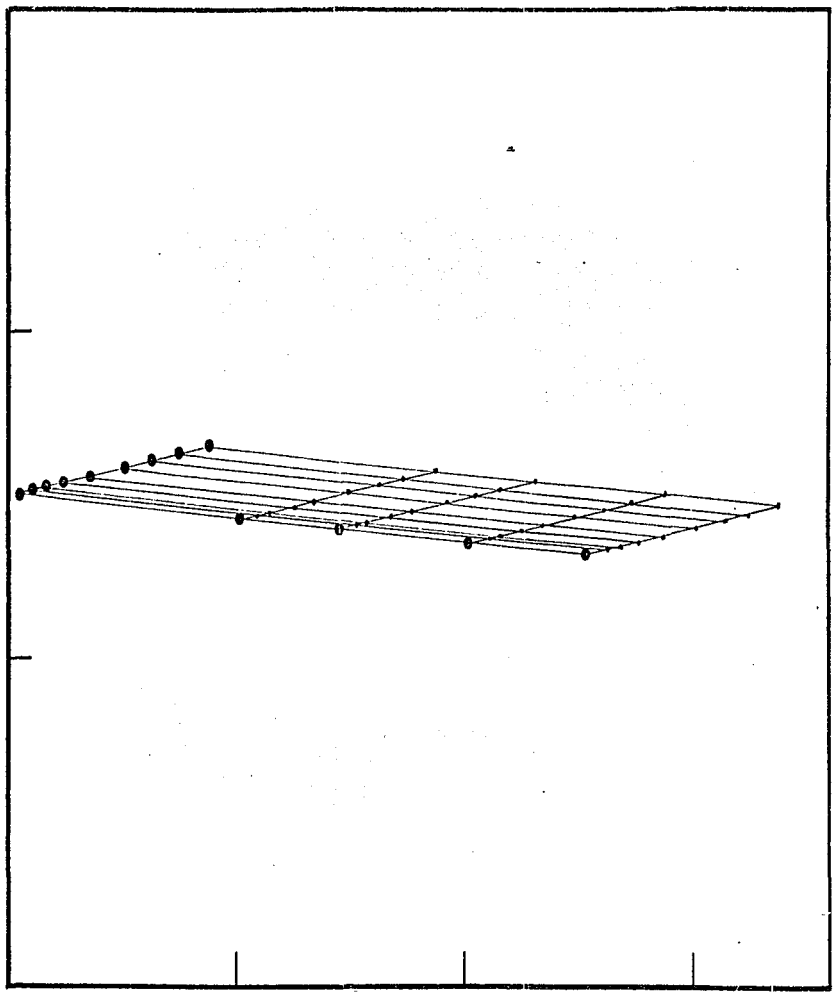
Muestra	\bar{M}_w (Reportado)	\bar{M}_w (Experimen- tal)
WA-25166	4.11×10^5	4.06×10^5

... ..

$$\frac{C}{I_c} \times 10^5$$

1.0

.5



1.0

2.0

3.0

$$\text{Sen}^2 \frac{\theta}{2} + KC$$

Dado observarse que los valores de el M_w experimental y reportado son casi iguales, por tanto puede concluirse -- que la técnica analítica seguida y el dispersor de luz pueden usarse con confianza para caracterizar muestras de polidistireno de peso molecular desconocido.

4. Viscosidad Intrínseca.

4.1 Viscosidad de polímeros de bajo peso molecular.

Los datos de viscosidad intrínseca de los polímeros: PA-25166 y PA-61970, los cuales presentan bajos pesos moleculares, fueron obtenidos en ciclohexano en el intervalo de temperatura de 16 - 32°C, en un viscosímetro de Ubbelohde.

Viscosidades relativas, específicas y reducidas fueron calculadas en la manera convencional. Las viscosidades intrínsecas correspondientes, se obtuvieron graficando η_{sp}/c y la η_{sp}/c contra c con una línea g en g/dl y extrapolando de ambas líneas a concentración cero g/dl .

4.2 Preparación de las muestras para la determinación de la viscosidad intrínseca.

Las disoluciones de los polímeros fueron preparadas siguiendo la técnica descrita en las secciones 3.5 y 3.6 de este capítulo. Cuatro diferentes disoluciones fueron preparadas individualmente para cada polímero.

La concentración de estas disoluciones se obtuvo siguiendo el método gravimétrico y también tomando por aliquo

ta y llevándola a sequedad.

4.3 Calibración de el viscosímetro Ubbelohde.

Para calibrar el viscosímetro de Ubbelohde se usó una muestra de poliestireno lineal de peso molecular conocido. La muestra 701-705 de el National Bureau of Standards, se disolvió en benceno a 25°C obteniéndose una viscosidad intrínseca (η) = 0.741 g/dl. El valor reportado por el NBS es, (η) = 0.743 g/dl.

Como el valor obtenido experimentalmente en este laboratorio concuerda bien con el valor reportado, por lo tanto se puede usar la técnica y el aparato con la seguridad de que los valores de (η), para las muestras estudiadas son satisfactorios.

4.4 Viscosidad intrínseca de poliestirenos de muy alto peso molecular.

Es bien conocido que los polímeros con pesos moleculares muy altos se degradan cuando se exponen a esfuerzos cortantes como los que existen en los viscosímetros de tipo capilar.

Del par de ellos, poliestireno con un peso molecular de 4×10^6 g/g se sufre degradación cuando se diluye viscosamente para disolverlo²⁴. Debido a este hecho, las viscosidades intrínsecas de las muestras: L-I-1-1, LII-12 y LIII-13, se determinaron con un viscosímetro tipo Couette, el cual produce esfuerzos constantes mínimos sobre las macromoléculas.

Los líquidos. Este viscosímetro fue controlado de acuerdo con el diseño de Dean y Guttera²⁵. El sistema motor del instrumento fue diseñado por McIntyre²⁶. Este viscosímetro opera bajo el principio de el motor de inducción al campo síncrono. La velocidad de rotación es controlada por el voltaje en el aparato, así como por el tamaño de las bobinas.

Las pruebas se ejecutaron en este aparato con el estator y el rotor. El estator fue controlado en vidrio Pyrex y tiene un diámetro interno igual a 18 mm. Las disoluciones se introdujeron en el aparato por medio de un tubo lateral. Una temperatura constante es bombada a la chaguita del rotor al exterior, desde un baño mantenido a temperatura constante. La temperatura en el baño de agua se controla por medio de el regulador de precisión Bayley 252. Temperaturas mayores de 25°C se alcanzaron con un calentador tipo suelto de 500 watts.

La temperatura de la disolución dentro de el estator se controló usando un termómetro de mercurio, el cual había sido calibrado previamente como se mencionó antes. La temperatura se controló a $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$. En la figura (2) se muestran las partes principales de el viscosímetro de Couette y algunas de sus dimensiones. Los siguientes símbolos se usan para la identificación de las partes:

- 1 DC Soporte de cobre.
- 2 C Bobina
- 3 H Soporte
- 4 L Tubo para introducir la muestra.

5	L'	Tornillos nivel-bases
6	R	Rotor
7	S	Solenoides.
8	SP	Entrada de vapor para el control de la temperatura.

Los períodos de rotación se midieron con un cronómetro controlando el paso de una pequeña esfera hecha sobre la pared de el rotor.

La ecuación de Lima y Crothers se usó para calcular la velocidad de corte promedio ($\bar{\gamma}$) seg^{-1} .

$$\bar{\gamma} = \left[\left(\frac{R_2}{T_0} \right) (R_2 + R_1) / (R_2 - R_1) \right] f(R_1, R_2)$$

T_0 = Período de rotación para el solvente (seg).

R_1 = Radio de el rotor (mm).

R_2 = Radio de el estator (mm).

$$f(R_1, R_2) = P(R_1, R_2) \ln X (X - 1)$$

Así:

$$X = R_2/R_1$$

$$P(R_1, R_2) = 8X^2/(1 + X)^3$$

$$\bar{\gamma} = \text{seg}^{-1}$$

En nuestro caso: $R_1 = 7.5$ mm. y $R_2 = 9.0$ mm. Si calculamos X y $P(R_1, R_2)$ de acuerdo con los valores para nuestro instrumento:

$$X = 1.2$$

$$P(R_1, R_2) = 8 (1.2)^2 / (1 + 1.2)^3 \approx 1$$

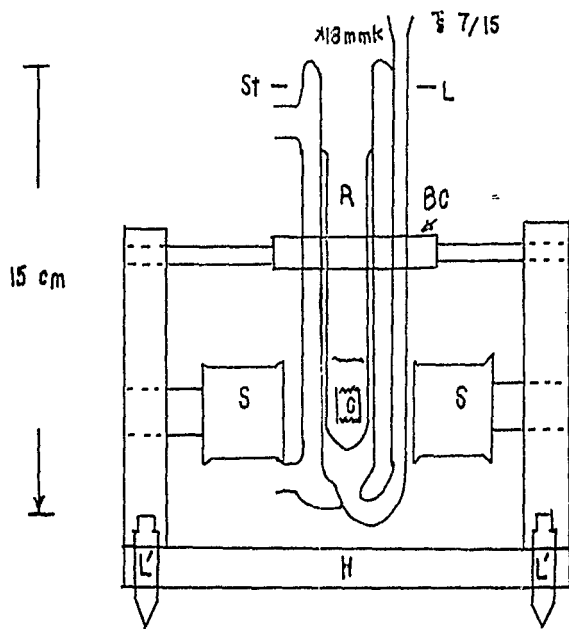


Figura (2) Descripción de la viscosímetro de Couette.

$$\dot{\gamma} = 34.6 / P_0 \quad \text{seg}^{-1}$$

4.5 Cálculo de la viscosidad intrínseca.

El cubeter del instrumento se llenó con la disolución del polímero hasta una altura tal que el rotor muestra el período de rotación más corto. A cada voltaje fijo correspondió un período de rotación.

La viscosidad relativa η_{rel} fué calculada usando el período de rotación P_0 para el disolvente y el período de rotación correspondiente de la disolución polimérica estudiada.

$$\eta_{rel} = P / P_0$$

Se siguió la secuencia de cálculo convencional para la obtención de la viscosidad intrínseca (η) dl/g, a partir de los datos obtenidos experimentalmente.

4.6 Calibración de el viscosímetro de Couette.

El viscosímetro de Couette fué calibrado por P. Slogowski²⁰.

Las condiciones de operación seleccionadas para la calibración del instrumento fueron las siguientes: Se empleó poliestireno lineal FRS-705, como disolvente benceno, la temperatura de trabajo fué de 35°C se fijó $\dot{\gamma}$ igual a 0.26 seg^{-1} . Bajo estas condiciones se obtuvo para el benceno un período de rotación P_0 igual a 132.3 seg. La viscosidad intrínseca calculada experimentalmente (η) = 0.732 dl/g, este valor se

aproximadamente el valor reportado para la muestra patrón NBR-705, (η) = 0.743 dl/g. Existe una diferencia de 1.5% entre el valor calculado y el reportado de el certificado NBR. Podemos esperar buenos valores de la viscosidad intrínseca de nuestras muestras si se sigue la técnica descrita, en el aparato calibrado.

5. Diagramas de fase.

5.1 Interpretación de los frentes de los diagramas de fase.

Los diagramas de fase de tres de los cuerdos polidésulfos citados se prepararon, como se hizo con el objeto de determinar en que región de el diagrama debería trabajarse para obtener resultados satisfactorios en los experimentos de dispersión lumínica y también en los experimentos hidrodinámicos. Se estudiaron los polímeros de alto peso molecular ya que sus temperaturas de separación sólido-líquido -- son más cercanas a la temperatura de Flory.

5.2 Descripción de el aparato para la determinación de el "punto de turbidez".

Se empleó un baño, el cual se mantenido a temperatura constante por medio de un control de temperatura Bayley modelo 252. Este baño tiene cuatro de sus paredes de cristal, por lo tanto es posible observar a las muestras que se colocan en su interior. El agua es agitada constantemente por medio de un agitador mecánico, lo cual asegura el que la tem

perforada sea la misma en todos los puntos del aparato. El -
baño tiene en la parte posterior una pequeña lámpara que ilu-
mina a las muestras cuando estas han sido colocadas en el -
soporte para muestras que se encuentra al frente.

5.3 Preparación de las muestras, para la determina-
ción del "punto de turbidez".

Se prepararon diez disoluciones de concentración varia-
ble para cada una de las muestras estudiadas. Las disolucio-
nes fueron preparadas siguiendo la técnica descrita en la -
sección 3.5, la concentración de las disoluciones se deter-
minó por el método gravimétrico y también por el método de
la sifoneta llevada a sequedad.

Volúmenes conocidos de estas diez disoluciones (10 ml)
se colocaron en tubos de vidrio de 5 mm de I.D., en cada tu-
bo se colocó un balón de acero inoxidable, el cual funciona
como catalizador del sistema. Los tubos fueron sellados a la -
flama, después de conferir a las disoluciones sus contenidos. -
El proceso de congelación se hizo introduciendo a los tubos
dentro de un vaso Dewar con helio líquido líquido.

5.4 Método de cifra de turbidez de turbidez.

Los tubos sellados conteniendo disoluciones de poliac-
etileno de concentración conocida fueron descongelados en el
baño mantenido a 40°C. Después de que las muestras alcanza-
ron equilibrio térmico dentro del baño y el polímero estaba
completamente disuelto, se fué disminuyendo gradualmente la

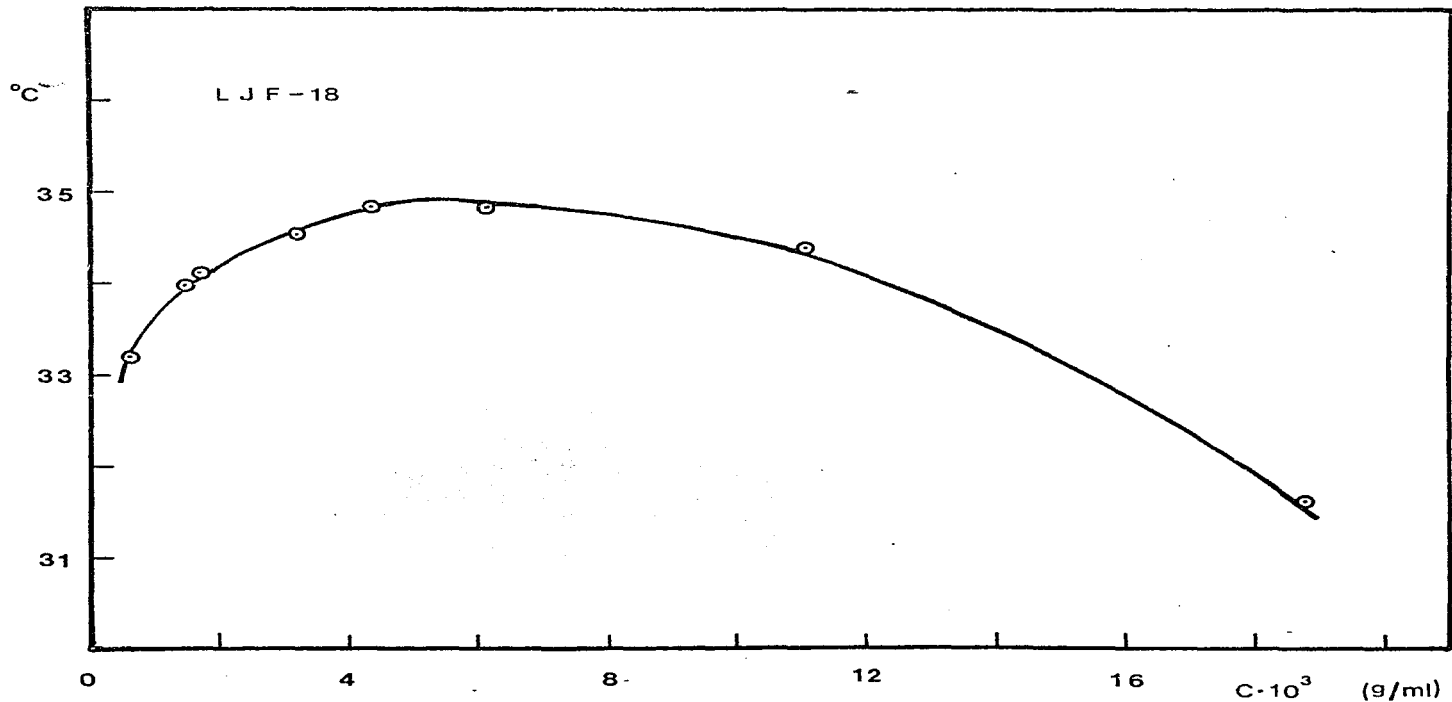
temperatura del sistema a una velocidad de 5°C/hora, notán dose la temperatura a la cual aparece la primera turbidez para cada una de las disoluciones.

La temperatura del baño se lee directamente en el g punto correspondiente y en un termómetro de mercurio, el cual se encuentra colocado sobre de las muestras. El termómetro de mercurio le ha sido ya calibrado con anterioridad.

5.5 Curvas de equilibrio polímero-disolución.

Para preparar los diagramas de fase, se graficó en papel milimétrico, la temperatura de aparición de la primera señal de turbidez en la disolución como ordenada, en el eje de las abscisas se graficó la concentración de las disoluciones. Usando los puntos experimentales se obtuvieron las curvas de equilibrio para el sistema polímero-disolución que limita a la región donde se presentan las dos fases.

A continuación se presenta el diagrama de fase para la muestra LIF-18.



(15) The graph shows the dependence of the temperature T on the concentration C of the solution.

Resultados.

1. Dispersión Luminosa.

1.1 Gráficas de Lima.

Los datos usados en el cálculo de el peso molecular por peso promedio \bar{M}_w , el segundo coeficiente de virial A_2 y el radio de giro r promedio $\langle r^2 \rangle_z$ fueron los siguientes: — la concentración c dada en g/al. y el cociente c/I_0 . Los valores obtenidos para el cociente c/I_0 como una función de el ángulo en el intervalo comprendido entre 20 grados y 120 grados se muestran en el Apéndice 1.

Las Figuras (3) (4) (5) son ejemplos de las gráficas de Lima, las cuales fueron preparadas para la muestra LDW-18 usando como disolvente ciclohexano a tres temperaturas diferentes. Al analizar las pendientes de las rectas que muestran la degradación de la dispersión luminosa como una función de la concentración cuando los datos se extrapolan a concentración cero, se observó que la pendiente de estas rectas decrece considerablemente cuando varía la temperatura — llegando a ser negativa debido de 25.4°C.

Los valores extrapolados a concentración cero de las gráficas de Lima se presentan en el Apéndice 1.

1.2 Dispersión Luminosa como función de el ángulo de observación.

Los datos obtenidos no mostraron curvatura cuando, se les graficó como función de el ángulo de observación en las

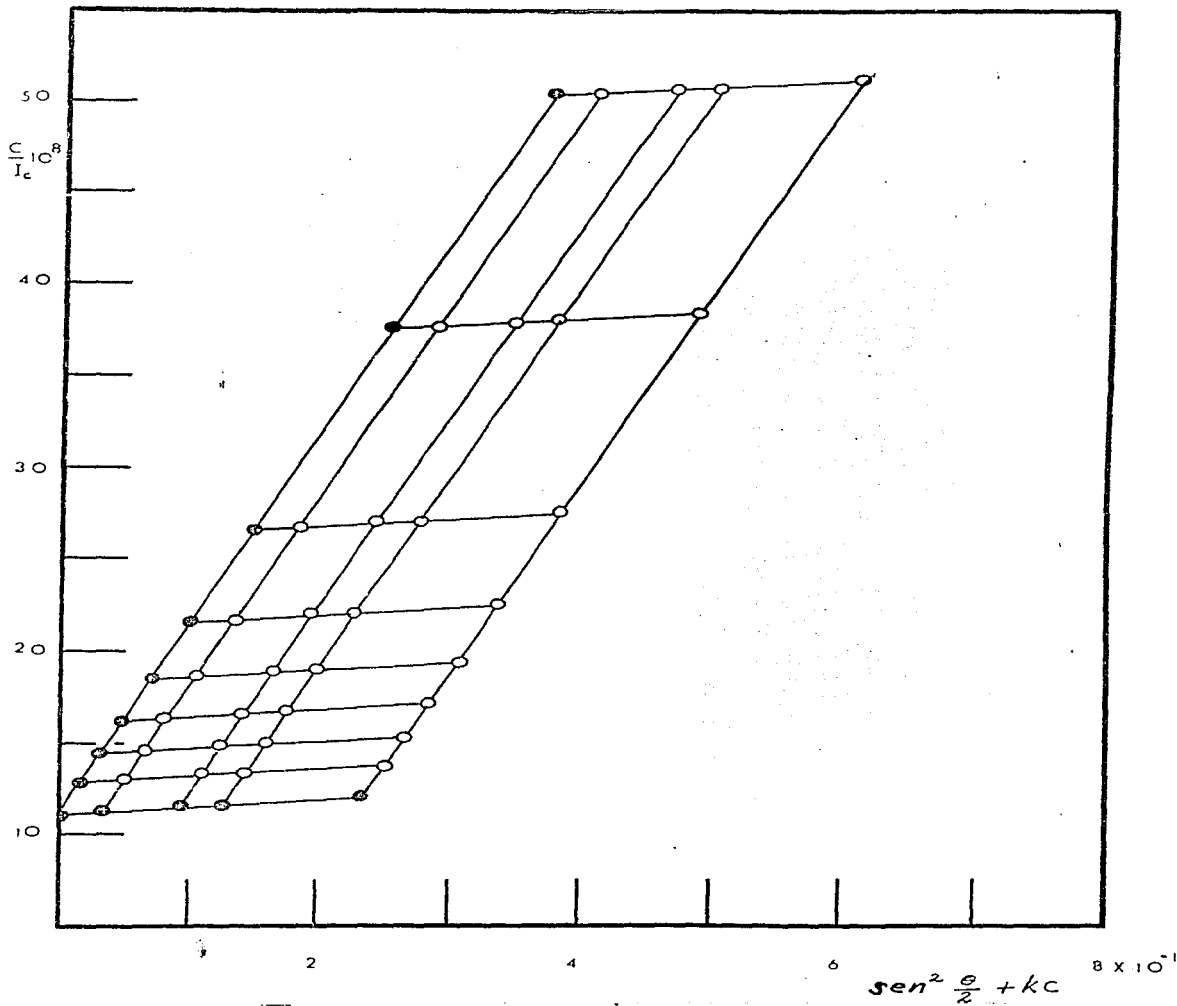


Fig. 3)

coefficient of the gain in operating 10W-10.

initial condition, the constant 36^{10}

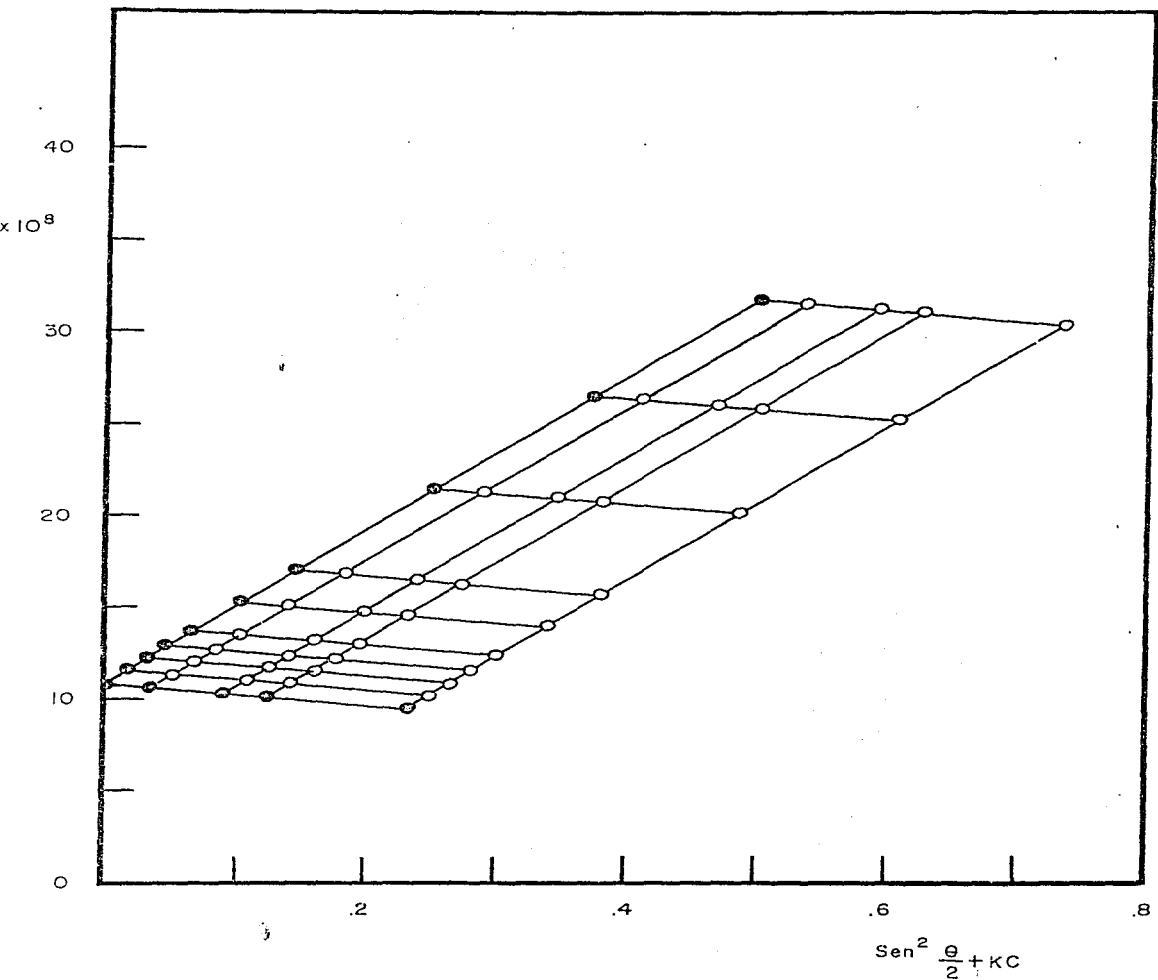


Figura (1) - Gráfico de $\text{Sen}^2 \frac{\theta}{2} + KC$ versus $\text{Sen}^2 \frac{\theta}{2} + KC$.
 Os dados são de $\text{Sen}^2 \frac{\theta}{2} + KC$ para $\theta = 34^\circ$.

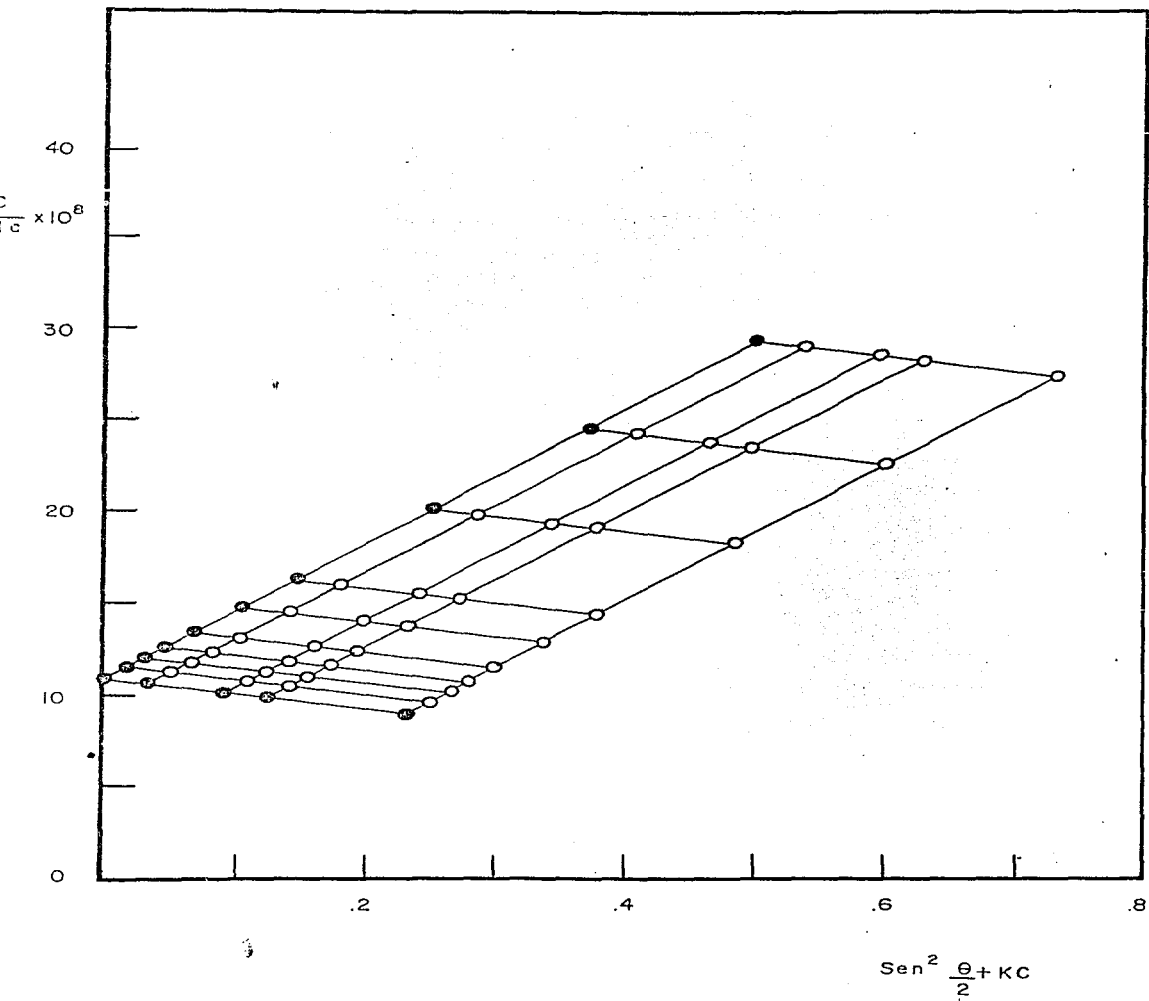


Fig. 5

Fig. 5. Dependence of the coefficient $\frac{C}{E}$ on the parameter $\text{Sen}^2 \frac{\theta + KC}{2}$.
 Calculated for $\theta = 30^\circ$, $K = 0.001$, $C = 0.001$, $E = 10^8$.

gráficos de línea, dentro de el intervalo de pesos moleculares estudiados.

En uso de una idea por Ferry²⁷, sugirió usar la raíz cuadrada de las intensidades en lugar de los valores c/I_0 empleados en los gráficos de línea. Con este logro eliminar curvaturas, especialmente cuando se trabaja a bajos ángulos.

Para eliminar la curvatura de los gráficos de línea, Fujita²⁸, propuso graficar el recíproco de la intensidad de la luz dispersada $(c/c_0) - \eta_{90}$ contra la función J_0 :

$$J_0 = (c/c_0) \xi^{-4/2} \int_0^{\xi} \left(\frac{c/c_0}{F_0} \right)^{-1} \xi d\xi \quad (1)$$

siendo: $\xi = \sin^2 \left(\frac{1}{2} \theta \right)$

La función $J(\theta)$ se obtuvo por el método de integración numérica. Al hacer esta modificación Fujita obtuvo líneas rectas en el intervalo de dispersión estudiado.

En nuestro caso no fue necesario aplicar métodos de corrección ya que los datos originales dieron líneas rectas en la región de ángulo bajo para todos los polímeros estudiados.

Slegovsky²⁰ explica la reducción de la curvatura en los gráficos de línea como debido a alguna polidispersidad presente en las muestras originales.

1.3 Variación de el radio de giro con la temperatura.
En las tablas (VI) y (VII) se presentan los valores --

calculados de \bar{M}_w , \bar{M}_n y $\langle s^2 \rangle_z$ para los polímeros citados, a varias temperaturas. En todos los casos la temperatura inicial fue 34°C , la dilución se efectuó a 0.5°C ó de 1°C .

Para cada polímero, la misma dilución fue hecha para medir la intensidad luminosa a diferentes temperaturas. Ya que estas diluciones no estuvieron exactamente controladas, se mantuvo con dentro de una cifra a 50°C , para evitar variaciones en la concentración con el tiempo.

Los errores en los datos promedio fueron calculados como desviaciones estándar de los datos, cuando a estos se les aplicó el método de mínimos cuadrados.

Una gráfica de $\langle s^2 \rangle_z$ como una función de la temperatura se da en la figura (6). Si comparamos los valores de $\langle s^2 \rangle_z$ a 30°C , con los valores obtenidos a 34°C , se puede observar un marcado cambio en el tamaño de las macromoléculas.

En la tabla (VIII) se pueden ver también el porcentaje de reducción en las diluciones de los citados. Como puede apreciarse el cambio más drástico en sus diluciones, lo presentan aquellas moléculas que tienen peso molecular más elevado.

Las diluciones se examinaron visualmente con mucho cuidado antes y después de tomar las medidas de dispersión luminosa, esto se hizo con el objeto de observar la posible presencia de polímero agregado, fenómeno que se presenta a temperaturas inferiores a la de Flory.

Tabla III

Factores de Intensidad transmitida, calculados a dos longitudes de onda.

Posición	Factor Relativo	
	4358 Å	5461 Å
1	1.00	1.00
2	2.25 ± 0.02	2.12 ± 0.02
3	4.32 ± 0.04	4.24 ± 0.04
4	8.24 ± 0.08	8.20 ± 0.08
5	21.90 ± 0.20	18.80 ± 0.20
6	48.20 ± 0.90	39.20 ± 0.90
7	101.00 ± 2.00	78.30 ± 1.50
8	202.00 ± 4.00	156.00 ± 3.00
9	405.00 ± 10.00	329.00 ± 10.00
10	825.00	657.00
11	1657.00	1394.00
12	3325.00	2790.00
13	6654.00	5540.00
14	13300.00	10700.00
15	26600.00	21180.00
16	53200.00	42600.00
17	106400.00	85770.00
18	212800.00	171550.00
19	425600.00	341100.00
20	851200.00	682200.00

TABLE VI

Molecular Weight and Phase Separation temperatures for
Polystyrenes in Cyclohexane

Sample	$\bar{M}_z \times 10^{-6}$	$\bar{M}_w \times 10^{-6}$	\bar{M}_z/\bar{M}_w	$t_c^* \text{ } ^\circ\text{C}$
LJF-13	43.80	43.50	1.11	35.4
LJF-18	31.80	26.80	1.18	33.8
D-I-1-1	11.20	10.20	1.10	32.7
WA-61970	1.89	1.72	1.10	31.6
WA-26166	0.45	0.41	1.09	26.6

* t_c values were obtained from references 6 and 20 interpolation was used.

TABLE VII

Light Scattering mean square radii of gyration and second virial coefficients

T°C	LJF-13		LJF-18		D-I-1-1		WA 61970		WA 25166	
	$\langle S^2 \rangle \cdot 10^{10}$	$A_2 \cdot 10^5$	$\langle S^2 \rangle \cdot 10^{10}$	$A_2 \cdot 10^5$	$\langle S^2 \rangle \cdot 10^{10}$	$A_2 \cdot 10^5$	$\langle S^2 \rangle \cdot 10^{10}$	$A_2 \cdot 10^5$	$\langle S^2 \rangle \cdot 10^{12} \text{ cm}^2$	$A_2 \cdot 10^5$
36	5.75	0.29*	3.15	0.56	0.97	0.91	0.158	1.09	3.96	3.10
35.4	4.71	0.00	2.48	0.00	0.89	0.00	0.155	0.00	3.70	0.00
35	3.83	-2.73	1.35	-0.32	0.68	-0.49	0.139	-3.19	3.61	-4.0
34	1.44	-17.4	1.11	-0.83	0.59	-3.32	0.137	-3.80	3.39	-5.00
33			0.96	-1.33			0.12	-5.00	3.03	-6.80
32							0.11	-6.00	2.65	-10.10

* T = 36.4°C

 $\langle S^2 \rangle = \text{cm}^2$ $A_2 = \frac{\text{cm}^3 \text{ mole}}{\text{g}^2}$

TABLE VIII

Calculated % of Shrinkages in Polymer Size from 36°C/34°C

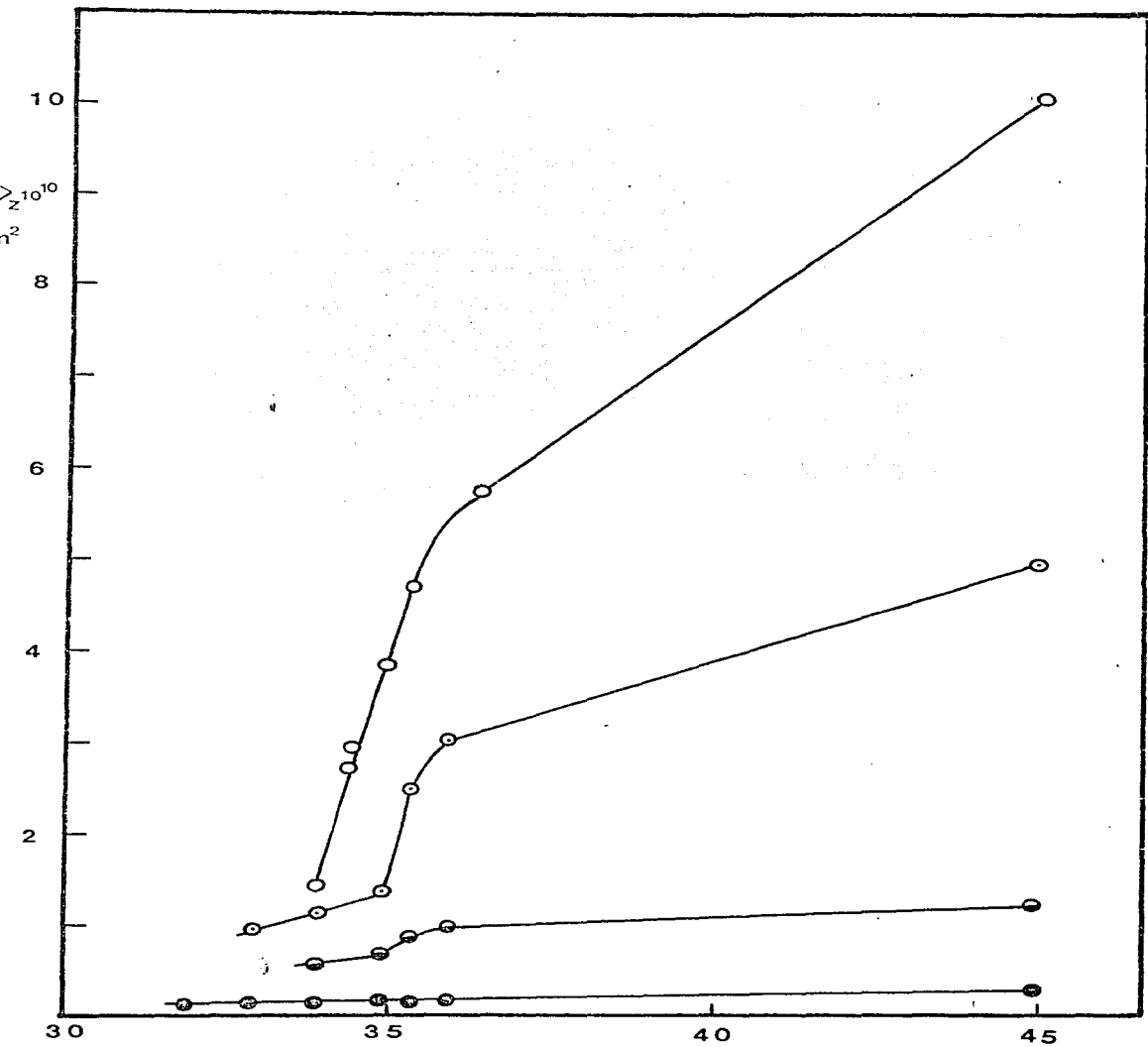
<u>Sample</u>	T 36°C <u><S²>_zcm²</u>	T 34°C <u><S²>_zcm²</u>	<u>% Shrink</u>
LJF-13	5.75 × 10 ⁻¹⁰ *	2.97 × 10 ⁻¹⁰ *	48.3
LJF-18	3.01 × 10 ⁻¹⁰	1.11 × 10 ⁻¹⁰	62.0
D-I-1-1	0.97 × 10 ⁻¹⁰	0.59 × 10 ⁻¹⁰	39.2
WA-61970	0.15 × 10 ⁻¹⁰	0.13 × 10 ⁻¹⁰	13.4
WA-25166	3.96 × 10 ⁻¹²	3.43 × 10 ⁻¹²	13.3

* T = 36.4 °C, T = 34.5 °C reference 20

Para los crifices en las cuales aparecen datos de los cinco volúmenes de estimación de riesgo la simbología siguiente:

1. 2. 3.

- 151-13
- 151-18
- 151-19
- 151-20
- 151-21



(d) Gráfico de N en función de T , como función de la temperatura, para cinco polímeros de PE .

Al finalizar algunos experimentos, se encontró que la disolución macromolecular estaba ligeramente turbia, en estos casos los datos colectados fueron eliminados para estar completamente seguros de que los cambios frásticos observados en las curvas de η_{sp}/c debían realmente ser cambios en las dimensiones de las moléculas.

2. Resultados de los experimentos hidrodinámicos.

2.1 Viscosidad Intrínseca.

Como ya se dijo antes los datos de viscosidad intrínseca se obtuvieron en dos aparatos. Para los polímeros con pesos moleculares bajos se usó un viscosímetro de Ubbelohde.

Para los polímeros LMF y D-F-1-1, a su vez se usó el viscosímetro de Couette. Los tiempos de flujo se midieron a diferentes temperaturas, siendo la más alta temperatura usualmente igual a 30°C y la más baja 32°C . La temperatura fue cambiada en el baño, controlador en decrecimientos de 0.5°C . Al primer tiempo de flujo para cada muestra se obtuvo a 30°C , cada vez que se cambiaba la temperatura, un tiempo de flujo de 15 a 20 minutos se usó para permitir que el sistema alcanzara equilibrio térmico. Los tiempos de flujo se midieron a temperaturas cada vez más bajas hasta que se presentaron irregularidades en la reproducibilidad de los datos ó alguna turbidez llegó a detectarse en la disolución.

Los datos básicos para calcular las viscosidades intrínsecas (η) son: viscosidad relativa η_{sp}/c , concentración

y velocidad de corte $\dot{\gamma}$. Los valores correspondientes se encuentran tabulados en el Apéndice B. Las dimensiones de concentración son g/dL , por lo tanto las viscosidades intrínsecas tienen dimensiones de dL/g .

2.2 Viscosidad de disoluciones diluidas y su dependencia respecto de la concentración.

La dependencia existente entre la viscosidad intrínseca de una disolución diluida y su concentración puede establecerse por medio de la ecuación de Huggins.

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

La constante k' que aparece en la ecuación semiempírica de Huggins se fundamenta de la forma y rigidez de las cadenas poliméricas, al encontrarse en disolución. Su valor está determinado por las interacciones hidrodinámicas entre las moléculas y cuando las concentraciones de las disoluciones son muy altas se presentan también interacciones entre partes de las moléculas diferentes.

Los valores de la constante de Huggins fueron calculados para cada temperatura estudiada y se reportan en la tabla IX.

La muestra E-I-1-1 presenta cierto grado de polidispersidad debido a esta característica propia del polímero, sus valores calculados para la constante k' son más altos que los del resto de las muestras. Como se especificó en el capítulo anterior, la muestra I-E-1-1 es una de las fracciones más altas de un poliestireno obtenido por el método de poli

TABLE IX

Intrinsic Viscosity Data for Polystyrene in Cyclohexane at Several Temperatures

T°C	LJF-13		LJF-18		$[\eta] \frac{dl}{g}$ D-I-1-1		WA-61970		WA-25166	
	$[\eta]$	K'	$[\eta]$	K'	$[\eta]$	K'	$[\eta]$	K'	$[\eta]$	K'
36	5.49	1.007	4.42	0.900	2.34	1.257	1.23	0.845	0.57	0.808
35.4	5.32	1.054	4.38	0.985	2.32	1.057	1.22	0.847	0.56	0.784
35	5.02	1.082	4.20	0.988	2.25	1.320	1.19	0.859	0.55	0.899
34.5	4.90	1.137	4.12	1.020	2.22	1.296	1.18	0.886	0.545	0.902
34			4.13	1.065	2.20	1.313	1.17	0.890	0.54	0.898
33			4.10	1.094			1.15	0.912	0.53	0.791
32			4.04	1.039					0.52	

caracterización química, se tiene cuidado que los polímeros estudiados térmicamente presenten una dispersión en su distribución de pesos moleculares. Para fraccionar a este polímero (T-U-1-1) se usó el método de disolvente-no disolvente, --- siendo esta manera una de las fracciones obtenidas, se sabe que los pesos moleculares de peso molecular muy alto se encuentran presentes en la muestra.

2.3 Criterios para el cálculo de el error experimental en la determinación de las viscosidades intrínsecas.

Hay una fuente principal de error en la determinación de la viscosidad intrínseca:

a) Determinación de la concentración de polímero, ya que las disoluciones presentan concentraciones muy bajas de polímero de el orden de 1×10^{-4} g/c.c., la principal fuente de error se encuentra en el proceso de pesado.

b) Los polímeros en disolución tienden a adsorberse sobre las paredes del recipiente que los contiene, este efecto es muy marcado cuando el polímero en cuestión tiene un peso molecular muy alto.

c) Errores del orden de 10% fueron calculados para los tiempos de flujo de el disolvente y de las disoluciones.

Los tiempos de flujo observados fueron siempre mayores de 150 seg. con lo cual se minimizó este fuente de error.

d) Los valores de viscosidad intrínseca se obtuvieron por lectura directa de la extrapolación gráfica de η_{sp}/c a

concentración de η . Los porcentajes de error que se presentan en la Tabla de (η) se obtuvieron de los gráficos.

2.4 Valores de viscosidad intrínseca. (η)

La Tabla II contiene los valores de (η) de las muestras a diferentes temperaturas.

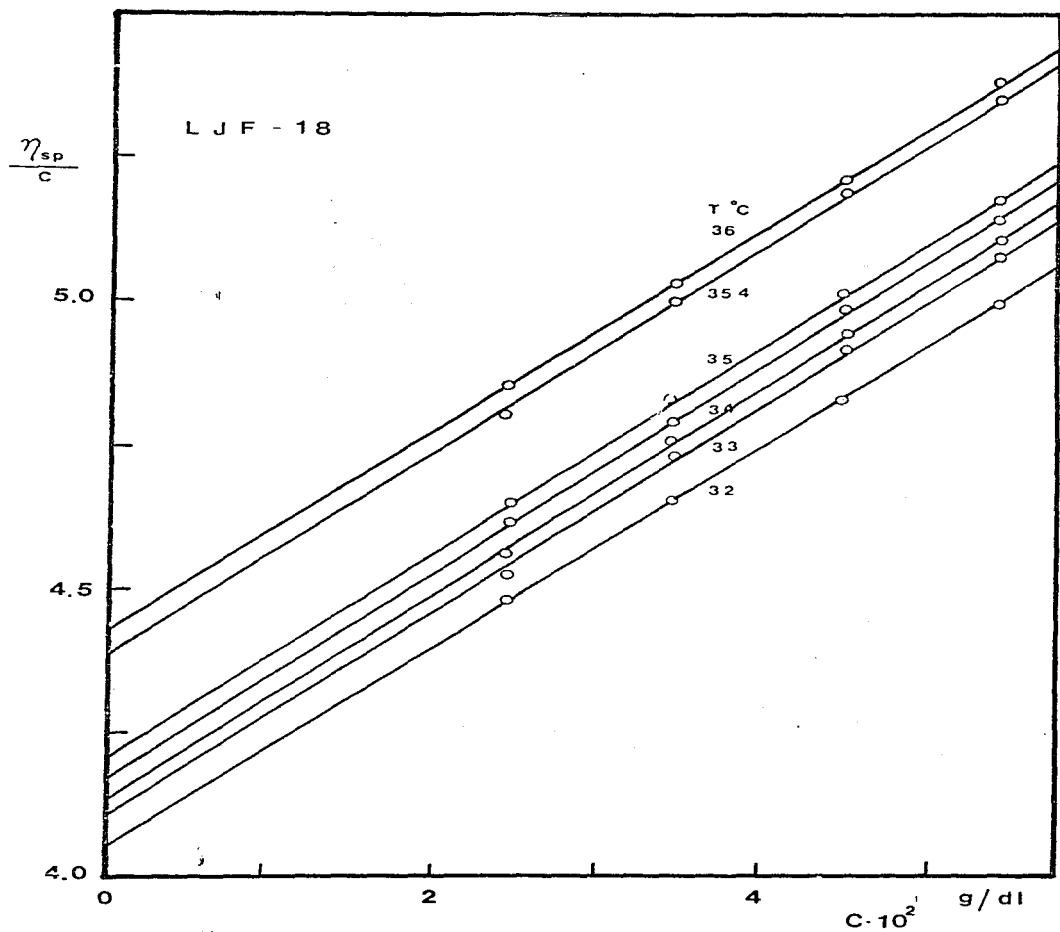
Ejemplos de los gráficos de η_{sp}/c contra c para la muestra LPP-12 se presentan en las figuras (7) y (8).

Los valores de las concentraciones fueron seleccionados de tal manera que se considerara suficiente a la concentración crítica, por encima de la cual sobreviene el entrecruzamiento de las macromoléculas. Así se evitan en derivación positiva en los valores de η_{sp}/c .

Para los polímeros LPP-11 y LPP-12, se usaron concentraciones de las dióxido de azufre 10^{-4} g/g.e., el uso de estas concentraciones tenia por objeto la construcción por método del valor de (η) . En todos los casos se obtuvieron líneas rectas y las viscosidades intrínsecas fueron laídas directamente de los gráficos.

2.5 Variación de la viscosidad intrínseca con la temperatura.

En la figura (12) se han graficado los valores de la viscosidad intrínseca de los polímeros estudiados a varias temperaturas. Cuando el peso molecular de las muestras poliméricas se incrementa, se presenta una marcada discontinuidad en el valor de la viscosidad (η) , este ocurre siempre a



(5) 粘度的測定は、粘度計を用いて、濃度 1.0 g/dl の溶液を測定し、その結果を、図 1 に示す。

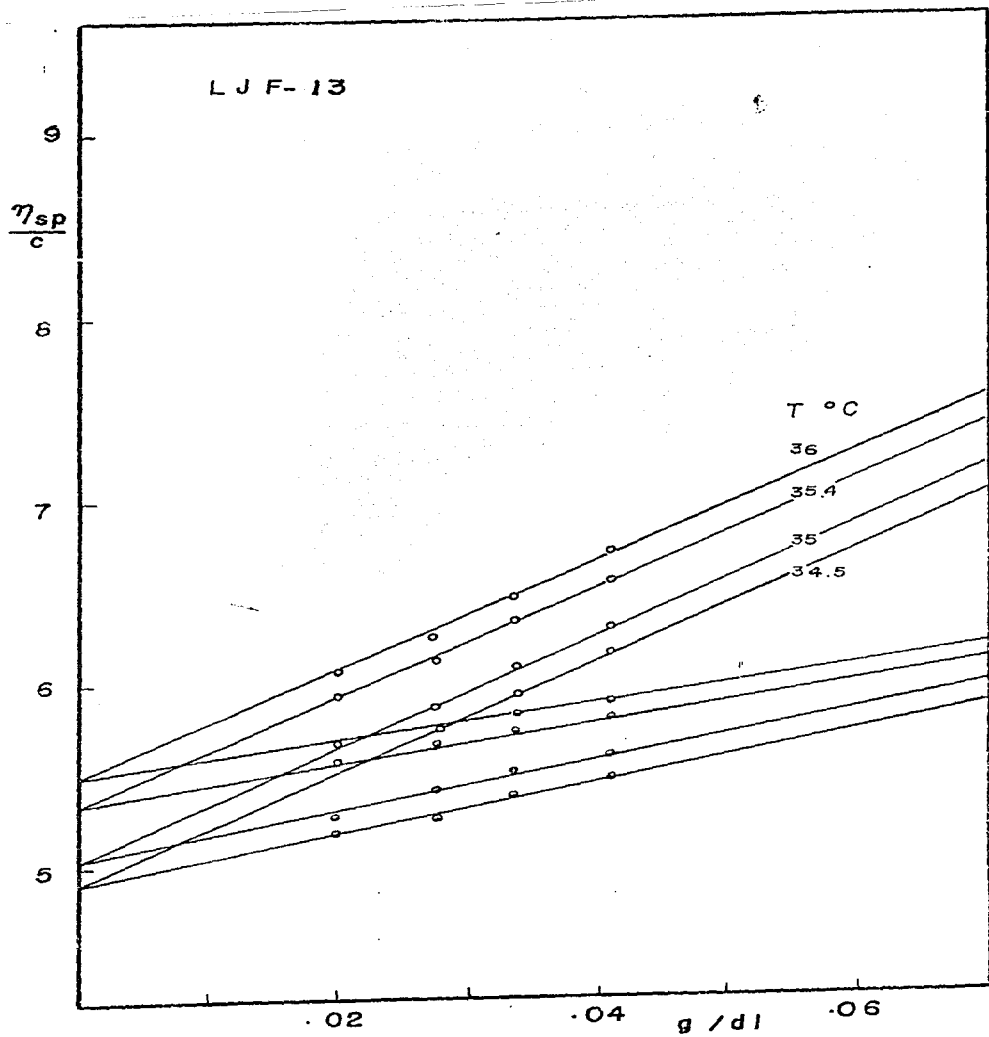


Figure (7) shows the variation of reduced viscosity with concentration for L J F - 13 at various temperatures. The reduced viscosity increases with increasing concentration and temperature.

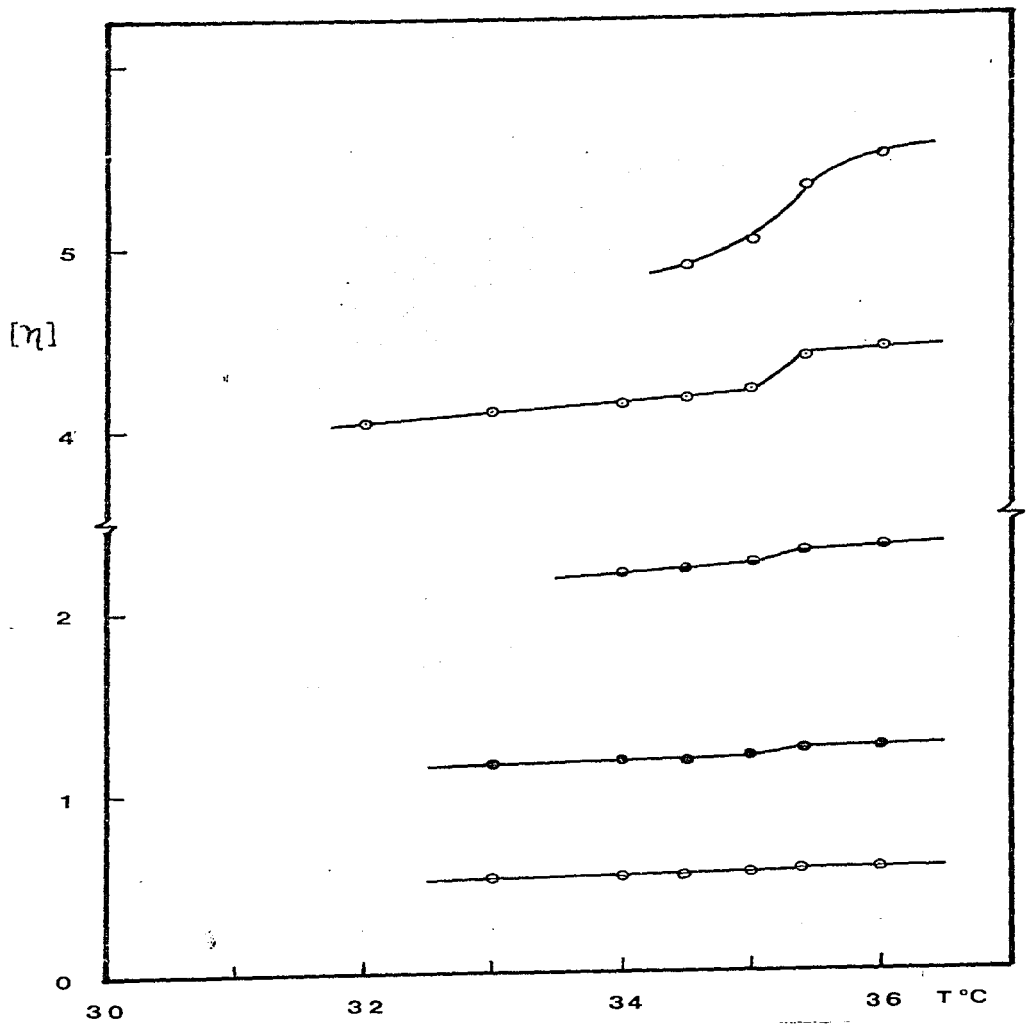


Fig. 10. (14) Dependence of intrinsic viscosity on temperature for the samples of 30% ...

una temperatura cercana a 35.4°C. Los polímeros de alto peso molecular sustentan de manera clara este comportamiento. A medida de la temperatura de flujo, la viscosidad intrínseca varía linealmente con la temperatura.

3. Teoría de disoluciones poliméricas.

3.1. Teoría de Mark-Houwink-Ekstrand.

Los datos de viscosidad intrínseca y peso molecular se obtuvieron de acuerdo con la ecuación de Mark-Houwink-Ekstrand y también se utilizaron para calcular las constantes de la ecuación:

$$(\eta) = K \bar{M}_v^a \quad (3)$$

Valores de $\log(\eta)$ y $\log \bar{M}_v$ se tomaron de las Tablas VI y IX, el gráfico se obtuvieron dos líneas rectas con pendientes 0.51 y 0.48 como puede verse en la Figura (3). Estas rectas corresponden a los datos obtenidos a 36°C y 34°C. Los valores de el exponente a se calcularon directamente de los gráficos. Estos valores de el exponente a se compararon con aquellos que se publican en la literatura y se encuentran por el método de mínimos cuadrados.

Los datos de viscosidad obtenidos a seis temperaturas diferentes comprendidas entre 36°C y 32°C se ajustaron a un proceso lineal de mínimos cuadrados, y fue no se observó curvatura al graficar, pudo emplearse una correlación lineal. Los valores calculados para el exponente a están reportados en la Tabla XI. El error fue calculado como lo dice

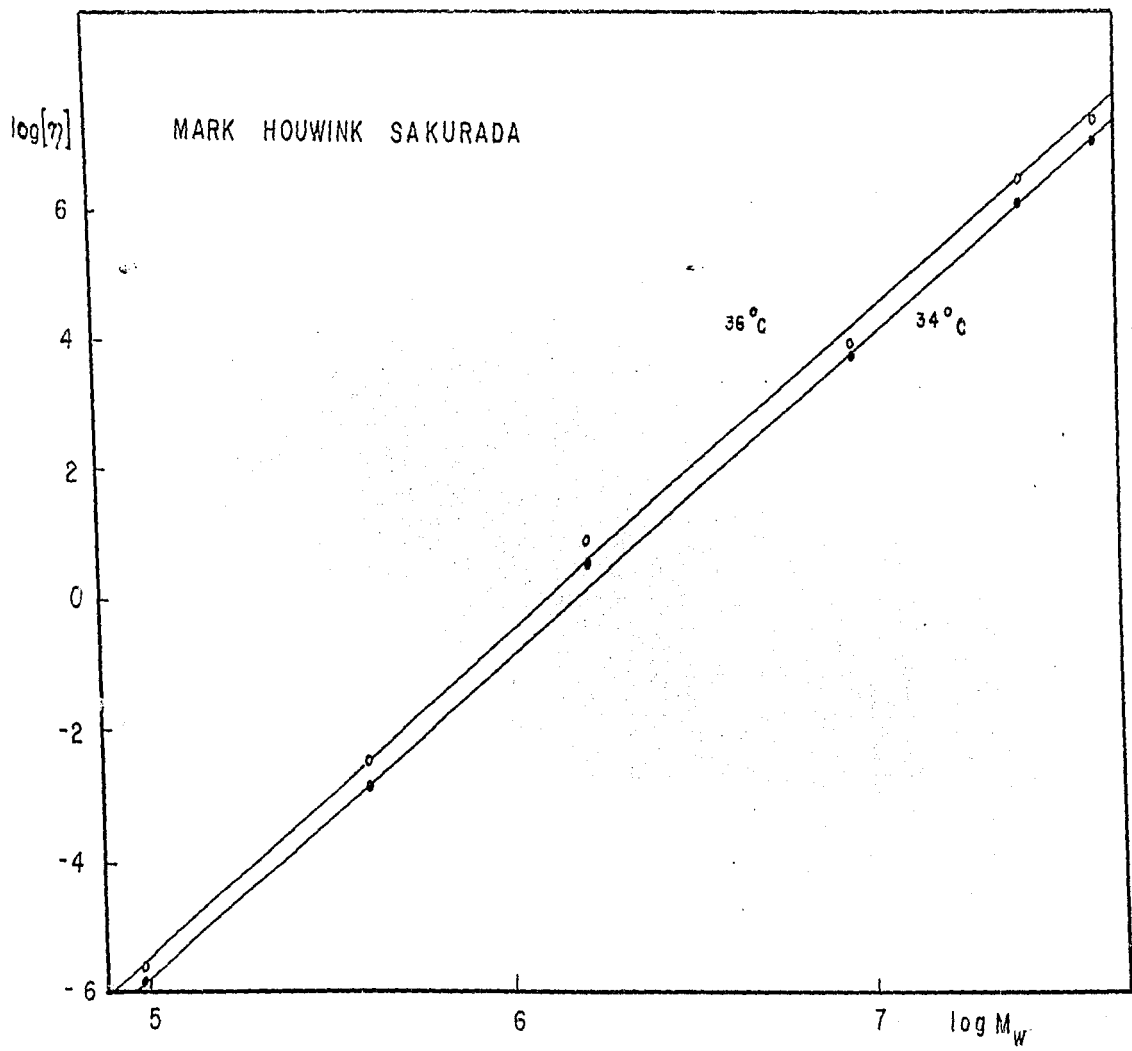


Figura (2) Logaritmo de la Viscosidad Intrínseca como Función del Logaritmo de \bar{M}_w .

violación estándar.

Como puede verse en la tabla anterior los valores de \bar{g} decrecen levemente con la temperatura. El valor obtenido a 35.4°C , temperatura de Flory para este sistema es, sea 503 en su momento muy próximo al valor teórico sea 500.

E. Allaire²⁹ ha reportado valores de $\alpha = 0.5$ y $\bar{g} = 74.5 \times 10^{-5}$, para poliestireno obtenido por polimerización emulsión, cuando la temperatura del sistema es de 34°C .

Ushakov³⁰, Kozlov³¹ y V. S. Sontov³¹, reportan en sus trabajos valores de $\bar{g} = 0.5$ y \bar{g} igual a 76, 80, 70×10^{-5} - cm^2/g respectivamente para poliestireno atáctico, como polímero atáctico ciclopentano y la temperatura de los experimentos fue 35°C .

1.2. Variación de el radio de giro $\langle s^2 \rangle_0$ con el peso molecular de los polímeros de ensayo.

En el capítulo anterior se hizo de la cadena polimérica $\langle r^2 \rangle$ una función del peso molecular de los macromoléculas. El efecto cuantitativo se ha usado en diferentes modelos de enrejados, para establecer una relación entre el $\langle r^2 \rangle$ molecular y otros parámetros de cadena como son: $\langle r^2 \rangle_0$, la distancia extremo-extremo y $\langle s^2 \rangle_0$, el radio de giro cuando las macromoléculas se encuentran en diferentes medios.

De la³² y Huggins³³, usan la siguiente relación:

$$\langle s^2 \rangle_0 = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{N} + \xi \quad (4)$$

Tabla XI

Resumen de los valores de las constantes de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

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

T ^o C	<u>a</u>	K (dl/g) x 10 ⁵
36	.512 ± .008	82.4 ± .5
35.4	.503 ± .01	82.7 ± .1
35	.496 ± .01	89.5 ± .1
34.5	.495 ± .01	89.3 ± .1
34	.494 ± .01	89.9 ± .1
32	.490 ± .009	91.6 ± .05

Este coeficiente equivale en términos de el radio de giro a cuadrado promedio, $\langle r^2 \rangle_0$. En esta expresión, E cambia con la temperatura y por consiguiente la energía de interacción entre las cadenas se presenta como los polímeros vecinos de un mismo punto en un instante de tiempo inevitable. A estos factores se les denominará con F . El coeficiente E varía continuamente desde $1/9$, en interacción entre moléculas, hasta $-1/3$ valores que corresponden a la combinación de los átomos idénticos moléculas.

Con los valores de los pesos de giro $\langle r^2 \rangle_0$ y de los pesos moleculares \bar{M}_w , se preparó la gráfica que aparece en la figura (16). Se muestran cinco polímeros a dos temperaturas 25°C y 35°C . Los valores de ζ están dados por las pendientes de la curva correspondiente. Un valor de $\zeta=0$ corresponde para una temperatura de el sistema, igual a la temperatura que de Flory 25.4°C , el valor teórico pudo comprobarse experimentalmente.

3.3 Parámetros de las teorías de disolución polidispersa binaria.

Con los datos experimentales colectados, se calcularon varios parámetros de las teorías de disoluciones polidispersas.

Así, se calculó el valor de la constante de viscosidad η , la cual está definida como, $(\eta)_{\infty} = \bar{M}_w^{1/2}$. Usando valores de $(\eta)_{\infty}$ en condiciones no perturbadas y el peso molecular peso específico, se obtuvo un valor promedio de K igual a

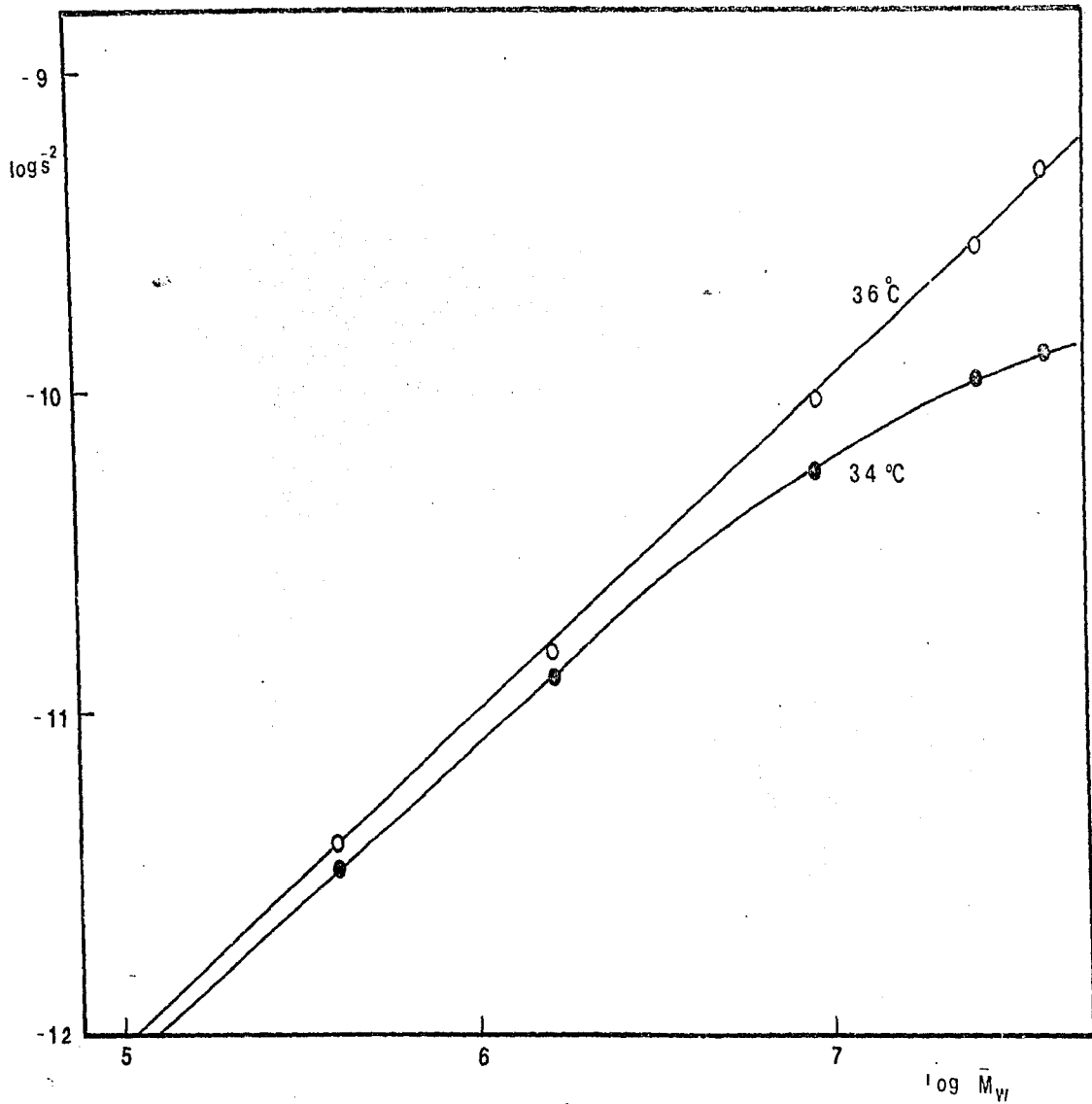


Figure (11) Logarithm $\langle S^{-2} \rangle$ versus Logarithm of Weight Average Molecular Weight \bar{M}_w .

6×10^{-4} (en $\text{cm}^{3/2} / \text{g}^{1/2}$).

Para aplicarse a polímeros lineales se ha propuesto³⁵ - el desarrollo riguroso de una serie de potencias de \bar{M} , (pequeñísimo de volúmenes excluidos), esta serie es igual al factor de expansión molecular obtenido por elavariación lineal de α_s^2 , o sea el cociente de los radios de giro a dos temperaturas, siendo una de ellas la temperatura de Flory.

$$\alpha_s^2 = \frac{\langle r^2 \rangle_{T_2}}{\langle r^2 \rangle_{T_1}} = 1 + u_1 \bar{M} + u_2 \bar{M}^2 \quad (5)$$

Los valores de el radio de giro cuando procede con \bar{M} en un disolvente específico. Los valores de las constantes u_1 y u_2 en la ecuación anterior han sido calculados, 1.276 y -2.082 respectivamente³⁶. El factor de expansión molecular obtenido usando datos de viscosidades intrínsecas se ha aplicado de acuerdo con la ecuación:

$$\alpha_\eta^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_0} \quad (6)$$

Flory y Fox⁴ propusieron una relación teórica para los factores de expansión macromolecular $\alpha_\eta = \alpha_s$, la cual nunca ha sido probada experimentalmente. Más tarde Krigbaum y Yocum³⁷ propusieron la siguiente relación:

$$\alpha_\eta^3 = \alpha_s^{2.45} \quad (7)$$

Como puede verse en la Tabla E para temperaturas $T < T_g$,

el factor de expansión macromolecular α_p , calculado por dispersión luminosa, con otro obtenido que los calculados por viscosidad. En la figura (12) aparece la dependencia con la temperatura, observada para el factor α_{η} . Como puede observarse las correspondencias se confirman bien cuando se dispone de α_p .

Cuando la temperatura es mayor que T_0 el factor de expansión molecular α_S es menor que el factor α_{η} ; en este caso si se emplea la ecuación propuesta por Zimm, ecuación (7).

3.4 El segundo coeficiente de virial y la interacción polímero-disolvente.

El principal objetivo de los estudios de dispersión luminosa fue la evaluación de el radio de giro de el poliestireno en ciclohexano en un intervalo de temperatura que incluye a la temperatura de Flory, como ya se muestra al conocer el valor de la constante K , así, se obtuvo el segundo coeficiente de virial A_2 , el cual aparece en la ecuación general de dispersión luminosa:

$$\frac{Kc}{R_0} = \frac{1}{R_0} (1 + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots) \quad (8)$$

En esta ecuación, R_0 es la relación de Rayleigh a ángulo cero, K es la constante óptica del aparato, c es la concentración en g/ml. El parámetro A_3 , tercer coeficiente de virial se relaciona con las interacciones de alto orden.

Ya que el segundo coeficiente de virial es una medida

TABLE X

Light scattering and viscosity molecular expansion factor for polystyrene at
several temperatures

T°C	LJF-13		LJF-18		D-I-1-1		WA-61970		WA-25166	
	α_s	α_η	α_s	α_η	α_s	α_η	α_s	α_η	α_s	α_η
36	1.104*	1.010	1.101	1.003	1.041	1.003	1.009	1.003	1.035	1.003
35.4	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
35	0.901	0.981	0.737	0.985	0.874	0.989	0.946	0.993	0.987	0.994
34.5	0.793	0.973	-	0.983	-	0.986	-	0.990	-	0.990
34	0.552		0.568	0.980	0.814	0.982	0.939	0.986	0.957	0.988
33			0.622	0.978			0.879	0.981	0.904	0.986
32				0.973			0.842			0.846

* T = 36.4°C

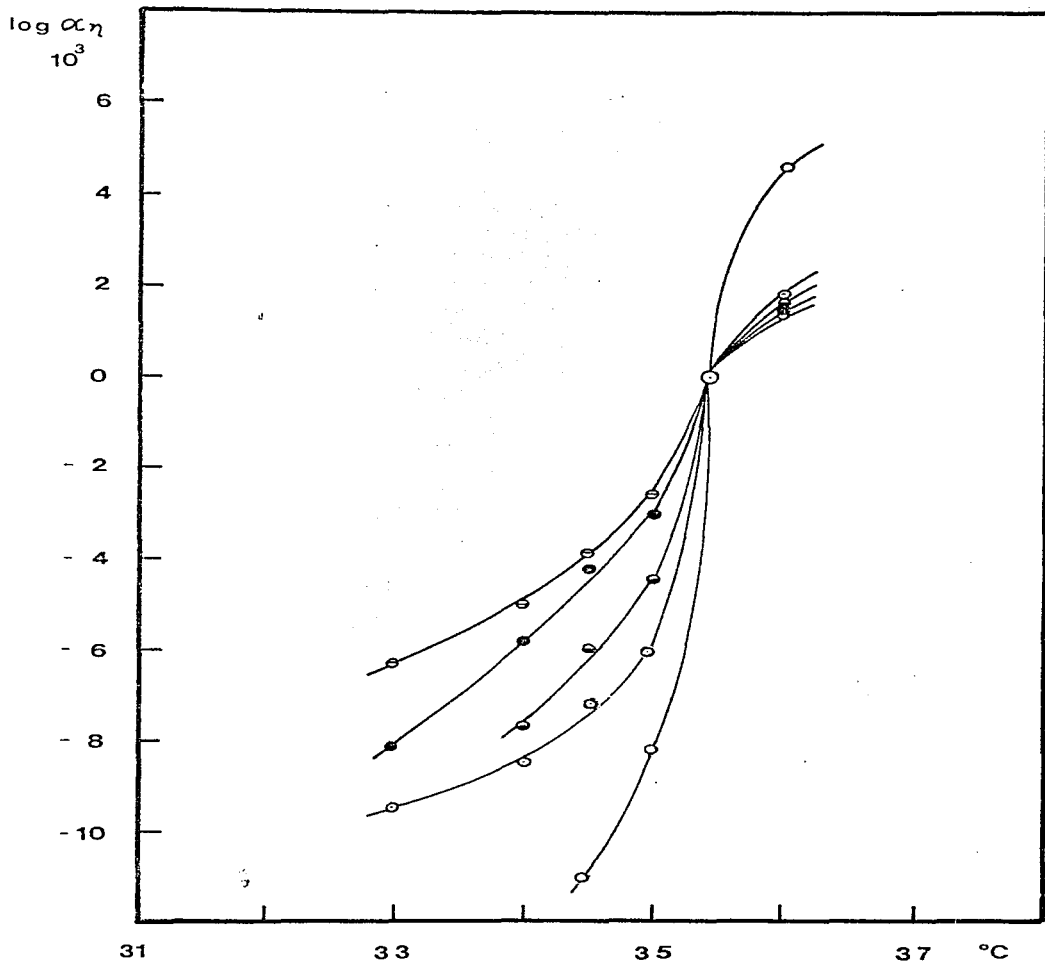


Figure 17. Logarithm of the product of the reduced viscosity and the temperature, $\log \alpha \eta$, versus temperature for the polyisobutylene-*tert*-butyl alcohol system. The data are from Figure 16.

de la interacción polímero-disolvente en disoluciones diluidas, entonces el estado termodinámico para el cual la interacción entre el polímero y el solvente es nula, (condiciones no perturbadas de un sistema) tendrá un coeficiente de virial igual a cero. En la ecuación (11) se muestra la verificación de el segundo coeficiente de virial B_2 en función de la temperatura de θ y θ_0 . El valor de B_2 es negativo al bajo de θ_0 .

3.5 Teoría de los dos parámetros.

Para definir una cadena de poliestireno equivalente en ciclohexano se usó la teoría de los dos parámetros.

De la ecuación (5) se puede relacionar el parámetro de volumen excluido B con el factor de expansión molecular, expresado por dispersión de luz.

De acuerdo con la teoría de Flory, en la región que rodea al punto θ_0 , el parámetro B se puede expresar por medio de la relación:

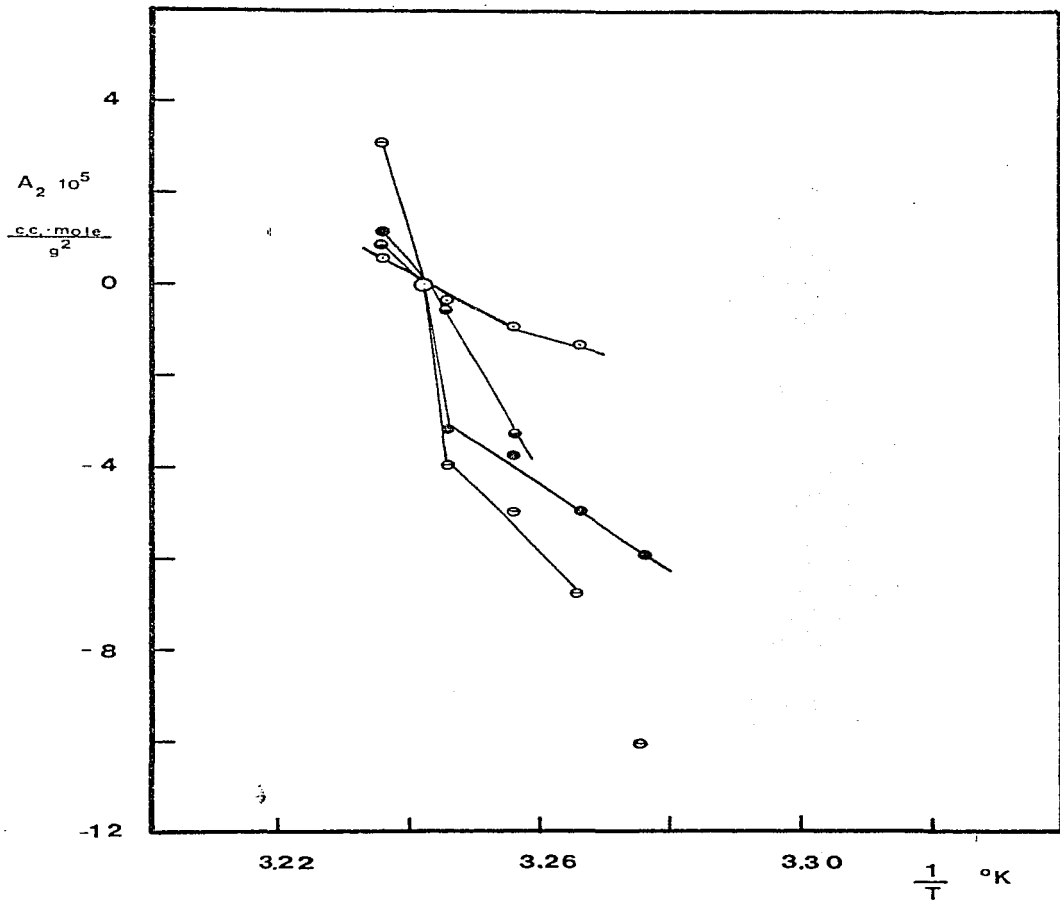
$$B = B_0 v^{3/2} (1 - \alpha/\alpha_0)^{1/2} \quad (9)$$

En la ecuación anterior está incluida la dependencia de B con la temperatura.

$$B = B_0 (1 - \alpha/\alpha_0) \quad (10)$$

La constante A de la ecuación (9), se calcula usando la relación $A = (\langle S^2 \rangle / M_w)_\theta$, las dos cantidades fueron medidas bajo condiciones no perturbadas, bajo estas condiciones en el límite, el parámetro de volumen excluido B to-

Figura (11) Segundo coeficiente virial como función de el coeficiente de dilatación absoluta para algunos polímeros.



al valor cero.

Con los datos de las tablas VI y VII se calculó el valor de f promedio, siendo este igual a 8.6×10^{-13} (cm² mol/s). Los valores experimentales de α_p^2 fueron graficados contra los parámetros B de acuerdo con la ecuación de -Stoermer. De esta gráfica se calculó B_0 , siendo este parámetro igual al valor inicial de la pendiente de la curva. - $B_0 = 3.3 \times 10^{-21}$

En la tabla VIII, se muestran algunos valores de los valores de B , los cuales fueron calculados a varias temperaturas cuando se usó la (16).

Los valores calculados para el parámetro de volumen ex cluido, para los polímeros estudiados, se presentan en la - misma tabla en las columnas tercera y la séptima.

Para conocer la dependencia de el parámetro B respecto de la temperatura, valores de B fueron graficados en la - ordenada de la figura (14), de esta figura se deduce que la dB/dT coeficiente de temperatura para los polímeros de -lindeno cambia fuertemente como una función de el peso mo- lecular.

3.6 Interpretación de los datos obtenidos de los di- gramas de fase.

En las figuras (15), (16), (17) se presentan los dia- gramas de fase para los muestras LIF-13, D-I-1-1, MA 61970.

El primero de estos diagramas fue tomado de la referen- cia 20. Los diagramas muestran que en todos los casos se

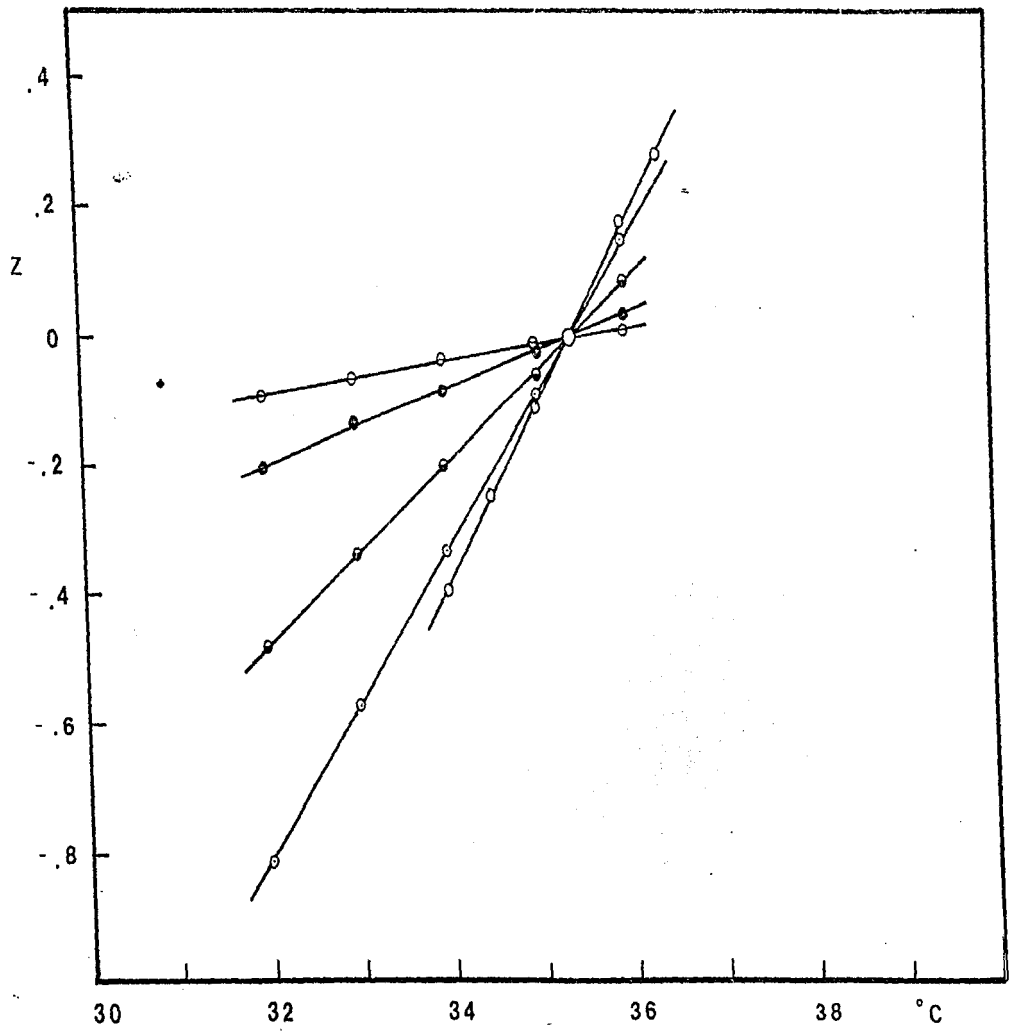
TABLE XII

Excluded Volume Parameter Z

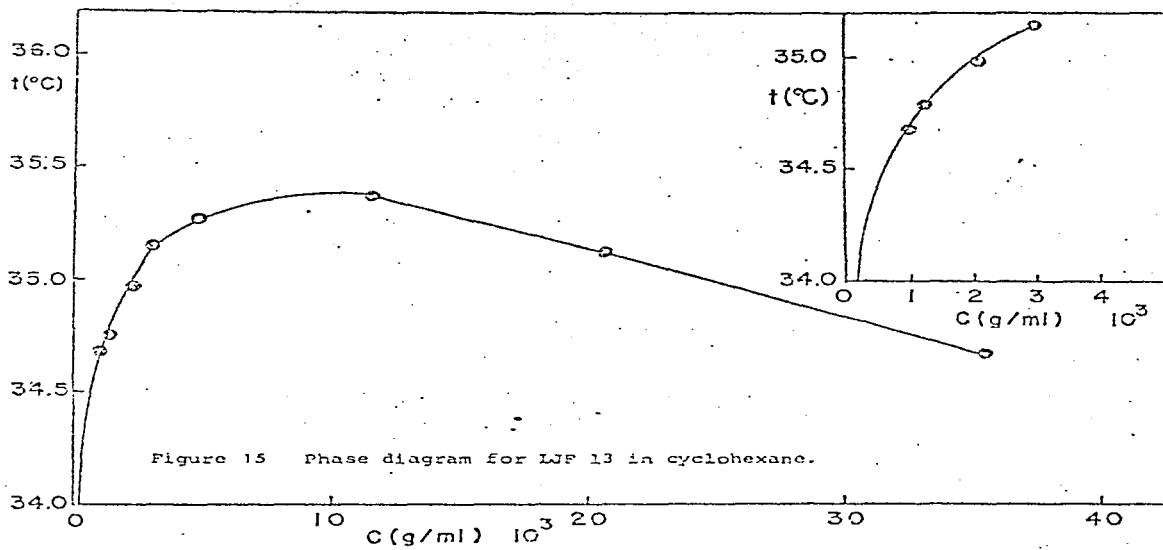
$$Z = B A^{-3} M^{-1}$$

$$B_0 = 3.3 \times 10^{-26} \quad A = 8.6 \times 10^{-18} \quad \frac{\text{cm}^2 \text{ mole}}{\text{g}}$$

T°C	B	Z(LJF-13)	Z(LJF-18)	Z(D-L-1-1)	Z(WA-61970)	Z(WA-25166)
36	6.6×10^{-31}	0.1720	0.1473	0.0874	0.0358	0.0175
35.4	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
35	-3.96×10^{-31}	-0.1100	-0.0884	-0.0524	-0.0215	-0.0105
34.5	-6.6×10^{-31}	-0.250	-	-	-	-
34	-15.04×10^{-31}	-0.390	-0.3357	-0.1991	-0.0817	-0.0393
33	-25.74×10^{-31}		-0.5746	-0.3408	-0.1398	-0.0683
32	-36.63×10^{-31}		-0.8177	-0.4851	-0.2018	-0.0973



Gráfica (14) Temperatura de agua en relación con la función -
de la temperatura.



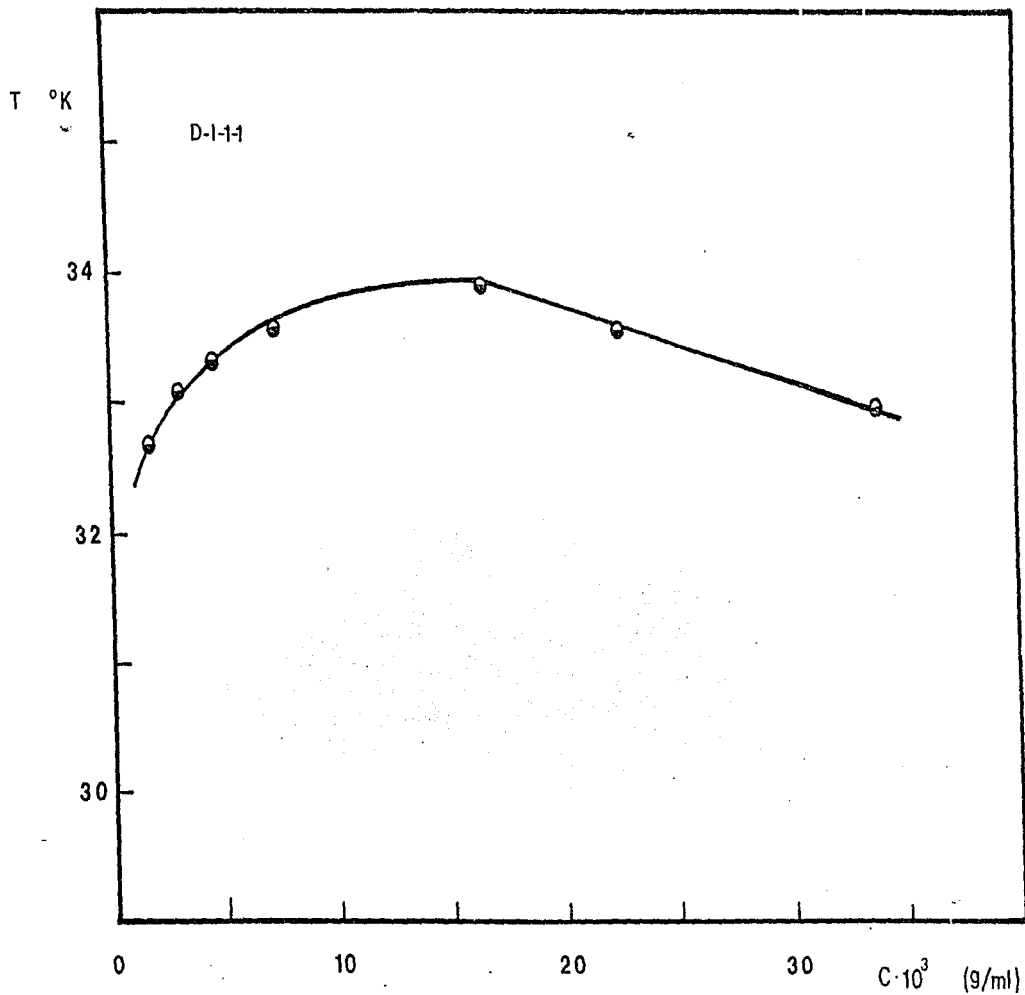
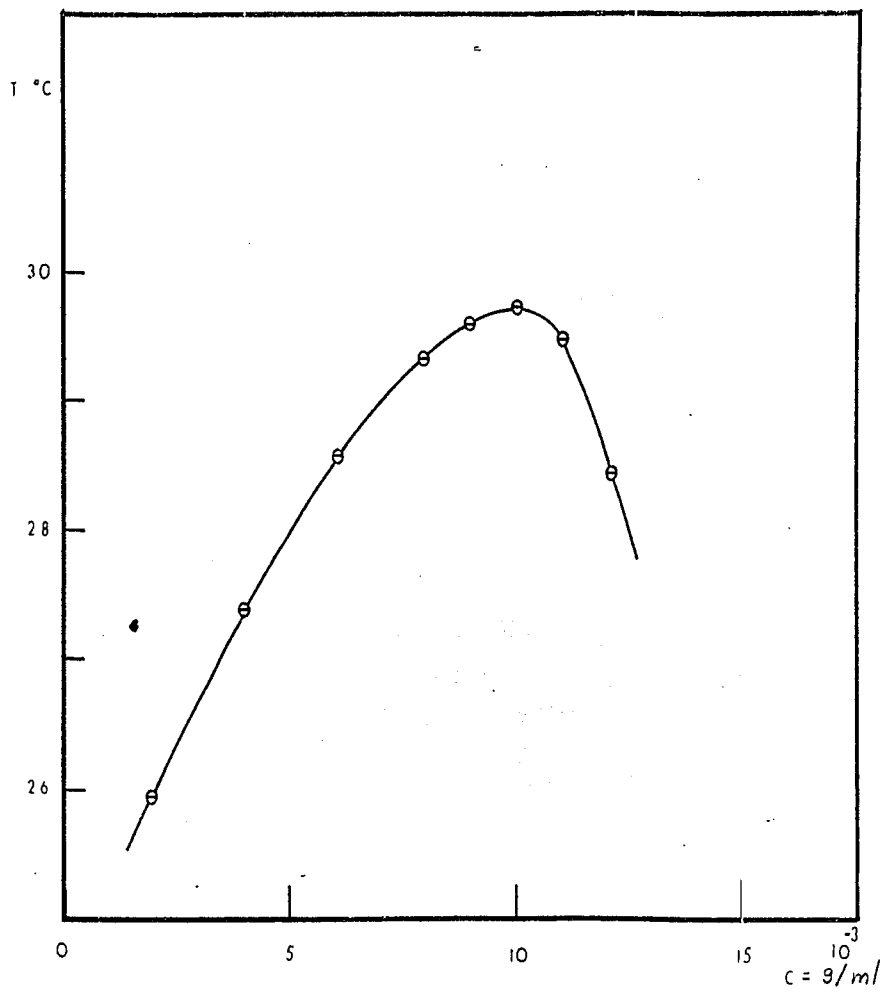


Figure (10) Plot of T vs C for the system D-1-11 at $\mu = 1$.

Figure (17) \log_{10} of the rate of polymerization vs. \log_{10} of the concentration.



trabajó en la región de bajas concentraciones y temperatura-
van suficientemente altas para asegurar que el polímero se
encuentra completamente disuelto e incluso en la región de una
sola fase. Las concentraciones de las disoluciones usadas -
en los experimentos de dispersión lumínica y viscosidad son
todas de al orden de 5×10^{-4} g/g. Las temperaturas van
desde 32 hasta 38°C al observar esta región en los diagr-
mas de flujo de peso que todos los puntos están en la re-
gión de el líquido.

Conclusiones.

La descripción de las cadenas poliméricas en disolu-
ción, proporcionada por los parámetros de tamaño: $\langle s^2 \rangle_z$ y el
parámetro ambiental A_z , proporcionaron evidencia suficiente
para decir que, cuando las macromoléculas de poliestireno -
son muy grandes ($M_w \gg \infty$), entre moléculas tienden a adoptar
una estructura pseudosecundaria, además de su estructura --
primaria, la cual está determinada por los enlaces covalen-
tes de la cadena. Las interacciones de largo alcance que --
se presentan entre átomos de la misma molécula estabilizan
la estructura pseudo-secundaria, debido al carácter cooperati-
vo de estas uniones secundarias. La estabilidad de la es-
tructura secundaria se ve afectada por la temperatura y el
ambiente en el que se encuentra el polímero³⁸.

A temperaturas superiores a la de Flory, las moléculas
se encuentran dando lugar a nuevas conformaciones, bajo estas
condiciones, las interacciones de largo alcance entre áto-
mos de la misma cadena se ven favorecidas. Cuando el sistema
se enfría debajo de T_g , las interacciones de largo alcance
se rompen de manera cooperativa; entonces las moléculas se
colapsan repentinamente dando lugar a una discontinuidad en
la densidad de el polímero. El peso molecular no se ve alte-
rado por este tipo de transición, así el radio de giro pue-
de usarse para detectar los cambios conformacionales que o-
curren cerca de la temperatura de Flory.

Los gráficos de radio de giro cuadrado promedio $\langle s^2 \rangle -$

contra temperatura, muestra un comportamiento peculiar.

Cuando el peso molecular de las muestras decrece se observó que la transición ocurre en una región de temperatura, para polímeros de alto peso molecular, las cadenas se colapsan súbitamente cuando $\theta = \theta_g$, siendo esta transición parecida a una de primer orden.

Los valores calculados para la constante de Huggins — fueron muy altos, estos valores se aproximan a los valores teóricos correspondientes a esferencias esféricas^{29,40}. En la Tabla IX puede apreciarse que existe una tendencia en los valores de k' . A bajas temperaturas el valor de k' es mayor, esta tendencia está de acuerdo con el aumento en la densidad del polímero lo cual tiende a hacer que las cadenas sean más esféricas.

Al comparar los factores de expansión molecular α_n y α_g , la diferencia en valor absoluto que se presenta, puede explicarse si se consideran los factores hidrodinámicos que influyen en α_n . Las macromoléculas en movimiento tienen a cambiar sus formas orientales⁴¹, esto se debe a las fuerzas de fricción que actúan sobre las capas del fluido. La interacción con el mecanismo de Lyttag para flujo viscoso Newtoniano dos moléculas al flotar chocan y se compactan, después rotan aproximadamente 90° antes de separarse. El volumen extra requerido por las dos moléculas acopladas es de el orden de $\frac{1}{3}$ de el volumen de una molécula. En contraste con el mecanis-

no de living, la forma y volumen de las moléculas no se ven perturbadas durante los experimentos de dispersión luminosa.

Finalmente se ha encontrado que el parámetro de volumen excluido Z , decrece linealmente con la temperatura pasando por el valor cero cuando la temperatura es T_0 , para temperaturas $T < T_0$. Los valores negativos de Z corroboran un decremento en la afinidad polímero-disolvente, este comportamiento se observa ya a temperaturas cercanas al punto de precipitación.

Resumen:

1.- Para el sistema poliestireno-ciclohexano la temperatura de Flory ó temperatura T_g se presenta a 35.4°C .

2.- Si se confina a las disoluciones de poliestireno en ciclohexano, desde una temperatura $T > T_g$ hasta la temperatura T_g temperatura a la cual ocurre la separación de fases, dentro de ese intervalo de temperaturas, los radios de giro presentan una discontinuidad, cuando la temperatura del sistema se acerca a T_g .

3.- Existe una temperatura $T_1 < T_g$ a la cual la fase condensada (polímero) se empieza a generar, esta temperatura T_1 a la cual la separación de fase ocurre, se hace más baja cuando se trabaja con polímeros de peso molecular cada vez más bajo.

4.- Los polímeros de estireno estudiados los cuales -- presenten pesos moleculares bajos (N es un número finito), presentar curvas curvas y regiones de transición amplias -- cuando se grafican sus radios de giro $\langle R^2 \rangle_z$ var sus temperaturas.

5.- Existe una clara dependencia entre la temperatura de separación T_g y el grado de polimerización N de los polímeros estudiados, cuando $N \rightarrow \infty$ todas las temperaturas de separación tienden al mismo valor $T = 35.4^\circ\text{C}$.

6.- El mismo tipo de comportamiento descrito en la con-
 clusión número 1, fué observado cuando se graficaron las --
 viscosidades intrínsecas como una función de la temperatura
 en este caso la discontinuidad observada en los valores de
 (η) no es tan dramática como lo es en el caso de los radicos
 de alto $(M^2)_{\frac{1}{2}}$.

7.- Los radicos en síno cambian súbitamente con cambios
 muy pequeños de temperatura alrededor de la temperatura de
 flow, mostrando el comportamiento típico de las transicio-
 nes de primer orden.

Bibliography:

- 1.- E. Utracki, E. Siska, J. Phys. Chem., 67, 1052 (1963)
- 2.- London, F., Trans Faraday Soc., 33, 8, (1937)
Stockmayer, H.H., Makromol. Chem, 35, 103, (1959)
- 3.- Longo, H, Polymer Solutions. London Butterworth (1956)
- 4.- Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Interscience, Cornell University Press, (1953)
- 5.- Fowler and Ewaldbrooke, Trans. Faraday Soc. 33, 1272 (1937)
- 6.- Orr, Trans. Faraday Soc. 40, 320 (1944)
- 7.- Flory, J. Chem. Phys. 10, 51 (1942)
- 8.- Huggins, Ann. N.Y. Acad. Sci. 43, 1 (1942)
- 9.- H. H. Stockmayer, E. Fixman, J. Polymer Sci., C. I., 137, (1963)
- 10.- H. H. Hsu, J. Chem. Phys., 31, 302 (1959)
- 11.- G. V. Flynn, E. Fixman, J. Chem. Phys., 42, 1938 (1965)
- 12.- J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 37, 2547 (1962)
- 13.- Iwano K. J., Macromolecular Chem. 1 (4), 701 (1966)
- 14.- H. Kurita, H. Nakagau, J. Chem. Phys., 41, 133 (1964)
- 15.- Baur, C., Hertz, A. S., and Hart, M., J. Phys. A.

9. L. S2. (1973)
- 16.- Mc. Crackin, W. L., Mazur, J., and Gutman, G. M. Preprint.
- 17.- J. V. Macvic, M. J. Moore, White Phosphorus in a Polymer. Cl in in Dilute Solution. Submitted to J. Phys. C.
- 18.- Miodick John, Organic Solvents, Wiley-Interscience (1970)
- 19.- I. Fligowski, A. J. Ferrara, and E. de Intyre, Polymer Preprints, 12, 2, 752 (1971)
- 20.- I. Fligowski, Ph. D. Thesis. University of Akron (1972)
- 21.- E. de Intyre, F. Wise, R. C. Williams, B. Mandelkern, J. Phys. Chem. 66, 1232 (1962)
- 22.- C. E. Gorr and B. H. Eism, J. Chem. Phys., 18, 1010 (1950)
- 23.- D. P. Eism, J. Chem. Phys., 16, 1093, 1099 (1948)
- 24.- T. C. Berry, J. Chem. Phys., 41, 1338 (1967)
- 25.- E. H. Eism and D. H. Crothers, Proc. Natl. Acad. Sci., U. S., 48, 605 (1962)
- 26.- E. de Intyre and H. J. Myers, Jr., Unpublished Data.
- 27.- G. C. Berry, J. Chem. Phys., 44, 4550 (1966)

28.- H. H. G. J. Janssen, *J. Polym. Sci.*, 3, 507, (1947)

29.- A. L. Hill, D. A. Johnson and V. R. Allen, *J. Polym. Sci.*, 12, 4833 (1954)

30.- H. Hiraoka, Dissertation, Kyoto Univ, Japan, Nov, (1962)

31.- T. Noyori, H. Kawakami, *Makromol. Chem.* 67, 132 (1963)

32.- L. J. Garrow, *Makromol. Chem.*, 30, 165 (1959)

33.- W. E. Wall, L. A. Willet, D. E. Foshley, *J. Chem. Phys.* 22, 1036 (1954)

34.- D. E. Hulse, *Macromolecular Chem.*, 101, 91 (1967)

35.- M. Birman, *J. Chem. Phys.*, 23, 1656 (1955)

36.- H. Yamakawa, A. Aoki, S. Yano, *J. Chem. Phys.*, 45, 1938 (1966)

37.- Y. Kurita, H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, 29, 311 (1958)

38.- L. A. Christy, *J. Chem. Phys.*, 15, 4310 (1956)

39.- T. H. G. J. Janssen, *J. Appl. Phys.*, 23, 1020, (1952).

40.- C. Domb, *Polymer*, 15, 259 (1974)

41.- J. C. Hirschfelder, L. Stevenson, H. Lyring, *J. Chem. Phys.*, 5, 366, (1937)

Apéndice A

Datos de las curvas de flujo para poliestireno
WA-25180 en acetoneo, $\theta = 34^{\circ}\text{C}$

Número	$c/10^3 \cdot 10^3$				Extrapolación c=0
	10.17	14.30	20.08	29.35	
30	0.719	0.700	0.682	0.662	0.750
37.5	0.721	0.705	0.685	0.669	0.755
45	0.725	0.711	0.692	0.672	0.760
60	0.732	0.718	0.700	0.681	0.770
75	0.743	0.729	0.706	0.690	0.780
90	0.752	0.737	0.715	0.702	0.790
105	0.767	0.751	0.731	0.713	0.800
120	0.775	0.760	0.743	0.724	0.810
135	0.790	0.782	0.752	0.735	0.820
Extrapolación c = 0	0.71	0.70	0.68	0.66	

Título de la gráfica de Plas para el poliestireno
 H-13 en ciclohexano, $T = 30^{\circ}\text{C}$

c/lc 10^8

ángulo	Concentraciones: g/c.c. 10^5				Interpolación e = C
	3.192	6.206	12.354	23.109	
20	13.0	13.4	13.5	13.8	13.7
25	14.5	14.8	15.0	15.3	14.4
30	16.5	16.8	17.0	17.5	16.2
37.5	21.0	22.0	22.2	22.5	21.5
45	26.7	27.0	27.1	27.5	26.5
60	37.7	37.9	38.0	38.5	37.5
75	50.4	50.7	50.9	51.2	50.5

Interpolación

e = C 11.2 11.5 11.6 12.0

Apéndice A

Datos de la gráfica de ξ_{110} para el poliestireno
 LAF-18 en ciclohexano, $\theta = 34^\circ$

Angulo	$c/I_0 \cdot 10^8$				Extrapolación $c=0$
	3.192	6.208	12.354	23.109	
20	11.2	10.9	10.8	10.0	11.5
25	12.0	11.7	11.5	10.7	12.1
30	13.5	13.1	13.0	12.3	13.6
37.5	15.0	14.7	14.5	13.6	15.2
45	16.8	16.4	16.3	15.5	17.0
60	21.2	20.8	20.7	20.0	21.4
75	26.3	26.0	25.7	25.2	26.4
90	31.5	31.2	31.0	30.5	31.7
105	37.0	36.7	36.5	35.7	37.2
Extrapolación $\theta = 0$	10.5	10.2	10.0	9.4	

Apéndice A.

Datos de la gráfica de Kien para el poliestireno
LJE-18 en ciclohexano, $T = 33^{\circ}\text{C}$

Angulo	$c/I_c \cdot 10^8$				Interpolación $c=0$
	Concentración 2.192	g/g.c. 10^5 9.206	12.354	23.109	
20	11.2	10.7	10.8	9.5	11.4
35	11.7	11.2	11.0	10.0	12.0
30	13.0	12.5	12.2	11.5	13.2
37.5	14.5	14.0	13.7	12.8	14.3
45	15.0	15.4	15.2	14.2	16.2
60	18.8	18.2	19.0	18.2	20.0
75	24.2	23.0	23.5	22.5	24.5
90	29.0	28.5	28.1	27.2	29.2
105	33.8	33.2	33.0	32.1	34.0
Interpolación $c=0$	10.7	10.0	10.8	9.5	

Apéndice B.

Datos experimentales de viscosidad para el
polímero L57-13

Disolvente: ciclohexano. Viscosímetro Couette
Velocidad de corte, $\dot{\gamma} = 0.158 \text{ seg}^{-1}$

C (g/dl) 10^2	η_{rel} Viscosidad relativa.			
	Temperature °C.			
	36	35.5	35	34.5
4.11	1.274	1.268	1.257	1.252
3.38	1.216	1.211	1.202	1.197
0.27	1.171	1.165	1.161	1.158
0.20	1.123	1.120	1.115	1.113

Datos experimentales de viscosidad para el
 polímero LUP-18
 Disolvente: ciclohexano. Viscosímetro Couette
 Velocidad de corte $\dot{\gamma} = 0.150 \text{ seg}^{-1}$

C (g/dl) 10^2	Viscosidad relativa						
	Temperatura °C						
	36	35.5	35	34.5	34	33	32
5.40	1.290	1.289	1.279	1.277	1.275	1.273	1.269
4.47	1.233	1.232	1.224	1.223	1.220	1.219	1.215
3.46	1.174	1.172	1.167	1.165	1.165	1.164	1.161
2.46	1.119	1.118	1.114	1.113	1.112	1.111	1.110

Datos experimentales de viscosidad para el
polímero I-I-1-1.

Disolvente ciclohexano. Viscosímetro Couette

Velocidad de corte $\dot{\gamma} = 0.142 \text{ seg}^{-1}$

C (g/dl) 10^2	η_{rel} Viscosidad relativa				
	Temperatura °C				
	35	35.5	35	34.5	34
12.90	1.418	1.414	1.401	1.395	1.391
8.90	1.263	1.260	1.253	1.249	1.247
5.10	1.167	1.165	1.161	1.159	1.157
4.10	1.106	1.105	1.102	1.101	1.100

Datos experimentales de viscosidad para el
polímero BA 61970.

Disolvente: ciclohexano. Viscosímetro: Ubbelohde.

C (g/dl) 10^2	n_{rel} Viscosidad relativa					
	Temperatura °C					
	30	33.5	35	34.5	34	33
28.3	1.446	1.439	1.434	1.433	1.428	1.421
24.4	1.373	1.368	1.364	1.362	1.358	1.352
18.6	1.274	1.271	1.267	1.266	1.264	1.260
14.7	1.207	1.203	1.201	1.200	1.197	1.194

Datos experimentales de viscosidad para el
 polímero 20-25100
 disolvente ciclohexano. Viscosímetro Ubbelohde

C (g/dl) 10 ²	η _{rel} Viscosidad relativa					
	Temperatura °C					
	36	35.5	35	34.5	34	33
50.0	1.349	1.343	1.344	1.340	1.337	1.336
33.3	1.220	1.215	1.214	1.212	1.211	1.207
25.0	1.158	1.122	1.121	1.120	1.119	1.118