

INTRODUCCIÓN A LAS
PROPIEDADES QUIMICOFÍSICAS DE
MATERIALES POLIMÉRICOS

INTRODUCCIÓN A LAS PROPIEDADES QUIMICOFÍSICAS
DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Ligia Gargallo

Universidad de Tarapacá
Facultad de Ciencias
Departamento de Química

Inscripción Registro de Propiedad Intelectual N° 256.706
ISBN: 978-956-7021-66-6

1ª Edición: Julio 2016

Imagen de portada: <http://www.shutterstock.com/> - id imagen: 116455546
Diseño, Diagramación e Impresión: Andros Impresores

Ninguna parte de esta publicación, incluido el diseño de la portada, puede ser reproducida, almacenada o transmitida en manera alguna por ningún medio sin permiso previo del autor.

INTRODUCCIÓN A LAS PROPIEDADES QUIMICOFÍSICAS DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Ligia Gargallo

Investigador Asociado Universidad de Tarapacá. Arica.

PREFACIO

Los autores, investigadores y académicos universitarios con basta experiencia en el área de las macromoléculas en el marco de la química experimental y computacional han recopilado conocimientos en dicha área publicando este texto, con el objetivo de hacerlo llegar a la comunidad universitaria de académicos y estudiantes. Particularmente es importante en el momento actual en que se está formando el núcleo de Ciencia de los Materiales Poliméricos naturales y sintéticos en la Universidad de Tarapacá. Se pretende que este libro-texto pueda extender el conocimiento básico de los materiales poliméricos, tanto en el ámbito nacional como latinoamericano. Se aprovechará así la experiencia en el tema en cuestión. Este es el propósito que ha motivado a los autores a emprender esta ardua tarea. Se ha tenido en mente que todos y cada uno hacemos que la ciencia avance cuando trabajamos juntos.

Motivados por esta intención, los autores del presente libro-texto esperan contribuir en parte a un mayor entendimiento de estos interesantes materiales. Al finalizar su publicación, se agradece el auspicio y patrocinio de la Universidad de Tarapacá. Con su valioso apoyo financiero ha podido concretarse y salir a la luz pública.

Ligia Gargallo agradece a su vez muy sinceramente al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de dicha Universidad por su acogida y aporte en la confección del texto en cuestión. Particularmente al Dr. Oscar Weissbluth por la revisión del manuscrito y su envío para la revisión por pares idóneos. Asimismo, deuda de gratitud al Dr. Deodato Radic por su desinteresada e importante contribución en lo que dice relación con las propiedades de los polímeros en el estado sólido y al candidato a Dr. Mathias Schmidt por su generosa entrega y entusiasmo por la ciencia.

ÍNDICE

1.	Introducción histórica y desarrollo	11
2.	Conceptos fundamentales. Macromoléculas y supramoléculas.....	37
3.	Caracterización molecular de materiales poliméricos	43
4.	Termodinámica. Propiedades de polímeros en solución.....	63
5.	Propiedades hidrodinámicas. Ultracentrífuga. Sedimentación	85
6.	Polímeros en solución en solventes mezclados. Cosolvenca y adsorción preferencial.....	97
7.	Modelo de isómeros rotacionales.....	123
8.	Estadística conformacional. Dimensiones de cadenas poliméricas reales en solución. Rigidez de cadena.....	129
9.	Transiciones conformacionales	143
10.	Propiedades de polímeros al estado sólido (contribución del Dr. Deodato Radić).....	151
11.	Superficies e interfaces. Polímeros en las interfaces. Efectos específicos de polímeros en las interfaces.....	183
12.	Complejos de inclusión basados en polímeros y copolímeros	209
13.	Procesos fotofísicos. Fotofísica de macromoléculas	221

1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA Y DESARROLLO

Es interesante recopilar de distintas fuentes información acerca del desarrollo histórico de los sistemas poliméricos previo a la introducción de sus propiedades quimicofísicas. Mucho de lo que aquí se describe se ha tomado de artículos de la *Revista Iberoamericana de Polímeros* (1).

Desde sus comienzos y por cientos de años se han utilizado materiales naturales procedentes de plantas y animales. La naturaleza era la única y exclusiva fuente de materiales con que el hombre contaba para la realización de sus herramientas y objetos de uso diario. Históricamente, el desarrollo y la evolución de las sociedades han estado íntimamente vinculados a la capacidad de sus miembros para producir y modificar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades. Los historiadores han encontrado interesante clasificar las primeras civilizaciones a partir de algunos de los materiales utilizados, es así como se designa la Edad de Piedra, Edad de Cobre, Edad de Bronce o Edad de Hierro. Esta secuencia parece universal en todas las áreas, debiendo tomarse en cuenta algunas peculiaridades de ciertos materiales. De hecho, el uso del hierro requiere una tecnología más compleja que la asociada a la producción de bronce, que a su vez requiere mayor tecnificación que el uso de la piedra. Las primeras civilizaciones tuvieron una disponibilidad bastante más reducida de diferentes materiales que las civilizaciones más tecnificadas. Inicialmente solo se disponía de materiales naturales o seminaturales como piedras, madera, arcilla, pieles, etc. Los metales no preciosos raramente se encuentran en la naturaleza, sino que están en formas de minerales y se requiere un proceso de separación del metal puro a partir del mineral correspondiente.

Las propiedades que ofrecían las piedras, las maderas o los metales no satisfacían todas las demandas existentes, de manera que el hombre, en su afán de

investigación y búsqueda, comenzó a utilizar sustancias que suplieran estas carencias. De esta forma se comenzaron a manipular ciertos materiales naturales: el ámbar, el asta natural, la goma laca y la gutapercha entre otros, que son los precursores de los polímeros actuales (1).

En la naturaleza se encuentra el ámbar como una resina de coníferas que al derramarse del árbol se endurece y atrapa en su interior insectos o plantas que quedan incluidos en ella y que de esta forma han llegado a ser fieles testimonios del pasado. Avanzando en el transcurso de la historia, se tiene conocimiento que los egipcios en el año 2000 a. C, en la época de los faraones, además de usar resinas naturales para embalsamar a los muertos también usaban el asta natural calentándolo para moldear figuras y recipientes. La goma laca es un material natural producido por las secreciones de la hembra de un chinche originaria de la India y del sudeste de Asia. Esta secreción endurecida se disuelve en alcohol, y se puede aplicar sobre superficies produciendo un recubrimiento brillante, impermeable y casi transparente. Y por último, se debe mencionar la gutapercha, que es una goma vegetal similar al caucho que se extraía por sangrado al practicar incisiones a determinados árboles que se hallan en las Indias orientales y en Indonesia. Los indígenas la utilizan para recubrir objetos y recipientes. Con el transcurso del tiempo, en diversas áreas del planeta se desarrollaron técnicas para producir materiales con nuevas propiedades superiores a las de los naturales. Hace relativamente poco tiempo que los científicos llegaron a comprender la relación entre estructuras de los materiales y sus propiedades. Este conocimiento, adquirido en los últimos 200 años aproximadamente, los ha capacitado para modificar o adaptar las características de los materiales a sus eventuales aplicaciones. Quizá uno de los científicos más relevantes en este campo haya sido Willard Gibbs al demostrar la relación entre las propiedades de un material y su microestructura. Se han desarrollado decenas de miles de materiales distintos con características muy especiales para satisfacer las necesidades de nuestra moderna y compleja sociedad, se trata de metales, vidrios y fibras. Una de las grandes revoluciones de esta ciencia fue el descubrimiento de las diferentes fases térmicas de los metales y, en especial, del acero. Actualmente los adelantos electrónicos más sofisticados se basan en componentes denominados materiales semiconductores. No cabe duda alguna que la historia de la humanidad ha estado ligada estrechamente al tipo de materiales que cada sociedad ha desarrollado. Es por esto que se conocen las varias etapas históricas ya señaladas, sin que necesariamente exista una fecha exacta, o incluso, dándose en disímiles momentos en las diferentes sociedades humanas. La edad de piedra se refiere entonces al periodo en el que un grupo humano en particular empleaba este material junto con otros de origen natural como la madera o el hueso de forma preponderante.

Normalmente se asocia a una etapa poco desarrollada tecnológicamente, lo que no es necesariamente cierto, ya que culturas que lograron importantes avances como los aztecas o los mayas no superaron formalmente la edad de piedra, no por falta de avances sino por la enorme variedad de materiales pétreos con los que estas sociedades contaban y los cuales suplían ampliamente las necesidades que enfrentaron. La edad de bronce, a la que algunos la denominan como “edad de los metales”, se refiere al uso de metales y aleaciones, cuya importancia radica en que la obtención de ellos requiere de la adquisición de tecnologías metalúrgicas complejas. El bronce es la más famosa de las aleaciones de acuerdo con la historia para referirse a la aparición de culturas clásicas, y el acero para la era de la revolución industrial. Otro tipo de materiales naturales como las proteínas, las enzimas, los almidones y la celulosa tienen importancia en los procesos bioquímicos y fisiológicos de plantas y animales. Debido a los avances en investigación científica se ha podido determinar la estructura molecular de este grupo de materiales y se han sintetizado a partir de pequeñas moléculas orgánicas numerosos de los materiales recién señalados. Dejando atrás los materiales naturales, comienza una etapa de otro tipo de materiales mayoritariamente compuestos. Pedro Pablo Gallardo relata los primeros indicios, en 1786, en el *Diccionario de la Química Práctica y Teórica* escrito por William Nicholson, describe cómo se destila el estórax, un bálsamo obtenido del árbol *Liquambar orientalis*. Durante el siglo XIX tuvo lugar el descubrimiento del caucho, la caseína, la ebonita y el celuloide, materiales considerados como los antecesores o padres de los llamados plásticos modernos. Juan de Cusa, en su publicación *Aplicaciones del plástico en la construcción* relata cuándo se tuvo noticia de la creación del caucho, en 1820. Se consiguió una masa plástica al triturar y mezclar goma cruda con la máquina ideada en Inglaterra por Thomas Hancock. Se presentaba el inconveniente que la naturaleza de este material no permitía mantener una forma específica al ser extraída del molde, se deformaba y el aire no la secaba, una materia así no era útil (2). Del mismo modo el autor explica cómo en 1839 Charles Goodyear, basado en la etapa originada por Hancock, consigue transformar accidentalmente el caucho crudo en un material resistente y elástico al vulcanizarlo con azufre. Hancock lo denominó Vulcanización (1). Hoy numerosos plásticos, cauchos y materiales tipo fibra son los que se denominan polímeros de síntesis. Los procesos de síntesis son relativamente baratos y sus procedimientos no presentan grandes dificultades. Las propiedades que se obtienen con estos nuevos materiales de síntesis son comparables, y a veces superiores, a las de los análogos naturales (3).

Actualmente los polímeros son, sin lugar a dudas, uno de los materiales más utilizados en casi todos los sectores industriales como consecuencia de las buenas

propiedades que poseen. Si se comparan polímeros como el polietileno y el nylon con materiales que se utilizan corrientemente en ingeniería, se observan diferencias importantes.

Los polímeros poseen resistencia mecánica y rigidez (módulo elástico) bajas, 7-100MPa y 1-4 GPa, respectivamente. Sin embargo, presentando una buena relación resistencia/peso, su uso está limitado por condiciones de temperatura ($< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Los ensayos mecánicos, por ejemplo, los de tracción, muestran que se deforman cuando se someten por un tiempo a una carga, o sea, sus propiedades dependen del tiempo, y esta es su característica mecánica más significativa. Las propiedades mecánicas también dependen marcadamente de la temperatura. Expansión térmica elevada ($30 - 200 \times 10^{-6}\text{ K}$).

- 1) Problemas de reciclado. Estas características representan desventajas si se comparan con los metales, la madera, los materiales cerámicos, etc. Sin embargo, los polímeros también poseen enormes ventajas, razón por la cual substituyen a los materiales comunes en muchas áreas importantes.
- 2) Versatilidad. Los materiales poliméricos, tanto los plásticos como los cauchos, son fácilmente conformados a bajas temperaturas y bajas presiones, lo que hace que los procesos industriales de fabricación de objetos por moldeo con plásticos se abaraten en relación con aquellos en los que se emplean otros materiales. Permite la obtención de formas complejas (posibilidad de diseño de geometrías intrincadas) con un mínimo de operaciones de fabricación y acabado (facilidad de fabricación, baja energía para moldearlos y conformarlos, es decir, menor energía de procesamiento). Su baja densidad da como resultado productos livianos ($800 \cdot 1500\text{ kg/m}^3$), lo que los hace idóneos para piezas y componentes para la industria del transporte como en aviones, barcos, automóviles o trenes.
- 3) Alto grado de inalterabilidad ante agentes químicos y elevado grado de resistencia a corrosión, lo que los hace muy adecuados para revestimientos en industrias químicas, conducciones de fluidos, objetos a la intemperie o en ambientes corrosivos.
- 4) Su conductividad térmica y eléctrica es muy baja, por lo que se emplean como aislantes en la mayoría de los componentes o materiales eléctricos y

como aislantes térmicos en cámaras frigoríficas o termostáticas, en los muros de las casas, etc. En algunos casos pueden ser conductores eléctricos. Son durables y tenaces. La flexibilidad natural de los polímeros los hace enormemente útiles. Esto es especialmente cierto para los cauchos. Aunque los valores de la resistencia mecánica absoluta y del módulo de elasticidad de los polímeros son bajos, los valores específicos por unidad de peso o volumen son con frecuencia favorables. Razón para que los materiales poliméricos se utilicen en especial en proyectos aeroespaciales. Los cauchos, por ejemplo, se usan en resortes y montajes absorbentes de impacto por sus cualidades de elasticidad y amortiguamiento.

- 5) Posibilidad de transparencia u opacidad. Acabado superficial óptimo y buena posibilidad de coloración (metalizado), lo que origina, para cualquier aplicación, un acabado muy estético, de bajo precio. Es curioso cómo en 1977 por una afortunada equivocación de un estudiante que trabajaba con el doctor Hideki Shirakawa del Instituto Tecnológico de Tokio se obtuvo por primera vez un polímero, el poliacetileno, con una conductividad eléctrica mil millones de veces mayor que la esperada. Este extraordinario resultado fue encontrado debido a que dicho estudiante agregó mil veces más catalizador (yodo) que el requerido de acuerdo con las instrucciones, lo que generó cambios sorprendentes en la estructura del polímero. Por este descubrimiento Shirakawa, MacDiarmid y Heeger ganaron el Premio Nobel de Química en el 2000. Desde entonces se ha podido emplear el dopaje en diversos polímeros, como las polianilinas, polipirroles y politiofenos, logrando nuevamente un aumento considerable de la conductividad eléctrica. La era más reciente se conoce como “era de los polímeros”, debido a que el uso de los mismos es enorme, producto de avances en la química de gran complejidad. Los polímeros pueden tener virtualmente cualquier propiedad física, razón por la que su uso se hizo tan masivo que define muy bien a las sociedades modernas (sociedades plásticas) (5). El desarrollo de materiales no se detiene. Actualmente se imponen los materiales compuestos, o *composites*, formados por la unión con otros materiales. La ciencia de materiales clasifica a todos los materiales en función de sus propiedades y su estructura atómica. Son los siguientes: metales, cerámicos, polímeros y materiales compuestos. Otra clasificación sería en función de sus propiedades, como materiales estructurales y materiales funcionales. Estos últimos comprenden los materiales utilizados en las industrias eléctrica, electrónica, informática y de las telecomunicaciones: conductores, semiconductores dieléctricos magnéticos y ópticos.

El avance radical en la tecnología de materiales puede conducir a la creación de nuevos productos o al florecimiento de nuevas industrias, pero las industrias actuales a su vez necesitan científicos de materiales para incrementar las mejoras y localizar las posibles averías de los materiales que están en uso. Las aplicaciones industriales de la ciencia de materiales incluyen la elección del material, su coste-beneficio para obtener dicho material, las técnicas de procesado y las técnicas de análisis. Además de la caracterización del material, el científico o ingeniero de materiales también debe tratar la extracción y su posterior conversión en materiales útiles. El moldeo de lingotes, técnicas de fundido, extracción en alto horno, extracción electrolítica, etc., son parte del conocimiento requerido en un químico, ingeniero metalúrgico o bien un ingeniero industrial para valorar las capacidades de dicho material. Aparte de los metales, los polímeros y las cerámicas son muy importantes en la ciencia de materiales. Los polímeros son un material primario usado para conformar o fabricar plásticos. Los plásticos son el producto final después de que varios polímeros y aditivos hayan sido procesados y conformados en su forma final. La palabra plástico deriva del griego *plastikos*, que significa “capaz de ser moldeado”. Sin embargo, actualmente se designa con el nombre de plástico un conjunto de materiales que se obtienen al transformar ciertas sustancias naturales o por síntesis industrial. Los plásticos son materiales sintéticos constituidos por polímeros, grandes moléculas consistentes en una cadena larguísima de unidades repetidas, y a los que de ahí el nombre, se les puede dar forma al calentarlos. Cada plástico tiene una determinada temperatura a la que deja de ser duro y frágil para volverse blando, maleable. Los plásticos se pueden también clasificar como se ilustra en el Esquema 1.1.



Esquema 1.1.

Un tipo de clasificación de los plásticos (5).

Hay que distinguir entre los materiales termoplásticos y los materiales termorrígidos. Los primeros siguen siendo maleables hasta que se funden y conservan la forma que se les haya dado; si se los recalienta, puede dárseles de nuevo otra forma con fuerzas de tracción. Eso sucede por la naturaleza de las fuerzas que mantienen unidas sus cadenas poliméricas en un sólido, con calor suficiente se pueden deslizar unas sobre otras. La forma de los materiales termorrígidos, en cambio, se vuelve inalterable a partir de cierta temperatura, normalmente alta; la razón es la creación de enlaces cruzados, puentes de átomos que unen entre sí las cadenas poliméricas e impiden que el material se ablande de nuevo al recalentarlo. Los materiales con enlaces cruzados no se funden ni se disuelven, aunque pueden absorber solvente; cuando han absorbido mucho se vuelven geles. Es interesante, en forma breve, describir y destacar algunos hitos en el desarrollo de estos materiales denominados plásticos. El primer plástico fue la parkesina, inventada por el químico inglés Alexander Parkes en 1862 (1). En esencia era nitrocelulosa ablandada con aceites vegetales y alcanfor. John W. Hyatt descubrió el papel fundamental del alcanfor en la plasticización y llamó a la sustancia celuloide. En 1868 se inventa el celuloide. Fue el estadounidense John Hyatt quien inventa el celuloide, un plástico sintético producto de la mezcla de nitrato de celulosa tratada con una mezcla de alcanfor y alcohol. En 1906 comienza la síntesis de los plásticos modernos. El químico estadounidense Leo Hendrik Baekeland, de origen belga (Figura 1.1), desarrolla un grupo de plásticos termoestables o resinas sintéticas, comercializados más tarde con el nombre de baquelita.

Fue así como el primer plástico completamente sintético fue la baquelita, creada a partir del fenol y el formaldehído por el químico Hendrik Baekeland en 1910.



Figura 1.1.
El químico estadounidense de origen belga Leo Hendrik Baekeland.



Figura 1.2.
Carcasa de un antiguo teléfono realizado con baquelita.

La Figura 1.2 ilustra uno de los tantos objetos, por ejemplo la carcasa de un antiguo teléfono, realizado con baquelita.

En 1912 el químico alemán Fritz Klatte hizo reaccionar un poco de acetileno con ácido clorhídrico (HCl). Esta reacción produce cloruro de vinilo, pero en aquella época nadie sabía qué hacer con él, así que lo dejó en un estante donde con el tiempo se polimerizó. Desde la Primera Guerra Mundial la película de acetato se usó para envolver y en 1935 empezó a usarse el triacetato para fotografía. El cloruro de polivinilo (PVC) se produjo a partir de 1912 (fecha de la patente de los alemanes Klatte y Zacharias) mediante la polimerización del cloruro de vinilo, descubierto por Regnault en 1835. Un avance fundamental fue el descubrimiento de las macromoléculas por el químico alemán Hermann Staudinger, quien, en 1922, anunció que la goma estaba hecha de largas cadenas de unidades de isopropeno. Este químico alemán demuestra que los polímeros son grandes moléculas o macromoléculas formadas por largas cadenas de unidades que se repiten. En 1920 establece la estructura molecular de los polímeros. Hermann Staudinger recibió el Premio Nobel de Química en 1953 por sus descubrimientos en ese campo. Sus estudios sobre las macromoléculas y los polímeros contribuyeron al desarrollo de la biología molecular y la industria de los plásticos.

La hipótesis de Staudinger encontró muchas críticas, pero finalmente demostraría la existencia de los grandes polímeros tales como el de poliestireno. El metacrilato se produjo desde 1928, y por esa época empieza, sobre todo en Alemania, la producción masiva del poliestireno. La I.G. Farben fabricó poliuretano desde 1938. En Estados Unidos el papel más destacado lo tuvo la compañía química DuPont de Nemours, cuyas investigaciones condujeron a la producción industrial del nylon en 1938. El polietileno, inventado en Inglaterra, empezó a producirse comercialmente en 1939, las resinas epoxi en 1943, los policarbonatos en 1956, el kevlar en los años setenta.

En 1953 el químico alemán Karl Ziegler desarrolló el polietileno, y en 1954 el italiano Giulio Natta desarrolló el polipropileno, que son los dos plásticos más utilizados en la actualidad. En 1963 estos dos científicos compartieron el Premio Nobel de Química por sus estudios acerca de los polímeros.

El momento clave en la historia de los plásticos tuvo lugar en 1915 cuando se descubre la formación de polímeros por el encadenamiento molecular de dos o más monómeros de diferente naturaleza, lo que recibió el nombre de copolimerización (6). Esto supuso la creación de una mayor variedad de plásticos que



Figura 1.3.
El químico alemán Hermann Staudinger.



Figura 1.4.
Modelo molecular de un polímero lineal, el poli (metacrilato de fenilo).

se adecuarían a una cada vez más amplia gama de fines (7). Llegados a 1930, durante esa década se consigue el desarrollo industrial de los polímeros más importantes de nuestra actualidad, como el poli (cloruro de vinilo), el poliestireno, las poliolefinas y el poli (metacrilato de metilo) (3). Sobre todo porque de 1930 a 1935 nació la técnica de los termoplásticos (8), lo que permitió desarrollar una noción más amplia acerca de las diversas herramientas y procedimientos de trabajo para tratar estos nuevos materiales. En la misma década la investigación con el poliéster gira en torno a su aplicación como pinturas y barnices, y además surgirán lo que en el futuro supondrá un refuerzo muy utilizado en conjunción sinérgica con las resinas de poliéster conformando así los llamados plásticos reforzados. Empiezan a producirse en escala industrial las primeras partidas de fibras de vidrio de pequeño diámetro, aptas para ser tejidas, como resultado de

las intensas investigaciones iniciadas algunos años antes por la Owens-Illinois Glass Co. en Estados Unidos, seguida pronto por Modigliani en Italia, la Saint-Gobain en Francia y otros en Alemania, Inglaterra, etc. (9). En 1936 se lanzó al mercado el poli (metacrilato de metilo), que es como un vidrio orgánico, transparente, ligero y fácil de moldear, su nombre comercial es Plexiglás en España y Alemania, Perpex en Gran Bretaña y Lucite en los EE.UU. Durante la Segunda Guerra Mundial se empleó para fabricar ventanillas de aviones. Un año después se debe destacar un hecho muy importante que atañe al desarrollo de las resinas de poliéster. Carleton Ellis, en 1937, también estimuló un mayor interés por la resina, al descubrir que con la adición de monómeros insaturados a poliésteres insaturados se reducía considerablemente el tiempo de reticulación y polimerización. Ellis es considerado como el padre de los poliésteres insaturados (6). Años más tarde se utilizarán las resinas de contacto que serán las iniciadoras del empleo de materiales compuestos realizados con resinas de poliéster y que no necesitan presión externa. Es admisible destacar que a la vez se siguen descubriendo nuevos polímeros como las poliamidas, cuyo nombre comercial será el Nylon, descubierto en 1928 por Carothers y el equipo que dirigía trabajando en la DuPont (6); el politetrafluoretileno cuyo nombre comercial será Teflón, nació casualmente gracias a Roy S. Plunkett cuando trabajaba para la DuPont en 1938. Este material se caracteriza por soportar temperaturas de hasta 300 °C. También se seguirán estableciendo las bases sobre las que nacerán otros nuevos, todo esto a un ritmo cada vez más frenético.

Durante este periodo se produce un vertiginoso crecimiento del empleo de algunos polímeros para poder sustituir a otros materiales de difícil adquisición. Durante la Segunda Guerra Mundial las tropas japonesas en los territorios de las Indias Orientales quedaron sin aprovisionamiento del caucho natural de los EE.UU., se descubrieron los elastómeros sintéticos para suplir esa falta de materiales. Nace el neopreno para fabricar neumáticos de aviones y vehículos militares. Las aplicaciones militares también disparan el uso de los plásticos reforzados formados por poliésteres insaturados y fibra de vidrio, así como los hilos de nylon se emplean para paracaídas. Nació una industria que será la de mayor producción mundial. Siguen surgiendo y aplicándose nuevos polímeros: el polipropileno, la Bayer alemana descubre los poliuretanos, la Dow Corning y la General Electric desarrollan las aplicaciones de las siliconas, las resinas epóxicas se empleaban como adhesivos con el nombre de Araldit. Desde 1945 los estudios se encauzan hacia mejorar las cualidades de estos materiales y para promover el conocimiento científico y técnico de los plásticos, se crean sociedades como la SPE en 1942. A partir de la segunda mitad del siglo XX se destaca que

las investigaciones se centran en el descubrimiento de nuevos modos de síntesis de polímeros, los ingenieros de materiales potencian las características de los polímeros ya existentes, nacen otros que pueden considerarse como derivados de los que ya se conocen, un ejemplo claro sucede en 1951 cuando los laboratorios de la Basf A.G. (Alemania) encuentran el modo de producir espuma rígida al calentar el poliestireno dentro de un horno que contiene un agente de espumación. Se desarrolló el poliestireno expandible, la Basf lo patenta. Antonio Miravete relata cómo en 1971 las fibras de aramida son creadas y comercializadas por la DuPont, con el nombre de Kevlar (10). Durante la década de los cincuenta, Karl Ziegler y Giulio Natta realizan estudios e investigaciones acerca de catalizadores metalocénicos, trabajo que culminó con el Premio Nobel de Química que recibieron ambos en 1963. No obstante antes de esta fecha, en 1953, Ziegler había creado un nuevo polímero, el polietileno; un año más tarde su compañero italiano Giulio Natta descubre el polipropileno. Durante estos años, los nuevos materiales ya no solo competirán entre sí, sino que del mismo modo también lo harán con los tradicionales como pueden ser las maderas o los metales, así tenemos el caso del plástico reforzado a base de una matriz resinosa de poliéster y refuerzo de fibra de vidrio, que compiten con el aluminio por su ligereza y rigidez y que crean la base para la construcción de elementos estancos fabricados de una sola pieza con una resistencia, flexibilidad y ligereza muy superiores. En 1973 el desarrollo de los plásticos sufre un colapso debido a la crisis energética provocada por los países árabes que embargaron el petróleo a aquellos que apoyaron a Israel en la guerra de Yom Kippur, como a los Estados Unidos y a Holanda, lo que derivó en una desestabilización total de la economía mundial y el encarecimiento de los plásticos, pues las materias primas para su elaboración se obtienen del “oro negro”.

A partir de los años 70 tiene lugar el advenimiento de multitud de descubrimientos científicos y tecnológicos debido al mayor número de científicos que operan en este ámbito, así como herramientas tan avanzadas con que cuentan. Los adelantos de los científicos así como las empresas productoras de polímeros en EE.UU. como la Dow Chemical, Hitachi, DuPont, Unión Carbide New Kadel, Allied Corp, Allied Chemical, Mitsubishi Chemical, NASA; los laboratorios de fuerzas aéreas y otras tantas de todo el mundo fomentan la investigación sobre nuevos polímeros para mezclar o alear algunos inmiscibles entre sí. Los programas I + D (Investigación y Desarrollo) crean constantemente nuevos materiales. Se perfeccionan la maquinaria y los medios productivos para los plásticos, se suceden avances en cuanto a los plásticos reforzados y materiales reforzados (*composites*), se descubren nuevos tipos de aditivos para polímeros y los que

han nacido recientemente tienen sus propiedades aún más potenciadas, como la aplicación a temperaturas más elevadas, resistencia al daño por el uso, con mayores resistencias mecánicas y módulos elásticos, así como más resistencia a los agentes químicos y a la corrosión. Son polímeros específicos para aplicaciones aeroespaciales.

La ciencia de los plásticos se interna en otras áreas: se estudia la modificación superficial de los nuevos polímeros para favorecer la biocompatibilidad con el cuerpo humano, surgen los biopolímeros como los producidos por fermentación bacteriana como el polihidroxibutirato (PHB), producido por fermentación bacteriana del *Alcaligenes eutrophus*. Aparecen en escena los polímeros conductores, polímeros termocromáticos, se investigan polímeros piezoeléctricos, polímeros cristales líquidos, materiales reforzados trenzados. Nacen nuevas fibras y filamentos a partir de una gran variedad de polímeros, por ejemplo, la fibra denominada Spectra-900 de la Allied Chemical, una fibra a base de polietileno desarrollada entre 1985 y 1990, es más ligera, resistente y con adhesividad mejorada. Utilizadas para protección balística y recipientes bajo intensas presiones. Emergen elastómeros híbridos constituidos por gomas naturales y por gomas sintéticas o polímeros sintetizados para reproducir las mejores propiedades de las gomas sintéticas. Los polímeros se mezclan con otros materiales de diferente naturaleza: los cementos plásticos son cementos ordinarios con una pequeña cantidad de agua y de polímero. Los plásticos han penetrado en la sociedad y hoy son cruciales, pues han contribuido a facilitar nuestro modo de vida. La variedad de polímeros que están presentes en el mercado es muy grande, ello genera tantos residuos que en 1988 el Bottle Institute de la Society of the Plastics Industry crea un sistema de códigos para identificar los recipientes de plástico. Cada código tiene un número dentro de un símbolo triangular y una abreviatura debajo a fin de identificarlos correctamente para un eventual reciclaje.

Otro tipo de materiales son los biomateriales. Son materiales inertes para el organismo, que pueden emplearse en el cuerpo humano, sin rechazo, para sustituir un órgano o un tejido dañado o para cumplir una función. Se emplean como biomateriales el titanio y sus aleaciones, el platino y sus aleaciones con iridio, las cerámicas biomédicas, materiales bioinertes como la zircona, materiales superficialmente activos como la hidroxiapatita, materiales cerámicos reabsorbibles, algunos fosfatos y óxidos para rellenar huesos, polímeros como el poli (metacrilato de metilo), materiales de matriz cerámica y fibras para ortopedia. Se emplean en implantes de cadera, implantes dentales, marcapasos, puntos de hilo reabsorbibles, válvulas para el corazón, hilos intraoculares.

Los biomateriales no producen sustancias tóxicas ni deben causar reacciones biológicas adversas. Un polímero interesante de señalar al respecto es la poli (vinilpirrolidona), el PVP que se ha utilizado en una amplia variedad de aplicaciones en medicina, farmacia, cosmética y producción industrial. El PVP fue empleado como expansor del plasma sanguíneo para las víctimas de trauma. Durante la Segunda Guerra Mundial y la Guerra de Corea el plasma sanguíneo (que escaseaba) fue diluido con poli (vinilpirrolidona), de modo que más heridos pudieron ser tratados con las cantidades limitadas de plasma sanguíneo.

Últimamente se está produciendo un espectacular cambio en la concepción del control de los materiales como consecuencia de la tecnología que permite la manipulación de la materia a nivel atómico, la nanotecnología. La misma permite manipular materiales del orden de un nanómetro o 10^{-9} m. Un glóbulo rojo de la sangre tiene un tamaño de 7 micras, siete mil nanómetros; un pelo humano, de 80 micras, ochenta mil nanómetros; y una pulga, de un milímetro, un millón de nanómetros.



La nanotecnología se encuentra dentro de la nanociencia, área que manipula la materia a escala nanométrica y desarrolla el procedimiento mediante la cual estas nanoestructuras rinden el servicio que de ellas cabe esperar. A lo largo de los años, este término ha sido establecido rápidamente y los pioneros en este campo fueron los alquimistas en el siglo XVI, produciendo coloides de oro (11, 12).

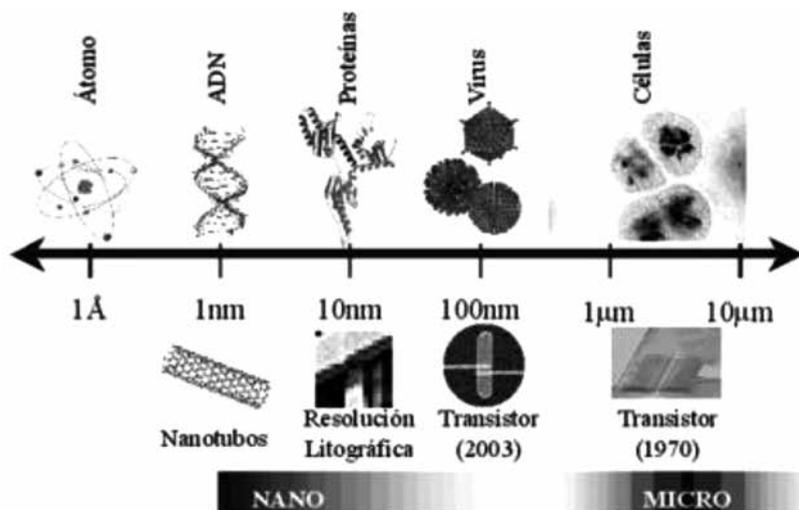


Figura 1.5.
Escala métrica.

La nanociencia y la nanotecnología recientemente se han desarrollado a pasos agigantados. En los últimos años han tenido un gran impacto influenciando el desarrollo de líneas de investigación en diversas áreas científicas. Producto de esto se han observado importantes transformaciones en los campos tradicionales de la química. Se utilizan para fabricar materiales con propiedades mejoradas para dar mayor impacto a las distintas áreas de la ciencia. Desde estas dos áreas se abre un inmenso campo de búsqueda, para desarrollar aplicaciones diversas, de alcanzar regiones de tamaños minúsculos, y también de realizar descubrimientos científicos de gran calado en ese ámbito dimensional (11-15).

Un ejemplo dentro del desarrollo de la nanociencia son los nanotubos de carbono, estructuras de grafito que se pliegan para obtener una forma cilíndrica, como se muestra en la Figura 1.6. Constituyen propuestas prometedoras para obtener dispositivos moleculares híbridos, e incluso monomoleculares (16).

Este cambio, sin lugar a dudas, se estudiará en el futuro como la segunda revolución industrial y es fundamental comprender que, en estos momentos, el ser humano está comenzando a aprender la lógica del funcionamiento de los átomos. Esto está abriendo caminos para la investigación que tienen y van a tener, aún más en el futuro, una trascendencia impredecible, enorme, en la manera de concebir los materiales y, como consecuencia de ello, la evolución de los objetos tecnológicos, y por extensión, una manera de investigar y

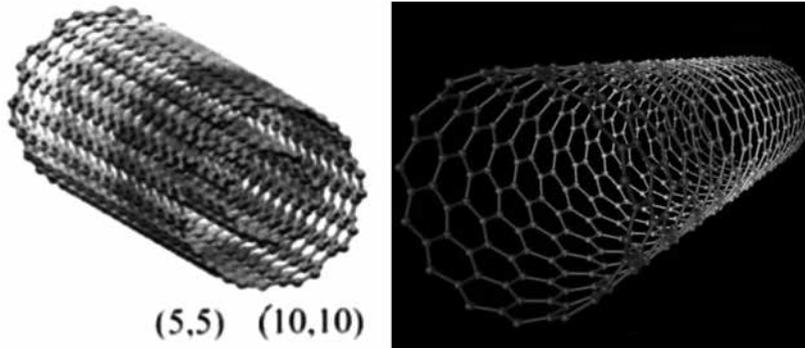


Figura 1.6.
Nanotubos de carbono.

concebir la cotidianeidad que no podemos hoy predecir, pero que sin duda va a ser muy espectacular.

Esta revolución de la nanotecnología está estrechamente vinculada con las herramientas relacionadas con los materiales en una especie de espiral cerrada en la que sin herramientas no es posible investigar y sin investigación no habría nuevas herramientas. En estos momentos, la herramienta que ha hecho posible el gran salto ha sido el microscopio de efecto túnel, que ha permitido ver y manipular los átomos individualmente desde principios de 1982, así como generar imágenes reales a escala atómica.

En 1990, investigadores de IBM lograron con dicho microscopio mover a voluntad 35 átomos de xenón, hasta formar el anagrama de su empresa sobre una superficie metálica. Los materiales de estructura nanométrica tienen diferentes propiedades si se los compara con los mismos materiales cuando se presentan en forma de partículas de mayor tamaño. En las partículas a escala atómica aparecen efectos cuánticos que hacen que se modifiquen sus propiedades y aparezcan nuevas propiedades que pueden dar lugar a nuevas aplicaciones. Así, el carbono en forma de grafito es blando y maleable, pero a escala nanométrica, en forma de nanotubos de carbono, es más duro que el carbono y seis veces más ligero. Para comprender la revolución tecnológica que supone la nanotecnología se debe hacer un repaso de las medidas de lo muy pequeño.

Es necesario comprender que las sustancias con las que se fabrican los objetos a este nivel son los propios átomos o agrupaciones de átomos. Por ello, conviene introducir el microscopio de efecto túnel, que permite visualizar los átomos, ya

que es la herramienta en la que se basa el desarrollo de esta tecnología (efecto túnel). El material básico de esta nueva tecnología es el carbono. El carbono es el elemento clave para el desarrollo tecnológico actual, de la misma manera que el hierro o el cobre lo fueron en su momento. De aquí la importancia de los fulerenos y los nanotubos (formas alotrópicas del carbono) (Ver nanotubos).

Se debe comprender que lo importante no es solo el producir materiales que, en origen, tienen una escala atómica, que son muy útiles porque son muy resistentes y versátiles, se trata de comprender que la dirección que la nanotecnología lleva es la de crear fábricas a escala atómica, máquinas capaces de crear otras máquinas desde el primer átomo. Va a ser un fenómeno sociológico, económico y cultural que solo puede compararse con lo que supuso la introducción de la maquinaria de vapor en los procesos de producción artesanal en los siglos XVIII y XIX.

En septiembre de 1985, en la Universidad Rice, en Houston, Texas, el químico Harry Kroto, junto a los investigadores norteamericanos Richard Smalley y Robert Curl y dos estudiantes de postgrado, reconocieron por vez primera una nueva forma de carbono puro en nuestro planeta. Con tal descubrimiento se derrumbaba un paradigma de la ciencia. Hasta ese momento se creía que el carbono solo existía en dos formas naturales estables: el diamante, uno de los materiales más duros que se conoce, y el grafito, uno de los más quebradizos. La nueva forma del carbono estaba compuesta por una colección de 60 átomos, organizados de forma similar a la de un balón de fútbol.

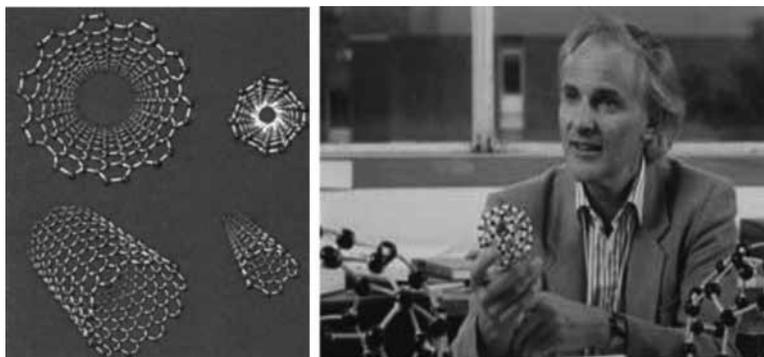


Figura 1.7.
Científico Harry Kroto.

De acuerdo con Harry Kroto, “La nanotecnología es la química del siglo XXI”. En la década de los setenta Kroto concentró su investigación en la espectroscopia

de microondas, una ciencia que, gracias al crecimiento de la radioastronomía, puede ser utilizada para analizar el gas en el espacio, tanto en atmósferas estelares como en nubes de gas interestelares. Estudió estrellas gigantes ricas en carbono. En 1985, W. Kroto, en Houston, junto con R.E. Smalley y R.F. Curl (Premios Nobel de Química 1996), creó *clusters* de carbono a partir de grafito. Al examinar los minúsculos *clusters*, en lugar de las cadenas largas de carbono, el equipo encontró fulerenos, nueva familia de moléculas de carbono esféricas.

En resumen, la ciencia de materiales es el campo científico encargado de investigar la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales. Paralelamente, conviene matizar que la ingeniería de materiales se fundamenta en las relaciones propiedades-estructura-procesamiento-funcionamiento, y diseña o proyecta la estructura de un material para conseguir un conjunto predeterminado de propiedades. La ciencia de materiales es, por ello mismo, un campo multidisciplinario que estudia los conocimientos fundamentales acerca de las propiedades físicas macroscópicas de los materiales y los aplica en varias áreas de la ciencia y la ingeniería, consiguiendo que estos puedan ser utilizados en obras, máquinas y herramientas diversas, o convertidos en productos necesarios o requeridos por la sociedad. Incluye elementos de la química y física, así como las ingenierías



Figura 1.8.

Piedras angulares del desarrollo son la biotecnología, la informática y la ciencia de los materiales.

química, mecánica, civil y eléctrica o medicina, biología y ciencias ambientales. Con la atención puesta de los medios en la nanociencia y la nanotecnología en los últimos años, la ciencia de los materiales ha sido impulsada en muchas universidades. A pesar de los espectaculares progresos en el conocimiento y en el desarrollo de los materiales en los últimos años, el permanente desafío tecnológico requiere materiales cada vez más sofisticados y especializados. No en vano se tiene conciencia que al proyectar el futuro se puede decir con certeza que las piedras angulares del desarrollo son la biotecnología, la informática y la ciencia de los materiales. Y es la ciencia de los materiales la responsable de los dos primeros. Entre los materiales más abundantes y de mayor aplicación se encuentran los materiales poliméricos (Figura 1.8).

La ciencia de los polímeros o de las macromoléculas se desarrolló desde tiempos primitivos, como se ha descrito detalladamente en forma previa, pero solo muy recientemente se adquirieron conocimientos científicos suficientes en esta materia gracias a los frutos del significativo esfuerzo de muchos investigadores pioneros repartidos por el mundo. A este respecto es necesario remontarse a los albores del siglo 20, teniendo presente los trabajos de Svedberg (17), Meyer (18), Weber (19), Kuhn (20), Mark (21), Staudinger (22,23), Benoit (24), Flory (25), de Gennes (26), entre otros muchos.

Hace alrededor de 80 años que la noción de macromolécula se impuso después de 10 años de discusiones a menudo apasionadas entre los que sustentaban la antigua teoría micelar y los propulsores de la doctrina nueva de las moléculas gigantes. De esta forma, el concepto de macromolécula se remonta a prácticamente ocho décadas. Muchos químicos desde comienzos del siglo 20 habían tenido la intuición de la posibilidad de la existencia de un encadenamiento atómico de largo muy grande, como moléculas gigantes. Weber (19) había propuesto para el caucho natural una estructura de este tipo. Pero se trataba solo de hipótesis que no podían encontrar ninguna justificación experimental.

Fue en 1920 cuando Staudinger propuso que la elasticidad y resistencia poco usual de ciertos materiales como celulosa, caucho, etc., polímeros, junto a los altos valores de viscosidad que presentaban las soluciones poliméricas aun extremadamente diluidas, se deberían a su gran longitud y elevado peso molecular. Las importantes observaciones realizadas por Staudinger pusieron de relieve la necesidad de crear herramientas o instrumentos para determinar el peso molecular y en consecuencia la longitud de la cadena. Una de las principales herramientas desarrolladas fue la ultracentrífuga concebida por el químico sueco Theodor Svedberg (27).

La ultracentrífuga permitía, girando a altas velocidades, muestras poliméricas y separar las moléculas según su tamaño. A la vez calcular el tamaño de las mismas y su distribución de tamaños.

A finales de la década de 1920 los científicos poliméricos lograron espectaculares adelantos. La compañía DuPont, en 1928, contrató al químico Carothers (28) con el objetivo de crear nuevos tipos de polímeros en un laboratorio dedicado a la investigación básica. Para probar la teoría de Staudinger que resultaba en aquel entonces bastante polémica, Carothers por medio de la unión de compuestos pequeños logró finalmente materiales más densos, resistentes y rígidos. En 1930, el cuidadoso trabajo sistemático de síntesis de Carothers dio sus frutos cuando descubrió un nuevo tipo de materiales poliméricos denominados poliamidas o “nylon” (29).

Como se puede apreciar de acuerdo con los antecedentes expuestos, la química macromolecular es una disciplina más bien joven de la química, que llegó a su mayoría de edad solo en torno a la década de 1920. En sus comienzos los materiales poliméricos naturales o sintéticos no parecieron atractivos para un estudio verdaderamente científico, debido en gran parte porque no respondían a los métodos experimentales existentes para su aislamiento, purificación y análisis. Se debe recordar que el soporte experimental en química orgánica en aquel tiempo era solución, precipitación fraccionada, cristalización o destilación, se trabajaba con compuestos orgánicos corrientes. Pero materiales como celulosa, algodón, goma, seda, caucho, no podían ser cristalizados desde solución y no pueden ser destilados sin descomposición. Esta diferencia fundamental y desconcertante entre materiales orgánicos naturales condujo a algunos químicos al convencimiento que deberían tener un desarrollo especial y abogar por nuevos métodos experimentales que forzaron a los materiales últimos a estudios realmente científicos.

Como todo avance en ciencia, nuevos métodos proporcionaron nuevos resultados y, consecuentemente, nuevos conceptos. Durante la segunda década del siglo 20 se contó con varios métodos o herramientas experimentales. Entre ellos, el advenimiento ya señalado de la ultracentrífuga, aporte de ese gran y versátil científico que fue Svedberg, junto a Tiselius (22) (29) (30) con la técnica de electroforesis, proporcionaron la posibilidad de determinar y establecer valores medios de pesos moleculares y tamaño de partículas en sistemas poliméricos y coloidales. La difracción de rayos X permitió la determinación de la posición de los átomos y dio información de la geometría de su estructura molecular. La

absorción específica de frecuencias en la región infrarroja (i.r.) del espectro reveló a su vez la existencia de ciertas vibraciones características en las moléculas y sumó información dinámica al conocimiento de la geometría. Las celdas osmóticas más refinadas y su posibilidad de medir pequeñas diferencias de presión entre soluciones y solventes puros, hizo posible la determinación de pesos moleculares en número para polisacáridos en agua y goma en benceno.

Todo lo anterior permitió abrir la puerta a este nuevo y excitante mundo polimérico. Staudinger continuó en sostener e insistió que polímeros sintéticos y materiales como gomas, poliestireno, y polióxido de metileno, resinas, deberían tener una estructura tipo cadena, en la que unidades individuales de la cadena estarían unidas por enlaces químicos covalentes normales. De esta forma se inician las bases de la teoría macromolecular. A su vez se originan las más animadas controversias en la química de estos materiales.

Es interesante mencionar que las objeciones a la teoría macromolecular llegaron esencialmente de tres frentes: el liderazgo de los químicos orgánicos de aquellos días. Ellos trabajaban con sustancias bien definidas, cristalizables, solubles, que podían purificarse y ser analizadas con pesos moleculares en el intervalo de unos pocos cientos. Parecía tan irracional e increíble suponer que la goma o el poliestireno, que eran solubles en benceno, tuvieran pesos moleculares de varios miles. Evidentemente se trataba de un argumento subjetivo.

El otro grupo de científicos que se oponían al concepto de macromolécula eran los químicos de coloides. Su posición se sustentaba en que no era necesario la existencia de moléculas gigantes para explicar el comportamiento viscosímetro y la solubilidad de materiales como polisacáridos, proteínas y gomas. Todos esos comportamientos podían explicarse por la formación de aglomerados de moléculas corrientes, unidos por enlaces no químicos, es decir, partículas plurimoleculares. Este desacuerdo parecía también bastante subjetivo. Más dramática era la posición del tercer grupo, los cristalógrafos. Para ellos, una molécula no podía ser más grande que la celda elemental cristalográfica. Fue así como la hipótesis de carácter macromolecular fue experimentalmente excluida.

La Sociedad Alemana de Química, con el objetivo de resolver esta controversia científica, organizó un evento con la presencia de naturalistas y físicos alemanes en Dusseldorf, en septiembre de 1925. Después de largas y apasionadas discusiones, al cierre del encuentro, fue Willstaeter (23) (30) (31) quien dando las gracias a los expositores finalizó con estas famosas palabras:

“Para mí como químico orgánico, el concepto que una molécula pueda llegar a tener un peso molecular de 100.000 es algo terrible. Pero sobre la base de lo que hoy he escuchado, parece que tendré que muy lentamente ajustarme a este pensamiento”.

Se establecieron así las bases de la ciencia polimérica, una “verdadera revolución en cadenas” y que felizmente sigue siendo una revolución activa y regularmente revitalizada constantemente por nuevos y múltiples avances.



Figura 1.9.
Era de los polímeros.

En resumen, hoy la química macromolecular ocupa un sitio muy destacado dentro de la química. La importancia que las macromoléculas tienen en ciencia y tecnología abarca campos limítrofes con la química, que van desde la biología molecular a la ciencia de materiales y la nanociencia. No sin razón se le denomina la Era de los Polímeros.

Los avances en la búsqueda continua de materiales se debe señalar al grafeno, que es un material completamente nuevo, no solo es el material más delgado jamás obtenido sino también el más duro y resistente. El grafeno conduce la electricidad tan bien como el cobre y como conductor de calor “supera a todos los materiales conocidos”. Además, es casi completamente transparente. El grafeno ha sido definido como un hidrocarburo aromático policíclico infinitamente

alternante de anillos de solo seis átomos de carbono. La molécula más grande de este tipo está constituida por 222 átomos; 10 anillos de benceno. Las Figuras 1.10 A) y B) muestran la estructura del grafito donde cada una de las capas que compone el grafito es una lámina de grafeno.

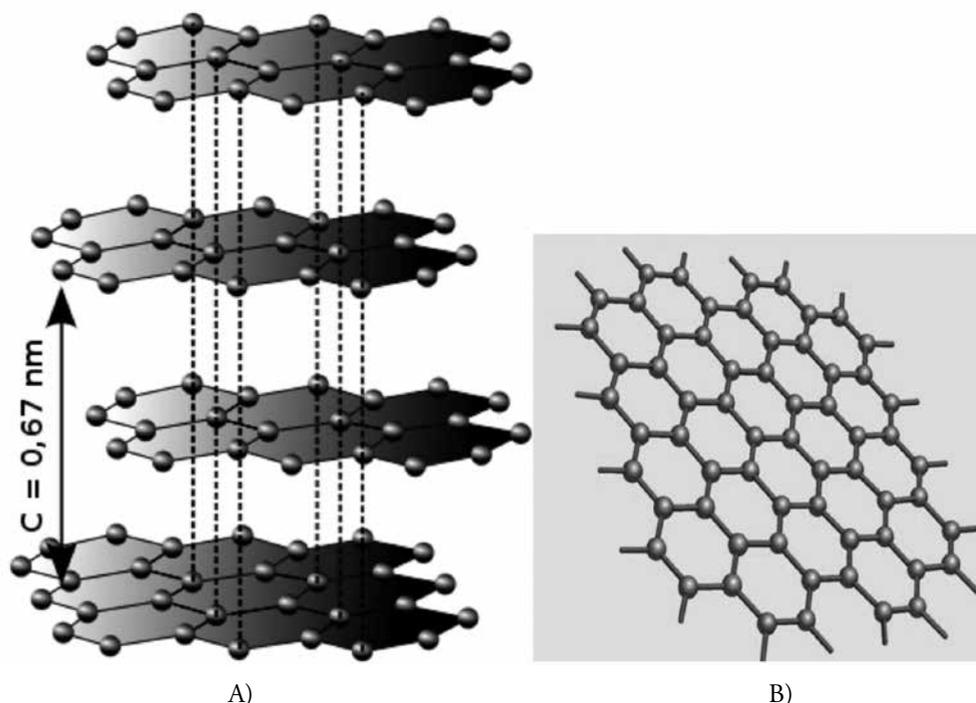


Figura 1.10.

A) Estructura del grafito donde cada una de las capas que compone el grafito es una lámina de grafeno. B) Estructura química del grafeno.

El grafeno es una alotropía del carbono; esta consiste en un teselado hexagonal plano (como un panal de abejas) (Figura 1.9 B)) formado por enlaces covalentes de átomos de carbono. Es una lámina bidimensional aunque puede adoptar diversas formas tridimensionales.

El nivel de desarrollo que ha adquirido el grafeno desde el 2010, cuando se le otorgó el premio Nobel de Física a sus descubridores ha sido impresionante. Este material ha revolucionado el mundo tecnológico y ha deslumbrado a la ciencia básica.

En los comienzos se han utilizado para el término grafeno descripciones como capas de grafito, capas de carbono u hojas de carbono, lo que no es correcto

utilizar para una sola capa un término que incluya el término grafito, que implica una estructura tridimensional. El término grafeno debe ser usado solo cuando se trata de las relaciones estructurales u otras propiedades de capas individuales. En este sentido, el grafeno ha sido definido como un hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos de solo seis átomos de carbono. La molécula más grande de este tipo está constituida de 222 átomos; 10 anillos de benceno.

Su alta transparencia óptica y gran conductividad eléctrica lo hacen un buen candidato para la confección de electrodos transparentes, aplicables a dispositivos tales como pantallas de cristal líquido, celdas fotoeléctricas orgánicas y diodos orgánicos emisores de luz. Su flexibilidad y alta resistencia mecánica también resultan ventajosas en comparación con las de otros materiales que se utilizan en la microelectrónica. Otra posible aplicación podría ser la confección de ultracondensadores, con una capacidad de almacenar carga eléctrica y energía mucho mayores que las de los existentes hasta el momento.

En un trabajo conjunto entre Alexander Baladin (UCLA) y Konstantin Novoselov (Manchester), han demostrado que añadiendo copos de grafeno al PET este tiene una conductividad térmica similar a la del hierro y a la del plomo, cercana a la del silicio. En efecto, el tereftalato de polietileno conocido como PET fue producido por primera vez por los científicos británicos Whinfield y Dickson en 1941. La patente cubría una invención de polímero para la fabricación de fibras y fue a mediados de los 40 cuando su uso industrial se extendió como fibra, aunque no fue hasta mediados de los años 50 cuando su aplicación en forma de film para envasar alimentos se impuso en el mercado. A partir de 1976 su uso se masificó para todo tipo de envases rígidos y actualmente, gracias a sus propiedades, es el material más usado para la industria agroalimentaria. El uso de polímeros ha traído grandes avances en todo tipo de industrias, las distintas clases de polímeros y sus variables se usan prácticamente en todos los sectores desarrollando sus distintas virtudes, entre otros productos se utiliza en todo tipo de aislantes, juguetes, parachoques, ropa térmica, todo tipo de envases de comida o bebida y compuestos ultrarresistentes.

Las posibilidades de la aplicación de grafeno en distintos polímeros, con distintas propiedades, en una variedad de usos industriales, tal vez sea una de las noticias más trascendentales que ha salido acerca de este material. La aplicación del grafeno en polímeros produce nuevos materiales que aumentan por 600 su conductancia térmica, abriendo la puerta a la electrónica de sustratos plásticos

cotidianos, algo impensable hasta ahora por las bajas posibilidades del material a la disipación de calor, un requisito esencial.

Todo tipo de transistores podrían ser fabricados sobre plásticos, empezando a sustituir al silicio poco a poco en su uso, las posibilidades de hacer paneles solares *low-cost* superligeros basados en polímeros y grafeno podrían ya ser una realidad.

El grafeno no deja de dar sorpresas científicas que traerán consecuencias impensables, pero la capacidad de fabricar “plásticos inteligentes” que interactúan en todo tipo de condiciones y situaciones traerán una revolución en la industria de los polímeros.

REFERENCIAS

- (1) HISTORIA de los polímeros Rev. Iberoam. Polim., 10 (1), 71-80 (2009).
- (2) DE CUSA, J. “Aplicaciones del plástico en la construcción”. Ed.
- (3) GALLARDO, P.P. “Aspectos técnicos, teóricos y fundamentos del policloruro de vinilo (PVC) como soporte artístico e industrial”. Montilla (Córdoba) (1997).
- (4) WILLIAM D., Callister, Jr. “Introducción a la Ciencia de la Ingeniería de los Materiales”. Tomo**. Ed. Reverté James F. Shackelford *Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros*. Cuarta edición. Ed. Prentice-Hall (1998).
- (5) RICHARDSON & LOKENSGARD, *Industria del plástico*. Ed. Paraninfo. Madrid (2002).
- (6) MOLINA, J.A. *Los materiales básicos de la construcción*. Ed. ProgenSA. A. Sevilla. Pág. 212 (1995).
- (7) ARREDONDO, F. y Soria, F. *Estudio de materiales*. Ed. Graf. Torroba. 4ª Edición. Madrid (1967).
- (8) D’ARSIE, D. *Los plásticos reforzados con fibras de vidrio*. Ed. Distal-Mitre. 9ª Edición. Argentina. Pág. 17.
- (9) MIRAVETE, A. *Los nuevos materiales en la construcción*. Ed. Universidad de Zaragoza. 2ª Edición (1995).
- (10) CHANDLER, A.D. *Strategy and Structure: Chapters in the History of the American Industrial Enterprise* (1969).
- (11) SCHMIDT, Cid M.R. “Funcionalización de nanopartículas de oro con homopolímeros conteniendo grupos tiol y copolímeros en bloque. Estabilidad de suspensiones y parámetros relacionados”. Tesis de Licenciado en Química y Título de Químico. Diciembre (2012).
- (12) GHOSH, S.K. and Pal, T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications. *Chemical reviews*. 107 (11): p. 4797-4862 (2007).
- (13) MADDEN, A., M.F.H., Jr., Glasson, G.E, Grady J.R., Bank, T.L. *Welcome to Nanoscience: Interdisciplinary Environmental Explorations*. NSTA Press (2011).
- (14) KOSMELLA, J.K.S., *Polyelectrolytes and Nanoparticles*. Springer (2007).

-
- (15) MAI, W. Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanomaterials: ProQuest (2009).
 - (16) VERT, F.T., La Química en el siglo XXI. Universitat de València (2011).
 - (17) SVEDBERG, T., Z. Phys. Chem., 121, 65 (1926).
 - (18) MEYER, K.H. and Mark, H. Ber., 61, 593 (1928).
 - (19) WEBER, G. Biochem., 155 (1952).
 - (20) KUHN, W. Kolloid Z., 76, 258 (1936).
 - (21) MARKH, Ber, 59, 2997 (1926).
 - (22) STAUDINGER, H. Ber., 1073 (1920).
 - (23) STAUDINGER, H. and Fritsch, J. Helv. Chim. Acta, 5, 785 (1922).
 - (24) BENOIT, H.J. Polym. Sci., 3,376 (1948).
 - (25) FLORY, P.J.J. Am. Chem. Soc., 61, 3334 (1939).
 - (26) DE GENNES, P. Premio Nobel Física (1991).
 - (27) SVEDBERG, T. Rinde, H.J. Am. Chem. Soc. 45, 943 (1923).
 - (28) CAROTHERS, W.H.J. Am. Chem. Soc., 51, 2548 (1929).
 - (29) CAROTHERS, W.H. Chem. Rev., 8, 353 (1931).
 - (30) TISELIUS, A. Arkiv. Kem. Geol. 26B, 1 (1948).
 - (31) R. WILLSTATTER and Zechmeister, Ber., 46, 2401 (1913).

2. CONCEPTOS FUNDAMENTALES. MACROMOLÉCULAS Y SUPRAMOLÉCULAS

No es fácil trazar una frontera que delimite el tamaño molecular a partir del cual las especies químicas puedan considerarse macromoléculas. Como una aproximación razonable puede considerarse que el carácter macromolecular se manifiesta ya a partir de pesos moleculares del orden de 10^4 (1). A partir de este valor, las macromoléculas pueden llegar hasta pesos moleculares realmente elevados. Un ejemplo clásico es el de moléculas de ácido desoxirribonucleico, en el que se han determinado pesos moleculares del orden de 10^{10} . No obstante su enorme tamaño, las estructuras químicas de las macromoléculas presentan una relativa simplicidad debido a que están formadas por una estructura química sencilla que se repite muchas veces (2) (Figuras 2.1, 2.2 y 2.3).

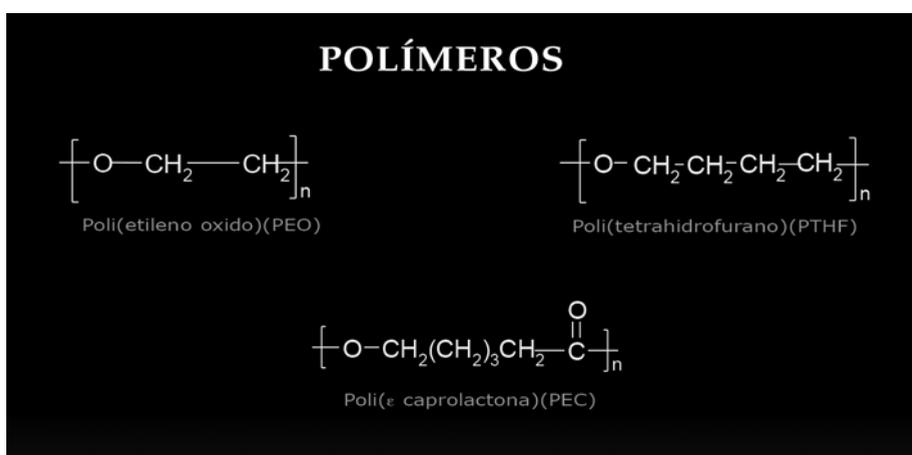


Figura 2.1.

Ejemplos de unidades que se repiten n o x veces para formar los polímeros correspondientes. Por ejemplo: Poli (etilen oxido) (PEO); poli (tetrahidrofurano) (PTHF); poli (ϵ -caprolactona) (PEC).

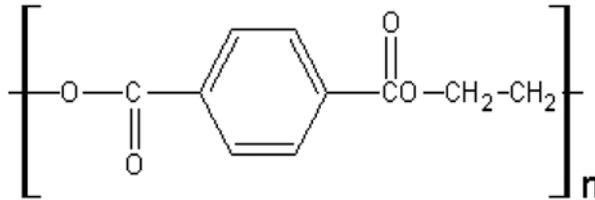
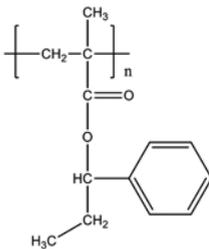


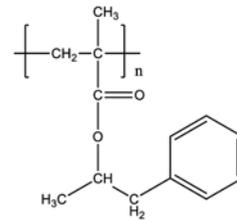
Figura 2.2.

Ejemplo de la unidad repetitiva del poli (tereftalato de etilo) (PET).

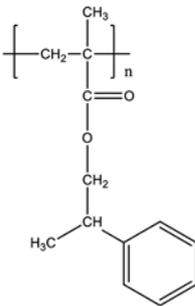
Poli(metacrilato de 1-fenilo 1-propilo)
[1Ph1PMA]



Poli(metacrilato de 1-fenilo 2-propilo)
[1Ph2PMA]



Poli(metacrilato de 2-fenilo 1-propilo)
[2Ph1PMA]



Poli(metacrilato de 3-fenilo 1-propilo)
[3Ph1PMA]

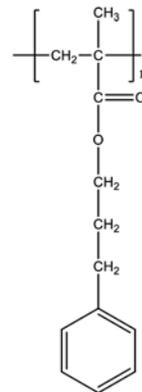


Figura 2.3.

Ejemplos de estructuras químicas de poli (metacrilatos de fenil propilo) isoméricos (3).

En resumen, las macromoléculas son poli-meros, es decir, muchas partes iguales. El gran tamaño molecular se obtiene por unión repetitiva de moléculas pequeñas, denominadas monómeros. La unión de moléculas de monómero para obtener el polímero se realiza en secuencia, y la estructura molecular resultante es una cadena de eslabones consecutivos, unidos entre sí mediante enlaces covalentes.

Cada unidad repetida, o unidad monomérica, constituye un eslabón de dicha cadena macromolecular. El número de eslabones que componen la cadena o número de moléculas monoméricas que están unidas en secuencia es su grado de polimerización. Se simboliza mediante las letras n o x . Si la cadena está formada por la unión de monómeros diferentes, la macromolécula resultante recibe el nombre de copolímero (4).

La Figura 2.4 ilustra una representación esquemática de los tipos de copolímeros más frecuentes: al azar, alternante, en bloque, de injerto.



Figura 2.4.

Representación esquemática de copolímeros al azar, alternantes, en bloque y de injerto.

En las especies poliméricas, no siempre el peso molecular presenta un valor único para todas las moléculas que componen la especie. Es así como el polímero no es una especie química pura, sino una mezcla de cadenas moleculares que tienen la misma estructura química, pero difieren en su tamaño o grado de polimerización. Esto constituye un polímero polidisperso molecularmente. Cuando el polímero presenta un tamaño molecular bien definido y único para todas sus cadenas se dice que es monodisperso. Los polímeros monodispersos se obtienen en condiciones especiales, cuando la reacción de su formación transcurre bajo

condiciones de control muy estricto (5). La mayoría de los polímeros biológicos son monodispersos, debido que se producen en los sistemas vivos mediante procesos enzimáticos, los cuales son muy específicos y finamente controlados. En cambio los polímeros sintéticos, obtenidos por procedimientos químicos, son mayoritariamente polidispersos (6).

Las cadenas macromoleculares son, en general, estructuras flexibles, producto del elevado número de grados de libertad de rotación interna. Como a su vez el número de enlaces entre los eslabones que componen una cadena es enorme, y cada uno de ellos puede adoptar distintos estados rotacionales, el número de conformaciones posibles es también enorme para el conjunto de la macromolécula.

El término macromolécula debe considerarse más amplio que el término polímero, cualquier polímero es necesariamente una macromolécula, pero no necesariamente cualquier macromolécula pueda ser considerada como un polímero.

En relación con la química supramolecular, es un campo emergente de la química que se define como “la química más allá de la molécula” (7), debido a que estudia la formación de agregados organizados resultantes de la asociación de dos o más moléculas por medio de fuerzas intermoleculares. Constituye un campo de la ciencia interdisciplinar que estudia las características químicas, físicas y biológicas de las especies químicas denominadas supramoléculas. Las supramoléculas están formadas por moléculas que se mantienen unidas entre sí por medio de interacciones no covalentes (8). Las supramoleculares se caracterizan, esencialmente, por la naturaleza de las fuerzas intermoleculares que mantienen unidos a sus componentes. Se pueden distinguir diferentes tipos de interacciones con diversos grados de fuerza y direccionalidad, como son los enlaces de Van der Waals, los enlaces de hidrógeno, las fuerzas electrostáticas, los efectos hidrofóbicos y los enlaces de coordinación (9-10).

REFERENCIAS

- (1) MORAWETZ, H. “Macromolecules in Solution”, A Wiley-Interscience publication (1975).
- (2) YAMAKAWA, H. “Modern Theory of Polymer Solution”, Harper and Row, New York (1971).
- (3) Tesis de Licenciatura. Laboratorio de Química, Física de Polímeros. PUC.
- (4) FLORY, P.J. “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press, Ithaca, New York (1953).

-
- (5) RABEK, J.F. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. Wiley, New York (1980).
 - (6) GARGALLO, L., Niezette, J. and Desreux, V. *Bull. Soc. R, Sci. Liege* 1-2,82 (1977).
 - (7) LEHN. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 89, 27 (1988).
 - (8) CRAM, D.J. (1992) *Nature*, 356, 29 (1992).
 - (9) CRAM, D.J., *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2495, 7017 (1988).
 - (10) GUO, Lei Liu and Quig-Xiang. *J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 42,1-14 (2002).

3. CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE MATERIALES POLIMÉRICOS

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Como ya se ha señalado, los compuestos macromoleculares, independiente que sean naturales o sintéticos, presentan generalmente una heterogeneidad de masa molecular, razón por la que se dice que son polidispersos, polimoleculares o heteromoleculares. Un material polimérico está compuesto por una mezcla de polímeros homogéneos de diferente longitud de cadena y consecuentemente de distintas masas moleculares. Por esta razón solo es posible determinar una masa molecular promedio en estos materiales. Esta característica propia de los compuestos macromoleculares se debe a diversas causas. La más importante es su formación. En efecto, estos materiales se preparan mediante polimerizaciones tales como radicalaria, iónica o de condensación, entre las más conocidas. Las reacciones implicadas en las polimerizaciones son de carácter aleatoria. Entre las más predominantes están las reacciones de transferencia o de terminación o la variación de reactividad de los centros activos. Otros fenómenos, como procesos degradativos, pueden a su vez incrementar esta propiedad. Es así como los mecanismos propios de las cinéticas de polimerización originan esta característica tan peculiar de los polímeros. La polidispersidad interviene significativamente en las diferentes propiedades físicas, fisicoquímicas y mecánicas que se observa entre los materiales poliméricos preparados por distintos procesos. De acuerdo con la técnica que se utilice para determinar las características moleculares, se definen diferentes masas moleculares y grados de polimerización.

Promedios en número

La masa molecular promedio en número y el grado de polimerización promedio en número M_n y X_n , respectivamente, se expresan de acuerdo con las siguientes relaciones 3.1 y 3.2:

$$M_n = \sum M_x \cdot n_x = M_0 \sum x \cdot n_x = \frac{M_0 \sum x N_x}{\sum N_x = \sum N_x \cdot \frac{M_x}{\sum N_x}} \quad (3.1)$$

$$X_n = M_n / M_0 = \sum x \cdot n_x / \sum N_x = \sum x N_x / \sum N_x = \sum m_x / \sum m_x / x = 1 / \sum W_x / x \quad (3.2)$$

donde M_x es la masa molecular de la especie x , N_x es el número de moléculas de masa molecular M_x , M_0 es el peso molecular de la unidad monomérica.

Experimentalmente, los promedios en número se evalúan con ayuda de métodos que permiten contar las moléculas presentes en una masa conocida del compuesto macromolecular. Entre estos métodos están los basados en propiedades coligativas como presión de vapor, crioscopia, ebulloscopia y osmometría. Se pueden determinar además por métodos químicos, como análisis de los grupos terminales.

Promedios en peso

Se define la masa molecular y grado de polimerización promedio en peso M_w y X_w , respectivamente, de acuerdo con las relaciones 3.3 y 3.4:

$$M_w = \sum M_x \cdot w_x = M_0 \sum x \cdot w_x = M_0 \sum x^2 N_x / \sum x \cdot N_x = M_0 \sum N_x \cdot M_x^2 / \sum x N_x \quad (3.3)$$

$$X_w = M_w / M_0 = \sum X \cdot w_x = \sum x^2 N_x / \sum x N_x = \sum x \cdot m_w / \sum m_x \quad (3.4)$$

Los símbolos de las relaciones 3.3 y 3.4 tienen el mismo significado que en las relaciones 3.1 y 3.2.

La masa molecular promedio en peso se determina por medio de propiedades de transporte (ultracentrifugación y cromatografía líquida) y de equilibrio (difusión de la luz).

Otros promedios

Algunas técnicas como viscosimetría o ultracentrifugación obligan a definir diferentes promedios a los recién descritos. Al considerar una medida F de una magnitud física relacionada a la masa molecular M de la muestra estudiada se puede establecer una relación $F = K_a M^\alpha$. En el caso de una muestra isomolecular o monodispersa, la medida proporciona la masa molecular sin ambigüedad; pero si se trata de una muestra heterogénea o polidispersa de macromoléculas, se obtiene un valor medio que depende necesariamente del exponente α . En el caso de una medida viscosimétrica, este promedio de masa molecular se define por la relación (3.5).

$$M_v = [\sum w_x \cdot M_x^\alpha]^{1/\alpha} = [\sum M_x^{1+\alpha} \cdot N_x / M_x \cdot N_x]^{1/\alpha} \quad (3.5)$$

Donde M_v es el peso molecular promedio viscosimétrico y α es una constante característica de cada sistema polímero-solvente y que depende de las condiciones de temperatura. La masa molecular viscosimétrica no se puede determinar por un método directo, se requiere el conocimiento previo de una ecuación empírica establecida por algún método absoluto (osmometría, difusión de la luz).

El M_v se determina exclusivamente por viscosimetría con la utilización de la ecuación empírica correspondiente. Este promedio viscosimétrico es muy utilizado.

Masas moleculares y grados de polimerización z y $z+1$

La masa molecular promedio en z es igual:

$$M_z = \sum N_x \cdot N_x^3 / \sum N_x \cdot M_x^2 = \sum W_x \cdot M_x^2 / \sum W_x \cdot M_x \quad (3.6)$$

El grado de polimerización correspondiente se expresa de acuerdo con la relación (3.7):

$$X_z = \sum X^3 \cdot N_x / \sum X^2 \cdot N_x \quad (3.7)$$

La masa molecular $z+1$ viene dada por la relación (3.8):

$$M_{z+1} = \sum N_x \cdot N_x^4 / \sum N_x \cdot M_x^3 \quad (3.8)$$

El grado de polimerización promedio en $z+1$ se expresa mediante la relación (3.9):

$$X_{z+1} = \sum X^4 \cdot N_x / \sum X^3 \cdot N_x \quad (3.9)$$

La masa molecular promedio en $z+1$ se determina mediante equilibrio de sedimentación utilizando la ultracentrífuga. El promedio en z puede obtenerse por técnicas de difusión de la luz.

DIFUSIÓN DE LA LUZ

La difusión de la luz por una solución de macromoléculas es uno de los fenómenos en que se basan los métodos más importantes e interesantes en la investigación de las propiedades de macromoléculas en solución. A partir de estos métodos se pueden obtener los pesos moleculares, las dimensiones moleculares mediante el cálculo del radio de giro o la distancia cuadrática media de finales de cadena y la desviación del comportamiento ideal de la solución polimérica mediante los valores del segundo coeficiente del virial.

Es importante señalar que cuando un rayo de luz se propaga en un medio macroscópicamente homogéneo y no absorbente, la gran parte de la luz atraviesa sin cambiar su longitud de onda o polarización. Pero otra parte de la luz o radiación se difunde o lo que es equivalente a decir que se proyecta en todas direcciones. Parte de la radiación difundida que conserva la longitud de onda original se denomina difusión o dispersión de Rayleigh. La teoría clásica que describe este fenómeno fue establecida por Smoluchowsky y Einstein a comienzos del siglo XX (1910) (1, 2). Ellos atribuyeron el fenómeno de la difusión a las fluctuaciones locales de densidad. Dichas fluctuaciones tendrían su origen en la inhomogeneidad del medio (compuesto por “partículas”), y a las variaciones de densidad local por la agitación térmica. En una solución se produce una mayor difusión debido a que a las fluctuaciones de la sustancia disuelta se deben sumar las fluctuaciones locales de densidad del solvente. En una solución de macromoléculas este efecto está significativamente aumentado por el aumento de la inhomogeneidad del sistema.

Para analizar el proceso de difusión de la luz se requiere considerar las dimensiones de las partículas. Si las dimensiones son pequeñas en relación con la longitud de onda de la luz incidente (λ), la partícula como un todo oscilará “en fase” y consecuentemente cada partícula actuará como una fuente emisora única. Si las dimensiones son del orden de magnitud de λ , las diferentes partes de las partículas actuarán como fuentes emisoras diferentes (en distintas fases). Consecuentemente podrán originarse interferencias entre los haces difundidos a partir de las distintas partes de la partícula. Se ha verificado que esta interferencia es significativa cuando el tamaño de la partícula difusora es alrededor de $1/20$ de la λ .

Lord Raleigh demostró que la intensidad de la luz dispersada I_θ , a una distancia r y a un ángulo de observación θ en relación con el rayo incidente, viene dada por la relación (3.10):

$$i_\theta r^2 / I_0 = R_\theta = 2 \pi^2 (n - 1)^2 / \lambda^4 (1 / v) (1 + \cos^2 \theta) \quad (3.10)$$

I_0 es la intensidad de la luz incidente de longitud de onda λ , n es el índice de refracción del gas y v es el número de partículas por unidad de volumen. R_θ recibe el nombre de relación de Rayleigh. Para una luz incidente no polarizada y una particular isotrópica, R_θ se expresa mediante la ecuación (3.11):

$$R_\theta = i_\theta r^2 / I_0 = 2 \pi^2 / N_A \lambda_0^4 (dn / dc_2)^2 Mc_2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (3.11)$$

Y si es luz polarizada y a 90° la relación es la (3.12):

$$R_{90} = 4 \pi^2 / N_A \lambda_0^4 (dn / dc_2)^2 Mc_2 \quad (3.12)$$

(dn/dc_2) es la variación del índice de refracción con la concentración.

Si las partículas (o moléculas) son anisotrópicas se debe introducir el factor de Cabannes, definido por la relación (3.13):

$$6 + 6\rho_n / 7 - 7\rho_n \quad (3.13)$$

ρ_n es el factor de despolarización, que depende de la sustancia en cuestión. Luego la relación para R_θ toma la forma de la relación (3.14):

$$R_\theta = 2 \pi^2 / N_A \lambda_0^4 (dn/dc_2)^2 Mc_2 (6 + 6\rho_n / 7 - 7\rho_n) (1 + 1 - \rho_n / 1 + \rho_n \cos^2 \theta) \quad (3.14)$$

Difusión de la luz por partículas pequeñas

En esta situación se tiene que:

$$\Delta R_\theta = K \cdot M \cdot c_2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (3.15)$$

La constante K se define mediante la ecuación (3.16):

$$K = 2 \pi^2 / N_A \lambda_0^4 n_0^2 (dn / dc_2)^2 \quad (3.16)$$

Donde n_0 es el índice de refracción del solvente y M es el peso molecular del soluto.

Difusión de la luz por partículas grandes

A este tipo de sistemas pertenecen prácticamente la mayor parte de las macromoléculas. En ellos se producen interferencias entre los haces de luces difundidas. La distribución de la intensidad difundida no es simétrica en relación con el ángulo de observación. Para poder tomar en cuenta este fenómeno se introdujo el llamado factor de dispersión o factor $P(\theta)$. Este factor depende del ángulo de observación, del tamaño y forma de la partícula (3).

En efecto, las expresiones de $P(\theta)$ son distintas según la forma de la macromolécula en solución. Para ovillos macromoleculares monodispersos se tiene la siguiente expresión para $P(\theta)$:

$$P(\theta) = (2 / u^2) (e^{-u} - 1 + u) \quad (3.17)$$

$$u = 16 \pi^2 / \lambda^2 \langle s^2 \rangle \sin^2(\theta / 2) = (8 \pi / \lambda^2) (\langle r^2 \rangle / 3) \sin^2(\theta / 2) \quad (3.18)$$

donde $\langle s^2 \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$ son el radio de giro cuadrático medio y la longitud cuadrática media de finales de cadena, respectivamente, y $\lambda = \lambda_0 / n_0$. Para valores pequeños de u , o sea ángulos pequeños, se tiene:

$$P(\theta)^{-1} = 1 + (u / 3) \quad (3.19)$$

De manera que si se representa $P(\theta)^{-1}$ en función de $(4 \pi / \lambda^2) \sin^2(\theta / 2)$ se obtiene la pendiente $\langle s^2 \rangle / 3$.

Para obtener el peso molecular promedio en peso M_w , las dimensiones moleculares y el segundo coeficiente del virial, frecuentemente se utilizan dos métodos:

1. Método del diagrama binario de Zimm (4).
2. Método de la disimetría.

El método de Zimm consiste en aplicar la ecuación (3.20):

$$Kc_2 / \Delta R_\theta = 1 / P(\theta) M + 2 A_2 c_2 + \dots \quad (3.20)$$

En el caso de ovillos moleculares la relación (3.20) adopta la forma de la expresión (3.21):

$$Kc_2 / \Delta R_\theta = 1 / M (1 + 16 \pi^2 / 3 \lambda'^2 \langle s^2 \rangle \sin^2 (\theta / 2)) + 2 A_2 c_2 + \dots \quad (3.21)$$

Si se representa $Kc_2/\Delta R_\theta$ en función de $\sin^2 (\theta/2) + \text{cte. } c_2$ se obtienen familias de líneas rectas para ángulos y concentraciones constantes. La constante se elige en forma arbitraria.

El conjunto de estas líneas se denomina diagrama de Zimm (4).

La evaluación de M_w mediante medidas de difusión de la luz requiere de dos correcciones, una por la no idealidad y la otra por asimetría. Estas dos correcciones se pueden obviar al extrapolar las medidas a $c \rightarrow 0$ (límite del comportamiento ideal) y a $\theta \rightarrow 0$, que es el límite donde desaparece el factor de asimetría. El tratamiento debido a Zimm (12) al realizar ambas extrapolaciones simultáneas permite directamente obtener las magnitudes deseadas, radio de giro, segundo coeficiente del virial y el peso molecular promedio en peso. Se representa como un enrejado, lo que se muestra en las Figuras 3.1 y 3.2 a continuación.

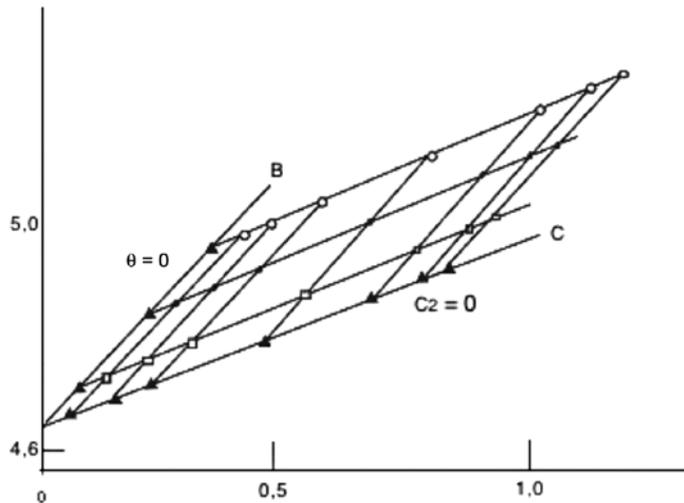


Figura 3.1.

Representación de un diagrama clásico de Zimm. Los triángulos negros indican los valores extrapolados a concentración y ángulo nulo. La ordenada en el origen proporciona el peso molecular (5).

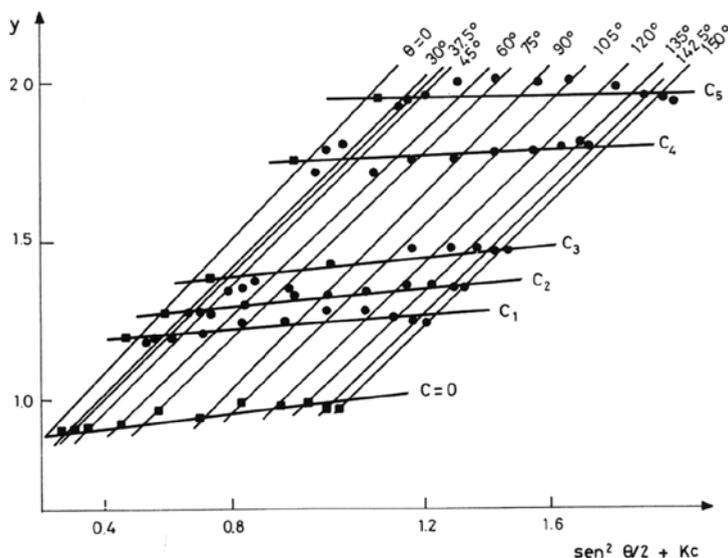


Figura 3.2.

Diagrama de Zimm para las medidas de luz difundida por poli (monodecil itaconato) en solución de tetrahydrofurano (6).

Como se puede apreciar: i) a ángulo nulo a lo largo de líneas de concentración constante. ii) a concentración nula, a lo largo de las líneas de ángulo constante.

Las dos líneas extrapoladas se cortan en un punto. En estas condiciones:

$$R_{\theta} = R_B = (I_{\theta} / I_B) (n_2 / n_B^2) \text{sen } \theta / 1 - \cos^2 \theta \quad (3.22)$$

Recordando que R_B es la relación de Rayleigh para el benceno y que depende de la temperatura y de la longitud de onda, como se puede apreciar en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Valores de R_B para dos diferentes longitudes de onda (7).

RB 106 (cm-1)	λ (nm)	Temperatura/°C
48, 5	435, 8	25
16, 3	546, 1	25

Como se ha señalado con anterioridad se pueden calcular el peso molecular promedio en peso M_w , el segundo coeficiente del virial A_2 y el radio de giro cuadrático medio $\langle s^2 \rangle$ utilizando las siguientes relaciones:

$$M_w = \frac{1}{\{Kc_2 / \Delta R_\theta\} c_2 \rightarrow 0} \quad (3.23)$$

$\theta \rightarrow 0$

$\langle S^2 \rangle = 3 \lambda^2 / 16 \pi^2$ (pendiente recta a $c_2 \rightarrow 0$ / ordenada en el origen)

A_2 = pendiente recta a $\theta \rightarrow 0$ / $2M$ · ordenada en el origen.

MEDIDAS DE PRESIÓN OSMÓTICA

La presión osmótica π se define como la diferencia de presión que se origina entre dos compartimentos que contienen una solución y un solvente puro, respectivamente, separadas por una membrana semipermeable.

Termodinámicamente se demuestra que la presión osmótica ejercida por la solución es una función de la actividad a_i y del volumen molar parcial V_i del solvente expresada por la relación:

$$\pi = - RT / V_i \ln a_i \quad (3.24)$$

Si la solución es diluida se puede demostrar que:

$$\pi / c_2 = RT \gamma_1 / M_n + (1 - \gamma_1) / V_i c_2 \quad (3.25)$$

donde γ_1 es el coeficiente de actividad del solvente y c_2 , la concentración del soluto.

Si la solución está infinitamente diluida puede describirse mediante la relación (3.26):

$$(\pi / c_2)_0 = RT / M_n \quad (3.26)$$

Como los coeficientes de actividad son función de la concentración, π/c_2 también es función de esa variable, razón por la cual la ecuación (3.27) es válida solo a dilución infinita. Para aplicar la ecuación (3.26) a concentraciones finitas frecuentemente se utiliza el desarrollo de dicha ecuación en forma de una serie del virial de acuerdo con las siguientes ecuaciones equivalentes.

$$\begin{aligned}\pi / c_2 &= RT / M_n + B c_2 + C c_2^2 + \dots \\ \pi / c_2 &= RT (1 / M_n + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \dots) \\ \pi / c_2 &= (\pi / c_2)_0 (1 + \Gamma_2 c_2 + \Gamma_3 c_2^2 + \dots)\end{aligned}\quad (3.27)$$

Los coeficientes que aparecen en las expresiones de la relación (3.27) se les denominan coeficientes del virial, específicamente B , A_2 y Γ_2 se conocen indistintamente como segundos coeficientes del virial osmóticos.

Los experimentos de equilibrio osmótico como proporcionan la actividad del solvente, a partir de sus valores se puede obtener información de las propiedades termodinámicas del sistema polímero-solvente. Como se verá más adelante, si se recurre a la teoría para soluciones diluidas de Flory-Krigbaum (8), resulta que la relación:

$$\pi / c_2 = RT \{ 1/M + (1/2 - \chi) F(x) v_2^2 / M^2 1/ v_1 c + \dots \} \quad (3.28)$$

es la forma del desarrollo del virial, y consecuentemente el valor del segundo coeficiente del virial, A_2 , puede tomar la forma:

$$A_2 = (1/2 - \chi) 1/ v_1 v_2^2 / M^2 F(x) \quad (3.29)$$

Donde $(v_2/ M)^2$ puede considerarse independiente del peso molecular, porque está representando el volumen específico del polímero. Al expresar χ , el parámetro de interacción de Flory (9) en términos de su contribución entálpica K_1 y entrópica ψ_1 y la temperatura θ de Flory, la ecuación puede escribirse como:

$$A_2 = v_2^2 / M^2 1/ v_1 (\psi_1 - K_1) F(x) \quad (3.30)$$

$$A_2 = \psi_1 / v_1 (v_2 / M)^2 (1 - \theta / T) F(x) \quad (3.31)$$

Se aprecia claramente que el valor de A_2 adopta un valor igual a cero a la temperatura $T = \theta$.

En soluciones diluidas, los términos superiores se pueden despreciar en la relación (3.31). De esta forma la ecuación queda como:

$$\pi/c_2 = RT \{ 1 / M_n + A_2 c_2 \} \quad (3.32)$$

La relación (3.32) es equivalente a las relaciones (3.27).

Estas relaciones indican que a $T = \theta$, el valor de π/c_2 debe ser independiente de c_2 .

La Figura 3.3 muestra el gráfico de π/c_2 versus c_2 de resultados reportados para el poli (metacrilato de pentaclorofenilo) en benceno a 40 °C (condición ideal o theta (θ) de Flory (10)).

Como se puede apreciar los valores de π/c_2 son independientes de c_2 en un amplio intervalo de concentraciones.

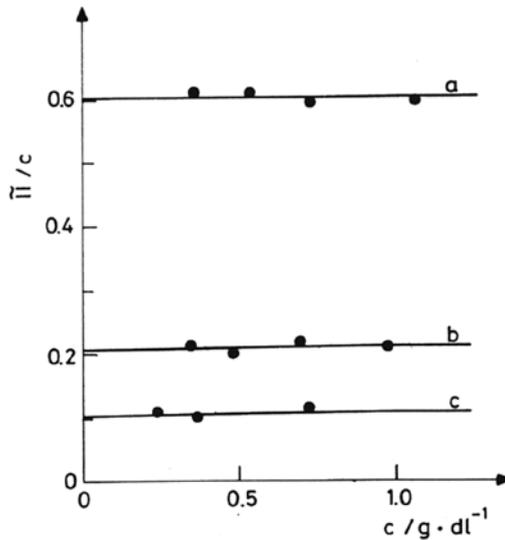


Figura 3.3.

Presión osmótica reducida π/c_2 en función de la concentración c_2 . Los resultados son del poli (metacrilato de pentaclorofenilo) en benceno a 40 °C. Las fracciones corresponden a los siguientes pesos moleculares: $M_n 10^{-5}$, a) 0.51; b) 1.45; c) 2.9 (π está expresada en cm de solvente; y c en g dl^{-1}) (11)

Resultados típicos de la variación de π/c_2 con c_2 bajo condiciones de buen solvente se ilustran en la Figura 3.4.

En la Figura 3.5 se puede observar a su vez la dependencia de los valores de A_2 con el peso molecular del polímero.

En la Tabla 3.2 se resumen los valores del segundo coeficiente de virial A_2 . Se encuentra que el valor de A_2 disminuye a medida que el peso molecular aumenta, lo que está de acuerdo con la teoría de Flory-Krigbaum. Al utilizar la teoría de

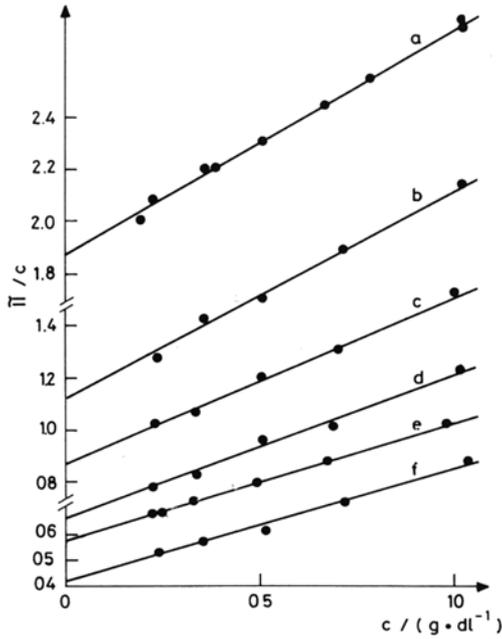


Figura 3.4. Variación de π/c_2 con la concentración c_2 . Los datos corresponden a seis fracciones de poli [metacrilato de 4- (1,1, 3,3-tetrametilbutil) fenilo] en tolueno a 298 K (12).

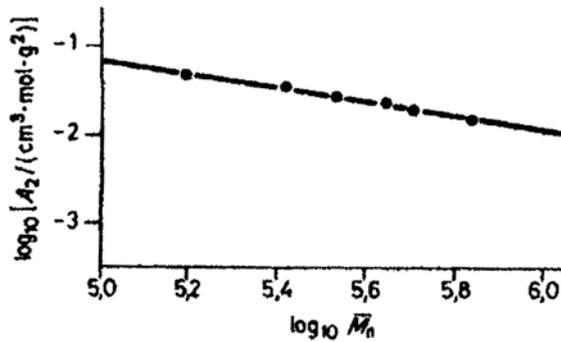


Figura 3.5. Dependencia de los valores de A_2 con el peso molecular del polímero (13).

Flory-Krigbaum, la dependencia de A_2 con el peso molecular del polímero está incluida en el factor $F(x)$.

Tabla 3.2. Presión osmótica reducida extrapolada a concentración cero $(\pi/c_2)_{c \rightarrow 0}$, peso molecular promedio en número M_n y valores de A_2 para el poli [metacrilato de 4- (1,1, 3,3-tetrametilbutil) fenilo] en tolueno a 298 K (12).

Fracciones	$(\pi / c_2)_{c \rightarrow 0}$	$M_n \cdot 10^{-5}$	$A_2 \cdot 10^4 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}\text{)}$
F ₃	0,42	7,09	1,7
F ₄	0,57	5,07	1,8
F ₅	0,67	4,37	2,2
F ₆	0,87	3,35	2,6
F ₇	1,13	2, 59	3,2
F ₈	1,87	1, 56	3,7

De acuerdo con la ecuación (3.31), A_2 es una función de la temperatura.

Para un sistema polímero-solvente determinado, los experimentos de presión osmótica muestran que a temperaturas superiores a la temperatura theta (θ), A_2 aumenta al aumentar T . A temperatura θ (Figura 3.31), $A_2 = 0$ y para temperaturas $T < \theta$, A_2 es negativo. Este tipo de comportamiento está dentro del marco de las predicciones de la teoría de Flory-Krigbaum, y se interpreta en términos del efecto del volumen excluido.

Lo anterior permite la determinación de la temperatura θ para un sistema determinado polímero-solvente, por medidas de presión osmótica.

CROMATOGRAFÍA POR SEPARACIÓN DE TAMAÑO (SEC)

Para determinar pesos moleculares promedio y distribución de pesos moleculares se utiliza a menudo la llamada cromatografía de separación de tamaños o de exclusión de tamaños (SEC, size exclusion chromatography).

Esta técnica es una cromatografía en columna. Básicamente consiste en la elusión de un polímero en solución mediante una columna cuyo relleno es un gel microporoso. La particularidad del gel es la distribución de diámetros de poros que presenta. Esta particularidad permite que las macromoléculas se puedan separar

de acuerdo con su tamaño molecular. Es así como las macromoléculas de mayor tamaño molecular solo acceden a los poros de diámetro superior y su retención es menor en el gel, lo que significa que eluyen primero. Por el contrario a las macromoléculas de menor tamaño molecular, que pueden acceder también a los poros de diámetro inferior y de esta forma eluir más tardíamente. Se obtiene de esta manera una elución gradual por tamaños moleculares, de mayor a menor tamaño molecular.

La Figura 3.6, tomada de la referencia (14) ilustra el comportamiento señalado (14).

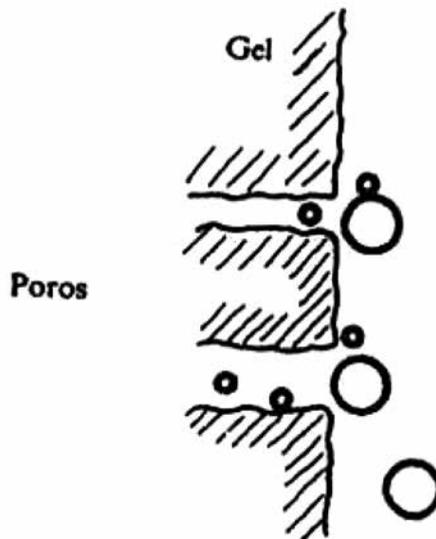


Figura 3.6.
Separación cromatográfica por tamaños moleculares (14).

Se sabe que para un sistema polímero-solvente-temperatura el tamaño molecular es solamente función de su peso molecular M . Y es una función creciente. Es decir, el tamaño aumenta con M . Razón por la cual es lo mismo decir que se produce una elución gradual de mayor a menor tamaño molecular, que una elución gradual de mayor a menor peso molecular.

Si se dispone de un detector adecuado, se puede determinar la concentración de polímero que va eluyendo, como se ha indicado previamente, en orden decreciente de los pesos moleculares. Se establece una correlación concentración-peso molecular, que permite conocer la distribución de pesos moleculares.

Se define el volumen de elución, V_e de una especie molecular determinada como el volumen de eluyente necesario para permitir que dicha especie salga de la columna.

En la columna se deben distinguir dos tipos de volúmenes. El volumen correspondiente a los huecos, a través de estos pueden pasar libremente las macromoléculas de cualquier tamaño, y están los volúmenes de los poros, en donde pasan en forma restringida las macromoléculas dependiendo de su tamaño. Si V_o es el volumen de elución debida al paso por los huecos, y V_i la parte del volumen de elución debida al paso por todos los poros. Para cada tamaño molecular habrá accesible solamente una parte de este volumen de poros. V_e será igual a:

$$V_e = V_o + K_d V_i \quad (3.33)$$

Donde K_d es un coeficiente de reparto que evalúa la parte de V_i accesible a la especie que eluye en V_e . El valor de K_d depende del tamaño molecular y su valor es:

$$0 < K_d < 1 \quad (3.34)$$

Se debe tener presente que para que los diferentes pesos moleculares tengan diferentes V_e , la distribución de diámetros de poro en el gel tiene que ser adecuada para el tamaño de las macromoléculas. Si los poros son muy estrechos, ninguna macromolécula podrá penetrar, y el volumen de elución se deberá solo a los huecos. Por consiguiente todos los pesos moleculares van a eluir al mismo tiempo: $V_e = V_o$ y no hay separación cromatográfica. Es lo que corresponde a una "exclusión total". En el otro extremo se tiene la llamada "permeación total", es decir, si todos los poros son muy anchos cualquiera de las macromoléculas pueden penetrar en ellos, y el volumen de elución es debido a los huecos y al total de poros:

$$V_e = V_o + V_i \quad (3.35)$$

Tampoco se tendrá separación cromatográfica, ya que todos los M eluyen a la vez.

Entre ambos límites se encuentran las condiciones útiles de separación.

La Figura 3.7 ilustra el comportamiento analizado.

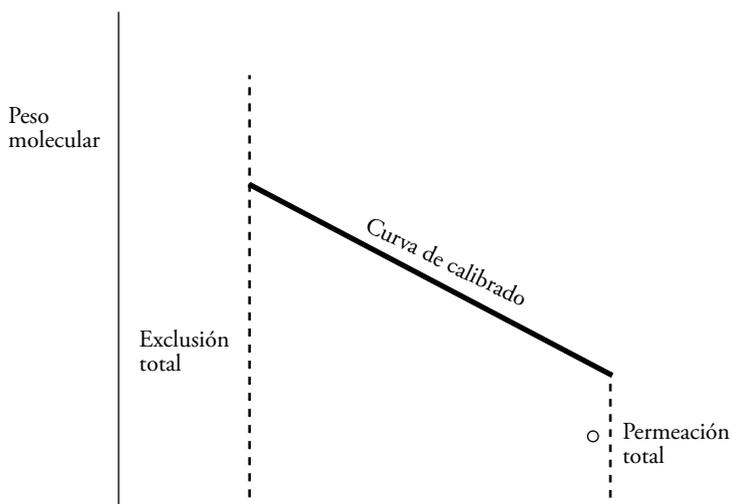


Figura 3.7.

Correlación peso molecular-volumen de elución, mostrando los límites de exclusión total y de permeación total, y la curva de calibrado para la cromatografía de exclusión por tamaños (14).

Como V_e es una función decreciente de M . La forma en que corrientemente se expresa esta dependencia es:

$$\text{Log } M = A - B V_e \quad (3.36)$$

En muchas situaciones la relación (3.36) se considera aproximadamente lineal con A y B constantes.

Si se conoce el valor de A y B para un determinado polímero, es posible calcular el peso molecular a partir de su volumen de exclusión. Como A y B dependen del polímero, del eluyente, temperatura, y equipo cromatográfico utilizado es necesario determinar su valor en cada caso, calibrando con muestras conocidas del mismo polímero, bajo las mismas condiciones.

La representación de la señal del detector frente al volumen de elución constituye el cromatograma.

Si se designa por H a la señal del detector para un determinado volumen de elución, la forma corriente de un cromatograma es la que se representa en la Figura 3.8.

Para el tratamiento de los datos, el cromatograma continuo se puede convertir en una representación escalonada o histograma. Se divide el intervalo de V_e , cubierto por el cromatograma, en porciones discretas. Cada porción φ se caracteriza por su volumen de elución, V_j y por el valor de H en ese punto, H_j como puede apreciarse en la Figura 3.8. Como H_j es proporcional a la concentración que eluye en V_j , la suma ΣH_j , extendida a todas las porciones en que se ha dividido el cromatograma, es proporcional a la masa del polímero, por unidad de volumen, que se eluye en todo el cromatograma. Consecuentemente, la parte fraccionaria de masa correspondiente a la porción φ , es:

$$\omega_j = H_j / \Sigma H_j \quad (3.37)$$

De esta forma se obtiene el total del polímero dividido en porciones de cromatograma, de las que se conoce ω_j y V_j .

Para obtener los pesos moleculares promedios o su distribución se requiere convertir los volúmenes de elución, V_j , en pesos moleculares. Esto se logra utilizando la curva de calibración (3.36). Al sustituir en esta relación V_e por V_j se obtiene el peso molecular M_j , el que corresponde a cada porción φ del cromatograma. Conociendo estos M_j y de los ω_j obtenidos en la relación (3.37) se pueden calcular cualquiera de los pesos moleculares promedios (M_n , M_w , M_v) de la muestra eluida, utilizando las ecuaciones que definen dichos promedios.

Es necesario señalar que los promedios que se obtienen por SEC no son valores absolutos, ya que dependen de una calibración previa.

Como se ha visto, para determinar pesos moleculares promedios y distribución de pesos moleculares por esta técnica SEC es indispensable disponer de la relación de calibración, que permita pasar de volúmenes de elución a pesos moleculares. Las constantes de esta calibración presentan diferentes valores para cada polímero. Por tanto es necesario, de acuerdo con lo anterior, realizar una calibración para cada polímero que se desea estudiar. Se debe así determinar los volúmenes que corresponderían a muestras patrón, es decir, de pesos moleculares conocidos y con estrechas distribuciones de pesos moleculares. Esto es una limitación bastante seria en esta técnica, pues se debería calibrar con patrones del mismo polímero antes de poder determinar cualquier muestra de problema del mismo.

No obstante, si la separación cromatográfica que fundamenta la técnica SEC es por tamaños moleculares debería ser posible establecer una relación volumen

de elución-tamaño molecular que sea general y sea independiente del polímero particular en cuestión. Como la macromolécula que está fluyendo en el seno del líquido tiene un tamaño molecular que debe ser en propiedad su volumen hidrodinámico, V_H , se debe considerar esta magnitud.

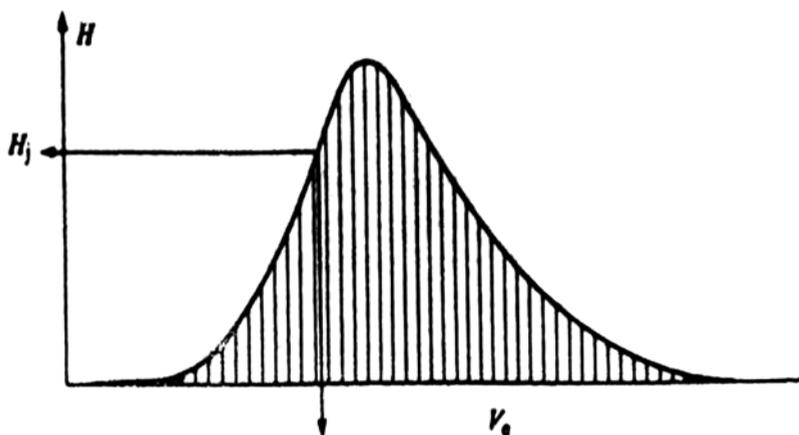


Figura 3.8.

Cromatograma típico y su división en porciones discretas (14).

Si el mecanismo de separación de la técnica SEC se debe solamente al tamaño molecular en el líquido, debería existir una correlación entre el V_H volumen hidrodinámico de la macromolécula en solución y V_e . Por tanto esta relación sería universal y no debería depender del polímero en particular.

El volumen hidrodinámico de una macromolécula se mide mediante el valor de su viscosidad intrínseca, $[\eta]$ (el análisis de esta magnitud se verá en el Capítulo 5). V_H es el producto de $[\eta]$ por el peso molecular de acuerdo con la relación (3.38):

$$V_H = [\eta] M \quad (3.38)$$

Como se puede apreciar a mayor peso molecular, mayor será el volumen hidrodinámico de la macromolécula.

La variación de $[\eta]$ con el peso molecular se expresa mediante la ecuación de Mark-Houwink (Capítulo 5):

$$[\eta] = K M^a \quad (3.39)$$

Siendo K y a constantes. Se tiene a partir de las relaciones anteriores la relación (3.40):

$$\log V_H = \log ([\eta] M) = \log K + (1 + a) \log M \quad (3.40)$$

Como $\log V_H$ es proporcional a $\log M$, la relación entre $\log V_H$ y V_e debe ser de la misma forma que entre $\log M$ y V_e . Por tanto se tendrá que:

$$\log V_H = \log ([\eta] M) = A' - B' \times V_e \quad (3.41)$$

Siendo A' y B' constantes deben presentar el mismo valor, independientemente del polímero que se considere, ya que expresan la relación entre V_H y V_e , que debe ser universal.

La Figura 3.9 ilustra este comportamiento. Figura tomada de la referencia (14).

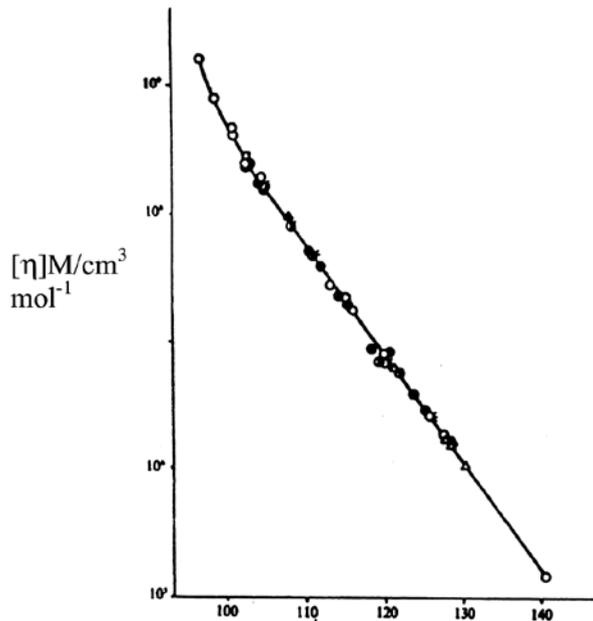


Figura 3.9.

Volumen hidrodinámico de diversas clases de polímeros frente al volumen de elución (calibración universal), en cromatografía de exclusión por tamaños (14).

La calibración universal proporciona los pesos moleculares promedios y la distribución de los mismos, de cualquier polímero. Se requiere solo la determinación de las constantes A' y B' , utilizando patrones de un solo polímero. Como patrón de calibración se emplea normalmente el poliestireno (PS). Si se miden los V_e para diferentes muestras de PS en un intervalo adecuado de volúmenes de elución y si se conocen los K y de la relación 3.39 para PS en el eluyente empleado, se obtienen $\log V_H$ en función de V_e , con lo que se obtienen las constantes A' y B' de la calibración universal. El M de la muestra problema se determina aplicando la relación (3.41), midiéndole el V_e y la $[\eta]$ en el mismo eluyente, con los mismos valores de A' y B' .

REFERENCIAS

- (1) SMOLUCHOWSKY, M. *Am. Physik.*, 25, 205 (1908).
- (2) EINSTEIN, A. *Ann. Physik*, 33, 1275 (1910).
- (3) DEBYE, P.J. *Applied Phys.*, 15, 338 (1944).
- (4) ZIMM, B.H.J. *Chem. Phys.*, 16, 1099 (1944).
- (5) KATIME, I. *Problemas de Química Física Macromolecular*, Universidad del País Vasco. Bilbao (1994).
- (6) LEÓN, A., Gargallo, L., Horta, A., Radić D.J. *Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 27, 2337-2345 (1989).
- (7) KATIME, I. *Problemas de Química Física Macromolecular*, Universidad del País Vasco. Bilbao (1994).
- (8) FLORY P.J. and Krigbaum, W.R.J. *Chem. Phys.*, 18, 1086 (1950).
- (9) FLORY, P.J.J. *Am. Chem. Soc.*, 65, 372 (1943).
- (10) FLORY, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press. Ithaca, New York (1953).
- (11) BECERRA, M., Radić, D., Gargallo, L. *Makromol. Chem.* 179, 2241-2249 (1978).
- (12) OJEDA, T., Radić, D., Gargallo, L. *Makromol. Chem.* 181, 2237-2244 (1980).
- (13) KRIGBAUM W.R. and Flory, P.J.J. *Am. Chem. Soc.*, 75, 1775 (1953).
- (14) LLORENTE, M. A. Horta A. "Técnicas de caracterización de Polímeros". Universidad de Educación a Distancia. Madrid. España (1991).

4. TERMODINÁMICA. PROPIEDADES DE POLÍMEROS EN SOLUCIÓN

Uno de los mayores obstáculos que se han presentado para una descripción a nivel molecular de soluciones poliméricas ha sido la dificultad de aplicarles las teorías termodinámicas existentes para la descripción de soluciones de solutos pequeños. El avance más notable en el desarrollo de una teoría para soluciones macromoleculares fue efectuada simultáneamente y en forma independiente por Flory (1) y Huggins (2-4) en el año 1942. Estos autores postularon que la entropía de una solución de polímeros debería ser muy inferior en comparación con una solución líquida de soluto no polimérico sobre la base del mismo volumen o concentración en peso.

Las soluciones de polímeros se caracterizan fundamentalmente por presentar una gran desviación del comportamiento ideal. El modelo termodinámico de solución ideal se puede definir en términos de los valores que adoptan las funciones termodinámicas de mezcla. En ellas se conserva la entalpía, $\Delta H_M = 0$ y no se modifica el volumen, $\Delta V_M = 0$. Cuando se forma una solución a partir de n_1 moles de solvente y de n_2 moles de soluto a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs ΔG_M y la entropía de mezcla ΔS_M adoptan expresiones sencillas en función de la concentración expresada en términos de fracciones molares, como las dadas por las relaciones (4.1) y (4.2):

$$\Delta G_M = RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (4.1)$$

$$\Delta S_M = - R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (4.2)$$

En una solución ideal la entropía siempre aumenta al mezclar, $\Delta S_M > 0$. Este aumento se origina del mayor número de estados equiprobables o configuraciones, Ω del sistema.

Haciendo uso de la termodinámica estadística se puede calcular el valor del ΔS_M mediante la ecuación de Boltzmann. De acuerdo con esta relación el ΔS_M se expresa como:

$$\Delta S_M = k [\ln \Omega_{\text{mezcla}} - \ln \Omega_{\text{inicial}}] \quad (4.3)$$

Siendo k la constante de Boltzmann.

En una solución ideal el aumento de entropía de mezcla es una consecuencia solo del mayor número de arreglos que se pueden lograr en el estado mezclado (5).

Las condiciones que deben darse a nivel molecular para que una solución sea ideal son las siguientes; i) que las moléculas de los componentes sean esféricas y de tamaño similar; ii) que el reparto en el seno de la solución sea al azar y iii) que las interacciones sean idénticas para las moléculas de los componentes involucrados, es decir, que el reemplazo de una molécula de un componente por una de otro componente no dé origen a una variación de energía.

Las soluciones reales no cumplen con estas condiciones y su comportamiento se desvía de lo que se esperaría para el modelo ideal.

Una aproximación al modelo ideal es la solución regular (6). En el marco de este modelo, el tamaño y forma de los componentes no son significativamente distintos. Las interacciones entre las moléculas son de dispersión o dipolares débiles, por tanto el reparto de las moléculas en la solución puede considerarse al azar como una razonable aproximación y la entropía de mezcla coincide aproximadamente con la ideal. Solo se desvía del modelo ideal en el hecho que ΔH_M es diferente de cero. Generalmente estas soluciones son endotérmicas, presentan un calor de mezcla positivo ($\Delta H_M > 0$). Se puede calcular el aumento de energía que se produce al mezclar moléculas de tipo 1 y tipo 2 si se considera, por una parte, que V es el volumen total de la mezcla 1 + 2, y que φ_i es la fracción de V ocupada por i . Entonces la probabilidad de que en un elemento dado de dicho volumen esté presente el componente i se puede identificar con φ_i . La probabilidad de que en ese elemento de volumen pueda haber contactos entre 1 y 2 es igual al producto de las probabilidades individuales $\varphi_1 \varphi_2$. Si se designa por C_{12} la energía que se genera en cada contacto 1-2, por unidad de volumen, la energía total de mezcla respecto de los componentes puros separados ocupando el mismo volumen V total viene dado por:

$$\Delta E_M = V C_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (4.4)$$

$\Delta E_M = \Delta H_M$ porque V es constante. De esta forma el ΔG_M de una mezcla ideal:

$$\Delta G_M = RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (4.1)$$

Toma la forma:

$$\Delta G_M = V C_{12} \phi_1 \phi_2 + RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (4.5)$$

Se puede a su vez evaluar el término C_{12} a partir de las propiedades de los componentes puros. Si se tiene presente que la energía de vaporización de un líquido es una medida de la energía de los contactos que deben romperse en el líquido para pasarlo al vapor. Lo anterior basado en el hecho de que en el estado gaseoso, debido a la gran separación de las moléculas del gas, puede considerarse que no hay contactos. La energía de vaporización por mol es ΔE^{vap} , y por unidad de volumen, queda $\Delta E^{\text{vap}}/v$.

Para cada contacto 1-2 que se forma en la mezcla debe haber una ruptura de contactos 1-1 y 2-2 de los líquidos puros 1 y 2, lo que puede expresarse como:

$$\frac{1}{2} (1-1) + \frac{1}{2} (2-2) - 1-2 \quad (4.6)$$

Por otra parte, la energía por unidad de volumen C_{12} que se genera en cada contacto puede expresarse como un balance de energía en un tipo de reacción como la expresada por la relación (4.7):

$$C_{12} = \Delta E_1^{\text{vap}}/v_1 + \Delta E_2^{\text{vap}}/v_2 - 2 \Delta E_{12}/v_{12} \quad (4.7)$$

Si las interacciones presentes son predominantemente de dispersión, es lícito escribir aproximadamente:

$$\Delta E_{12}/v_{12} = (\Delta E_1^{\text{vap}}/v_1 \cdot \Delta E_2^{\text{vap}}/v_2)^{1/2} \quad (4.8)$$

Consecuentemente, C_{12} queda como:

$$C_{12} = [(\Delta E_1^{\text{vap}}/v_1)^{1/2} - (\Delta E_2^{\text{vap}}/v_2)^{1/2}]^2 \quad (4.9)$$

El término $(\Delta E_i^{\text{vap}}/v_i)^{1/2}$ se simboliza por la letra δ_i y recibe el nombre de parámetro de solubilidad de Hildebrand (7).

En términos de los parámetros de solubilidad δ_i , la función de Gibbs de mezcla para soluciones regulares se expresa de acuerdo con la relación (4.10):

$$\Delta G_M = V (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 + RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (4.10)$$

Como se puede apreciar en la ecuación (4.10) hay dos contribuciones al ΔG_M , una la correspondiente a la entropía al azar o ideal que es negativa. La otra que es positiva y tiene su origen en los contactos: $(V (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2)$. La contribución de los contactos se hace cada vez más importante si la diferencia entre los valores de los parámetros de solubilidad de los componentes aumenta. Si esta diferencia se hace grande, la contribución positiva debida a los contactos puede sobrepasar la negatividad de la contribución entrópica y ΔG_M resulta positiva. Esto significa que la solución no es estable. El parámetro de solubilidad, como su nombre lo indica, sería una medida de la capacidad que presentan las sustancias para formar soluciones estables. Entre más similares son los valores de δ entre dos sustancias, menor será la contribución de $(\delta_1 - \delta_2)^2$ y consecuentemente mejores condiciones para que formen una solución en equilibrio. Lo analizado recientemente es válido si en las soluciones operan solo fuerzas de dispersión. Sin embargo, se ha comprobado que puede generalizarse su uso suponiendo que ΔE_i^{vap} involucra contribuciones debidas a otras interacciones, incluyendo dipolares y específicas, como enlaces de hidrógeno. Estos parámetros, por tanto, se usan bastante con fines prácticos.

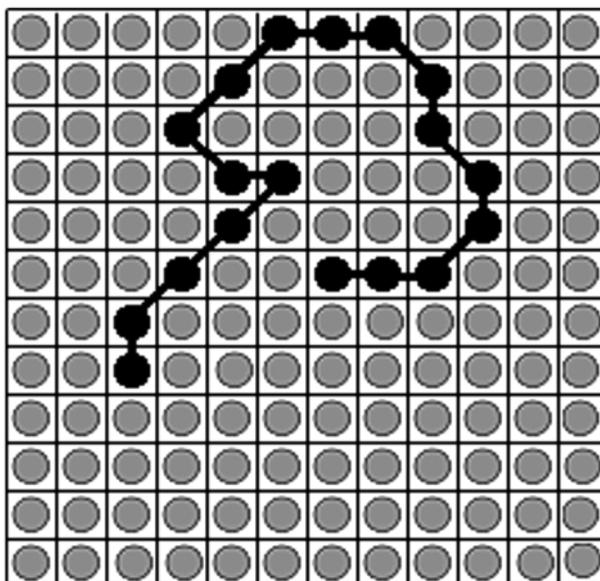
Sabemos que las macromoléculas tienen una estructura química formada por un esqueleto de monómeros unidos concatenadamente. En el caso de soluciones de polímeros, el soluto es una macromolécula y el solvente una molécula pequeña. Independiente del tipo de interacciones que puedan existir en el sistema, hay un fuerte efecto geométrico o de posición debida a la diferencia de tamaños moleculares, lo que afecta en forma significativa el reparto de las moléculas de soluto y de solvente en el volumen de la solución. Dicho de otra forma, afecta la entropía de mezcla.

El caso más simple de abordar es el de un soluto polimérico de cadena flexible en un solvente simple. En esta situación la cadena no impone restricción al mezclado al azar, aparte de la concatenación, y esta no fija un rumbo en el espacio, porque la cadena se dobla y repliega en un sinnúmero de conformaciones.

Diferente es el caso de polímeros con estructuras rígidas. Es una situación más complicada. Si la cadena es rígida, los eslabones siguen un rumbo fijo en el

espacio. Las interacciones entre cadenas dependen tanto de la proximidad de ellas, como de su orientación relativa. Por tanto se debe tomar en cuenta no solo el tamaño molecular como también el ordenamiento o posible alineamiento de las moléculas rígidas en la solución. Este alineamiento da origen a la aparición de mesofases o fases anisotrópicas de tipo cristal líquido. Esta es la razón por la que se analizará específicamente el problema de la entropía de mezcla en el caso de polímeros de cadena flexible.

Para calcular en este caso el ΔS_M , se mantiene la condición o suposición de volumen constante, $\Delta V_M = 0$.



Esquema 4.1.

Ilustración esquemática del modelo del retículo.

Esto permite utilizar un modelo reticular para la solución. El volumen total se supone compuesto de N casilleros, todos de igual tamaño, de modo que en cada uno de ellos cabe una molécula de solvente. Como la cadena es flexible se puede descomponer en segmentos o eslabones que tengan igual tamaño que la molécula de solvente y así cada eslabón pueda ocupar a su vez un casillero del retículo.

Si se tiene N_1 moléculas de solvente y N_2 moléculas de polímero, cada una compuesta por r eslabones, el número de casilleros del retículo es $N = N_1 + N_2 r$. Se

trata de contar las distintas formas de distribuir las N_1 moléculas y N_2r eslabones en los N casilleros. Pero teniendo en cuenta la restricción que dos eslabones consecutivos de una misma cadena deben ocupar casilleros contiguos. El número de casilleros contiguos en el modelo del retículo es su número de coordinación, z . El número de formas o configuraciones del sistema, Ω , está relacionada con la entropía mediante la relación:

$S = k \ln \Omega$, que es la entropía de la solución S .

Para calcular la entropía de mezcla, ecuación (4.3), a la entropía de la solución se debe restar la de los componentes puros. Esta se obtiene a partir de S , haciendo en esa relación, $N_2r = N$, $N_1 = 0$, para el polímero puro. La entropía del solvente puro es 0 en el retículo, ya que hay una sola forma de llenar el retículo con $N_1 = N$ moléculas todas iguales. La del polímero no es cero además porque sus cadenas pueden adoptar distintas conformaciones. Al hacer la diferencia entre la S de la solución y S del polímero puro, desaparece z . De esta forma el resultado para ΔS_M es independiente del tipo de modelo de red. A esta entropía de mezcla calculada a partir Ω se le denomina entropía combinatoria, ΔS_{comb} . Y se expresa de acuerdo con la relación (4.11):

$$\Delta S_{\text{comb}} = k [N_1 \ln (N/N_1) + N_2 \ln (N/N_2r)] \quad (4.11)$$

En el modelo de retículo, N_1/N y N_2r/N son las fracciones del volumen total ocupadas por solvente y polímero, respectivamente. Por consiguiente, la ecuación (4.11) puede expresarse también en la forma de:

$$\Delta S_{\text{comb}} = - R (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (4.12)$$

La relación (4.12) se puede comparar con la ecuación correspondiente a la entropía de mezcla ideal, relación (4.2):

$$\Delta S_M = - R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (4.2)$$

En la misma forma que en el modelo ideal, se supone distribución al azar de los componentes. La única restricción es que los eslabones del polímero están concatenados formando una molécula de mucho mayor tamaño que la del solvente. El resultado final es similar a la entropía ideal. Por ser moléculas de diferente tamaño, las fracciones en número de moléculas se dan en fracciones en volumen ocupado por dichas moléculas.

ΔS_{comb} es positiva, pero menor que la entropía ideal si $r > 1$.

Como se puede concluir de lo anterior las soluciones de polímero se desvían del comportamiento ideal por un efecto entrópico, producto del gran tamaño macromolecular. Pero se debe también tomar en cuenta las desviaciones originadas por las interacciones presentes en la solución.

TEORÍA DE FLORY-HUGGINS. MODELO DEL RETÍCULO

En una solución polimérica se forman contactos entre los segmentos o eslabones del polímero y las moléculas de solvente, y ruptura de contactos segmento-segmento y solvente-solvente de los componentes puros. Estos contactos tienen evidentemente energías diferentes. Se puede designar ϵ_1 , ϵ_{22} y ϵ_{12} a las energías entre dos moléculas de solvente, dos segmentos de polímero y una molécula de solvente y un segmento polimérico, respectivamente. El balance de energías de formación y ruptura de contactos puede escribirse como una reacción, equivalente a la ecuación (4.6).

$$\Delta\epsilon_{12} = \epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \quad (4.13)$$

En el modelo reticular se produce un contacto 1-2 cuando 1 y 2 ocupan casilleros contiguos. Es uno de los requerimientos de este modelo. Es necesario tomar en cuenta que el número de casilleros ocupados por el solvente es N_1 y el de los casilleros contiguos a él es zN_1 . Por otra parte, la probabilidad de que un segmento polimérico ocupe cualquier casillero en la red, es igual a la fracción de todos los casilleros que contienen segmentos o eslabones, o sea, N_2r/N . De acuerdo con lo anterior, el número de contactos 1-2 es el producto de zN_1 por N_2r/N , lo que es equivalente a $zN \phi_1 \phi_2$.

Si el balance de energía por contacto es $\Delta\epsilon_{12}$, la energía de mezcla total tomaría la forma de:

$$\Delta E_M = Nz \Delta\epsilon_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (4.14)$$

Si se compara la ecuación (4.14) con la relación (4.8) para soluciones regulares, se puede apreciar que son del mismo tipo.

En el modelo del retículo de Flory-Huggins se reemplazan los términos $z \Delta \epsilon_{12}$ de la ecuación (4.14) por el llamado parámetro de interacción adimensional χ , definido como:

$$\chi = z \Delta \epsilon_{12} / kT \quad (4.15)$$

En este modelo el $\Delta E_M = \Delta H_M$ debido a que V es constante y por lo tanto $\Delta V_M = 0$ y la expresión básica del modelo de Flory-Huggins tomaría la forma dada por la relación (4.16):

$$\Delta G_M = RT (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi) \quad (4.16)$$

La relación (4.16) supone que la contribución entrópica a la energía libre es solo la entropía combinatoria. Cuando se efectúa el balance de las energías de formación de contactos $\Delta \epsilon_{12}$ no se ha tenido en cuenta que pueda producirse ciertos efectos en el orden del sistema, lo que parecería muy razonable. Por tanto, $\Delta \epsilon_{12}$ no debe ser un balance de energía, sino más bien un balance de energía libre de Gibbs, con una contribución energética $\Delta \epsilon_{12}$ y otra de tipo entrópico Δs_{12} y las dos originadas por la formación de contactos 1-2 en la solución. Es decir, $\Delta \epsilon_{12} = \Delta \epsilon_{12} - T \Delta s_{12}$. Con este análisis en mente se concluye que el parámetro de interacción debería también incluir estas dos contribuciones, χ_H y χ_S asociadas a $\Delta \epsilon_{12}$ y $T \Delta s_{12}$, respectivamente. El parámetro de interacción total debe ser la suma de ambas contribuciones.

$$\begin{aligned} \chi_H &= z \Delta \epsilon_{12} / kT \\ \chi_S &= z (- T \Delta s_{12}) / kT = - z \Delta s_{12} / k \\ \chi &= z \Delta \epsilon_{12} / kT = \chi_H + \chi_S \end{aligned} \quad (4.17)$$

La Teoría de Flory-Huggins de soluciones poliméricas introduce como se ha señalado un parámetro básico χ , que caracteriza la energía libre total de interacción de la solución por molécula de solvente, dividida por kT veces la fracción de volumen del polímero.

Al aplicar esta teoría se encontró un buen acuerdo entre teoría y experimento para la entropía de mezcla para unos pocos sistemas. Entre ellos el de goma en benceno (8). Sin embargo, no fue particularmente fructífera en numerosos sistemas poliméricos. Específicamente las discrepancias entre teoría y experimento se incrementaban notablemente con la dilución. Experimentos adicionales con una gran variedad de sistemas permitió concluir que la Teoría de Flory-Huggins

del retículo describía satisfactoriamente las soluciones de polímeros semidiluidas. En este intervalo de concentración las conformaciones de las macromoléculas en solución podrían ser energéticamente equivalentes. La razón de este comportamiento se basaría en el hecho de que el modelo de la red postula una distribución homogénea de segmentos con una función de distribución determinada. Este modelo no consideró que una solución polimérica muy diluida podía presentar dominios o asociaciones de cadenas poliméricas separadas por regiones de solvente, como verdaderos islotes.

En una solución suficientemente concentrada, habrá una distribución segmentaria más homogénea. Pero por otra parte se debe considerar que la probabilidad de que se presente una superposición de segmentos de las distintas macromoléculas es muy significativa. De manera que al aumentar la concentración de polímero se alcanzará una situación en la que las macromoléculas interactúan y se interpenetran. Al interpenetrarse obligatoriamente provoca una disminución de la entropía configuracional. Si este fuera el único factor involucrado, los ovillos tenderán a excluirse. Esta situación puede describirse suponiendo que cada ovillo macromolecular genera un volumen del que están excluidos el resto de los ovillos macromoleculares. Este efecto es el que se denomina volumen excluido o volumen de exclusión. La magnitud del volumen de exclusión depende del poder termodinámico del solvente. Si el solvente es termodinámicamente bueno, el ovillo está expandido y las interacciones segmento-segmento no están favorecidas. Esto trae como consecuencia un aumento en el costo en energía libre de la interpenetración y aumenta la tendencia a excluirse y a su vez aumenta el volumen excluido.

En un solvente pobre, la pérdida en entropía que va asociada al fenómeno de interpenetración se verá compensada por la disminución de energía asociada al proceso. Consecuentemente, la interpenetración se verá favorecida y el volumen de exclusión disminuirá. En la condición llamada theta (θ) de Flory, ambos efectos se compensan y el efecto del volumen excluido desaparece, es decir, es nulo. Bajo estas condiciones se considera que los ovillos se interpenetran libremente. De manera que si se considera una determinada zona, la probabilidad de encontrar un segmento de una cadena en un punto determinado de la solución es independiente de la densidad de segmentos de otra cadena.

Se concluye que una teoría que pretenda describir el comportamiento de soluciones macromoleculares diluidas debe considerar la no uniformidad espacial y el efecto del volumen excluido. Estos dos factores críticos son tomados en cuenta en la teoría de Flory-Krigbaum.

TEORÍA DE FLORY-KRIGBAUM

Flory y Krigbaum (9) (10) estudiaron este problema. Ellos consideraron las interacciones entre pares de macromoléculas cuyos segmentos están repartidos siguiendo una cierta ley de distribución alrededor del centro de gravedad de cada una de las macromoléculas. El método que utilizaron consiste en aproximar las macromoléculas muy alejadas entre sí hasta una distancia tal que algunas de sus partes se recubran. De esta forma en un elemento de volumen dV coexisten en equilibrio segmentos de las dos macromoléculas. Esta situación les provoca una perturbación que genera una variación de la energía libre $d(\Delta G_a)$. Para una solución de volumen V , la variación es ΔG_a . Siguiendo con este tipo de análisis estos autores introducen una función $F(x)$. En un solvente termodinámicamente malo a la temperatura θ , X es nulo, la función $F(x)$ vale 1 y el volumen excluido se anula.

MISCIBILIDAD POLIMÉRICA

Hay diversos factores que determinan la miscibilidad de un polímero en un solvente. Entre ellos es importante destacar la temperatura, el peso molecular del polímero y la concentración.

Los límites de miscibilidad se estudian determinando la variación del potencial químico como función simultánea de todas estas variables. Una caracterización parcial, pero simple y útil, es la que se obtiene utilizando la temperatura crítica de separación de fases, T_c . Esta temperatura marca el límite de temperaturas a partir del cual el sistema polímero-solvente es totalmente miscible o soluble a cualquier concentración. Para cuantificar los efectos implicados y ya señalados en el proceso de miscibilidad de un polímero, se recurre a las deducciones realizadas en el marco de la teoría de Flory-Huggins.

Las teorías termodinámicas de soluciones macromoleculares proponen para el potencial químico de mezcla del solvente la expresión (4.18):

$$\Delta\mu_1 = RT [1n(1 - \varphi_2) + \varphi_2(1 - 1/x) + \chi_1 \varphi_2^2] \quad (4.18)$$

φ_2 es la fracción en volumen del soluto

x es la relación de volúmenes molares del polímero y del solvente

χ_1 es el coeficiente de interacción

χ_1 puede evaluarse mediante la determinación de los calores de mezcla por medio de los valores de los parámetros de solubilidad δ_1 y δ_2 de los constituyentes correspondientes describiéndose χ_1 mediante la relación (4.19):

$$\chi_1 = v_1 / RT k (\delta_1 - \delta_2)^2 + 1 / 2 - \psi_1 \quad (4.19)$$

La Figura 4.1 ilustra la variación del potencial químico de mezcla del solvente ($\Delta\mu_1$) o de su actividad a_1 en función de la fracción en volumen del polímero (ϕ_2) para varios valores de χ_1 .

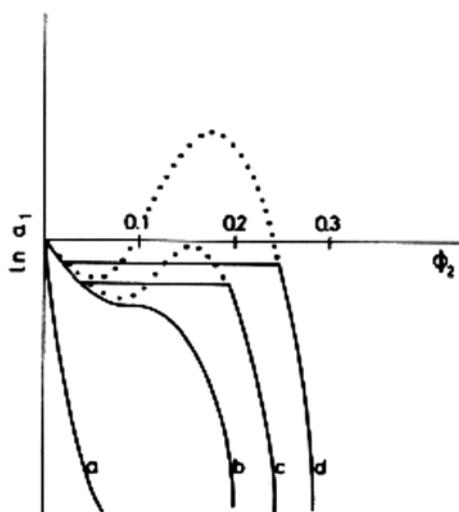


Figura 4.1.

Variación del potencial químico de mezcla del solvente ($\Delta\mu_1$) o de su actividad a_1 en función de la fracción en volumen del polímero (ϕ_2) para varios valores de χ_1 (11).

Como se aprecia en la Figura 4.1, se distinguen con claridad dos tipos de comportamientos. Para valores de χ_1 menores que 0,605, las curvas muestran que $\Delta\mu_1$ disminuye cuando ϕ_2 aumenta. Este comportamiento corresponde a la condición de estabilidad termodinámica de un sistema binario. Para valores de χ_1 mayores que 0,62, existe una zona donde $\Delta\mu_1$ aumenta cuando ϕ_2 aumenta. En este intervalo el sistema es termodinámicamente inestable y ocurre separación de fases, o lo que es lo mismo, se tiene solubilidad parcial. Se puede por tanto concluir que un polímero será totalmente soluble o no en un determinado solvente dependiendo del valor de χ_1 . Como el valor de χ_1 depende a su vez de la temperatura, queda claro que se puede pasar de una condición de total solubilidad a la

de separación de fases por un simple cambio de temperatura. Como el valor de χ_1 disminuye al aumentar la temperatura, es evidente que se producirá un proceso de separación de fases por un enfriamiento, y que para un sistema polímero-solvente, existirá una temperatura crítica T_c por debajo de la cual se producirá la separación de fases. Esta temperatura crítica, conocida como temperatura de consoluta superior (12), dependerá del peso molecular del polímero considerado.

Una caracterización útil y simple es por tanto utilizar la temperatura crítica de separación de fases T_c para analizar el proceso de miscibilidad de un sistema polimérico.

Como ya se ha señalado la T_c es el límite de temperaturas a partir del cual el sistema polímero-solvente es totalmente miscible a cualquier concentración. Esta T_c , como se ha señalado, corresponde a la temperatura consoluta superior.

La Figura 4.2 ilustra el comportamiento de la temperatura de separación de fases con la concentración polimérica, expresada en fracciones en volumen ϕ_2 , para tres fracciones de poli (isobutileno) en diisobutil cetona.

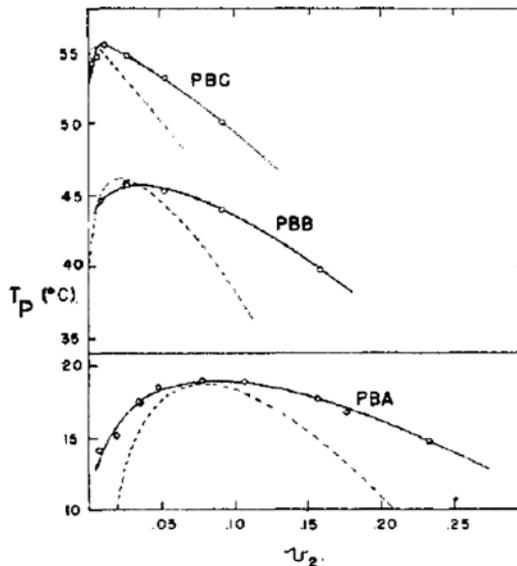


Figura 4.2.

Variación de la temperatura de separación de fases (T_p) en función de la concentración polimérica ϕ_2 para tres polímeros en un solvente determinado. Las curvas sólidas fueron trazadas por medio de los puntos experimentales. Las curvas discontinuas fueron calculadas teóricamente (Shultz y Flory) (13).

Para cuantificar los efectos implicados y ya señalados en el proceso de miscibilidad de un polímero se recurre a las deducciones realizadas en el marco de la teoría de Flory-Huggins.

Las condiciones termodinámicas de un punto crítico son:

$$\begin{aligned}(\partial \Delta \mu_1 / \partial \phi_1) &= 0; \\ (\partial^2 \Delta \mu_1 / \partial \phi_1^2) &= 0.\end{aligned}$$

$\Delta \mu_1$ es el potencial químico derivado a partir de ΔG_M definido de acuerdo con la relación (4.10) que es la expresión para ΔG_M dada por el modelo de Flory-Huggins. A partir de esta relación se pueden obtener los valores para concentración ϕ_2 y para el parámetro de interacción χ correspondientes al punto crítico, es decir, para ϕ_{2C} y χ_C , respectivamente.

Como χ es función de T, la temperatura crítica se puede obtener a partir de este parámetro.

La dependencia de χ con T adopta la forma general:

$$\begin{aligned}\chi &= a / T + b \text{ donde } \chi_H = a / T \\ \chi_S &= b\end{aligned}$$

Siendo a y b constantes, que de acuerdo a Flory se pueden expresar como:

$$\begin{aligned}\chi_H &= \Psi \theta / T \\ \chi_S &= 1/2 - \Psi\end{aligned}$$

De forma tal que χ queda como:

$$\chi = 1/2 - \Psi (1 - \theta / T)$$

Tanto Ψ como θ son parámetros característicos del sistema polímero-solvente, siendo Ψ adimensional y θ , con dimensiones de temperatura.

De acuerdo con lo anterior T_C se obtiene a partir de χ_C , tomando la forma de la ecuación:

$$T_C^{-1} = \theta^{-1} \{ 1 + \Psi^{-1} [r^{-1/2} + (2r)^{-1}] \} \quad (4.20)$$

La relación (4.20) expresa la variación del límite de miscibilidad con el largo de la cadena polimérica (r o x) o peso molecular (M_w) para un sistema polímero-solvente determinado. Tanto los valores de T_C como de χ_C aumentan con el aumento de r hasta que se alcanzan los valores límites de $T_C = \theta$ y $\chi_C = 0.50$ para cadenas de longitud infinita o peso molecular infinito.

Se observa separación de fases a temperaturas inferiores a T_C o a valores de χ superiores a χ_C .

El acuerdo entre los cálculos termodinámicos y los resultados experimentales en relación con la predicción de la temperatura crítica T_C es muy satisfactorio. Debido a la buena descripción de la T_C , la determinación de la temperatura crítica es una técnica apropiada para obtener la temperatura θ de sistemas polímero-solvente. Este comportamiento se muestra en la Figura 4.3.

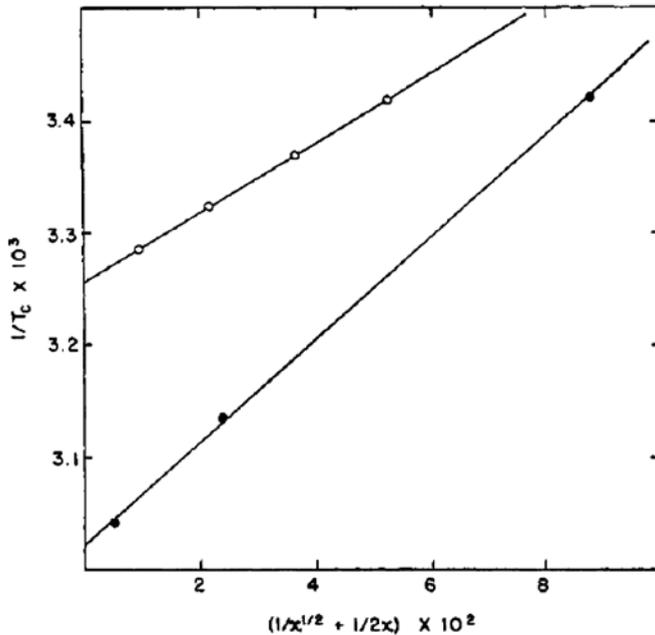


Figura 4.3.

Inverso de la temperatura crítica T_C , en función de $(1/x^{1/2} + 1/2x)$ para tres fracciones de poli (isobutileno) en diisobutil cetona y para cuatro fracciones de poli (estireno) en ciclohexano.

TEMPERATURAS CONSOLUTAS INFERIORES

Un comportamiento completamente general de los sistemas polímero-solvente es el que se observa al calentar dichos sistemas en un recipiente cerrado a temperaturas por sobre el punto de ebullición normal del solvente implicado. El sistema se separa en dos fases. Este fenómeno que es general de los sistemas polímero-solvente, en mezclas no poliméricas se ha observado en muy pocos casos.

La forma que presentan las curvas temperatura-composición en esta separación de fases es similar a la que se observa al enfriar un sistema polímero-solvente, pero invertida, es decir, con la concavidad hacia arriba.

La Figura 4.4 ilustra este comportamiento.

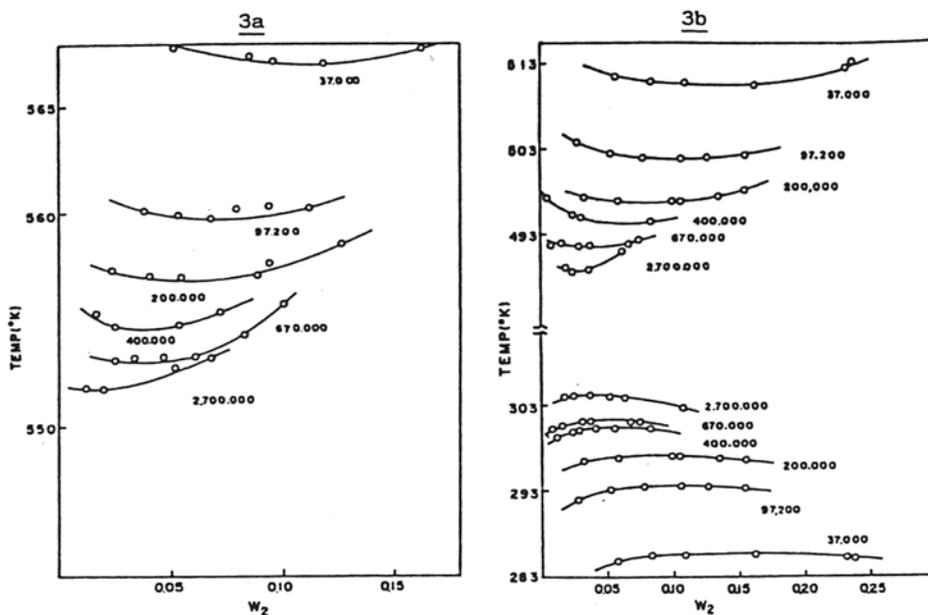


Figura 4.4.

Variación de la temperatura de separación de fases (T_p) en función de la concentración polimérica φ_2 para fracciones de un polímero con temperatura de consoluto inferior (3a) y temperaturas inferior y superior (3b) (14).

En este tipo de separación de fases hay una temperatura crítica por debajo de la cual el sistema presenta miscibilidad completa. A esta temperatura crítica se le denomina temperatura crítica o consoluta inferior, en contraste con la temperatura T_C de la Figura 4.2, que recibe el nombre de temperatura consoluta

superior. A medida que el peso molecular del polímero aumenta, más baja es la temperatura consoluta inferior. Por extrapolación de estas T_C a peso molecular infinito, se puede definir una temperatura θ para el sistema polímero-solvente, similar que para el caso de las T_C de cosolutas superiores.

Todo sistema polímero-solvente puede en principio presentar dos temperaturas θ , una temperatura theta superior θ_U , y otra temperatura theta inferior θ_L , en el límite de su peso molecular infinito de las temperaturas consolutas superior e inferior, respectivamente.

En la Figura 4.5 se ilustra este comportamiento para un sistema que presenta ambas temperaturas.

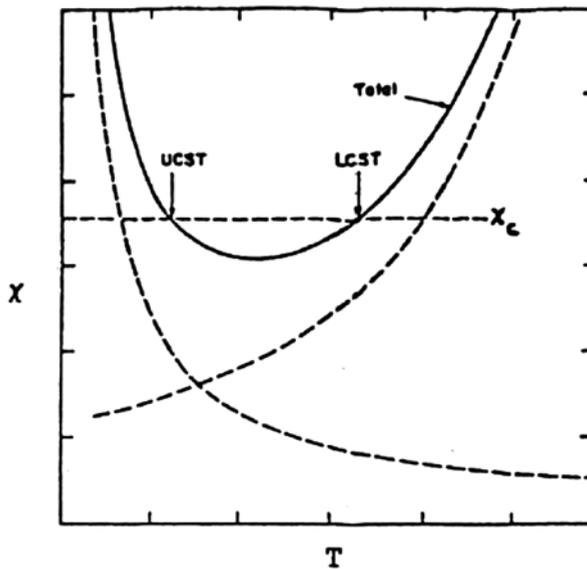


Figura 4.5.

Representación de la variación de χ con la temperatura. Existencia de dos temperaturas críticas) (14).

Hay un espacio entre θ_U y θ_L en el cual el sistema es completamente miscible. Al enfriar o calentar fuera de ese espacio, el sistema se separa en dos fases.

En esta temperatura theta θ_L el sistema polímero-solvente sigue un comportamiento ideal, similar al correspondiente en θ_U . El segundo coeficiente del virial

disminuye, alcanzando a $A_2 = 0$ para $T = \theta_L$ y el coeficiente de expansión lineal de cadena disminuye hasta llegar a su valor límite $\alpha = 1$ en θ_L .

Para verificar las bondades de la teoría de Flory-Huggins se puede determinar experimentalmente el potencial químico del solvente $\Delta\mu_1$, mediante medidas de la presión osmótica que es una de las técnicas más utilizadas en soluciones de polímeros.

El $\Delta\mu_1$ se obtiene del ΔG_M de la relación (4.16) sabiendo que

$$\Delta\mu_1 = (\partial\Delta G_M / \partial n_1)_{P, T, n_2}$$

$$\Delta G_M = RT (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi) \quad (4.16)$$

El potencial químico del solvente se describe mediante la relación (4.21)

$$\Delta\mu_1 = RT [\ln \phi_1 + (1 - 1/r) \phi_2 + \chi \phi_2^2] \quad (4.21)$$

Cuando se determina experimentalmente el valor del $\Delta\mu_1$, se puede obtener χ a partir de la ecuación (4.21). Es un χ empírico en función de la concentración a temperatura constante. Las contribuciones χ_H y χ_S al χ total pueden también determinarse experimentalmente a partir de valores de χ a varias temperaturas o por técnicas calorimétricas para obtener directamente el χ_H . Si se determina χ en función de la temperatura, el χ_H y χ_S se obtienen de acuerdo con las relaciones 4.22 y 4.23, respectivamente:

$$\chi_H = -T \partial\chi / \partial T \quad (4.22)$$

$$\chi_S = \partial(\chi T) / \partial T \quad (4.23)$$

La teoría de Flory-Huggins predice que el parámetro χ es constante, los resultados experimentales evidencian lo contrario.

La Figura 4.6 ilustra este comportamiento contrario a las predicciones teóricas para dos sistemas poliméricos. a) poli (isobutileno)-benceno, b) poliestireno-metil etil cetona.

Se produce así un problema. Si χ no es constante, el parámetro de interacción de la relación (4.10) para el ΔG_M no puede ser el mismo que el correspondiente al potencial químico dado por la relación (4.21). Para obtener $\Delta\mu_1$ a partir de ΔG_M

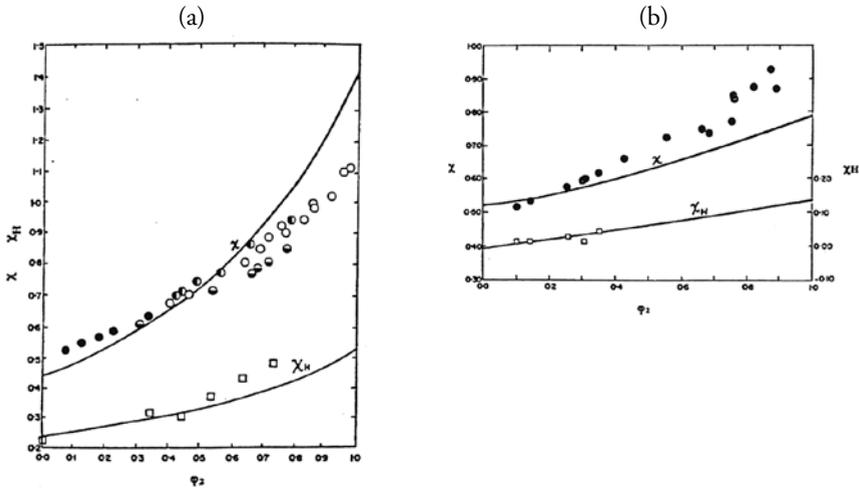


Figura 4.6.

Variación de χ_1 y de χ_H con la concentración polimérica ϕ_2 para poli (isobutileno) en benceno (izquierda) (a) y para poli (estireno) en metiletil cetona (derecha) (b) (14).

se deriva respecto de n_1 y en esa derivación no se tiene en cuenta que χ pudiera ser función de la concentración.

Para obviar esta situación se ha mantenido el símbolo χ como parámetro del potencial químico, pero no manteniendo su significado de balance energético de contactos. Para el parámetro de interacción en la función ΔG_M de la ecuación (4.16) se utiliza otro símbolo g para este parámetro, quedando la ecuación (4.16) como:

$$\Delta G_M = RT (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 g) \tag{4.24}$$

Como $\Delta \mu_1$ se obtiene de ΔG_M , g y χ están relacionados entre sí. La relación entre ambos parámetros se obtiene integrando el potencial químico:

$$g = \phi_2^{-1} \int_1^{\phi_2} \chi d\phi_2 \tag{4.25}$$

Como se puede apreciar g se expresa en función de χ , debido a que es χ el que se determina experimentalmente y es g quien se calcula a partir de χ .

χ se interpreta como un parámetro fenomenológico, que expresaría las desviaciones del potencial químico debidas solo a la entropía combinatoria. Esto es lo que se denomina formas reducidas. Es decir, se definen las llamadas propiedades

residuales que son las propiedades molares parciales a las que se le restan las contribuciones debidas a la entropía combinatoria. Como ejemplo, el potencial químico residual toma la forma de la ecuación (4.26):

$$\mu_1^R = \Delta\mu_1 - RT [\ln \varphi_1 + (1-1/r) \varphi_2] \quad (4.26)$$

De manera que el parámetro fenomenológico χ es el potencial químico residual reducido que viene dado por la relación (4.27):

$$\chi = \mu_1^R / RT \varphi_2^2 \quad (4.27)$$

En una solución diluida el potencial químico se puede desarrollar en serie de potencias de la concentración φ_2 , tomando solo los primeros términos. La parte combinatoria del potencial químico es $RT [\ln \varphi_1 + (1-1/r) \varphi_2]$. El desarrollo en serie da origen a la relación (4.28):

$$\Delta\mu_1 = -RT \varphi_2 / r - RT \varphi_2^2 (1/2 - \chi) \quad (4.28)$$

En la ecuación (4.28) se puede expresar la fracción en volumen φ_2 en concentración másica c , y convertir el potencial químico $\Delta\mu_1$ en presión osmótica, π , siendo $\pi = -\Delta\mu_1/v_1$, con estas transformaciones la relación (4.28) toma la forma de la relación (4.29).

$$\pi / c = RT / M_n + RT v_2^2 / v_1 (1/2 - \chi) c \quad (4.29)$$

siendo v_2 el volumen específico. El primer término de la relación (4.29) es el correspondiente a la ley de Van T'Hoff, que se cumple para una solución ideal:

$$\pi / c = RT / M_n \quad (4.30)$$

χ se puede expresar en términos de los parámetros θ y Ψ previamente definidos por las relaciones (4.22) y (4.23). De esta forma la relación (4.30) toma la forma:

$$\pi / c = (\pi / c)_{id} + RT v_2^2 / v_1 \Psi (1 - \theta / T) c \quad (4.31)$$

La ecuación (4.31) define claramente la llamada temperatura θ del sistema polímero-solvente. Es la temperatura en la cual las desviaciones del comportamiento ideal se anulan por compensación de efectos. Uno, el de las interacciones y el otro, el de la entropía combinatoria que no coincide con la ideal debido al gran tamaño macromolecular.

Las propiedades de las soluciones poliméricas reales pueden expresarse como desarrollos en potencias crecientes de la concentración:

$$\pi / c = (\pi / c)_0 + RT A_2 c + RTA_3 c^2 + \dots \quad (4.32)$$

A_2 , A_3 , etc., son el segundo, tercer, etc., coeficientes del virial osmótico. Se determina experimentalmente la presión osmótica π a diferentes concentraciones y se extrapola a concentración nula. Si se comparan las ecuaciones (4.31) y (4.32), se puede identificar A_2 con el término $RT v_2^2/v_1 \Psi (1 - \theta / T)$. A_2 se anula a la temperatura θ del sistema.

INCONSISTENCIAS DEL MODELO DE FLORY-HUGGINS

El modelo de red de Flory-Huggins, como se ha señalado, predice la existencia de temperaturas consolutas superiores y describe satisfactoriamente su variación con el peso molecular (Figura 4.2). Sin embargo este modelo no puede prever la existencia de temperaturas consolutas inferiores, que como se ha señalado previamente es un comportamiento general presentado por los sistemas polímero-solvente (Figura 4.4).

De acuerdo con el modelo de Flory-Huggins el parámetro de interacción es una función decreciente de la temperatura, $\chi = f(T^{-1})$ (ecuación 4.20). Para que el valor de χ sobrepase el valor crítico, χ_C , y se produzca la separación de fases, la temperatura del sistema debe ser inferior a la T_C .

Se ha observado también que el parámetro de interacción experimental varía con la concentración del polímero (Figura 4.6) en oposición a las previsiones de este modelo que le atribuyen un valor constante. Otro problema radica en la magnitud global del parámetro χ y sus componentes entálpico y entrópico, χ_H y χ_S cuya interpretación es un problema. Si se recuerda, al comienzo, χ se introdujo en el modelo de red para representar el balance energético que se originaba por los contactos 1-2. Posteriormente, como el valor del parámetro de interacción que se obtenía por calorimetría y el que se obtenía a partir del potencial químico no eran coincidentes, hubo que admitir que dichos contactos debían introducir un efecto entrópico adicional, razón por la cual se introdujo un componente χ_S . Desgraciadamente, lo que en mezcla de líquidos simples habría sido una pequeña corrección de signo negativo, en soluciones poliméricas se encontró que χ_S es positivo y su valor relativo es tan grande que, en general, χ_S es mayor que χ_H .

En resumen, una corrección que se suponía pequeña resultó ser superior al término principal.

La Tabla 4.1 resume algunos valores para χ , χ_H y χ_S , que corresponden a pequeñas concentraciones, para dos polímeros en varios solventes.

Tabla 4.1. Valores de los parámetros χ , χ_H y χ_S para diversos sistemas polímero-solvente.

Polimero	Solvente	χ	χ_H	χ_S
Poliestireno	2-Butanona	0,47	-0,03	0,50
	Etilbenceno	0,40	-0,02	0,42
	Ciclohexano	0,505	0,30	0,20
Poli (metacrilato de metilo)	Cloroformo	0,37	-0,08	0,45
	Benceno	0,43	-0,02	0,45
	Acetona	0,48	-0,03	0,45

Al observar los valores resumidos en la Tabla 4.1 se puede apreciar que los valores de χ_S llegan a ser incluso del mismo monto que el valor combinatorio, $1/2$, con lo cual la entropía de dilución se hace negativa. Es decir, el sistema polímero-solvente se ordena al diluir. Los valores positivos de χ_S indican un aumento de orden al formarse los contactos polímero-solvente. Este orden no está previsto en el modelo del retículo de Flory-Huggins. Este modelo a su vez no toma en cuenta las variaciones de volumen, ΔV_M . En el retículo V es constante. No obstante, experimentalmente se ha observado que en las soluciones poliméricas ΔV_M es diferente de cero.

En vista de todas estas insuficiencias del modelo del retículo, fueron Flory y Krigbaum (17) que propusieron un nuevo modelo, específicamente de distribución segmentaria discontinua. En esta nueva distribución, cada “nube” de segmentos de los ovillos poliméricos es como una esfera, que presenta una densidad segmentaria máxima en el centro de la esfera y decrece en forma aproximadamente gaussiana con la distancia desde el centro. El modelo de Flory-Krigbaum describe más adecuadamente el comportamiento de soluciones diluidas de polímeros. Al igual que en el caso de la teoría de Flory-Hugging, no es fácil indicar el dominio exacto de aplicación de la teoría de Flory-Krigbaum.

Ambas teorías suponen que las soluciones poliméricas se diferencian de las soluciones regulares solo mediante el término entrópico. Estudios más detallados de la desviación entre teoría y experimento, en lo que respecta al parámetro de

interacción χ , han conducido a su reinterpretación en términos de un parámetro combinado de entropía y entalpía. La mayor y más importante contribución al parámetro de interacción χ para estos sistemas polímero-solvente se origina en las diferencias de volumen libre (18).

El hecho de que se acepte una contribución entálpica, que es volumen-dependiente, en la descripción del comportamiento de una solución polimérica, condujo al desarrollo de varias teorías acerca del llamado volumen libre. Los trabajos pioneros al respecto fueron concebidos por Prigogine y col. (19) y ampliada y puesta en práctica por Flory y col. (20, 21), (22). Estas teorías reconocen y ponen de manifiesto la disimilitud en el volumen libre del polímero y del solvente, como resultado de su gran diferencia de tamaño. El solvente estaría más expandido que el polímero.

REFERENCIAS

- (1) FLORY, P.J. *Chem. Phys.*, 10, 51 (1942).
- (2) HUGGINS, M.L. *Am. N.Y. Acad. Sci* 43, 1 (1942).
- (3) HUGGINS, M.L.J. *Phys. Chem.* 46, 151 (1942).
- (4) HUGGINS, M.L.J. *Am. Chem. Soc.* 64, 1712 (1942).
- (5) MORAWETZ, H. "Macromolecules in Solution", A Wiley-Interscience publication (1975).
- (6) HILDEBRAND, J.H., Prausnitz, J., Scott R.L. "Regular and Related Solutions" Van Nostrand Reinhold Ltd (1970).
- (7) HILDEBRAND J. H. and Scott R. L. "The solubility of Nonelectrolytes", *Am. Chem. Soc. Monograph* N° 17, Reinhold, New York, Chs. 20-23 (1949).
- (8) G.G. and W. J. C. ORR, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 507 (1946).
- (9) KRIGBAUM, W. R., Flory P. J., *J. Polym Sci.* 9, 503 (1952).
- (10) FOX, T.G., Flory, P. J. A. M. Bueche, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 285 (1951).
- (11) MORAWETZ, H. "Macromolecules in Solution", A Wiley-Interscience publication (1975).
- (12) FLORY, P.J. "Principes of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York (1953).
- (13) HORTA, A. "Macromoleculas" Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid (1982).
- (14) TOMPA, H. "Polymer Solutions". Academic Press, New York.
- (15) FLORY, P.J. and Krigbaum, W. R. *J. Chem. Phys.* 18, 1086 (1950).
- (16) HORTA, A. *Macromolecules*, 18, 2498 (1985).
- (17) ABUIN, E., Gargallo, L., Lissi E. y Radić, D. "Macromoleculas en Solucion" "Monografía 1. Proyecto PNUD-Unesco 84/006, Santiago (1987).
- (18) PRIGOGINE, I., Bellemans A. and Mathot, V. "The Molecular Theory of Solutions" New York, Interscience (1957).
- (19) FLORY, P.J., Ellenson J.L. and Eichinger, B.E. *Macromolecules*, 1, 279 (1968).
- (20) EICHINGER, B.E. and Flory, P.J. *Trans. Faraday Soc.* 64, 2065 (1968).
- (21) PATTERSON, D. *Macromolecules*, 2, 672 (1969).

5. PROPIEDADES HIDRODINÁMICAS. ULTRACENTRÍFUGA. SEDIMENTACIÓN

ESTUDIOS DE VISCOSIDAD EN SOLUCIONES POLIMÉRICAS DILUIDAS DE CONCENTRACIÓN FINITA

La viscosidad es una de las propiedades más importantes de las soluciones poliméricas. Se sabe que la adición de macromoléculas a un solvente aumenta considerablemente la viscosidad aun a altas diluciones. Este efecto depende de la concentración evidentemente, de la estructura química del polímero, de las interacciones con el solvente y del peso molecular. De manera normal, una molécula de alto peso molecular en un buen solvente adquiere un gran volumen hidrodinámico y la viscosidad de la solución aumenta. Este comportamiento corresponde a polímeros neutros. En el caso de los polielectrolitos, es decir, polímeros con cargas efectivas a lo largo de su cadena, el volumen hidrodinámico depende no solo del peso molecular, sino también del número y distribución de los grupos iónicos en la cadena del polímero. Los grupos iónicos pueden causar repulsión entre las cadenas, lo que da lugar a una expansión de la molécula y, en consecuencia, a un incremento de la viscosidad de la solución.

La viscosimetría de soluciones diluidas está relacionada con la medida de la habilidad intrínseca de un polímero para incrementar la viscosidad de un solvente a una temperatura determinada y es útil para obtener información relacionada con el tamaño y la forma de las moléculas de polímero en solución y las interacciones polímero-solvente. En el régimen diluido la viscosidad de una solución polimérica (para concentraciones de polímero muy bajas) se determina relativa a la viscosidad del solvente. Las siguientes magnitudes viscosimétricas son definidas en estos casos:

$$\text{Viscosidad relativa } \eta_{\text{rel}} = \eta / \eta_0 \quad (5.1)$$

donde η es la viscosidad de la solución de polímero y η_0 es la viscosidad del solvente puro.

$$\text{Viscosidad relativa } \eta_{\text{sp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 = \eta - \eta_0 / \eta_0 \quad (5.2)$$

$$\text{Viscosidad relativa} = \eta_{\text{rel}} - 1 / c = \eta - \eta_0 / \eta_0 c \quad (5.3)$$

donde c es la concentración de polímero. La viscosidad reducida η_{sp}/c , o $\eta_{\text{rel}} - 1 / c$ es una medida de la habilidad de un polímero para aumentar la viscosidad de un solvente.

Aun cuando las soluciones sean muy diluidas las moléculas de polímero son capaces de presentar interacciones intermoleculares. Las dos contribuciones más significativas a la viscosidad reducida son el movimiento de las moléculas aisladas en el solvente y la interacción entre las moléculas del polímero y la solución. Para eliminar las interacciones es necesario extrapolar a concentración cero para obtener la viscosidad intrínseca o número de viscosidad límite $[\eta]$.

Determinación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$

Para polímeros no cargados y a concentraciones finitas bajas, la relación entre la viscosidad de la solución η , y la viscosidad del solvente η_0 , y la concentración c puede ser expresada convenientemente por el polinomio:

$$\eta/\eta_0 - 1 = \eta_{\text{rel}} - 1 = \eta_{\text{sp}} = a_0c + a_1c^2 + a_2c^3 + \dots \quad (5.4)$$

Donde η_{sp} y η_{rel} son, la viscosidad específica y relativa, respectivamente. El coeficiente a_0 corresponde a la viscosidad intrínseca $[\eta]$.

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ tiene las unidades de masa/volumen y es indicativo del tamaño hidrodinámico que una molécula ocupa en solución. Es a su vez una medida de la habilidad de la molécula de polímero para aumentar la viscosidad de un solvente en ausencia de interacciones intermoleculares.

Las relaciones más comunes para evaluar la viscosidad intrínseca $[\eta]$ son las ecuaciones empíricas propuestas por Huggins (1) (2) y Kraemer (3), las que se expresan mediante las ecuaciones (5.5) y (5.6), respectivamente.

La ecuación (5.4) puede reescribirse en la forma:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c + k_2 [\eta]^3 c^2 + \dots \quad (5.5)$$

Donde, como ya se ha señalado, η_s/c es la viscosidad específica reducida. Omitiendo el tercer término, la relación (5.5) es la clásica y familiar ecuación de Huggins y k_1 es el coeficiente o constante de Huggins k_H .

La dependencia de la viscosidad con la concentración en soluciones diluidas puede también describirse mediante la relación de Kraemer:

$$\ln \eta_r/c = [\eta] - k_1' [\eta]^2 c - k_2' [\eta]^3 c^2 + \dots \quad (5.6)$$

Los coeficientes k_1' y k_2' o constante de Kraemer (k_K) deberían cumplir las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} k_1 + k_1' &= 1/2 \\ k_2 + k_2' &= k_1 - 1/3 \end{aligned} \quad (5.7)$$

Los resultados de medidas de viscosidad en el régimen diluido ($c \leq 10^{-2}$ g/cm³) se describen bien mediante las ecuaciones (5.5) y (5.6) sin tomar en cuenta los términos de orden superior, excepto para pesos moleculares muy altos. Por consiguiente, el procedimiento más simple para calcular con precisión el valor de $[\eta]$ es utilizar simultáneamente la doble extrapolación de las relaciones de Huggins y Kraemer, ecuaciones (5.5) y (5.6), respectivamente (1) (2) (3).

La Figura 5.1 ilustra esta doble extrapolación simultánea que permite obtener los parámetros viscosimétricos y su posterior interpretación sobre la base de modelos propuestos para esos efectos.

La Figura 5.2 muestra a su vez el gráfico de la relación de Huggins para varias fracciones del poli (monobencilitaconato), tomado de la referencia (5).

Es así como el procedimiento más usual para calcular la viscosidad intrínseca es determinar la viscosidad relativa para diferentes concentraciones de polímero y representar los datos utilizando las ecuaciones (5.5) y (5.6) y luego calcular el valor a concentración cero.

La Figura 5.2 muestra un gráfico típico de este tipo de datos.

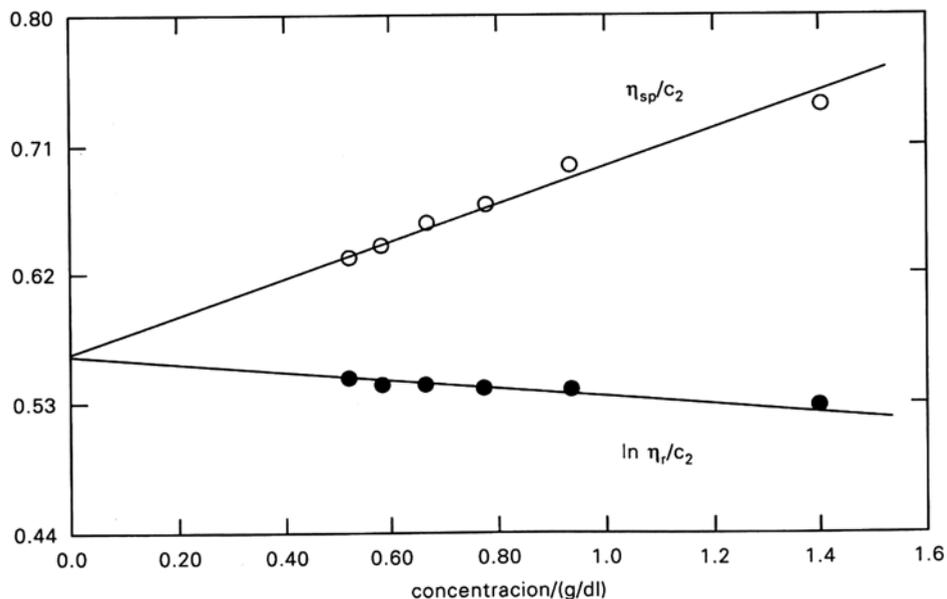


Figura 5.1. Representación simultánea de η_{sp}/c y $\ln \eta_{rel}/c$ en función de la concentración para obtener la viscosidad intrínseca, $[\eta]$ (4).

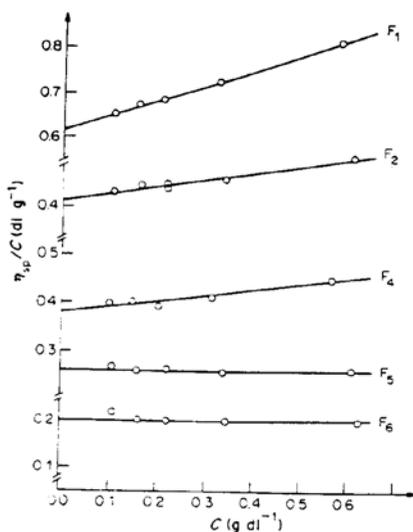


Figura 5.2. Representación de η_{sp}/c en función de la concentración para varias fracciones de poli (monobenzitaconato) (5).

No obstante que las relaciones de Huggins y Kraemer permiten en forma independiente la obtención de la viscosidad intrínseca por extrapolación a concentración nula, es corriente utilizar ambas extrapolaciones simultáneamente (Figura 5.2). Esto último permite obtener con mayor precisión el valor de $[\eta]$, además de visualizar las pendientes de ambos gráficos de donde se obtienen las constantes k_H y k_K .

La relación de Huggins se cumple satisfactoriamente para valores de $\eta_{rel} < 2$, encontrándose que las pendientes obtenidas varían en forma aproximadamente proporcional al cuadrado de $[\eta]$. Curvaturas hacia arriba se presentan frecuentemente si las soluciones utilizadas son demasiado diluidas (o si se trata de polielectrolitos (6).

La Tabla 5.1 resume los valores obtenidos para las viscosidades intrínsecas $[\eta]$ y las constantes empíricas k_H y k_K para un conjunto de fracciones de poli (metacrilato de p-terbutilciclohexilo) (PCy) en diferentes solventes.

Tabla 5.1. Valores de $[\eta]$, k_H y k_K para diferentes fracciones de PCy (7).

Solvente	T°C	Fracciones					$k_H k_K$			
		2	3	4	6	9	10	11		
Benceno	25	1,80	1,28	0,98	0,80	0,39	0,30	0,18	0,29	0,22
$[\eta]$ Ciclohexano	25	1,67	1,24	0,93	0,75	0,37	0,29	0,17	0,29	0,21
M.E.C.*	25	0,96	0,75	0,56	0,47	0,25	0,20	0,11	0,37	0,15
n-butanol	40	0,37	0,30	0,28	0,23	0,14	0,13	--	0,81	---

(*) metil etil cetona.

Puede observarse en la Tabla 5.1 que los valores de $[\eta]$ varían dependiendo del poder termodinámico del solvente, es decir, benceno >ciclohexano>M.E.C. >n-butanol. Los valores de las constantes k_H y k_K correspondientes cumplen con la condición (5.7), salvo en condición theta.

Las medidas experimentales de la viscosidad relativa de soluciones diluidas de polímeros se pueden llevar a cabo en una variedad de maneras incluyendo viscosímetros capilares, donde se registra el tiempo requerido por los dos fluidos para fluir entre dos marcas en un capilar. Alternativamente, se pueden usar también viscosímetros de cilindros coaxiales.

Las soluciones de polímeros con cargas efectivas o polielectrolitos exhiben, como ya se ha señalado, comportamientos particulares. En efecto, cuando se determina la viscosidad reducida de un polielectrolito en agua desionizada su valor aumenta abruptamente al disminuir la concentración del polielectrolitos. Este fenómeno se hace más débil con la adición de sales (Figura 5.3). Sobre una concentración dada de sales, los polielectrolitos se comportan de manera similar a los no polielectrolitos o polímeros neutros. El incremento en viscosidad se observa solo a bajas concentraciones de polielectrolitos; a altas concentraciones el comportamiento es similar al observado para soluciones de no polielectrolitos.

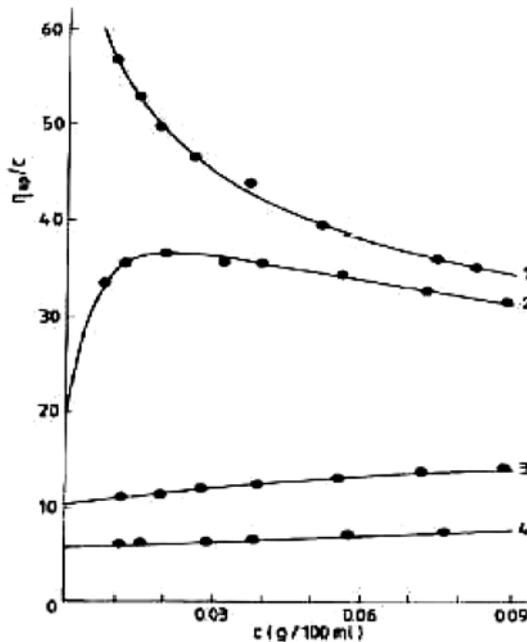


Figura 5.3.

Dependencia de la viscosidad reducida en función de la concentración de polímero para soluciones acuosas de Na-carboximetilcelulosa a diferentes fuerzas iónicas: (1) no NaCl, (2) 2.5×10^{-4} mol/L NaCl, (3) 5×10^{-3} mol/L NaCl, (4) 5×10^{-2} mol/L NaCl.

El comportamiento viscosimétrico de los polielectrolitos se ha explicado tradicionalmente en términos de la extensión de cadena de los polielectrolitos. Al disminuir la concentración del polielectrolito, aumenta el grado de ionización. Los contraiones de las polisales forman una atmósfera iónica alrededor de la macromolécula. En soluciones diluidas, la atmósfera iónica es más grande que el diámetro del ovillo molecular y los grupos cargados se repelen unos a otros,

incrementando la rigidez de la cadena y expandiendo el ovillo del polímero con el consecuente aumento en la viscosidad. La adición de sales de bajo peso molecular apantalla las cargas suprimiendo el efecto de polielectrolito.

La viscosidad intrínseca, como se ha descrito anteriormente, está determinada por el tamaño y la forma de moléculas poliméricas individuales. Cuando la concentración de la solución aumenta, la viscosidad viene gobernada por las interacciones intermoleculares de orden creciente. Estas interacciones están relacionadas con el solapamiento de las moléculas poliméricas. Debido al ovillamiento de las moléculas poliméricas, esta última puede caracterizarse por el número, q^* , de moléculas poliméricas cuyos centros están localizados en una esfera definida por ejemplo por el radio de giro de la molécula central:

$$q^* = (4 \pi N_A / 3) \langle S^2 \rangle^{3/2} c / M \quad (5.8)$$

donde N_A es el número de Avogadro, $\langle S^2 \rangle$ es radio cuadrático medio de la macromolécula, y M el peso molecular (8).

Se puede determinar $\langle S^2 \rangle$ a partir del valor de la viscosidad intrínseca de acuerdo con la ecuación 5.8, se obtiene de esta forma:

$$q^* = (4 \pi N_A / 3) (6^{3/2} \Phi)^{-1} [\eta] c \quad (5.9)$$

Al sustituir Φ por el valor empírico correspondiente a $1.2 \leq \alpha_s^2 \leq 2.5$, se tiene

$$q^* = \cong 0.68 [\eta] c \quad (5.10)$$

Otro criterio de solapamiento, desarrollado por Simha, presenta una forma similar a la relación (5.10), solamente difiere en el coeficiente numérico. De manera que $[\eta] c$ puede utilizarse como un simple y aproximado criterio de solapamiento.

Relación del peso molecular con la viscosidad intrínseca $[\eta]$

Una de las más sorprendentes generalidades en el vasto mundo de los polímeros es aquel donde se ha observado que $[\eta]$, para una serie de polímeros homólogos bajo condiciones de solvente y temperatura fijos, obedece a una ley simple de potencia de la forma de la ecuación (5.11):

$$[\eta] = K_a M^v \quad (5.11)$$

en un amplio intervalo de $M_n K_a$ y ν son constantes propias para el sistema polímero-solvente considerado. La relación (5.11) se denomina relación de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) (8).

Es de esta manera como el peso molecular viscosimétrico se puede calcular utilizando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (5.11), en la que M_v es el peso molecular viscosimétrico promedio y K_a y ν , como ya se ha indicado, son constantes para un sistema dado polímero/solvente/temperatura. Se puede calcular el peso molecular si se conocen los valores de K_a y ν para un conjunto de condiciones particulares. Las constantes en la ecuación (5.11) se pueden determinar para establecer la dependencia entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular promedio en peso (M_w) con muestras poliméricas de calibración.

Las Figuras 5.4a y 5.4b representan gráficos clásicos de la relación de Mark-Houwink-Sakurada.

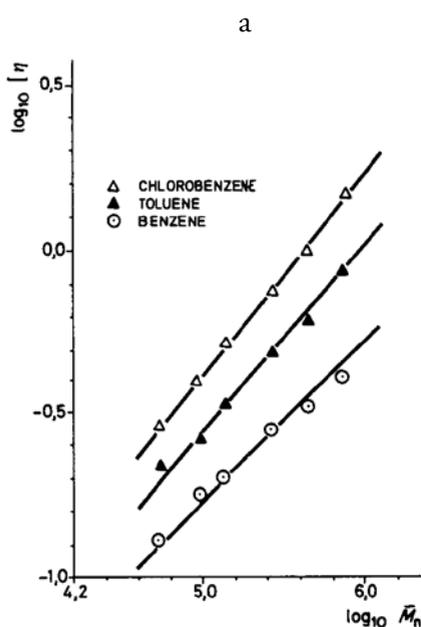


Figura 5.4a.

Gráfico doble logarítmico de Mark-Houwink-Sakurada para el poli (metacrilato de pentaclorofenilo) (PPClPh) en clorobenceno (Δ), tolueno (\blacktriangle) y benceno (\circ).

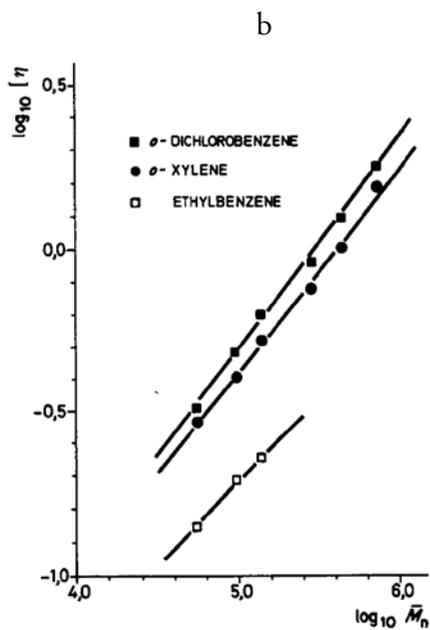


Figura 5.4b.

Gráfico doble logarítmico de Mark-Houwink-Sakurada para el poli (metacrilato de pentaclorofenilo) (PPClPh) en o-diclorobenceno (\blacksquare), o-xileno (\bullet) y etilbenceno (\square) (Datos tomados de la Ref. 9).

Los principales hechos experimentales que ameritan ser analizados e interpretados son los siguientes:

- Cuando $[\eta]$ se grafica versus M en un gráfico doble logarítmico, se obtiene una línea recta en un intervalo amplio de pesos moleculares (Figura 5.4).
- La pendiente de la recta de dicho gráfico para polímeros lineales flexibles en solventes no-theta ($\text{no-}\theta$), en el cual el segundo coeficiente del virial A_2 es positivo, está en el intervalo $0,50 < \nu < 0,80$. Los polímeros que arrojan valores superiores que 0,8 son frecuentemente polímeros semi-flexibles.
- Para valores de A_2 mayores y en solventes con poder termodinámicamente mayores, el valor de ν es también más grande.
- Bajo condiciones θ , donde A_2 desaparece, ν para polímeros lineales flexibles es siempre 0,50. De forma tal que se obtiene la relación (5.12):

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{0.5} \quad (5.12)$$

K_{θ} es el llamado parámetro conformacional, que es en principio independiente del solvente.

ULTRACENTRÍFUGA. SEDIMENTACIÓN

Con el uso de la ultracentrífuga se pueden realizar dos tipos fundamentales de experimentos: equilibrio de sedimentación y velocidad de sedimentación.

Previamente es necesario recordar que una partícula de masa m , colocada en un medio fluido de densidad ρ dentro de una celda que rota con la velocidad angular ω , a una distancia r del centro de rotación, está sometida a una fuerza centrífuga f_c . Dicha fuerza se describe mediante la relación (5.13):

$$f_c = (1 - \nu_2 \rho_1) m \omega_2 r \quad (5.13)$$

siendo ν_2 el volumen específico parcial del soluto. Esta fuerza produce un movimiento de la partícula, al que se opone la fricción con el medio. La fricción a su vez está caracterizada por una fuerza f_f dada por la relación (5.14):

$$f_f = f \, dr / dt \quad (5.14)$$

f es el coeficiente de fricción de la partícula en el medio. El balance de las fuerzas f_c y f_f conduce a un movimiento estacionario para el cual se cumple la condición que (5.15):

$$f \, dr / dt = (1 - v_2 \rho_1) m \omega_2 r \quad (5.15)$$

Estos conceptos y ecuaciones se tendrán en cuenta para el análisis que se hará.

El equilibrio de sedimentación permite determinar el tamaño, la forma y la polidispersidad de una muestra polimérica.

La ecuación básica de esta técnica y que permite calcular el peso molecular es la relación (5.16):

$$M = 2RT \ln (c_2 / c_1) / (1 - v_2 \rho) \omega^2 (r_2^2 - r_1^2) \quad (5.16)$$

Donde c_1 y c_2 corresponden a las concentraciones en dos puntos, r_1 y r_2 , de la celda. Normalmente estos puntos se ubican en el menisco y en el fondo de la misma para así incluir todas las especies moleculares. ω es la velocidad angular de rotación. ρ es la densidad de la solución y v_2 el volumen específico parcial del polímero, como se había previamente señalado.

Si se introduce la variación del índice de refracción, de la solución y del solvente, se puede demostrar que M_z es igual a la relación (5.17):

$$M_z = 2RT / (1 - v_2 \rho) \omega^2 (1/r \, dn/dc_2)_2 - (1/r \, (dn/dc_2)_1) / n_2 - n_1 \quad (5.17)$$

La velocidad de sedimentación viene dada por la constante de sedimentación que se describe mediante la ecuación (5.18):

$$S = 1 / \omega^2 r \, dr/dt = m (1 - v_2 \rho) / f \quad (5.18)$$

La velocidad de sedimentación está relacionada con la masa del polímero mediante el coeficiente de rozamiento f . Se sabe que para esferas o partículas rígidas de radio a , f se define claramente por la ley de Stokes (5.19):

$$f = 6 \pi \eta a \quad (5.19)$$

En el caso de ovillos estadísticos el cálculo es muy difícil y no es directamente aplicable a polímeros flexibles. Una forma de abordar el problema en estos casos

es tratar de medir otra propiedad que dependa de f . La propiedad que cumple con esta condición es la difusión, que es el resultado del movimiento al azar de las partículas en la solución. Este movimiento va a estar condicionado por la fricción del medio.

Einstein, en 1905, estableció una relación cuantitativa entre el coeficiente de difusión D y el coeficiente de fricción f . Puede, por tanto, relacionarse el coeficiente de difusión con f de acuerdo con la ecuación (5.20):

$$D = kT / f = RT / F \quad (5.20)$$

F en la relación (5.20) está dado por: $F = N_{AV}f$. Si se supone que el coeficiente de difusión gravitacional es equivalente al que figura en la relación (5.20), se obtiene la ecuación de Svedberg (5.21):

$$D / S = RT / M (1 - v \rho) \quad (5.21)$$

O lo que es igual a:
$$M = RTS / D (1 - v_2\rho_1) \quad (5.22)$$

Esta ecuación permite evaluar M a partir de medidas de S y D . Como ambos coeficientes son función de la concentración se deberá recurrir a extrapolaciones a dilución infinita. La velocidad de sedimentación se denomina también como transporte de sedimentación, y se realiza a alta velocidad, de forma tal que el *solute* se transporta hasta el fondo de la celda.

Es necesario señalar que este método de determinar pesos moleculares tiene limitaciones. Supone, en primer lugar, que la relación de Einstein es válida. En segundo lugar, el tiempo que se requiere para alcanzar el equilibrio es excesivamente largo. Este último inconveniente ha sido mejorado mediante el método de osmosedimentación, que acorta significativamente los tiempos de las medidas. El otro inconveniente, para determinar pesos moleculares de macromoléculas, tanto los valores de D como de S deben ser extrapolados a dilución infinita. Para realizar las extrapolaciones se requiere conocer a su vez la dependencia de D y de S con la concentración.

REFERENCIAS

- (1) HUGGINS, M. L. J. Am. Chem Soc. 64, 1712 (1942).
- (2) HUGGINS, M. L. J. Phys. Chem., 42,911 (1938).

- (3) H. A. KRAEMER, *J. Chem. Phys.*, 14, 415 (1946).
- (4) KATIME, I. *Problemas de Química Física Macromolecular* Edit. Universidad del País Vasco. Bilbao (1994).
- (5) YAZDANI-PEDRAM, M., Gargallo, L., Radić D. *Eur. Polym. J.* 21, 8, 707-710 (1985).
- (6) ABUIN, E., Gargall, L. Lissi, E., Radić, D. "Macromoleculas en Solucion" Monografía 1, Proyecto PNUD-UNESCO CHI-84/006 (1987).
- (7) GARGALLO, L. *These pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences Chimiques*, Liege, Belgique (1971).
- (8) YAMAKAWA, H. "Modern Theory of polymer Solution", Harper and Row, New York (1965).
- (9) BECERRA, M., Radić, D., Gargallo, L. *Makromol. Chem.* 179, 2241-2249 (1978).

6. POLÍMEROS EN SOLUCIÓN EN SOLVENTES MEZCLADOS. COSOLVENCIA Y ADSORCIÓN PREFERENCIAL

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO GENERAL

Este capítulo está enfocado a analizar en forma lo más concisa posible los fenómenos que se originan cuando un polímero se disuelve en un solvente binario.

Muchos estudios se han efectuado acerca de polímeros en solventes mezclados, motivados por un número importante de objetivos tanto científicos como tecnológicos (1) (2).

Los solventes mezclados proporcionan una ruta interesante para cambiar la solubilidad de un polímero (3-5) y de esta manera contribuir a entender y controlar procesos tales como fraccionamiento, separación de fases de polímeros, transiciones conformacionales, entre otros. Por otra parte, no solo la solubilidad, sino también la conformación que puede adoptar la macromolécula y los procesos fotofísicos cambian o se alteran significativamente en los solventes mezclados (6-10).

El interés en analizar este tópico radica en primera instancia en poner en evidencia cómo la insolubilidad de muchos polímeros en solventes comunes simples limita su caracterización y estudio fisicoquímico. Hay diversos factores que determinan la miscibilidad o solubilidad de un polímero en un solvente (11-12). Entre ellos es importante destacar la estructura química, el peso molecular del polímero, la temperatura, la concentración, el grado de cristalinidad, la tacticidad.

Tomando en cuenta el grado de orden o cristalinidad mostrado por polímeros como poliamidas o poliésteres se puede ilustrar cómo esta propiedad afecta su

solubilidad en solventes simples (2). Debido a la insolubilidad de los polímeros se transforma su caracterización en un serio problema (13).

El grado de orden o cristalinidad que presentan un número importante de polímeros es producto de interacciones intra e intercadena y que terminan afectando, como ya se ha señalado, significativamente su solubilidad y sus propiedades en general (2) (14).

Con el objetivo de ilustrar el problema de insolubilidad debido particularmente a su grado de orden, se analizarán específicamente poliamidas no sustituidas preparadas a partir de diaminas alifáticas y diácidos aromáticos o a partir de diaminas y diácidos alifáticos. Estos materiales presentan una muy precaria solubilidad en solventes simples comunes. Ellos son solamente solubles en solventes como ácido sulfúrico, ácido trifluoracético, m-cresol (2).

La Tabla 6.1 muestra la limitada solubilidad de las poli (octameten sebacamida) (POS), poli (octameten tereftalamida) (POT) y poli (octameten tetraclorotereftalamida) (POTCl) (2).

Tabla 6.1. Solubilidad de poliamidas (*) (2)

Poliamidas	POS	POT	POTCl
m-Cresol	+	+	-
Ácido fórmico	-	-	-
Ácido sulfúrico	+	+	+
Ácido trifluoracético	+	-	-
Dimetilsulfóxido	-	-	-
Dimetilformamida	-	-	-
Tetracloroetano	-	-	-
Ciclohexano	-	-	-
m-Cresol/ciclohexano	+	+	+

(*) Solubilidad determinada al 1%; +, soluble a temperatura ambiente; -insoluble a temperatura ambiente.

EFFECTO DE COSOLVENCIA

Es un hecho conocido que un no solvente frecuentemente aumenta el poder termodinámico de un solvente para un determinado polímero (15-17).

Para ampliar el intervalo de solubilidad de un polímero se utiliza este efecto. Es decir, el fenómeno de sinergismo que se presenta ya sea a partir de la mezcla de dos no solventes o la mezcla de un solvente con un no solvente.

Para corroborar la calidad termodinámica del medio solvente es legítimo utilizar el valor de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de los polímeros como un índice indicativo del poder termodinámico del medio, sea este un solvente simple o un solvente binario.

Las Figuras 6.1 y 6.2 muestran los valores de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ en las mezclas de m-cresol-ciclohexano para poli (octameten tereftalamida) (POT) y poli (octameten sebacamida) (POS) (2).

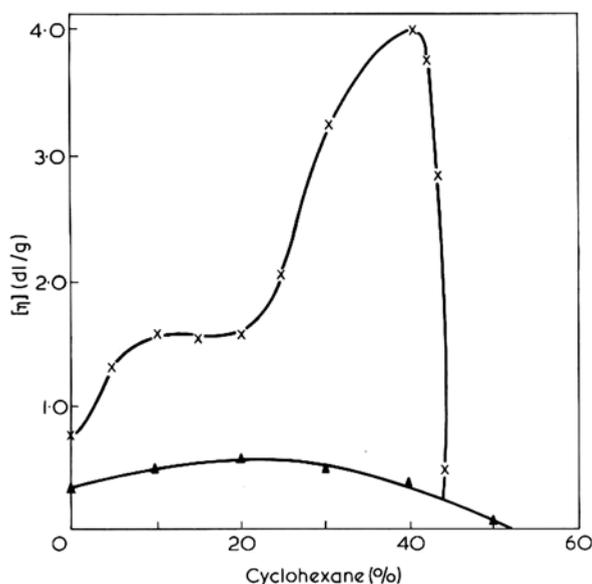


Figura 6.1.

Viscosidades intrínsecas $[\eta]$ de (\blacktriangle) poli (octameten sebacamida) (POS) y (X), poli (octameten tereftalamida) (POT) en mezclas m-cresol/ciclohexano a 298 K (2).

Como se puede apreciar en la Figura 6.1, los valores de las viscosidades intrínsecas $[\eta]$ tanto del POT como del POS en las diferentes mezclas de solvente-no solvente estudiadas son más altos que los correspondientes valores de $[\eta]$ en los solventes puros. Este tipo de comportamiento fue estudiado por Dondos y col. (18) quienes encontraron una relación cuantitativa entre $\Delta [\eta]$ y G_E , la energía libre de exceso de la mezcla solvente, siendo $\Delta [\eta]$ la diferencia entre la viscosidad

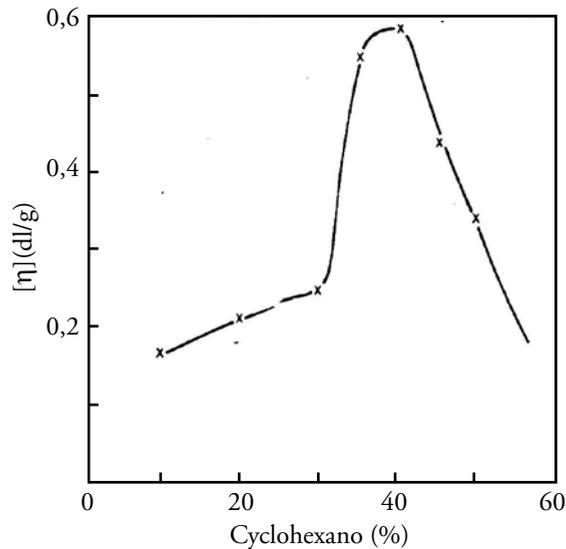


Figura 6.2.

Viscosidades intrínsecas $[\eta]$ de poli (octametileno tetraclorotereftalamida) (POTCl) en función de la composición de mezclas de solvente m-cresol/ciclohexano a 298 K (2).

intrínseca $[\eta]$ para el polímero en la mezcla solvente y un “[η] promedio” a la misma composición solvente que corresponde a la línea recta que une los valores de $[\eta]$ en los solventes puros. En una mezcla solvente con $G_E > 0$, $\Delta [\eta]$ de acuerdo con las predicciones debería ser positivo. Las desviaciones positivas de $[\eta]$ relativas al solvente m-cresol sugieren que la mezcla m-cresol-ciclohexano exhibe una energía libre de exceso positiva (G_E), $G_E > 0$. Este comportamiento se ha verificado en otras situaciones similares (19).

Se debe tener presente que si la energía libre de exceso es positiva ($G_E > 0$) para una mezcla determinada hay una cierta incompatibilidad entre las moléculas de los componentes 1 y 2, por consiguiente la solubilidad del polímero ocurriría debido a contactos preferenciales en el sistema ternario (20) (21).

Dondos y Patterson han establecido que el signo y la magnitud del parámetro de interacción de Flory, χ_{12} debería ser una guía para que se genere una posible cosolencia. Cuando $G_E > 0$ y la viscosidad intrínseca $[\eta]$ predicha es mucho más alta que la $[\eta]$ experimental, se podría explicar esta discrepancia entre teoría y experimento en términos de un proceso de adsorción preferencial de uno de los solventes en el ovillo polimérico, de acuerdo con Pouchly y col (14).

Se ha observado que en sistemas donde $G_E < 0$, el valor de la viscosidad $[\eta]$ predicha es más baja. Cuando esto sucede es difícil suponer o imaginarse un proceso de adsorción preferencial, debido a la fuerte interacción entre los componentes de la mezcla. Entre los ejemplos de este tipo de comportamiento viscosimétrico pueden señalarse el correspondiente al reportado para los polímeros: poli (vinilpirrolidona) (PVP) y poli (metacrilato de p-terc-butilfenilo) (PBPh) en la mezcla 1, 4-dioxano/cloroformo (22). El parámetro de interacción χ_{12} de esta mezcla es negativo y consecuentemente se debería esperar una desviación negativa del valor de $[\eta]$ de los polímeros indicados previamente de acuerdo con lo establecido por Dondos y Patterson (18).

La Figura 6.3 ilustra el comportamiento observado, que corresponde a lo esperado de acuerdo con los parámetros termodinámicos de la mezcla de solventes.

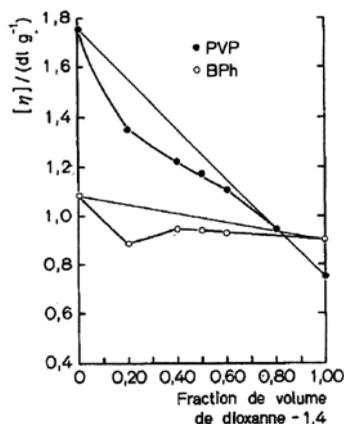


Figura 6.3.

Variación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$: (●) PVP en la mezcla 1,4-Dioxano/cloroformo en función de la composición de la mezcla a 298 K y de (○) PBh en la misma mezcla a 298 K (22)

En una mezcla de solventes que tengan una energía libre de exceso positiva (G_E), $G_E > 0$, tal como benceno-ciclohexano, el valor de $[\eta]$ para el PBh se muestra en la Figura 6.4.

Como se puede apreciar en la Figura 6.4, los valores de $[\eta]$ son más altos que los valores medios de $[\eta]$ ponderados desde los valores de los solventes puros. Resultados similares se han reportado para poli (estireno) en la misma mezcla.

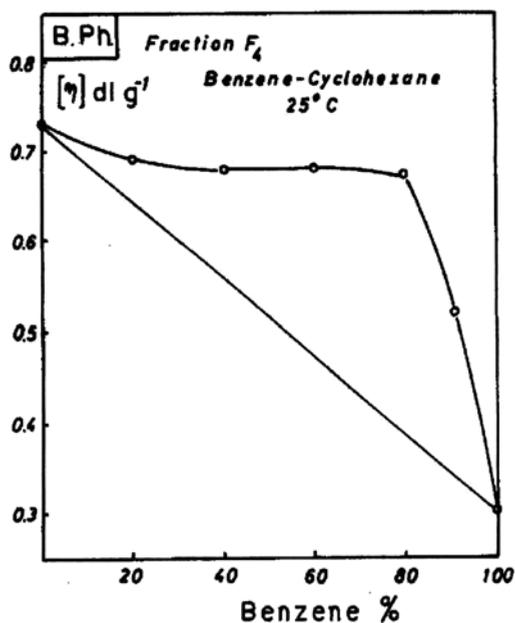


Figura 6.4.

Valores de viscosidad intrínseca $[\eta]$ para el PBPh con la variación de la composición solvente en la mezcla benceno-ciclohexano.

Otro sistema estudiado es el poli (metacrilato de 4-tert-butilfenilo) (PBPh) en tetrahidrofurano (THF)-cloroformo (CHCl_3) (8). La mezcla recién señalada presenta una energía libre de exceso negativa ($G_E < 0$).

Una preferencia del polímero por uno de los solventes generando el fenómeno ya mencionado de adsorción preferencial ha sido estudiado profusamente y por tanto amerita ser analizado. Se denomina a este comportamiento, fenómeno de adsorción preferencial.

El fenómeno de adsorción preferencial es muy frecuente en sistemas ternarios que contienen polímeros en solución diluida, y se ha observado que está determinado por diversos factores. Entre ellos, los principales que deben ser considerados son la temperatura, naturaleza de los solventes, peso molecular del polímero, naturaleza termodinámica de los solventes y de las mezclas de solventes, composición de la mezcla binaria y la estructura química del polímero. La influencia de estos parámetros se ha estudiado para varios sistemas poliméricos no polares tal como el poliestireno (23-25).

Los polímeros polares han sido más estudiados que los correspondientes apolares. Debe considerarse además de lo anterior, la tacticidad del polímero, la polaridad de los grupos laterales y la posibilidad de interacciones específicas entre grupos polares del polímero y uno de los componentes de la mezcla de solventes.

Un ejemplo de cosolvencia negativa es la que muestra el poli (metacrilato de 4-*tert*-butilfenilo) (PBPh) en tetrahidrofurano (THF) cloroformo (CHCl_3) (8). La mezcla recién señalada presenta una energía libre de exceso negativa ($G_E < 0$) (27).

La Figura 6.5 muestra el comportamiento viscosimétrico de cinco fracciones de PBPh en la mezcla THF- CHCl_3 .

Como se puede apreciar en la Figura 6.5 los valores de $[\eta]$ son más bajos que los valores medios ponderados de las viscosidades medidas en los solventes puros. En este caso específico, los valores de $[\eta]$ en tetrahidrofurano y en cloroformo son similares. Son dos buenos solventes y con el mismo poder termodinámico para el PBPh.

Parece razonable que el fenómeno de adsorción preferencial debiera estar excluido como un factor importante en el caso de un solvente binario en el que $G_E < 0$ y donde ambos componentes son buenos solventes y con el mismo poder termodinámico para el polímero. Los coeficientes de adsorción preferencial λ para este sistema se muestran en la Figura 6.6, con el objetivo de poner de manifiesto si realmente la adsorción preferencial es un factor significativo en el caso particular recién analizado.

La Figura 6.6 muestra la dependencia del parámetro que cuantifica el monto de la adsorción preferencial, el llamado coeficiente de adsorción preferencial λ , con la composición del solvente mezclado para el sistema ternario PBPh-THF- CHCl_3 .

Los resultados mostrados en la Figura 6.6 indican una adsorción preferencial de la misma magnitud tanto del THF como del CHCl_3 con un punto de inversión, $\lambda=0$ a una composición de 50:50 (v/v) de THF- CHCl_3 . Esto implicaría que el punto de inversión representa condiciones favorables para la formación de contactos (1-2-3) en el sistema. Como los contactos (1-3) y (2-3) son energéticamente similares (igual poder solvente para el polímero), se deduce que el fenómeno estaría gobernado por factores más bien entrópicos que por factores energéticos.

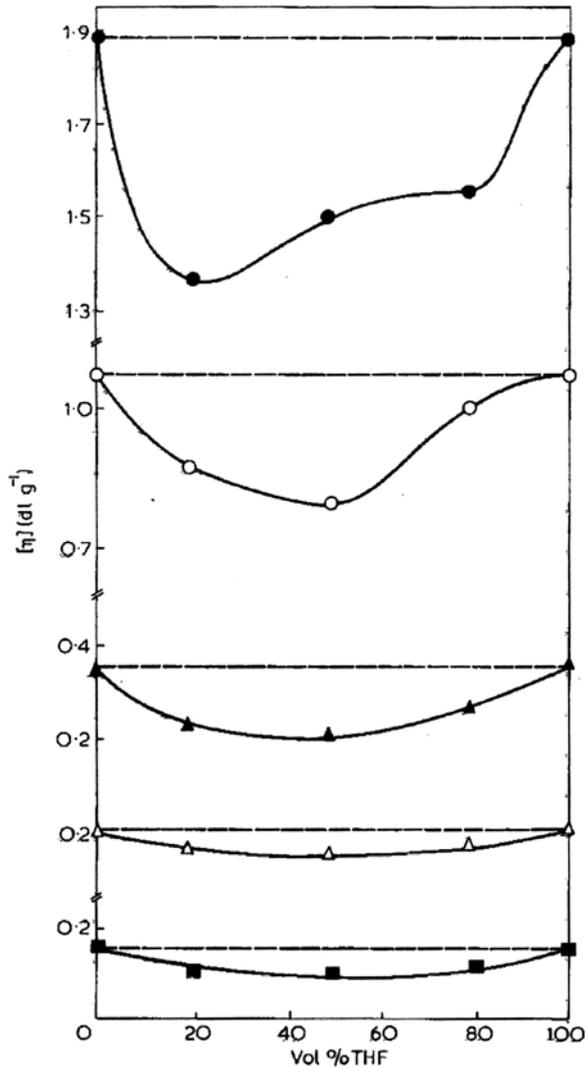


Figura 6.5.

Variación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ con la composición solvente del solvente mezclado para el sistema ternario PBPh-THF- CHCl_3 de cinco fracciones de PBPh (8).

Este comportamiento debe ser visto no solo desde un punto de vista de interacciones de solvente adsorbido-polímero, sino debe considerarse en relación con lo que sucede en el seno de la solución. Esto hace pensar que al menos dos procesos independientes contribuyen a la interacción total: i) Uno correspondería a la adsorción preferencial de un solvente por la cadena polimérica y ii) el otro,

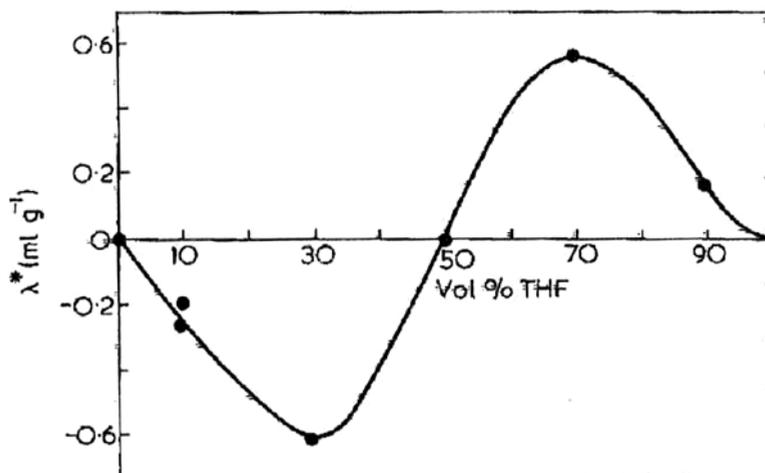


Figura 6.6.

Dependencia del parámetro λ con la composición del solvente mezclado para el sistema ternario PBPh-THF- CHCl_3 (8).

el cambio de composición en la mezcla binaria. El proceso (i) puede ser desfavorable termodinámicamente ($\Delta G_1 > 0$) pero el proceso (ii) puede ser favorable ($\Delta G_2 < 0$), de manera que el proceso total es favorable ($\Delta G_{\text{total}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 < 0$). Esto podría explicar un fenómeno de adsorción preferencial de un polímero en un solvente binario con un $G_E < 0$.

El fenómeno de sinergismo recién señalado se conoce como efecto de cosolvenencia negativa. Para explicar la causa de los efectos de cosolvenencia positiva o negativa se ha invocado, como se ha señalado, fenómenos de adsorción preferencial. No obstante, en los tópicos de adsorción preferencial existen pocos estudios experimentales sistemáticos y teorías que los describan satisfactoriamente.

Cuando un polímero se disuelve en un solvente binario se sabe, como se ha mostrado, que frecuentemente uno de los solventes solvata preferencialmente al polímero. Dicho solvente se encontraría consecuentemente en mayor proporción en las proximidades de la macromolécula respecto de la composición de la mezcla binaria en el seno de la solución.

El comportamiento de adsorción preferencial está significativamente influenciado por los varios factores ya señalados y uno de ellos es sin duda la estructura química del polímero.

No obstante el rol importante de la estructura química que condiciona la adsorción preferencial, hay a la fecha escasos estudios que tratan con el efecto de la estructura química del polímero sobre este fenómeno. Particularmente interesante parece ser el efecto del impedimento estérico de los grupos de las cadenas laterales de la cadena principal del polímero (28). Por otra parte, interacciones específicas son de fundamental importancia desde un punto de vista termodinámico, en la interpretación de la adsorción preferencial.

La mezcla tetrahidrofurano-agua (THF/agua) es muy interesante debido a que para polímeros tales como los poli (metacrilatos) el THF es uno de los buenos solventes y más utilizados para el estudio y caracterización molecular de esta serie de polímeros y el agua es a su vez un no solvente para prácticamente todos los polimetacrilatos. La mezcla en sí es fuertemente no-ideal. Esta mezcla presenta una curva de entalpía de exceso con forma de una S, con un valor cero cercano a 0,4, fracción molar de agua. La energía libre de Gibbs de exceso es positiva y tanto su entropía como su volumen de exceso son negativos sobre el intervalo completo de fracción molar.

Esta mezcla presenta un ejemplo de cosolventación y de adsorción preferencial en poli (metacrilato de *tert*-butilfenilo) (PBPh) y poli (estireno) (PS). En ambos sistemas se ha observado que el agua se adsorbe preferencialmente por los polímeros (29).

Uno de los modelos más aceptados para explicar y visualizar el fenómeno de adsorción preferencial es aquel que considera que la adsorción preferencial se localiza solamente en la primera capa de solvatación y que es uniforme a lo largo de la cadena, pero no en el volumen total del ovillo (30). De acuerdo con este modelo, la adsorción preferencial debería ser diferente si la rigidez de la cadena y el impedimento estérico aumentan.

Tomando en cuenta estos efectos de estructura química en la adsorción preferencial, Gargallo y col. (31) determinaron el coeficiente de adsorción preferencial λ de tres poli (metacrilatos aromáticos): Poli (metacrilato de fenilo) (PPh), poli (metacrilato de 4-*tert*-butilfenilo) (PBPh) y poli (metacrilato de 4-(1, 1, 3,3-tetrametilbutilfenilo) (POPh).

La Figura 6.7 muestra los resultados de adsorción preferencial encontrados para estos tres polímeros. La estructura química de los grupos laterales de estos poli (metacrilatos) se muestra en la Tabla 6.2.

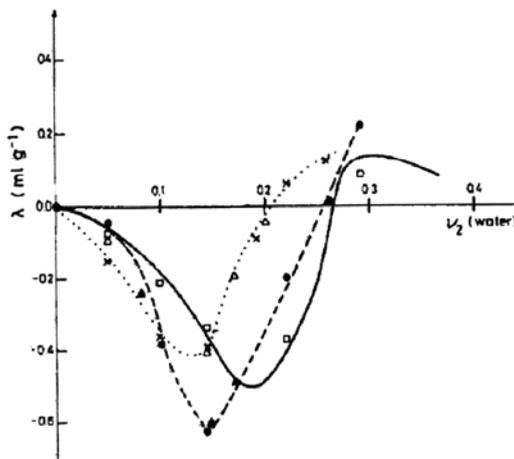


Figura 6.7.

Variación del coeficiente de adsorción preferencial λ como función de la composición solvente para poli (metacrilatos aromáticos): Poli (metacrilato de fenilo) (PPh): (●) (▲); poli (metacrilato de 4-tertbutilfenilo) (PBPh) (□) y poli (metacrilato de 4-(1,1,3,3 tetrametilbutilfenilo) (POPh) (X) (Δ) (31).

El coeficiente de adsorción preferencial λ ya mencionado y que cuantifica el monto de la adsorción de un solvente por un polímero, se define de acuerdo con la relación (6.1):

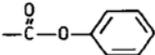
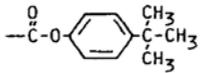
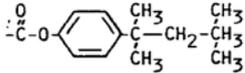
$$\lambda = (dn/dc)_{\mu} - (dn/dc)_{k} / dn/dk \quad (6.1)$$

Donde $(dn/dc)_{k}$ es el incremento del índice de refracción del polímero en la mezcla solvente respectiva, dn/dk es la variación del índice de refracción de la mezcla solvente como función de la composición y $(dn/dc)_{\mu}$ es el incremento del índice de refracción del polímero después de establecerse el equilibrio de diálisis. λ se determina experimentalmente por técnicas de refractometría diferencial y equilibrio de diálisis. En la composición de inversión, λ es cero y en el máximo de adsorción, λ es mínimo.

En el caso de los poli (metacrilatos aromáticos) mostrados en la Figura 6.7 se observa un decrecimiento en los valores de λ cuando el anillo aromático está sustituido por los grupos alquilo. Este comportamiento se puede explicar tomando en cuenta al menos dos factores. Si el modelo considerado es el que supone que el fenómeno de adsorción preferencial ocurre a lo largo de la cadena polimérica, la rigidez de la macromolécula y el volumen de los grupos laterales deberían

influenciar significativamente el monto del solvente adsorbido. Esta situación se puede observar en los resultados resumidos en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Valores de λ en la adsorción máxima, factor de rigidez de cadena σ y estructura química de los grupos laterales de los poli (metacrilatos) señalados, tomados de la referencia (31).

Polymer	λ (min) ml g ⁻¹	$\sigma = \frac{\langle r_o^2 \rangle^{1/2}}{\langle r_{of}^2 \rangle^{1/2}}$	Side group
PPH	0.62	2.75 ^a	
PBPH	0.50	2.90 ^b	
POPH	0.44	3.36 ^c	

^aHadjichristidis, *et al.*, 1972; ^bGargallo, *et al.*, 1977; ^cOjeda, *et al.*, 1980.

En la Tabla 6.2 el factor de rigidez σ de cadena se define mediante la relación (6.2):

$$\sigma = \langle r_o^2 \rangle^{1/2} / \langle r_{of}^2 \rangle^{1/2} \quad (6.2)$$

Como se puede apreciar en la Tabla 6.2, el valor del monto de adsorción preferencial medido mediante el valor de λ disminuye a medida que la rigidez de cadena y el volumen de los grupos laterales aumentan. Sin embargo, no podría además descartarse la hidrofobicidad de los grupos sustituyentes en los anillos aromáticos que podrían dificultar la adsorción de las moléculas de agua por el polímero en esta mezcla binariada THF/agua.

El efecto sobre el valor de λ de la sustitución en el anillo aromático de una serie de poli (metacrilatos), poli (metacrilato de 2,4-dimetilfenilo) (2,4-DMT), poli (metacrilato de 2,5-dimetilfenilo) (2,5-DMF), poli (metacrilato de 3,5-dimetilfenilo) (3,5-DMF) (32) (D. Radić, N. Hamidi, L. Gargallo) se ilustra en la Figura 6.8.

La Figura 6.8 muestra la variación del coeficiente de adsorción preferencial λ con la composición solvente para poli (metacrilato de 2,4-dimetilfenilo) (2,4-DMT), poli (metacrilato de 2,5-dimetilfenilo) (2,5-DMF), poli (metacrilato de 3,5-dimetilfenilo) (3,5-DMF) en la mezcla THF / agua (32).

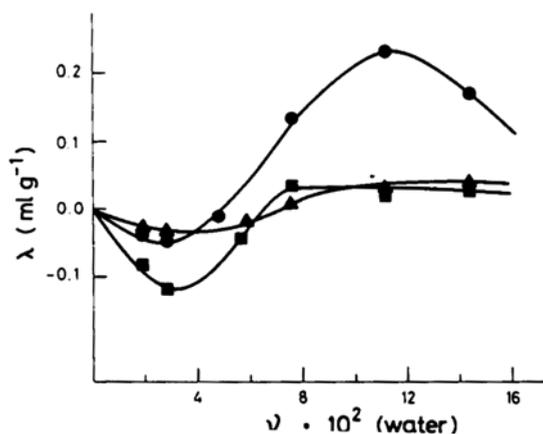


Figura 6.8.

Variación del coeficiente de adsorción preferencial λ con la composición solvente para poli (metacrilato de 2,4-dimetilfenilo) (2,4-DMT), poli (metacrilato de 2,5-dimetilfenilo) (2,5-DMF), poli (metacrilato de 3,5-dimetilfenilo) (3,5-DMF) en la mezcla THF/agua (32).

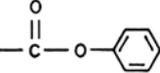
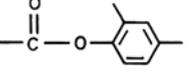
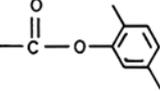
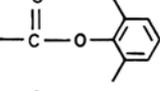
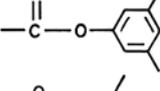
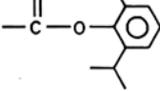
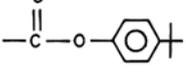
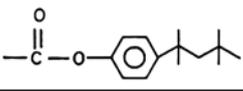
De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 6.8, el agua se adsorbe preferencialmente a baja composición de agua para los tres sistemas estudiados. λ muestra un mínimo con un punto de inversión ($\lambda=0$) a valores de v_2 (fracción en volumen de agua) muy similares para los tres sistemas poliméricos. Los resultados pueden explicarse en términos de la simetría de los grupos laterales.

En la Tabla 6.3 se resumen resultados reportados para varios polimetacrilatos aromáticos con diferentes sustituciones en el anillo, con sus características de adsorción preferencial y rigidez de cadena.

En la Figura 6.9 se muestra la variación del coeficiente de adsorción preferencial λ a la composición donde la adsorción es máxima en función del coeficiente de rigidez de cadena σ para los polímeros considerados.

También es interesante ilustrar el efecto del volumen del grupo lateral para los poli (metacrilatos) sustituidos en la posición orto (32). En efecto, los poli

Tabla 6.3. Polimetacrilatos aromáticos con diferentes sustituciones en el anillo de la cadena lateral, con sus características de adsorción preferencial (punto de inversión) $\lambda = a$ valores de v_2 (fracción en volumen de agua); λ mínimo; volumen molar de la unidad monomérica V , y factor de rigidez $\sigma = \langle r^2_0 \rangle^{1/2} / \langle r^2_{0f} \rangle^{1/2}$ (32).

No.	Polymer	Side group	$v_2(\lambda = 0)$	λ_{\min} (ml/g)	V (cm ³ /mol)	σ	Ref.
1	PS		0.23	0.136	114.6	2.2	15
2	PtBS		0.24	0.05	173.6	2.75	15
3	PPh		0.25	0.60	135.3	2.41	12, 15
4	2,4-DMP		0.076	0.04	155.1	2.80	a
5	2,5-DMP		0.050	0.035	155.1	2.95	a
6	2,6-DMP		0.21	0.05	155.1	2.80	12
7	3,5-DMP		0.064	0.125	155.1	3.95	a
8	2,6-DPP		0.17	0.01	215.3	3.50	12
9	PBPh		0.26	0.50	194.3	2.62	14
10	POPPh		0.26	0.40	272.6	3.36	15

^aThis work.

^bCalculated with the aid of the data collected by Van Krevelen and Hoftyzer [22].

(metacrilatos de di-o-alkuilfenilos) presentan grupos laterales aromáticos voluminosos, y el efecto de esta situación se puede observar en la Figura 6.10, donde se muestra la variación del monto de la adsorción preferencial en función de la composición de la mezcla tetrahidrofurano/agua.

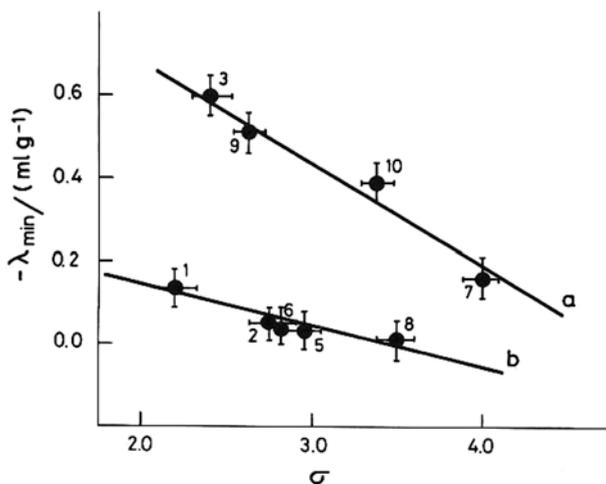


Figura 6.9.

Variación del coeficiente de adsorción preferencial λ a la composición donde la adsorción es máxima (mínimo del valor λ) en función del coeficiente de rigidez de cadena σ para los polímeros considerados en la Tabla 6.2.

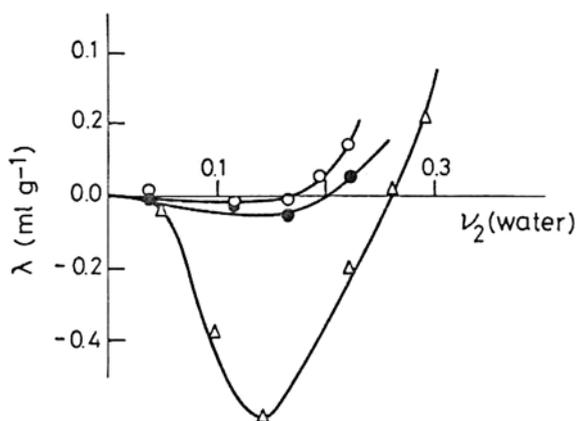
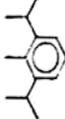


Figura 6.10

Variación de la adsorción preferencial en función de la composición solvente para (Δ) PPh; (\bullet) PDMPH; (\circ) PDPPH (33).

La Tabla 6.4 resume el comportamiento de adsorción preferencial y las propiedades de los polímeros correspondientes.

Tabla 6.4. Coeficiente de adsorción preferencial λ ; composición donde la adsorción es máxima (mínimo del valor λ); volumen molar del grupo lateral; peso molecular promedio en peso M_w ; estructura química del grupo lateral y coeficiente de rigidez de cadena σ para los polímeros considerados.

Polymer	$v_2 (\lambda = 0)$ % v/v	λ min ml mg ⁻¹	Molar volume of side group (cm ³)	n	$\overline{M}_w \times 10^{-5}$	Side group	$\sigma = \frac{\langle r^2 \rangle_o^{1/2}}{\langle r^2 \rangle_{of}^{1/2}}$
PPH	0.26	-0.60	0.933	6	2.47		2.45
PDMPH	0.21	-0.05	1.016	8	2.60		2.83
PDPPH	0.17	<-0.01(-0.0)	1.040	12	2.44		3.46

Como se puede apreciar, la cantidad de agua adsorbida por el polímero decrece cuando el volumen (V) y el número de átomos de carbono (n) de la cadena lateral aumenta.

Para el sistema ternario formado por algunos poli (metacrilatos de alquilo)s en la mezcla 1, 4-dioxano/metanol, se encontró que su comportamiento de adsorción preferencial se podía explicar en términos de interacciones específicas entre el grupo carbonilo de los ésteres y el metanol (33).

Se observó que la composición de inversión depende también del volumen molar o del número de átomos de carbono del grupo lateral del polímero (34) (I. Katime, L. Gargallo, D. Radić, A. Horta).

La Figura 6.11 muestra la variación del coeficiente de adsorción preferencial λ como función de la fracción en volumen del metanol, u_2 , para el poli (metacrilato de metilo) (PMMA), Poli (metacrilato de etilo) (PEMA), y poli (metacrilato de isobutilo) (PiBMA).

En la Figura 6.12 se ilustra el resultado encontrado para la dependencia de la composición de inversión con el número de átomos de carbono (n) de la cadena lateral para los polímeros resumidos en la Tabla 6.4.

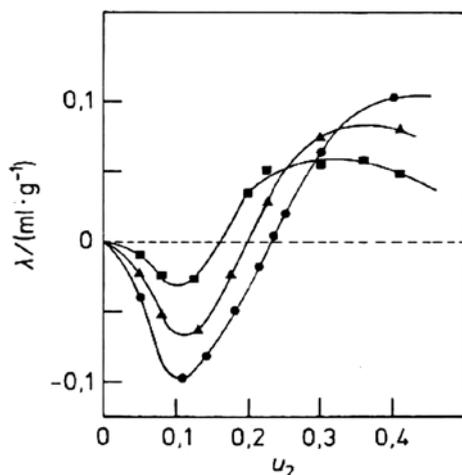


Figura 6.11.

Variación del coeficiente de adsorción preferencial λ como función de la fracción en volumen de metanol, u_2 , para (PMMA) (●) (PEMA (▲), y (PiBMA) (■) a 298 K (34).

Tabla 6.5. Coeficiente de adsorción preferencial λ , de poli (metacrilatos de alquilo) en 1, 4-dioxano (1) / metanol (2). Composición en el punto de inversión, u_2 ($\lambda = 0$), volumen molar, V , número de átomos de carbono, n , de los grupos laterales y peso molecular promedio en peso, \overline{M}_w , del polímero.

Polymer	u_2 ($\lambda = 0$) in vol.-%	$\frac{\lambda_{\min} \cdot 10^2}{\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}}$	$V / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	n	$\overline{M}_w \times 10^{-6}$	Side group
PMMA	23	-9,8	60	1	0,61	-OCH ₃
PEMA	20	-6,7	76	1	0,435	-OCH ₂ -CH ₃
PIBMA	15	-3,2	108	4	0,32	-O-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃
PCHMA		-0,3 ^{a)}	128	6	6,04	-O-C ₆ -H ₁₁
PStMA	-	>0 ^{b)}		18		-O-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃

a) λ determined at 10 vol.-% methanol content.

b) λ determined at 5 vol.-% methanol content.

La Tabla 6.5 resume los valores del coeficiente de adsorción preferencial a la composición donde la adsorción es máxima (mínimo en la curva), el volumen molar y la estructura química de los grupos laterales, y el peso molecular promedio en peso de las muestras. Es interesante señalar que la cantidad de metanol adsorbido por el polímero decrece cuando el volumen molar (V) y el número de átomos de carbono (n) de la cadena lateral aumenta.

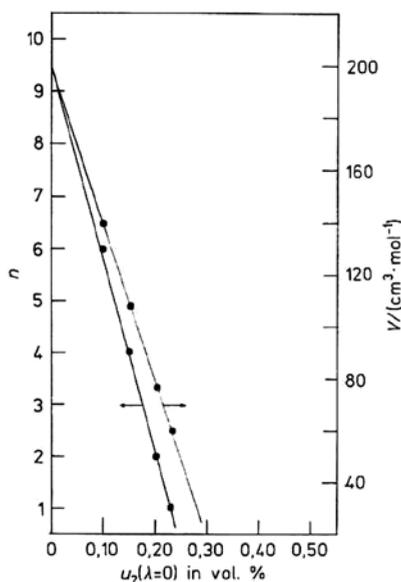


Figura 6.12.

Dependencia de la composición de inversión, u_2 ($\lambda=0$) con el volumen molar (V) y el número de átomos de carbono (n) de la cadena lateral (34).

Estos resultados indican que el tamaño y la naturaleza del grupo lateral juega un rol importante en la adsorción del componente polar de la mezcla. Es por esta razón que este comportamiento puede ser explicado en términos de interacciones específicas entre los grupos carbonilos de los ésteres y el metanol, como ya se había señalado.

Otro sistema interesante que se ha reportado es el estudio del comportamiento de la poli (vinilpirrolidona) (PVP) en solventes binarios uno de ellos es THF/agua, donde se observa un aumento de la solubilidad del polímero (35) y en mezclas conteniendo componentes aromáticos (36). El objetivo de estas investigaciones fue poner de manifiesto la influencia de la estructura química, en este caso, de diferentes solventes binarios en la adsorción preferencial del PVP. Los solventes binarios elegidos fueron: 2-propanol-cumeno, 2-propanol-mesitileno, 2-propanol-p-xileno, 2-propanol-etilbenceno y 2-propanol-tolueno. La Figura 6.13 muestra la variación de los valores de λ con la composición solvente.

Como se ha podido apreciar, la variación de los valores de λ con la composición del solvente binario, los componentes aromáticos son adsorbidos en el intervalo de 0 a \approx 40 %, no obstante, la cantidad de moléculas adsorbidas es más bien

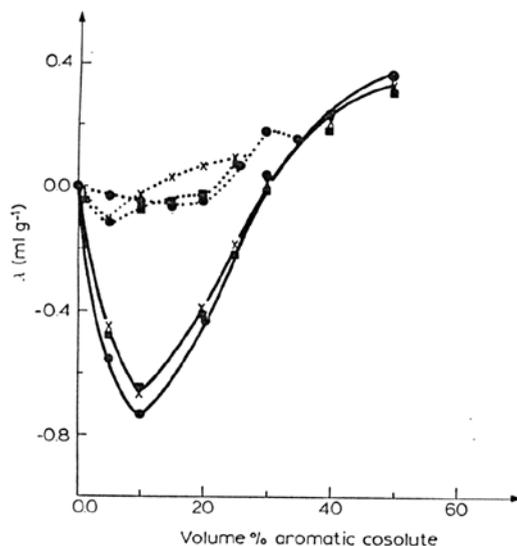


Figura 6.13.

Variación de los valores de λ con la composición solvente para los sistemas ternarios (.....): PVP-2-propanol-cumeno y (---): PVP-2-propanol-mesitileno para tres fracciones estudiadas (●) $M_w = 360000$; (■) $M_w = 40000$; y (x) $M_w = 10000$ (36).

diferente para los dos isómeros. Este resultado podría explicarse en términos del impedimento estérico presentado por los grupos isopropilos del cumeno, lo que se reflejaría en el valor más bajo de λ . No se aprecia una influencia significativa del peso molecular del polímero estudiado.

En las tres mezclas analizadas, los componentes aromáticos son preferencialmente adsorbidos a bajas composiciones de mezcla, siendo el p-xileno más adsorbido que el etilbenceno y el tolueno.

Para poder explicar el comportamiento experimental encontrado para el PVP en las diferentes mezclas, se ha tomado en cuenta algunas de las características más relevantes de los solventes mezclados. Se ha supuesto que tanto la polarizabilidad de los grupos metilos sustituyentes del anillo aromático y cómo los cambios en la naturaleza de las interacciones entre el soluto polar, 2-propanol, y el componente aromático en las mezclas binarias afectarían los valores del parámetro de adsorción preferencial λ .

La importancia de las interacciones dipolo-dipolo inducido y los factores estéricos en la formación de un complejo molecular entre un componente polar y

un solvente no polar aromático se ha puesto de manifiesto a base de estudios de NMR.

Las interacciones moleculares en mezclas líquidas binarias a su vez se ha estudiado con ayuda de medidas de viscosidad. Yadava y col. (37-39) utilizaron datos de viscosidad para obtener un valor de la energía de intercambio W_{visc} (39). Este parámetro puede estimarse mediante el uso de la ecuación (6.3) propuesta por Grunberg (40).

$$\ln \eta_{12} = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 d_1 \quad (6.3)$$

En la ecuación (6.3) η_1 y η_2 son las viscosidades y x_1 y x_2 las fracciones molares de los componentes 1 y 2, respectivamente. η_{12} es la viscosidad de la mezcla. La constante d_1 es proporcional a W , donde como ya se ha señalado W es la energía de intercambio.

Valores negativos grandes del parámetro d para una mezcla binaria con ciclohexano indicaría la existencia de interacciones débiles debido mayoritariamente a fuerzas de dispersión. Valores positivos más altos del parámetro d para las mezclas preparadas con p-xileno y mesitileno se deberían al aumento de las interacciones dipolares, tomando en cuenta la polarizabilidad más alta de los metilos que sustituyen los anillos aromáticos (valores negativos para W_{visc}).

Tomando en cuenta el análisis previo, se han obtenido resultados sorprendentes. En efecto, el valor del coeficiente de adsorción preferencial λ , es menor para tolueno con un W_{visc} positivo que los valores de λ para p-xileno y mesitileno con valores negativos de W_{visc} , respectivamente. La Tabla 6.6 resume los resultados obtenidos.

De acuerdo con Grunberg (40), W_{visc} podría ser una buena aproximación del valor del calor de mezcla. Los resultados resumidos en la Tabla 6.5 muestran que los valores de W_{visc} son proporcionales a los valores del parámetro λ . Los valores negativos grandes de W_{visc} para p-xileno y mesitileno en un solvente polar pueden ser considerados como evidencia experimental de un efecto entálpico efectivo en estos sistemas binarios relativos al sistema tolueno-2-propanol, todo ello tiene una influencia significativa en el valor del coeficiente de adsorción λ . Horta y col. (41) y Katime y col. (34) han estudiado y reportado el efecto de interacciones específicas en la adsorción preferencial de sistemas polares, tanto desde un punto de vista teórico como experimental.

Tabla 6.6. Valores del coeficiente de adsorción preferencial λ expresado en mg de solvente por gramo de polímero (mg g^{-1}) en el máximo de adsorción (mínimo en λ), volumen molar del solvente, valor de los parámetros d y W_{visc} para los solventes aromáticos indicados.

Aromatic solvent	Molar volume ³² ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{mol}$)	λ (mg g^{-1})	d parameter at ~50% mol	W_{visc} interchange energy (J mol^{-1})
Toluene	106.85	1.12	-0.12	+60.7
Ethylbenzene	123.06	1.22		
<i>p</i> -xylene	123.92	4.76	+0.24	-149.6
Mesitylene	140.00	4.67	+0.20	-134.5

Descripción termodinámica. Teoría de los equilibrios de asociación

Como se ha señalado previamente, el fenómeno de adsorción preferencial o selectivo es un fenómeno muy frecuente en sistemas ternarios compuestos de un polímero y un solvente binario. Hay una gran variedad de sistemas ternarios estudiados y reportados, particularmente aquellos que contienen al menos un componente polar.

En numerosos casos han adquirido mucha importancia las interacciones específicas entre grupos polares, siendo la formación de enlaces de hidrógeno una de real relevancia. Este sería el caso especialmente cuando los componentes del sistema son alcoholes.

En estos sistemas ternarios con interacciones específicas no se puede suponer que el mezclado sea al azar. Debido a esta razón, las teorías termodinámicas tradicionales utilizadas para interpretar las propiedades de los sistemas ternarios, como el formalismo de Flory-Huggins (42) o la ecuación de estado de Flory (43), no podrían aplicarse a estos sistemas.

Para el caso particular de sistemas con efectos específicos fuertes, como enlaces de hidrógeno, Pouchly y col. (44-46) desarrollaron y propusieron un marco teórico basado en la teoría de los equilibrios de asociación. En tales teorías se reconoce la existencia de complejos asociados formados a partir de moléculas individuales y dentro de este marco de acción se derivan las propiedades termodinámicas a partir de las constantes de equilibrio para la respectiva asociación.

La teoría de los equilibrios de asociación fue primeramente desarrollada y aplicada solo a casos en los cuales uno de los dos líquidos de la mezcla solvente se autoasociaba e interactuaba específicamente con el polímero, en cambio el otro solvente era inerte.

Horta, Radić y Gargallo (41) extendieron el tratamiento teórico a los casos en los cuales uno de los líquidos se autoasociaba, interactuaba específicamente con el polímero, y a su vez interactuaba específicamente con las moléculas del otro solvente.

Esta última situación es más general y los resultados teóricos obtenidos incluyen los casos previos de un solvente inerte como un caso particular.

Este último tratamiento se utilizó para derivar el monto de adsorción preferencial para sistemas polímero-solventes mezclados en los cuales uno de los dos líquidos en el solvente binario (B) se autoasocia e interactúa específicamente con el polímero y con el otro líquido (A). El modelo toma en cuenta las constantes para la asociación de una molécula de B a un sitio en A y de una molécula de B a un sitio en el polímero y además las correspondientes constantes para la autoasociación múltiple de B para el caso donde la primera molécula de B está asociada ya sea con A o con el polímero está libre.

Los resultados teóricos fueron aplicados a los sistemas poli (metacrilatos de alquilo). Alquilos: metil (Me) PMMA, etilo (E) PEMA, isobutilo (iBut) PiBM en el solvente mezclado metanol (B) – 1,4-dioxano (A).

La Figura 6.14 muestra la comparación de la teoría con los datos experimentales para el coeficiente de adsorción preferencial λ de los poli (metacrilatos de alquilo) indicados en 1,4-dioxano-metanol.

Como se puede apreciar, en los resultados mostrados en la Figura 6.14 se encontró un acuerdo cuantitativo entre los resultados teóricos y los resultados experimentales en lo que dice relación con la dependencia del coeficiente de adsorción preferencial λ con la composición del solvente mezclado, en el caso elegido como ejemplo: poli (metacrilatos de alquilo) – 1,4-dioxano-metanol.

Por otra parte es interesante destacar que en este tipo de sistemas los resultados experimentales indican que la adsorción preferencial está significativamente influenciada por el tamaño de los grupos laterales unidos al esqueleto principal de la cadena polimérica. Este comportamiento se ha reportado también en otros sistemas ternarios relacionados.

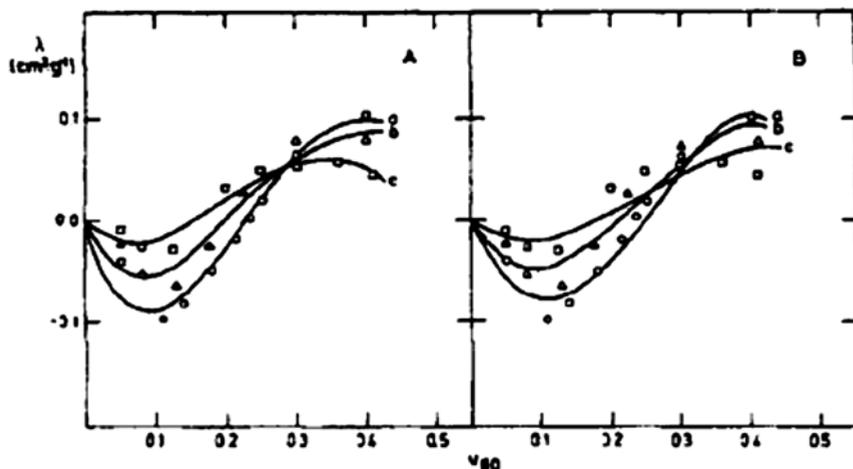


Figura 6.14.

Comparación de la teoría con los datos experimentales para el coeficiente de adsorción preferencial λ de los poli (metacrilatos de alquilo) indicados en 1, 4-dioxano-metanol (v_{B0} = fracción en volumen de metanol). (o) PMMA (alquilo=Me); (Δ) PEMA (Et); (\square) PiBM (iBU).

En efecto, el monto de adsorción de metanol disminuye cuando el tamaño del grupo lateral aumenta y finalmente desaparece cuando el grupo lateral es suficientemente voluminoso.

Es interesante analizar también los resultados experimentales acerca de la adsorción preferencial de la familia de los poli (itaconatos de dialquilos) en 1, 4-dioxano-metanol (47).

La estructura química de estos polímeros se muestra en la Figura 6.15.

La dependencia del coeficiente de adsorción preferencial λ , para PDMI, PDEI, PDPI, y PDBI en las mezclas 1, 4-dioxano (A)-metanol (B) como función de la fracción molar de metanol en la mezcla solvente, μ_{B0} ($\mu_{A0}=1-\mu_{B0}$), se muestra en la Figura 6.16.

Como se puede observar, a bajos valores de μ_{B0} el metanol se adsorbe preferencialmente por el polímero, y además en todos los casos estudiados se encuentra un punto de inversión en la solvatación ($\lambda=0$).

Una descripción cuantitativa de los resultados experimentales de la variación de λ con la composición solvente μ_{B0} y su dependencia con la naturaleza química

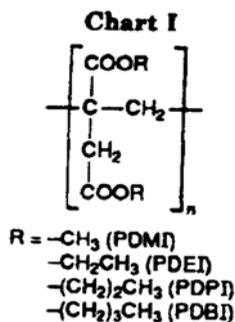


Figura 6.15.

Estructura química de poli (diiconatos de alquilo): dimetil (PDMI); dietil (PDEI); dipropil (PDPI); dibutil (PDBI) (41).

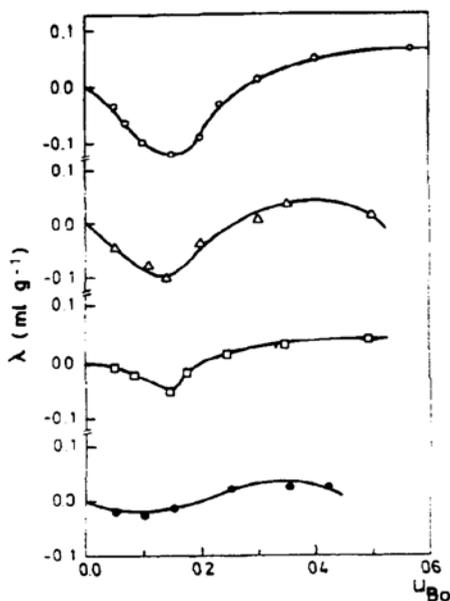


Figura 6.16.

Variación del coeficiente de adsorción preferencial λ , para PDMI (o), PDEI (Δ), PDPI (\square), y PDBI (\bullet) en las mezclas 1, 4-dioxano (A)–metanol (B) como función de la fracción molar de metanol en la mezcla solvente a 298 K.

de los grupos laterales del polímero en dichos sistemas se encontró aplicando la teoría de los equilibrios de asociación.

La Figura 6.17 muestra los resultados de λ calculados con la teoría de los equilibrios de asociación utilizando los valores de los parámetros derivados de dicha teoría.

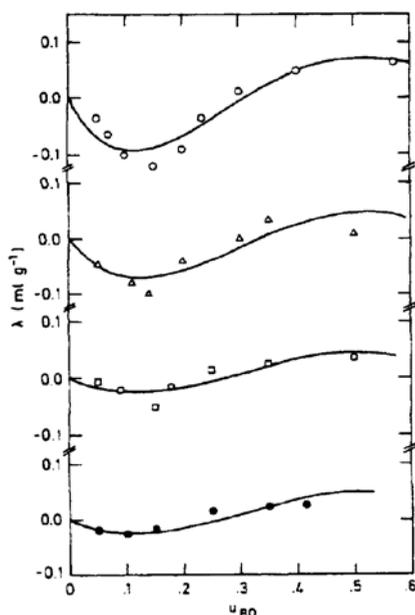


Figura 6.17.

Comparación de los coeficientes de adsorción preferencial λ teóricos y experimentales de los poli(itaconatos de dialquilo) en la mezcla 1, 4-dioxano-metanol.

Puntos: resultados experimentales para PDMI (o), (alquil=Me); PDEI (Δ) (Et); PDPI (\square) (nPr); PDBI (\bullet) (nBu). Curvas: Resultados teóricos calculados utilizando un conjunto de valores de parámetros derivados de la teoría de los equilibrios de asociación (47).

Como se observa en la Figura 6.17 la teoría de los equilibrios de asociación proporciona una muy buena descripción de los resultados experimentales.

REFERENCIAS

- (1) MORGAN, P. W. and Kwolek, S. L. *Macromolecules*, 8, 104 (1975).
- (2) RADIĆ, D. Boys, D. and Gargallo, L. *Polymer*, 18, 121-123 (1977).
- (3) SARKAR, D. K. and Palit S. R. *J. Polym. Sci.*, C30, 69 (1970).
- (4) TUZAR, Z. and Kratochvil, P. *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 32,3358 (1967).
- (5) TUZAR, Z. and Bohdanecky, M. *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 34, 289 (1969).

- (6) DONDOS, A. Rempp, P. and Benoit, H. J. *Polym. Sci.*, C30, 9 (1970).
- (7) DONDOS, A. *Makromol. Chem.*, 162,113 (1972).
- (8) RADIĆ, D. and Gargallo, L. *Polymer*, 22,1045 (1981).
- (9) COWIE, J. M. G. and McCrindle, J. T. *Eur. Polym. J.* 8, 1325 (1972).
- (10) MEZA, R., Gargallo, L. *Eur. Polym J.* 13,235-238 (1977).
- (11) TOMPA, H. "Polymer Solutions". Academic Press, New York, ()
- (12) MORAWETZ, H. "Macromolecules in Solution", A Wiley - Interscience publication (1975).
- (13) GARGALLO, L., Radić, D. *Adv. Colloid Interface Sci.* 21, 1 (1984).
- (14) GARGALLO, L., Horta, A. *Reviev. Bol. Soc. Chil. Quim.* 37, 47-77 (1992).
- (15) READ, B. E. *Trans. Faraday Soc.* 56, 382 (1960).
- (16) KATIME, I., Valenciano, R., and Teijon, M. J. *Eur. Polym. J.* 15, 261 (1979).
- (17) GARGALLO, L., Radić, D., I. Katime, *Eur. Polym. J.* 16, 383 (1980).
- (18) DONDOS, A. and Patterson, D. J. *Polym Sci. (A-2)* 7, 209 (1969).
- (19) DONDOS, A., and Benoit, H. *Makromol. Chem.*, 133,119 (1970).
- (20) WOLF, B. A. and Willms, M. M. *Makromol. Chem.*, 179, 2665 8 (1978).
- (21) DEB, P. C. and Palit, S. R. *Makromol. Chem.* 166, 227 (1973).
- (22) GARGALLO, L., *Makromol. Chem.*, 177, 233-239 (1976).
- (23) KATIME, I., Aguilar, F. *An. Quim.* 78, 246 (1982).
- (24) KATIME, I., Garro, P., Teijon, J. M. *Polym. J.* 11, 881 (1975).
- (25) VIRA, F., Vira, K., Aroni, F., Dondos, A. *Eur. Polym. J.* 10, 891 (1974).
- (26) POUCHLY, J., Zivny, A., and SolcK. *J. Polym. Sci. (C)* 23,245 (1968).
- (27) OSWAL, S. L., and Deshpande D. D. *Indian J. Chem. (A)*, 16, 9, 798 (1978).
- (28) KATIME, I., Gargallo, L., Radić, D. and Horta, A. *Makromol. Chem.* 186, 2125-2131 (1985).
- (29) GARGALLO, L., Hamidi, N., Katime, I., Radić, D. *Polymer Bull.* 14, 393-398 (1985).
- (30) GARGALLO, L., Rios. H., and Radić, D. *Polymer Bulletin*, 11, 525 (1984).
- (31) HORTA, A. and Fernandez-Pierola, I., *Macromolecules*, 14, 1519 (1981).
- (32) RADIĆ, D., Hamidi, H., Gargallo, L., *Eur. Polym. J.*, 24, 8, 799-802 (1988).
- (33) GARGALLO, L., Radić, D. *Polym. Commun.*, 26, 149-152 (1985).
- (34) GARGALLO, L., Rios, H., and Radić, D. *Polym. Bull.* 11, 525 (1984).
- (35) GARGALLO, L., Muñoz, M. I., Rios, H., Radić, D. *J. Colloid and Intert. Sci.* 113,2,480-483 (1986).
- (36) HOMER, J. and Yadava, R. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 611 (1974).
- (37) YADAVA, R. R., Yadava, S. S. *Indian J. Chem.* 18A, 120 (1979).
- (38) HOMER, J. and Yadava, R. R. *Tetrahedron*, 29, 3853 (1973).
- (39) YADAVA R. R. and Yadava S. S., *Indian J. Chem.* 16 A, 826 (1978).
- (40) GRUMBERG, L. *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1293 (1954).
- (41) HORTA, A., Radić, D., Gargallo, L. *Macromolecules*, 22,4267-4272 (1989).
- (42) HUGGINS, M. L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 43,1 (1942).
- (43) FLORY, P. J. *J. Chem. Phys.*, 660 (1941), 10, 51 (1952).
- (44) POUCHLY, J., Zivny, A. *Makromol. Chem.* 183,3019 (1982).
- (45) POUCHLY, J., Patterson, D. *Macromolecules*, 9, 574 (1976).
- (46) POUCHLY, J., Zivny, A. *Makromol. Chem.* 186, 37 (1985).
- (47) HORTA, A., Radić, D., Gargallo, L. *Macromolecules*, 23,5320-5325 (1990).

7. MODELO DE ISÓMEROS ROTACIONALES

DESCRIPCIÓN DEL MODELO

Para obtener una descripción adecuada y rigurosa de una cadena polimérica se debe recurrir a uno de los modelos teóricos más realistas diseñados, el de isómeros rotacionales (1-3). En este modelo como en todos los desarrollados mediante la estadística conformacional se ignora la interacción mutua entre las cadenas, para centrarse en el estudio de las propiedades conformacionales que son propias de moléculas aisladas.

Este modelo representa una cadena macromolecular donde se analizan los dos tipos diferentes de contribuciones que tienen lugar en la rotación de un enlace molecular: 1) El potencial de torsión intrínseco de dicho enlace, el que se caracteriza por una función de energía potencial que representa una serie de valores mínimos de potencial, separados por barreras cuya altura, al igual que la localización de los mínimos correspondientes, son propiedades intrínsecas de cada enlace, y 2) las interacciones entre átomos o grupos de átomos que se ubican a uno y otro lado del enlace en cuestión, pero que no están enlazados directamente a él. Estas son las llamadas interacciones de corto alcance y cuya contribución al potencial se superpone a la del potencial intrínseco, haciendo variar la función de energía potencial. En general, con ellas se obtiene un valor modificado en relación con el de torsión de la altura de las barreras, así como la de posición de los mínimos. En este modelo se prescinde estudiar las interacciones de largo alcance, que corresponden a las que se originan entre grupos separados por cinco o más enlaces a través del esqueleto macromolecular.

De esta manera, las moléculas en cadena se asemejan a una serie de unidades repetitivas ($N + 1$ eslabones) conectados por N segmentos de igual longitud b , que representan a los enlaces reales. Estos se unen de forma tal que cada par de segmentos consecutivos definen un ángulo de valor fijo θ . Además según se puede apreciar en la Figura 7.1, la dirección del enlace $i + 1$ que une las unidades $i + 1$ e $i + 2$ no solo depende de la dirección del enlace i , es decir, del ángulo de enlace θ_i , sino que también depende de la dirección del enlace $i - 1$ del ángulo diedro φ_i que existe entre respectivos pares de enlaces $i - 1, i$ e $i, i + 1$.

Al girar el segmento $i + 1$ variando el ángulo φ_i se produce una interacción entre el eslabón $(i + 1)$ y el $(i - 1)$ no permitiendo que el ángulo φ_i pueda adoptar todos los posibles valores desde 0 hasta 2π con igual probabilidad.

Para poder trabajar con este concepto de manera sencilla se utilizan las simplificaciones introducidas por Flory considerando la aproximación de isómeros rotacionales. En esta aproximación se reemplaza, artificiosamente, el intervalo continuo de posibles valores de φ_i por un conjunto apropiado de estados rotacionales. Estos se obtienen a partir de las características de los potenciales de rotación impedida de los enlaces de la cadena. Estos estados se escogen normalmente, haciéndolos coincidir con los mínimos de la función de potencial obtenida al estudiar la interacción entre las unidades $(i + 1)$ e $(i - 1)$ en función de φ_i . Se selecciona, de esta forma, un conjunto de valores discretos (los más probables o estables), corrientemente tres para polímeros con esqueleto carbonado, y no un intervalo (ver Figura 7.1 para la unidad $i + 2$).

En la Figura 7.2 se ilustra la curva típica de potenciales de rotación impedida en función del ángulo de rotación de un enlace.

La aproximación de isómeros rotacionales es adecuadamente realista para aquellos enlaces que tengan los distintos mínimos separados por barreras de potencial con valores superiores al factor de Boltzmann, RT , como es el caso del poli (óxido de etileno) (PEO).

Para polímeros cuyos enlaces no presentan barreras de energía superiores a RT , como ocurre con los polímeros poli (dimetilsiloxano) (PDMS), poli (metilfenilsiloxano) (PMPS) también se puede aplicar este modelo. A pesar que queda desprovisto de su principal base física, la aplicación puede justificarse si se adopta un artificio matemático adecuado como utilizar el hecho de que la integral de una función continua (como es el potencial) puede aproximarse a una suma de términos discretos.

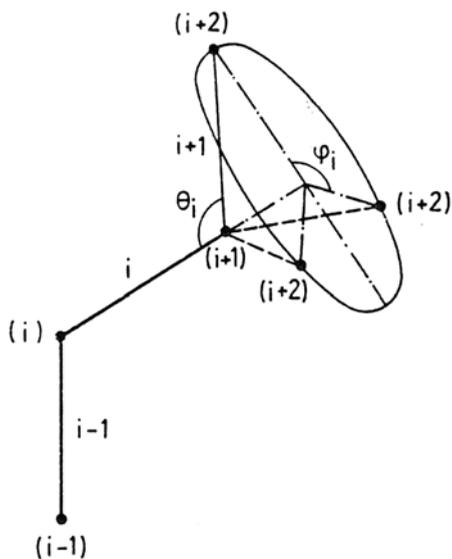


Figura 7.1.
Representación espacial de la rotación interna del enlace $i + 1$. Cono de rotación (1).

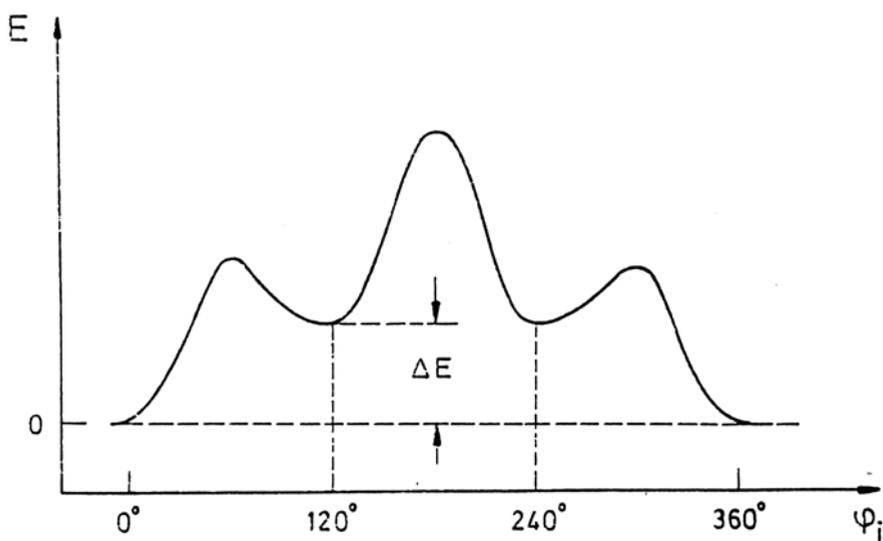


Figura 7.2.
Curva típica de energía conformacional en función del ángulo de rotación de un enlace (4).

Para esqueletos carbonados generalmente se seleccionan para f tres posiciones de máxima probabilidad. Para ciertos casos específicos de polímeros se especifican por medio de los ángulos:

- $\varphi = 0^\circ$ posición trans (t)
- $\varphi = 120^\circ$ posición gauche más (g +)
- $\varphi = 240^\circ$ posición gauche menos (g -)

El isómero trans se define como aquel en el que los segmentos $i - 1$ e $i + 1$ se encuentran en el mismo plano. La contribución de los estados g + y g - a una conformación de la macromolécula es la de desviar la trayectoria de su cadena respecto de la conformación que tienen todos los enlaces en la posición trans (t), es decir, a formar conformaciones fuera del un plano.

El modelo de isómeros rotacionales, como se ha definido, reproduce con buena aproximación a una cadena macromolecular, ya que contiene gran parte de la información estructural de la misma. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que posee una simplificación importante, ya señalada, se desprecian las interacciones llamadas de largo alcance, las ejercidas entre eslabones separados por cinco, seis, etc., enlaces que aunque situados ya a gran distancia unos de otros a lo largo de la cadena, podrían encontrarse próximos por el replegamiento de la macromolécula en una determinada conformación. No obstante, el modelo da cuenta de las interacciones de corto alcance entre eslabones separados por tres enlaces a lo largo de la cadena (interacciones de primer orden) por las distintas energías asociadas a los diferentes isómeros. También incluye las interacciones de corto alcance entre eslabones separados por cuatro enlaces (interacciones de segundo orden) que corresponden a energías para las secuencias de dos isómeros rotacionales consecutivos dentro de cada conformación, y que no pueden descomponerse en dos interacciones aditivas de primer orden.

Realizar un estudio de interacciones de más largo alcance, aparte de complicar excesivamente el método, no presenta mucha utilidad, ya que esas repulsiones no contribuyen decisivamente a la conformación macromolecular de manera individual. Solo tendría interés analizarlas desde un punto de vista global como interacciones entre eslabones no vecinos a lo largo de la cadena, pero espacialmente próximos en una conformación dada. Y cuando el polímero es largo, estas interacciones sí que contribuyen, debido a que el número de conformaciones

posibles aumenta. Se puede mitigar este problema si se introduce la teoría del volumen excluido, en donde se procede a eliminar del conjunto de conformaciones de una molécula de cadena todas las que contienen entrecruzamientos. Se debe considerar que solo son realmente posibles las conformaciones en las que no hay un par de unidades que ocupen la misma posición en el espacio. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, en solución y a una temperatura característica del polímero, llamada por Flory “temperatura theta”, la macromolécula se encuentra en un estado en que este efecto de volumen excluido se compensa por las interacciones entre el polímero y el solvente (1). Por esta razón, en principio, el polímero en condiciones theta solo tiene interacciones de corto alcance. De esta manera se puede prescindir del efecto de las interacciones de largo alcance y de las interacciones con el solvente. La cadena macromolecular presenta un comportamiento ideal (condiciones sin perturbar). En esta situación el modelo de isómeros rotacionales se ajusta a una descripción realista del polímero.

ENERGÍA CONFORMACIONAL

De acuerdo con el modelo de isómeros rotacionales, una conformación de una molécula de cadena queda totalmente determinada especificando la secuencia de isómeros rotacionales que la constituye (3). Si N es el número de enlaces de la macromolécula, el conjunto de valores de estados isoméricos será de $N-2$ valores.

REFERENCIAS

- (1) FLORY, P.J. “Principes of Polymer Chemistry”, Cornell University Press, Ithaca, New York (1953).
- (2) HORTA, A. “Macromoleculas” Universidad Nacional de Educacion a Distancia, Madrid (1982).
- (3) VOLKENSTEIN, M.V. “Configurational Statistics of Polymer chains”, London, Interscience. High Polymers, (1963).
- (4) W.J. TAYLOR., J. Chem. Phys., 16, 257 (1948).

8. ESTADÍSTICA CONFORMACIONAL. DIMENSIONES DE CADENAS POLIMÉRICAS REALES EN SOLUCIÓN. RIGIDEZ DE CADENA

Las características moleculares esenciales para entender las propiedades físicas y fisicoquímicas de una cadena macromolecular son el volumen que ocupa en el espacio y la configuración espacial que puede adoptar.

En solución diluida, es decir, en ausencia de interacciones intermoleculares, las dimensiones de una macromolécula están determinadas principalmente por interacciones entre unidades o elementos de una cadena (1) (2) (3).

Estas interacciones pueden ser de dos tipos: aquellas que se producen entre elementos cercanos entre sí a lo largo del contorno de la cadena. Por ejemplo, las interacciones entre una unidad i , y la siguiente, $i+1$, entre i y la subsiguiente, $i+2$, etcétera. Se supone que las unidades están numeradas correlativamente desde un extremo de la cadena al otro. Las distancias de las cuales dependen estas interacciones de corto alcance vienen determinadas por los parámetros estructurales de la cadena polimérica. Por ejemplo distancia entre los átomos l y por los ángulos de enlace θ y ángulos de rotación Φ . Las interacciones de largo alcance son aquellas que implican la interacción de elementos alejados entre sí a lo largo del contorno de la cadena. Por ejemplo, las interacciones entre una unidad i y otra unidad φ , tales que entre i y φ haya un tramo largo de cadena que comprenda muchas otras unidades intermedias. Estas interacciones de largo alcance no dependen de los parámetros estructurales de la cadena, pues la correlación entre enlaces se va perdiendo a medida que crece la longitud del tramo intermedio de cadena que los enlaza. La interacción de largo alcance o de rango largo entre la unidad i y la unidad φ será importante cuando ambas se sitúen muy próximas en el espacio, es decir, cuando la cadena se retuerza formando un bucle o blonda del que las unidades i y φ sean los dos extremos en contacto.

El efecto que estas interacciones de largo alcance produce sobre el tamaño de la macromolécula se denomina corrientemente “efecto de volumen excluido” o volumen de exclusión. Su influencia es muy significativa en solución, donde las unidades monoméricas están solvatadas por el solvente. El volumen efectivo o covolumen que cada unidad ocupa en solución, y del que excluye a cualquier otra unidad, va a depender del estado de solvatación. Lo que es equivalente a decir, de las condiciones termodinámicas del sistema, principalmente de la temperatura y de la calidad termodinámica del solvente.

En condiciones termodinámicas adecuadas se puede hacer desaparecer el efecto del volumen excluido, anulando por balance de interacciones las interacciones de largo alcance que lo originan.

Cuando en un sistema polímero-solvente se anulan las interacciones de largo alcance, se dice que el sistema se encuentra en su estado θ o en condición θ de Flory. Además, el efecto del volumen excluido también es nulo en los polímeros al estado sólido o en estado amorfo.

La anulación de las interacciones de largo alcance, en el estado θ , es muy similar a la anulación de las desviaciones de la idealidad que ocurre en los gases reales en su temperatura de Boyle (4). Las moléculas de un gas también ocupan un volumen del que excluyen a las demás. Sin embargo, a la temperatura de Boyle las atracciones mutuas entre moléculas del gas compensan a las repulsiones estéricas debidas al covolumen. El resultado neto es un comportamiento ideal, como si no existieran ni interacciones ni volumen. De la misma forma, en el estado θ , el volumen excluido es nulo porque la repulsión estérica y la atracción entre unidades se compensan.

De esta forma, las cadenas poliméricas pueden estudiarse en condiciones tales, que su conformación venga determinada, únicamente, por las interacciones de corto alcance dependientes de la estructura molecular. Cuando esto ocurre y la conformación macromolecular viene determinada solo por interacciones de corto alcance o de rango corto, se dice que la macromolécula se encuentra en su estado no perturbado o sin perturbar.

Desde el punto de vista experimental, no es siempre fácil determinar la condición theta (θ). Normalmente se requieren tratamientos semiempíricos que permitan matemáticamente separar las interacciones de rango largo de las de rango corto cuando se está en régimen de perturbación o no theta.

Las dimensiones no perturbadas, $\langle r^2 \rangle_0 / M$, de un polímero se pueden determinar a partir de medidas viscosimétricas. Estos tratamientos se basan en el hecho de que en condiciones no theta (no- θ) el factor de expansión lineal de cadena α es una función creciente del parámetro del volumen de exclusión o excluido, Z , y este a su vez es una función creciente del peso molecular. El factor α se acerca a la unidad cuando el peso molecular se acerca a cero, el parámetro del volumen de exclusión es despreciable para cadenas cortas. Por esta razón se han desarrollado métodos de extrapolación a peso molecular cero de propiedades de polímeros medidas en condiciones no- θ . De esta manera se han podido separar ambos factores.

Son numerosos los tratamientos semiempíricos que se han propuesto para estos efectos. Es decir, obtener información de la conformación de la macromolécula por un lado, y realizar un estudio de los factores termodinámicos por otra.

Frecuentemente se utilizan dos métodos para determinar las dimensiones no perturbadas de macromoléculas. En ambas situaciones se trabaja en soluciones diluidas. Uno de los métodos utiliza la dependencia angular de la luz difundida por las macromoléculas. El otro método se basa en la determinación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$. Las medidas de difusión de la luz bajo condición θ proporcionan información directa de las dimensiones sin perturbar.

Las medidas de viscosidad proporcionan información similar a las de difusión de luz, pero en forma indirecta. Si el sistema polímero-solvente está bajo condiciones theta o ideales, lo que es lo mismo, cuando el segundo coeficiente del virial es cero, las dimensiones no perturbadas del polímero se calculan utilizando la ecuación de Flory-Fox dada por la relación (5) (8.1):

$$\langle r^2 \rangle_0 / M = 1/6 ([\eta]_{\theta} / \phi_0 \cdot M^{1/2}) \quad (8.1)$$

Donde $[\eta]_{\theta}$ es la viscosidad intrínseca del polímero bajo condiciones theta o ideales, y ϕ_0 es la llamada constante universal de Flory, cuyo valor teórico es $2,87 \cdot 10^{21} \text{ dl cm}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ cuando $\langle s^2 \rangle_0$ se expresa en cm^2 y $[\eta]$ en dl g^{-1} . No obstante este valor, en la práctica, se utiliza para ϕ_0 el valor de $2,50 \cdot 10^{21} \text{ dl cm}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ (6).

Es importante recordar las situaciones que se pueden generar en un balance de interacciones en un sistema de un polímero en solución:

–Si las interacciones polímero-solvente y polímero-polímero son semejantes, se está en el caso ideal o theta de Flory y la macromolécula adopta la conformación

que tendría en ausencia de solvente, originando lo que se denomina “dimensión no perturbada”. La temperatura correspondiente a esta situación es la temperatura theta (θ).

–Si las interacciones polímero-solvente son mayores que las del polímero-polímero se produce una especie de dilatación o hinchamiento del ovillo macromolecular, lo que evidentemente origina un aumento de las dimensiones de la cadena. Esta situación da una dimensión perturbada por el medio.

–Las interacciones polímero-solvente son menores que las correspondientes a las polímero-polímero, el ovillo macromolecular esta contraído. Las interacciones entre los distintos eslabones de la cadena al estar favorecidos originan una disminución de las dimensiones de la cadena. En esta situación se denomina al medio en cuestión como un solvente termodinámicamente malo.

Las teorías del volumen excluido que involucran las interacciones de rango largo se expresan normalmente en función de dos parámetros:

$$\alpha_s^2 = \langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_0 \quad (8.2)$$

$$Z = A \cdot B \cdot \sqrt{M} \quad (8.3)$$

Donde α_s es el coeficiente de expansión lineal de cadena, y Z la variable termodinámica que se puede expresar de acuerdo con la relación (8.4):

$$Z = (\langle r^2 \rangle_0 / M)^{-3/2} B \sqrt{M} \quad (8.4)$$

Siendo B una constante relacionada al parámetro de interacción polímero-solvente χ_1 .

Como ya se ha señalado, para calcular las dimensiones no perturbadas en condiciones muy alejadas de las condiciones ideales, se recurre a una serie de teorías del volumen excluido propuestas para estos efectos. Entre las más utilizadas pueden señalarse las siguientes:

Teoría de Flory-Fox (5)

Este modelo supone que los segmentos macromoleculares están uniformemente distribuidos dentro de una esfera de radio equivalente al radio medio de giro. El resultado final de este modelo se concreta en la ecuación (8.5):

$$[\eta]^{2/3} / M^{1/3} = K_{\theta}^{2/3} + 0,858 K_{\theta}^{2/3} \phi_0 \cdot B M / [h] \quad (8.5)$$

B es un parámetro de interacción polímero-solvente, K_{θ} se expresa como:

$$K_{\theta} = \phi_0 (6 \langle r^2 \rangle_0 / M)^{3/2} \quad (8.6)$$

Esta teoría ha dado buenos resultados cuando se está cercano a la temperatura theta.

Teoría de Kurata-Stockmayer

El modelo de Kurata-Stockmayer (7) mejora el modelo de Flory-Fox, en el sentido que supone que el ovillo no es esférico sino más bien elipsoidal, lo que es más real. Postulan una distribución segmentaria uniforme dentro de un elipsoide de revolución. El resultado último es la ecuación (8.7):

$$[\eta]^{2/3} / M^{1/3} = K_q^{2/3} + 0,363 \phi_0 \cdot B g(\alpha_{\eta}) M^{2/3} / [\eta]^{1/3} \quad (8.7)$$

En la relación (8.7), $g(\alpha_{\eta})$ es igual a (8.8):

$$g(\alpha_{\eta}) = 8\alpha_{\eta}^3 / (3\alpha_{\eta} + 1)^{3/2} \quad (8.8)$$

$$\alpha_{\eta}^3 = [\eta] / [\eta]_{\theta} \quad (8.9)$$

La aplicación de esta teoría requiere del uso de un procedimiento iterativo comenzando de $\alpha_{\eta} = 1$. La aplicación de este modelo se cumple en un intervalo de pesos moleculares más amplio que los anteriores. Es importante destacar que existe la siguiente relación entre α_{η} y α_S :

$$\alpha_{\eta}^3 = \alpha_S^{2,43}$$

Teoría de Burchard-Stockmayer-Fixman (8)

Sin duda este modelo es el más simple de todos. Su ecuación final se expresa de acuerdo con la relación (8.10):

$$[\eta] / M^{1/2} = K_{\theta} + 0,51 \phi_0 \cdot B M^{1/2} \quad (8.10)$$

Este modelo arroja buenos resultados para pesos moleculares menores que 10^6 y valores de coeficiente de expansión lineal de cadena viscosimétrica α_{η} menores que 1,5.

Se han propuesto varios modelos para separar las interacciones de rango corto de las interacciones de rango largo. Todos estos modelos tanto como los analizados previamente se basan en utilizar una ecuación apropiada para cuantificar el efecto del volumen excluido.

En términos generales se ilustrarán con algunos ejemplos la aplicación de uno de los modelos que con más frecuencia se utiliza.

En la Figura 8.1 se muestra una representación típica de Kurata-Stockmayer en solventes puros.

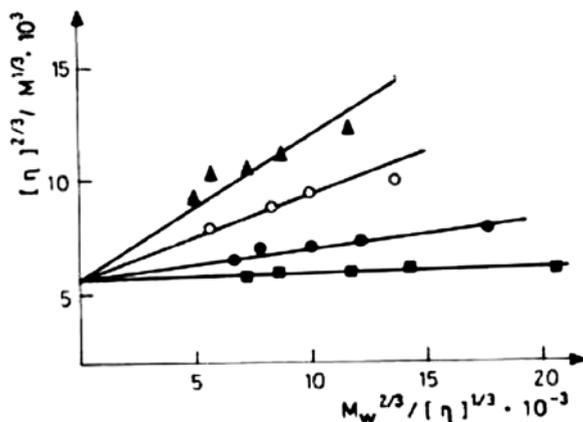


Figura 8.1.

Grafico de Kurata – Stockmayer para poli (metacrilato de ter-butilfenilo) en diferentes solventes a 298 K. (▲):tetrahidrofurano; (○):metiletil cetona; (●): acetona; (■): ciclohexano (9).

A su vez la Figura 8.2 ilustra un gráfico de Stockmayer-Fixman para poli (metacrilato de p-ter-butilfenilo) en los solventes que se indican en dicha figura, y que presentan calidad termodinámica diferente.

Valores del parámetro conformacional K_θ determinados experimentalmente a partir de datos viscosimétricos no siempre aparecen como independientes del medio en el que han sido estudiados. Son numerosos los casos en que se encuentran valores de este parámetro significativamente dependientes del solvente.

La Figura 8.3. ilustra la dependencia del valor de K_θ con el solvente, tanto en solventes puros como en solventes mezclados, para el caso del poli (metacrilato de pentaclorofenilo).

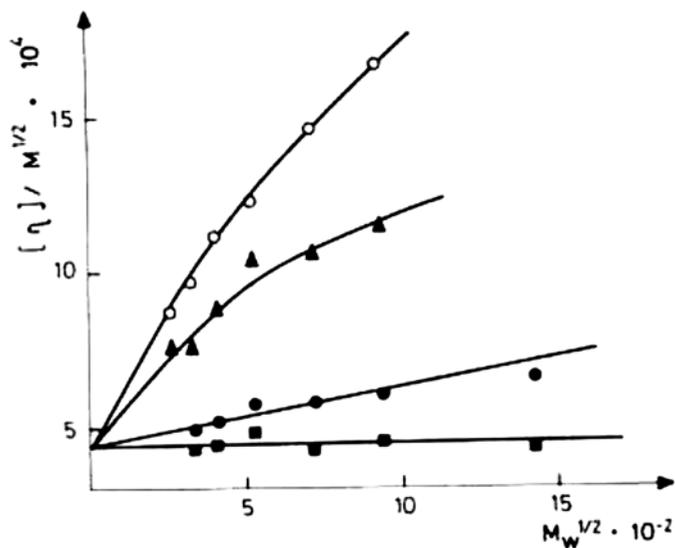


Figura 8.2.

Gráfico de Stockmayer-Fixman para poli (metacrilato de p-ter-butilfenilo) en acetona a 25 °C (●); ciclohexano a 25 °C (■) (solvente theta); tetrahidrofurano a 25 °C (▲); acetona/ciclohexano (20 / 80 v/v) a 25 °C (○).

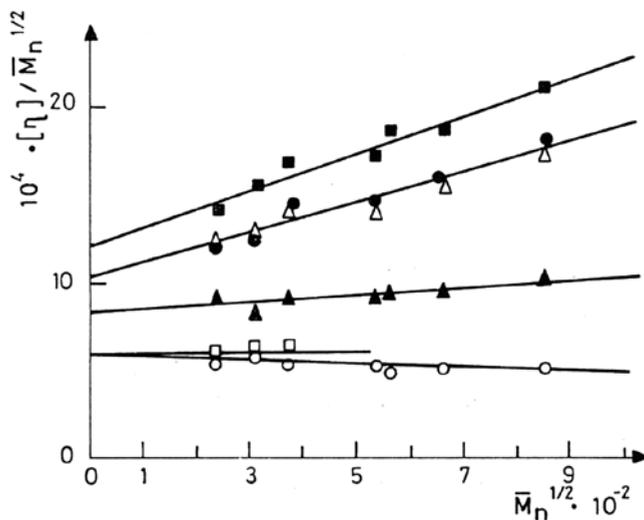


Figura 8.3.

Gráfico de Stockmayer-Fixman para poli (metacrilato de pentaclorofenilo) en diferentes solventes. (■) o-diclorobenceno a 298 K; (●) o-xileno a 298 K; (Δ) clorobenceno a 298 K; (▲) tolueno a 298 K; (□) etilbenceno a 298 K (solvente θ) y (○) benceno a 40 °C (solvente θ) (11).

Pueden apreciarse las distintas extrapolaciones obtenidas desde un medio solvente θ hasta medios muy buenos solventes termodinámicamente hablando.

La Tabla 8.1 resume los valores de los parámetros conformacionales y termodinámicos para el sistema de uno de los polímeros analizados. Los diferentes valores de K_θ indican que el polímero podría adoptar diversos estados no perturbados y por tanto diferentes conformaciones. Lo anterior se ha interpretado como que el ovillamiento de la cadena principal en un solvente termodinámicamente pobre aumentaría el grado de orientación intramolecular de las cadenas laterales. De modo que resultaría una aparente disminución de la cantidad de interacciones polímero-solvente. Esta situación facilitaría la formación de estructuras orientacionalmente ordenadas de los grupos laterales, producto de que las interacciones polímero-polímero estarían fuertemente condicionadas por el medio solvente.

La Tabla 8.1 resume valores de parámetros conformacionales y termodinámicos para el poli (metacrilato de pentaclorofenilo) en diferentes medios solventes.

Tabla 8.1. Parametros K_θ y B de Burchard-Stockmayer-Fixman de acuerdo con la relación (7.10) y valores del factor de expansión α_η para poli (metacrilato de pentaclorofenilo) en los solventes indicados (11).

Solventes	$K_\theta \cdot 10^{-4}$ (dl·g ⁻¹)	$B \cdot 10^{28}$ (cm ³ ·mol ² ·g ⁻²)	α_η^*
o-Diclorobenceno	12.11	10.57	1.63 (1)-1.36 (7)
o-xileno	10.31	8.65	1.55 (1)-1.31 (7)
Clorobenceno	10.31	8.03	1.53 (1)-1.30 (7)
Tolueno	8.26	2.00	1.28 (1)-1.18 (7)
Etilbenceno (θ)	5.37	0.00	1.00
Benceno (θ)	5.37	0.00	1.00

*) Los valores se calcularon a base del valor de $[\eta]_\theta$ en benceno a 40 °C. Los números entre paréntesis designan las fracciones F_1 y F_7 .

Las dimensiones no perturbadas pueden a su vez verse afectadas por los agentes intensivos como temperatura y por la composición de un solvente binario en el caso de polímeros solubilizados en mezclas solventes.

Las variaciones de los valores de $\langle r^2 \rangle_0$ con la temperatura para un determinado polímero en un solvente dado han sido objeto de numerosos estudios. De los

resultados obtenidos se ha podido interpretar el comportamiento observado como cambios conformacionales o transiciones conformacionales. Comportamientos muy similares se han encontrado cuando se cambia la composición del medio solvente binario a temperatura constante.

La Figura 8.4 muestra el comportamiento observado para este mismo polímero pero en tetrahidrofurano seco y con diferentes cantidades de agua (solvente binario THF / agua en diferentes proporciones).

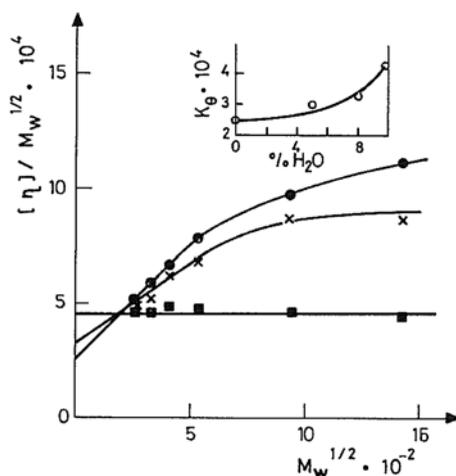


Figura 8.4.

Gráfico de Stockmayer-Fixman para poli (metacrilato de p-ter-butilfenilo) en tetrahidrofurano a 298 K seco (●); en tetrahidrofurano/agua (92:8 v/v) (x); en tetrahidrofurano/agua (90.2: 9.8 v/v) v/v) (■) a 298 K ($\sim \theta$ solvente) (10).

Como ya se ha señalado, las variaciones de K_θ se han atribuido a transiciones conformacionales inducidas por el agente intensivo temperatura o composición solvente. Muchos de estos comportamientos y sus respectivas interpretaciones se han podido verificar por técnicas complementarias y por cálculos de dinámica molecular.

Otra relación que permite obtener K_θ y por tanto $\langle r^2 \rangle_0$ es la propuesta por Kamide-Moore, relación (8.11):

$$-\ln K_a + \ln \{ 2 [(a - 0.5)^{-1} - 2]^{-1} + 1 \} = (a - 0.5) \ln M_0 - \ln K_\theta \quad (8.11)$$

Donde K_a y a son las constantes viscosimétricas de Mark-Houwink-Sakurada, y M_0 el peso molecular de la unidad monomérica o repetitiva.

La relación 8.11 supone y requiere conocer la relación viscosimétrica en un conjunto amplio de solventes de diferente poder termodinámico.

De la relación 8.10 se puede visualizar fácilmente que una representación de $-\ln K_a + \ln \{2 [(a - 0.5)^{-1} - 2]^{-1} + 1\}$ versus $(a - 0.5)$ debe originar una línea recta de cuyo intercepto $(a - 0.5) = 0$ se obtiene $\ln K_\theta$.

La Figura 8.5 muestra el comportamiento de la relación propuesta por Kamide-Moore (12).

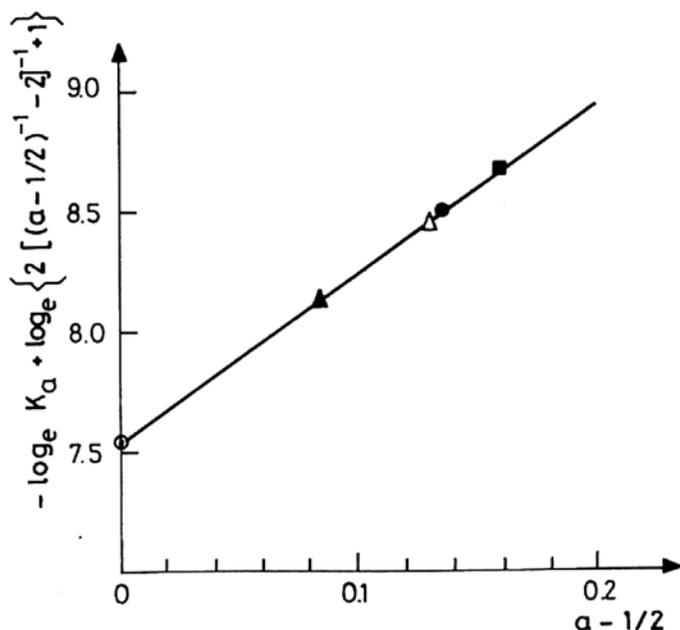


Figura 8.5.

Gráfico de Kamide-Moore para poli (metacrilato de pentaclorofenilo) en diferentes solventes: (○) benceno a 40 °C; (▲) tolueno a 298 K; (△) clorobenceno a 298 K; (●) o-xileno a 298 K; y (■) o-diclorobenceno a 298 K (11).

Normalmente el valor de K_θ obtenido de acuerdo con la relación de Kamide-Moore (relación 8.11) está sobreestimado respecto de aquel obtenido en un solvente θ y por la aplicación de las otras relaciones semiempíricas ya mostradas.

RIGIDEZ DE CADENA O PARÁMETROS CONFORMACIONALES

Con el objetivo de conocer el grado de flexibilidad de una cadena polimérica, se calcula el factor conformacional o coeficiente de rigidez σ . Este parámetro proporciona una medida relativa de los impedimentos a la rotación de una cadena macromolecular real en relación con una cadena a rotación libre. Para su cálculo se determina la dimensión cuadrática media no perturbada de dicha cadena y se compara con la dimensión de una cadena polimetilénica.

La dimensión cuadrática media hipotética $\langle r^2 \rangle_{of}^{1/2}$ donde existiría una rotación completamente libre alrededor de los enlaces simples, se puede calcular tomando en cuenta el número de enlaces n ($n = M / M_0$), el largo del enlace ℓ y el ángulo de enlace θ , utilizando la relación (8.12):

$$\langle r^2 \rangle_{of} = n \ell^2 (1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta) \quad (8.12)$$

Si se toma como modelo ideal de rotación libre a una cadena polimetilénica, ℓ es igual a 1.54 Å y θ igual a 109.5°. Con los valores señalados se obtiene la ecuación (8.13):

$$\langle r^2 \rangle_{of}^{1/2} = 3.08 / M_0^{1/2} M^{1/2} \quad (8.13)$$

Donde M y M_0 son los pesos moleculares del polímero y del monómero, respectivamente. Si se conoce la dimensión cuadrática media no perturbada de finales de cadena $\langle r^2 \rangle_o$, el coeficiente de rigidez σ se calcula de acuerdo con la relación (8.14):

$$\sigma = \langle r^2 \rangle_o^{1/2} / \langle r^2 \rangle_{of}^{1/2} \quad (8.14)$$

Se ha observado que el aumento del volumen espacial de los grupos laterales, como las interacciones específicas, provocan un marcado aumento de la rigidez de la cadena macromolecular (13-15).

La Tabla 8.2 resume valores del coeficiente de rigidez σ para una serie de poli (metacrilatos).

Se puede observar en la Tabla 8.2 que para los polímeros señalados los valores de σ y K_θ varían muy significativamente con la rigidez y el volumen del grupo lateral.

Tabla 8.2. Valores del coeficiente de rigidez de cadena σ y valores del parámetro conformacional K_θ para algunos poli (metacrilatos) (13).

Polímero	$K_\theta \cdot 10^4$	σ	Ref.
R		Poli (metacrilatos)	
	4.53 ^a	2.5	73
	4.5 ^a	2.6	29
	3.8 ^a	2.5	91
		2.7	50
	5.60 ^a	2.4	29
	2.1 ^a	2.0	92
	4.5 ^a	2.9	75
	4.45 ^a	3.36	27
	5.4	3.1	33



Figura 8.6.

Grupos laterales de gran tamaño que previenen el movimiento relativo de las cadenas adyacentes, lo que resulta un incremento de la rigidez.

En el caso del poliestireno (PS), no incluido en la Tabla 8.2, se unen a la cadena principal de átomos de carbono anillos bencénicos (6 átomos de C), los cuales interfieren con la rotación de la cadena principal por efecto estérico, haciéndola menos flexible y, por tanto, más rígida, consecuentemente con parámetros conformacionales más elevados. La Figura 8.6 muestra la fórmula química y una representación esquemática de la configuración que adoptaría el polímero en el espacio, con las restricciones a la rotación ya señalada.

DIMENSIONES NO PERTURBADAS EN SOLVENTES PUROS Y MEZCLADOS

En la determinación de las dimensiones no perturbadas a partir de medidas de viscosidad se aplica corrientemente el método semiempírico de Stockmayer-Fixman. En el gráfico de $[\eta] / M^{1/2}$ versus $M^{1/2}$, K_θ se calcula por la ordenada al origen de la línea recta que pasa por todos los puntos experimentales. Las dimensiones no perturbadas de las macromoléculas se evalúan de acuerdo con el valor del K_θ encontrado. Como ya se ha señalado, K_θ está asociado a la dimensión cuadrática media de finales de cadena en el estado no perturbado $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$ con el peso molecular mediante la clásica relación:

$$K_\theta = \phi_0 (\langle r^2 \rangle_0 / M)^{3/2}$$

Se sabe que las dimensiones no perturbadas de un polímero en un solvente dado dependen solamente de la flexibilidad de la cadena. Sin embargo, se ha observado que en sistemas binarios los valores de K_θ son diferentes a los correspondientes de los obtenidos con un solvente puro. Y aún más, se ha observado que K_θ puede exhibir diferentes valores en el caso de un solvente puro cuando este último posee características particulares.

REFERENCIAS

- (1) FLORY, P. J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, (1953).
- (2) YAMAKAWA, H. "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper and Row, New York, (1971).
- (3) BOHDANECKY, M., Kovar J. "Viscosity of Polymer Solutions", Elsevier, Amsterdam, (1982).
- (4) LEVINE, I.N. "Fisicoquímica", Vol. 1, 4ª Ed., Editorial Mc Graw Hill, España, (1996).
- (5) FLORY, P.J., Fox, T.G., Bueche, A.M.J. Am. Chem. Soc. 73,285 (1951).

- (6) DE GENNES, P.G. *Phys. Lett.* A38, 339-340 (1972), De Gennes, P.G. "Scaling concepts in polymer physics", 1ª Ed., Cornell University Press, London, (1979).
- (7) KURATA, M. Stockmayer, W. H. *Fortschr. Hortschr. Hochpolym.-Forsch.* Bd. 3,S. 196 (1963).
- (8) STOCKMAYER, W.H., Fixman, M. J. *Polym. Sci., Part C*, 1, 137 (1963).
- (9) GARGALLO, L., Niezette, J., Desreux, V. *Bull. Soc. R. Sci., Liege* 46, 82 (1977).
- (10) GARGALLO, L., Radić, D., Katime, I. *Eur. Polym. J.* 16, 383-386 (1980).
- (11) HADJICHRISTIDIS, N. *Makromol. Chem.* 178, 1463 (1977).
- (12) KAMIDE, K., Moore, W.R.J. *Polym. Sci., Part B*, 2,809 (1964).
- (13) RADIĆ, D., Hamidi, H., Gargallo, L. *Eur. Polym. J.* 24, 8, 799-802 (1988).
- (14) OJEDA, T., Radić, D., Gargallo, L. *Makromol Chem.* 181, 2237 (1980).
- (15) GARGALLO, L., Mendez, I., Radić, D. *Makromol Chem.* 184, 1053-1060 (1983).

9. TRANSICIONES CONFORMACIONALES

Como se ha podido apreciar, los arreglos geométricos de los átomos en cadenas poliméricas pueden dividirse en dos tipos:

- a) Arreglos determinados por la estructura química misma, que de acuerdo con cierta nomenclatura (química orgánica) se denominan “configuraciones”. Según esta nomenclatura, la configuración de una cadena polimérica solo podría ser alterada o modificada si ocurriera un cambio de la estructura química, es decir, ruptura y formación de nuevas uniones.
- b) Arreglos originados por movimientos de rotaciones internas. Estos arreglos incluyen a su vez las infinitas o múltiples formas que las macromoléculas pueden adoptar, en virtud del gran número de átomos enlazados en forma encadenada, que se denominan conformaciones o indistintamente configuraciones. Este alto grado de libertad conformacional ocurre debido al elevado número de rotaciones internas ejecutadas alrededor de los enlaces simples. Se producen así un sinnúmero de conformaciones diferentes, pero no todas serán igualmente probables, ya que pueden corresponder a microestados de diferente energía.

La mayor parte de las macromoléculas, en particular las sintéticas, pueden encontrarse en uno cualquiera del gran número de conformaciones posibles. Si bien es cierto que puede alguna de ellas corresponder a estados de diferente energía, las diferencias de energía entre una conformación y otra son, en general, del orden de magnitud de la energía térmica a temperatura ambiente (kT). Esto permite que las cadenas puedan pasar fácilmente de una conformación a otra, y cuando esto ocurre se está en frente de las llamadas macromoléculas flexibles. En

solución no adoptan conformaciones preferenciales y se dice que las cadenas se encuentran en el estado de “ovillo al azar”.

Para cadenas largas flexibles, el número de formas distinguibles será enorme, y es imposible pretender describirlas en términos de probabilidad de distribución de conformaciones individuales, donde la posición de cada átomo de la cadena esté especificada. Por tanto, la conformación espacial de las macromoléculas deberá ser caracterizada por parámetros estadísticos que representen un promedio sobre todas las conformaciones posibles.

Si se observa una sola macromolécula, todas las conformaciones posibles habrán sido recorridas después de un cierto tiempo y su conformación será por tanto una conformación promedio en el tiempo.

Si se observa un conjunto de macromoléculas, cada una de ellas adoptará en un instante determinado una conformación dada que podrá ser diferente de la que adopten en ese instante las restantes, pero en el conjunto estarán representadas todas las conformaciones posibles. Por consiguiente, la conformación del conjunto será un promedio sobre cada una de las individuales.

Los parámetros estadísticos más utilizados para caracterizar la distribución espacial de macromoléculas en cadena son la distancia cuadrática media de finales de cadena y el radio de giro.

Para una macromolécula individual, la distancia cuadrática media de cadena representa justamente la distancia entre los finales de cadena, y puede variar desde un valor máximo, que correspondería a la cadena completamente extendida y un valor mínimo que debería ser la suma de los radios de Van der Waals de los grupos terminales.

Para caracterizar la distribución espacial del conjunto de macromoléculas, la magnitud estadística apropiada es la distancia cuadrática media de finales de cadena, $\langle r^2 \rangle$, que se define mediante la relación (9.1):

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^{\infty} r^2 w(r) dr \quad (9.1)$$

Siendo $w(r)$ la función de probabilidad de distribución que se define a su vez como la relación (9.2):

$$\int_0^{\infty} w(r) dr = 1 \quad (9.2)$$

Este parámetro cumple un rol muy importante en el estudio de macromoléculas. Permite relacionar propiedades microscópicas con las macroscópicas. Permite a su vez relacionar parámetros hidrodinámicos con parámetros termodinámicos. Proporciona además información de la flexibilidad de la cadena.

Ya se ha analizado con anterioridad que si las macromoléculas fueran entidades ideales, la distancia $\langle r^2 \rangle$ podría calcularse mediante el procedimiento del llamado “vuelo al azar”, sin ningún tipo de restricción. De acuerdo con este modelo, si el número n de segmentos es grande se tiene la relación (9.3):

$$\langle r^2 \rangle_{00} = n l^2 \quad (9.3)$$

Donde l es la longitud de cada segmento.

Este modelo es el que normalmente se denomina “modelo de cadena libremente unida”.

Si se considera el caso de macromoléculas reales, el panorama cambia completamente, la situación es más compleja porque todas las orientaciones no son equivalentes. La probabilidad con que puede ocurrir una orientación vendrá determinada por las características de la cadena, por el tipo de sustituyentes y por el solvente. Todos estos factores se pueden agrupar en dos tipos: los factores de rango corto o de corto alcance y los factores de rango largo o de largo alcance.

Los factores de rango corto dicen relación con las características estructurales, como enlaces, interacciones entre átomos, o grupos laterales a lo largo de la cadena. Si solo se incorpora la restricción de ángulos de enlace constante, se tiene la denominada cadena hipotética a rotación libre, que ya se ha analizado. En este caso se calcula con exactitud el valor de $\langle r^2 \rangle$. El valor obtenido es la llamada dimensión cuadrática media de finales de cadena a rotación libre y se representa como $\langle r^2 \rangle_{of}$. El valor de $\langle r^2 \rangle_{of}$ es una magnitud geométrica.

Las interacciones de rango corto generan repulsiones estéricas que generan restricciones a la rotación, esto es otra restricción a la cadena. Si se contemplan estas interacciones, el valor de $\langle r^2 \rangle$ que se obtiene de denomina dimensión no

perturbada y se simboliza por $\langle r^2 \rangle_o$, ya que no incluye interacciones de rango largo. Ya se ha visto también que:

$$\langle r^2 \rangle_o = \sigma^2 \langle r^2 \rangle_{of}$$

Donde σ es un parámetro conformacional o factor conformacional, que depende solo de interacciones de rango corto. Se le denomina también coeficiente de rigidez de cadena.

Los factores de rango largo corresponden a interacciones entre átomos o segmentos alejados en la secuencia a lo largo de la cadena. Es decir, corresponden a vecinos no cercanos, y a interacciones con el solvente. Estas interacciones se pueden asimilar con la imposibilidad de que dos segmentos alejados ocupen el mismo lugar en el espacio simultáneamente. Este efecto origina el llamado volumen excluido o volumen de exclusión.

Las interacciones de rango largo perturban y ocasionan cambios muy significativos en la distancia cuadrática media de finales de cadena.

Para cadenas lineales en solución diluida esta perturbación se describe de acuerdo con la relación (9.4):

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \langle r^2 \rangle_o^{1/2} \alpha \quad (9.4)$$

Donde α es el denominado factor de expansión lineal de cadena. α para un determinado polímero depende del número de segmentos, de la temperatura y de la calidad termodinámica del solvente.

El efecto del volumen excluido tiende a expandir las cadenas, es decir, $\alpha > 1$. Si las interacciones segmento-solvente son desfavorables, las cadenas tenderán a plegarse para disminuir los contactos con el solvente, produciendo así una disminución del valor de α . Bajo ciertas condiciones, ambos efectos se pueden compensar ($\alpha = 1$) y el polímero adopta una dimensión en que $\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_o$. Esta condición se conoce como condición "theta".

En la condición theta (θ) el polímero está en un estado no perturbado, sus dimensiones son las que tendría si solo dependiera de sus factores estructurales. Los parámetros conformacionales como K_θ , σ , $\langle r^2 \rangle_o$ son independientes del medio en que se encuentren.

Estudios del comportamiento viscosimétrico de ciertos polímeros han mostrado discontinuidades en los valores de $[\eta]$ en determinados solventes y se observan cambios bruscos en los parámetros conformacionales y termodinámicos K_θ y B. Las variaciones de las dimensiones no perturbadas del polímero en dichos casos han sido atribuidas a una “transición conformacional” inducida por el cambio de temperatura.

La existencia de cambios conformacionales en polímeros biológicos se conoce desde la década de los 50 y 60 (1-5). Un ejemplo típico es la transición de hélice a ovillo estadístico. Sin embargo, la existencia de estos cambios conformacionales en polímeros sintéticos fue observado por primera vez por Reiss y Benoit para el caso del poli (estireno) (6). Desde entonces, este fenómeno se ha observado para muchos polímeros no biológicos (7-13).

La Figura 9.1 muestra la variación del parámetro conformacional K_θ y del parámetro termodinámico B (obtenidos del gráfico de Stockmayer-Fixman), ecuación (8.10) como una función de la temperatura. El poli (metacrilato de bencilo) exhibe un cambio considerable en estos dos parámetros en el intervalo de temperatura de 5 y 30 °C.

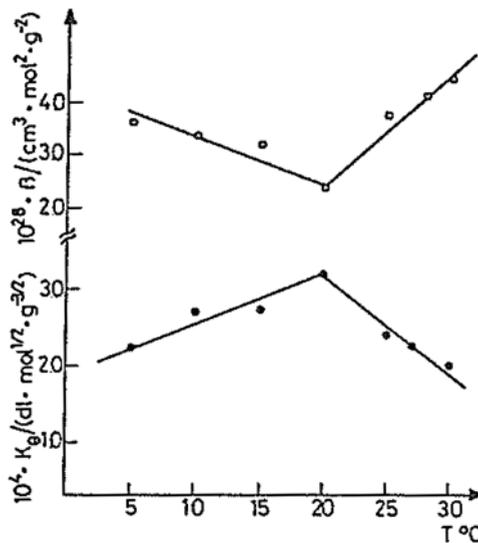


Figura 9.1.

Variación con la temperatura del parámetro conformacional K_θ y del parámetro termodinámico B del poli (metacrilato de bencilo) en isobutil metil cetona.

Como se puede observar en la Figura 9.1, K_θ exhibe un máximo a 20 °C y el parámetro termodinámico B muestra un mínimo a la misma temperatura. Tomando en cuenta el brusco cambio en el valor de K_θ es posible visualizar una transición conformacional del polímero desde una conformación flexible a otra conformación más rígida a 20 °C. Por otra parte, la variación del parámetro de interacción termodinámico B muestra un mínimo a la temperatura de transición, esto estaría indicando que en la zona de transición el número de contactos polímero-solvente decrece. Este efecto está directamente relacionado con el volumen específico parcial del polímero v_2 . Como el incremento del índice de refracción dn/dc se sabe que está directamente relacionado a v_2 , medidas de dn/dc permiten evaluar la variación de v_2 .

La Figura 9.2 muestra la variación de dn/dc con la temperatura para una fracción del poli (metacrilato de bencilo) en isobutil metil cetona.

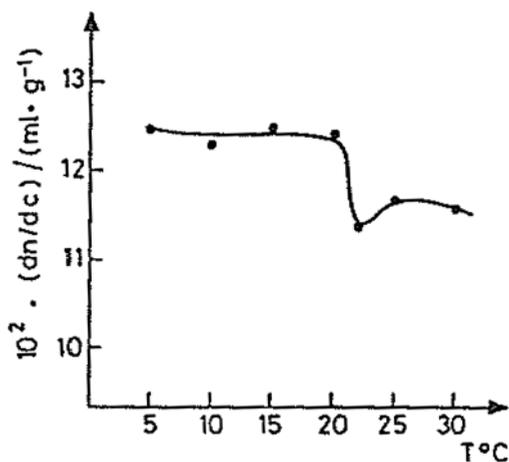


Figura 9.2.

Variación del incremento de refracción dn/dc con la temperatura para una fracción de poli (metacrilato de bencilo) en isobutil metil cetona (14).

Los resultados mostrados en la Figura 9. 2 confirman que los contactos polímero-solvente decrecen. Esto se explica debido a que los contactos polímero-polímero están favorecidos. El aumento de la rigidez de la cadena se interpreta suponiendo que cuando la temperatura aumenta entre 5 a 20 °C hay un aumento de la libertad rotacional de los átomos de carbono alrededor del cono de valencia,

pero al mismo tiempo esta libertad rotacional favorece una adecuada geometría que hace posible con mayor facilidad la interacción entre anillos aromáticos, con el consiguiente aumento en la rigidez de la cadena. Y a 20 °C ocurre la transición conformacional. Este es un ejemplo de lo que se denomina una “transición conformacional” (15).

REFERENCIAS

- (1) ELLIOTT, A. and Ambrose, E. J. *Nature, Lond.* 165, 921 (1950).
- (2) FASMAN, G. D. *Poly- α -Amino Acids*. Marcel Dekker, New York (1967).
- (3) ZIMM, B. H. and Bragg, J. K. *J. Chem. Phys.* 28, 1246 (1958).
- (4) LIFSON S. and Roig, A. *J. Chem. Phys.* 34, 1963 (1061).
- (5) KARASZ, F. E. and O'Reilly, J. M. *Biopolymers* 4, 1015 (1966).
- (6) REISS, C. and Benoit, H. *C.r. hebd. Seanc. Acad. Sci., PaRIS*, 253, 268 (1961).
- (7) DONDOS, A. *Makromol. Chem.* 162, 143 (1972).
- (8) NOEL, C., Platzer, N., Monnerie, L. and Basselier, L. L. *J. Chem. Phys.* 67, 558 (1970).
- (9) TABAK, D. and Morawetz, H. *Macromolecules* 3, 403 (1970).
- (10) LUI, K. J. and Parsons, L. L. *Macromolecules* 2, 529 (1969).
- (11) VIRA, F., Viras, K., Aroni, F. and Dondos, A. *Europ. Polym. J.* 10, 891 (1974).
- (12) KATIME, I., Roig, A. and Gutierrez Cabañas, P. *Europ. Polym. J.* 10, 897 (1974).
- (13) GARGALLO, L. *Makromol. Chem.* 177, 233 (1974).
- (14) GARGALLO, L., Muñoz, M.I., Radić, D. *Polym. Bull.* 10 (5-6), 264-270 (1983).
- (15) GARGALLO, L. *Makromol. Chem.* 177, 233-239 (1976).

10. PROPIEDADES DE POLÍMEROS AL ESTADO SÓLIDO (CONTRIBUCIÓN DEL DR. DEODATO RADICÉ)

La gran mayoría de los polímeros de síntesis, como se describió en la reseña histórica y su desarrollo, debe gran parte de su importancia tecnológica y comercial a las propiedades que presentan al estado sólido. En consecuencia este capítulo está enfocado justamente a las propiedades de estos materiales en el estado sólido. No se pretende abarcar en su totalidad esta temática, pero sí dar una descripción que de acuerdo con los autores es importante, en el ámbito de este texto.

En más de una oportunidad se hace la pregunta qué es un polímero. Por ejemplo cuando aparecen los billetes y en Chile se dice que es un billete basado en un polímero y que por ello presenta características especiales que los hace diferentes y en algunos casos hasta infalsificables. La manufactura de muchos objetos hace que la sociedad se enfrente a sistemas químicos de naturaleza compleja, pero que les son amigables. Sin embargo, frecuentemente no se sabe de qué se trata y por ser considerados materiales plásticos se catalogan como despreciables o contaminantes.

Un polímero o macromolécula, como ya se ha especificado en los capítulos previos, se define como un conjunto de arreglos moleculares en que pequeñas moléculas se concatenan y originan una molécula gigante. En dicha molécula gigante los enlaces covalentes que la constituyen dan lugar a una especie singular de sistemas. Existen polímeros de aspecto líquido, viscoso, resinoso. Pero la mayoría de los polímeros conocidos se encuentran y utilizan en estado sólido. Es importante mencionar que lo anterior es cierto en la medida que se tenga en cuenta la temperatura a la que los polímeros se encuentran. Estos materiales a bajas temperaturas son sólidos, ya sea amorfos o semicristalinos y a medida que se aumenta la temperatura y se sobrepasa la temperatura llamada de reblandecimiento (temperatura

de transición vítrea) T_g , los polímeros son blandos y viscosos. En la mayoría de los casos, los polímeros de uso frecuente son materiales amorfos cuyas características dependen de la estructura química. Por ejemplo los poli (etileno)s (PE) (alta y baja densidad) presentan características especiales y responden a una estructura química muy simple, como es la concatenación de infinitos grupos metilenos que pueden terminar de diferentes formas según sea el proceso de síntesis del que provienen. Es un material barato y de diversos usos, como bolsas de todo tipo, películas, envasado de alimentos, etc. Otro polímero amorfo de uso común es el poli (estireno) (PS) (expandido, de alta densidad, de alto impacto, extruido, etc). En sus diferentes variedades también se trata de un polímero de uso común y barato y que se utiliza especialmente para la fabricación de envases. Es común que este polímero se use en la industria de la construcción como aislante térmico. Así como existen los polímeros amorfos ya señalados, existen los polímeros semicristalinos. Se denominan así pues son polímeros que presentan un elevado grado de orden y que presentan zonas cristalinas ordenadas en tres dimensiones, inmersas en una matriz amorfa. Su característica más importante e interesante es que ellos son capaces de fundir y de cristalizar. Esto les proporciona propiedades muy especiales y por lo mismo sus aplicaciones son también diversas. En el caso de polímeros con cadenas muy largas y formando ovillos, cuando se funden se presentan como líquidos muy viscosos donde evidentemente no permanece el ordenamiento cristalino. Entre los polímeros de este tipo están el poli (etileno), nylon, celulosa, poli (óxido de etileno), poli (2, 6-dimetil-1-4-fenilenoxido).

Sin duda una de las tareas más importantes a la que se ven enfrentados los químicos, físicos e ingenieros de polímeros en el estudio de las propiedades de estos materiales es su caracterización para sus probables aplicaciones. Existen para ello caminos, que si bien utilizan métodos y técnicas diversas, son complementarios. Es necesario recordar que el estudio de materiales poliméricos en solución y al estado sólido constituyen el eje central en la materialización de este análisis. La caracterización y análisis de polímeros en solución es un tema de la mayor relevancia en la identificación, caracterización y estudio de propiedades de estos materiales. Del estudio de polímeros en solución es posible la caracterización molecular y el análisis conformacional de las cadenas poliméricas. En forma paralela el estudio de los materiales poliméricos en estado sólido, ya sea debido a la caracterización térmica (DSC), de rayos X (RX), de termogravimetría (TGA), por análisis dinámomecánico (DMA), por microscopia óptica de luz polarizada (POM), electrónica (EM), de fuerza atómica (AFM), etc., es posible complementar la información obtenida desde el análisis en solución. Por todo lo anterior el uso de técnicas complementarias son las que permiten la identificación y

caracterización definitiva de un material polimérico. Son numerosos los análisis y técnicas que se han desarrollado para el estudio de polímeros en el estado sólido.

Las Figuras 10.1 y 10.2 ilustran esquemáticamente la morfología de un polímero amorfo y de un polímero cristalino.

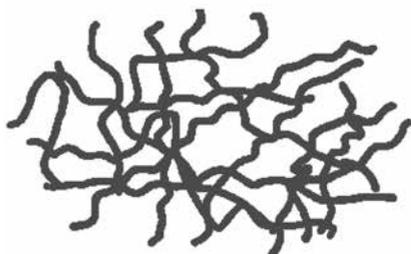


Figura 10.1.
Polímero amorfo.

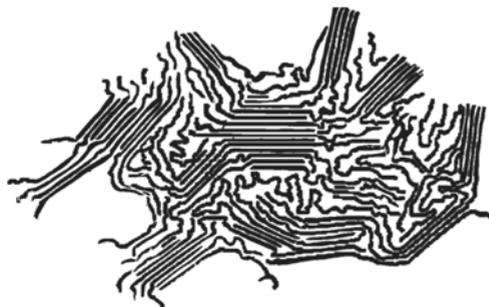


Figura 10.2.
Polímero cristalino.

MORFOLOGÍA Y COMPORTAMIENTO CRISTALINO. FUSIÓN Y CRISTALIZACIÓN

Los polímeros en estado sólido como se ha señalado pueden ser clasificados como amorfos o semicristalinos (Figuras 10.1 y 10.2). Un polímero amorfo es aquel en que su estructura es totalmente desordenada y en la que no es posible encontrar cierto grado de ordenamiento, normalmente se representan como un ovillo como en el caso de una solución. Por otra parte cuando existe algún grado de ordenamiento se habla de polímeros semicristalinos en que se observan “lagunas” ordenadas en una matriz amorfa. En estos casos el polímero puede cristalizar y fundir y por tanto presenta una temperatura específica de fusión sin perjuicio que por la matriz amorfa presente también una temperatura de transición vítrea, T_g . El que un material polimérico sea cristalino o no depende de su estructura química y de su disposición espacial. La tacticidad del polímero es un factor importante a tener en cuenta en la cristalización de un polímero. Así polímeros heterotácticos normalmente son amorfos y difícilmente presentan arreglos ordenados en su estructura al estado sólido. Sin embargo, polímeros sindiotácticos e isotácticos en que desde el punto de vista estructural existe un cierto ordenamiento, son más factibles de cristalizar. El proceso de cristalización involucra una nucleación y un posterior crecimiento, por lo que en este proceso están involucradas variables termodinámicas

y variables cinéticas. El proceso de cristalización de un material polimérico es un proceso complejo muy dependiente de la temperatura de cristalización y de la historia térmica del material (1). El ordenamiento cristalino debe ser analizado desde el punto de vista estructural, esto es que las cadenas en general adoptan un conformación estirada que viene dada por la naturaleza de su estructura química (2). Sin embargo, existen ordenamientos superiores en que muchas moléculas cristalinas se empaquetan (ver Figura 10.4). En el caso de macromoléculas sintéticas, que principalmente son amorfas, cuando existen ciertos grados de orden cristalino, la cristalinidad no es uniforme en tamaño y por tanto existe un ordenamiento que es imperfecto, apareciendo siempre zonas desordenadas o amorfas.



Figura 10.3.

Representación esquemática del proceso de fusión y cristalización

Lamela

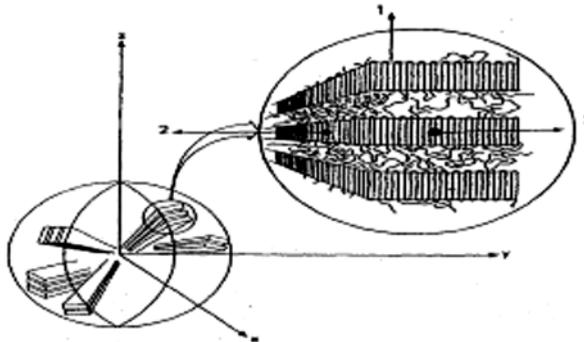


Figura 10.4.

Representación esquemática de un polímero semicristalino con superestructura de esferulita. Se muestra a su vez la orientación del sistema de coordenadas en una región local (3).

El comportamiento cristalino es considerablemente dependiente de la temperatura. A diferencia de lo que ocurre en una molécula pequeña en que cristalización y fusión son coincidentes, en el caso de polímeros ello no ocurre, debido al tamaño y la conformación de la macromolécula. La macromolécula necesita “acomodarse” para cristalizar, lo que no ocurre a la misma temperatura de la fusión.

Esferulita

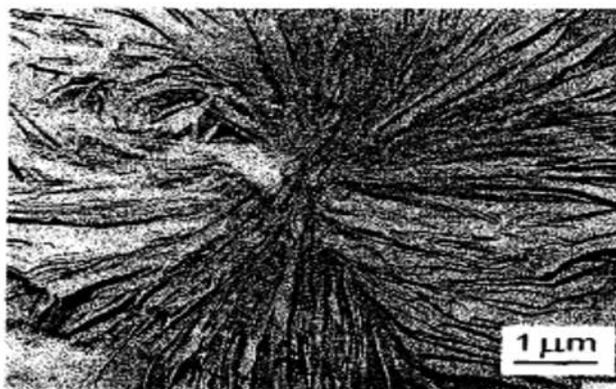


Figura 10.5.

Representación esquemática de una lamela y una esferulita (3).

Es esta la razón que para caracterizar adecuadamente un polímero cristalino es necesario establecer una temperatura de cristalización previo a un templado por sobre la temperatura de fusión. Dependiendo de la temperatura de templado, puede ser algunos o varios grados por sobre la fusión, originando diferentes temperaturas de fusión. Por lo anterior, para conocer la verdadera temperatura de fusión, T_m° , es necesario realizar un conjunto de experimentos de fusión, templado y cristalización, de modo de obtener un conjunto de pares T_m/T_c . Una vez obtenidos este conjunto de pares se representa T_m vs. T_c y en la misma gráfica se traza una línea hipotética en que $T_m=T_c$ para diferentes valores de temperatura. La curva experimental se extrapola hasta que intercepte la línea hipotética (gráficos de Hoffman-Weeks) y en ese punto se encuentra la temperatura de fusión de equilibrio y que sería el equivalente al caso de una molécula pequeña.

La Figura 10.6 muestra un ejemplo de estos gráficos.

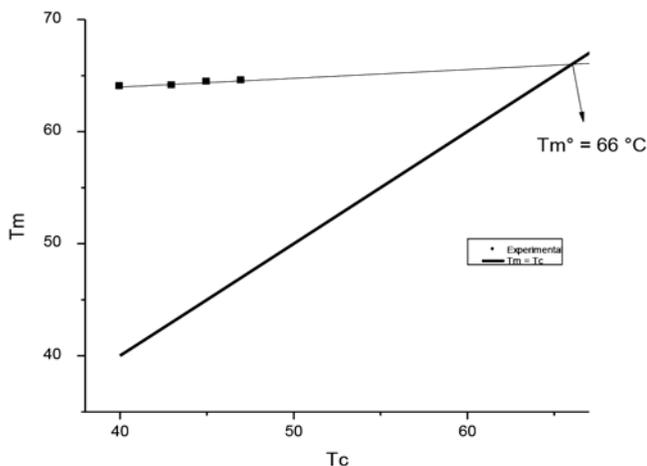


Figura 10.6.

Gráfico clásico de Hoffman Weeks, T_m vs. T_c .

Los procesos de cristalización son interesantes, ya que las características que dichos cristales presenten dependen de la forma que se utilizó para obtenerlos. Si la cristalización es a temperaturas mayores que la necesaria, el proceso será lento y el crecimiento del cristal puede demorar mucho tiempo, pero a su vez puede ser un cristal más perfecto que si la cristalización se realiza a más bajas temperaturas, en que el proceso es rápido y probablemente por esta vía se introducirán defectos en el cristal o bien se formarán agregados.

EL ESTADO VÍTREO

Los polímeros amorfos como se sabe presentan un estado desordenado y al igual que los líquidos representan el estado desordenado en la materia condensada. Algunos autores consideran que los polímeros amorfos pueden asociarse con líquidos subenfriados. Un ejemplo de esto se tiene en el caso del vidrio, que al igual que un polímero amorfo representa un estado de la materia subenfriada donde no es posible que ocurra cristalización independientemente de la temperatura del subenfriado. En estas condiciones el material se comporta como un sólido rígido e indeformable (1) cuya característica principal es el desorden

absoluto. Por analogía con el vidrio, los polímeros amorfos bajo condiciones de subenfriamiento son considerados como representantes del estado vítreo. En el estado vítreo el polímero es un sólido rígido e indeformable y cuando alcanza la temperatura de reblandecimiento es viscoso, ampliamente deformable y presenta una conformación desordenada. Si se incrementa aún más la temperatura los cambios conformacionales entre diferentes estados aumentan en frecuencia. En el estado vítreo si bien la macromolécula permanece rígida no corresponde a un estado termodinámico de equilibrio. No obstante, debido al desorden existente, una cierta cantidad de entropía no se puede desconocer. Bajo estas condiciones los posibles movimientos moleculares son extremadamente lentos y pueden hacer evolucionar al sistema hacia el equilibrio como lo ha señalado Horta (2).

Es interesante destacar que bajo estas condiciones se presentan diversas conformaciones de la macromolécula que son notablemente dependientes de la temperatura. A temperaturas elevadas la frecuencia de cambios conformacionales es enorme. Sin embargo cuando la temperatura desciende se empiezan a congelar los movimientos y el polímero se rigidiza, y como en estos casos no ocurre cristalización, el polímero se puede seguir enfriando manteniendo el desorden. Bajo estas condiciones es posible obtener una temperatura de reblandecimiento semejante a la temperatura de transición del vidrio.

TRANSICIÓN VÍTREA T_g

Los eslabones poliméricos y los huecos que se generan por tratarse de un material amorfo en que existe cierto empaquetamiento desordenado dependiente de la estructura y de la temperatura, constituyen el volumen total. Esta configuración de segmentos, arreglos espaciales y posibles empaquetamientos genera la existencia de espacios vacíos que constituyen el volumen en el que son posibles los cambios conformacionales: es el llamado volumen libre (4). En vista de que bajo la T_g los movimientos moleculares están restringidos o congelados, se puede suponer que bajo estas condiciones la fracción de volumen libre total se puede suponer que permanece constante. El volumen libre es dependiente de los movimientos moleculares y que son los que generan los huecos para que las transiciones conformacionales sean posibles. Esto se refleja en los movimientos cooperativos que dan origen a la transición vítrea. La fracción de volumen libre es un parámetro empírico cuyo valor se determina a partir de datos experimentales.

La transición vítrea y la fracción de volumen libre que la refleja representan la capacidad del polímero para experimentar cambios conformacionales en un tiempo determinado.

La temperatura de transición vítrea, T_g , es una temperatura característica de un material polimérico y que corresponde a la transición entre el estado vítreo y el estado viscoso. La T_g es la temperatura a la que las macromoléculas alcanzan movimientos cooperativos rotacionales, traslacionales y difusionales y sobre esta temperatura las macromoléculas presentan características de gomas. A temperaturas muy altas sobre T_g , siempre que los polímeros no degraden, ellos se comportan como líquidos de alta viscosidad. Esta temperatura característica de un polímero depende de un número importante de factores, lo que implica que para reportar un valor de esa temperatura es necesario señalar claramente las condiciones y la técnica utilizada en su determinación.

Existen numerosas técnicas para la determinación de la transición vítrea de un polímero y por ello es posible obtener diferentes valores para la T_g .

Otro factor que es importante a considerar en la determinación de la T_g es la influencia del peso molecular del polímero, ya que el volumen específico es dependiente del peso molecular. En efecto, para bajos pesos moleculares existe una apreciable variación de la T_g , pero que a medida que aumenta el peso molecular la T_g tiende a un valor asintótico constante. Lo apropiado es la determinación de la $T_g(\infty)$, es decir, la temperatura de transición vítrea a peso molecular infinito. Esta magnitud que puede obtenerse tanto experimentalmente como por extrapolación es un parámetro importante que permite hacer comparaciones válidas. Existen numerosas relaciones para la obtención de la $T_g(\infty)$ (5) (6). Entre las relaciones más utilizadas para conocer la dependencia de la T_g con el peso molecular están las ecuaciones de Flory-Fox (7) y Ueberreiter y Kaning (8) representadas por las relaciones 10.1 y 10.2, respectivamente.

$$T_g = T_g(\infty) - KMn^{-1} \quad (10.1)$$

$$T_g^{-1} = T_g^{-1}(\infty) + CMn^{-1} \quad (10.2)$$

K y C son constantes para cada sistema, dependiendo de la estructura química del polímero.

La Figura 10.7 representa la variación de la T_g con el peso molecular promedio en número para una familia de poli (metacrilatos de bencilo) (PBzM), poli (tiofenmetilo) PTiM y poli (selenofenmetilo) (PSeM) (5) (6).

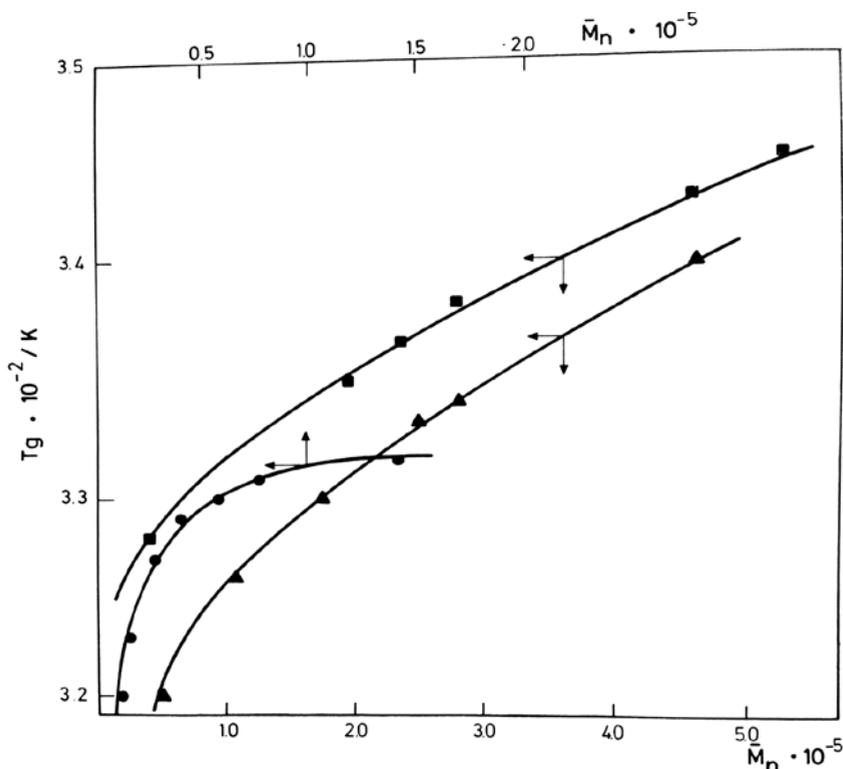


Figura 10.7.

Variación de la T_g con el peso molecular promedio en número \bar{M}_n para PBzM, PTiM y PSeM (6).

Se puede apreciar un incremento en la T_g a medida que aumenta el peso molecular que tiende asintóticamente a un valor constante que corresponde a la $T_g(\infty)$.

La Figura 10.8 muestra una representación de T_g versus \bar{M}_n^{-1} según la ecuación 10.1 (7) y la Figura 10.9 ilustra la representación de T_g^{-1} frente a \bar{M}_n^{-1} siguiendo a la ecuación propuesta por Uberreiter y Kaning (8).

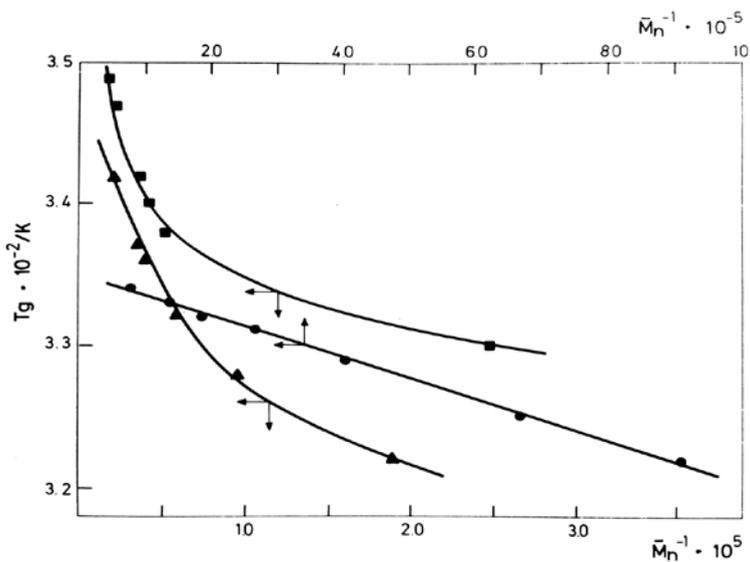


Figura 10.8. Variación de la Tg con el peso molecular promedio en número Mn.

Representación de Flory-Fox para PBzM, PtiM y PSeM, respectivamente.

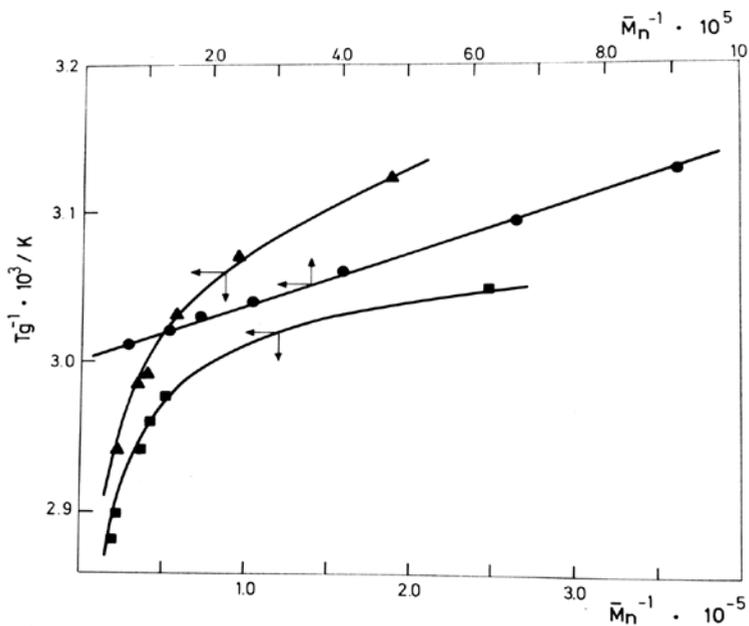


Figura 10.9. Variación de T_g^{-1} versus M_n^{-1} , según la ecuación de Ueberreiter y Kanig.

Es posible observar que en ambas representaciones existe una desviación de la linealidad, no obstante que uno de los sistemas estudiados responde a la linealidad. La no linealidad en todo caso permite por extrapolación a M_n infinito la obtención aproximada de la T_g (∞).

La T_g puede ser determinada por otro tipo de mediciones, como:

- Variación del volumen específico con la temperatura (V_{sp} vs T).
- Variación de la capacidad calórica a presión constante con la temperatura, esto es calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Variación del flujo calórico con la temperatura entre una muestra en blanco y una muestra de polímero, también determinada por DSC.
- Variación de propiedades mecánicas en función de la temperatura (relajación alfa mecánica), estas son medidas dinámicas.
- Variación de propiedades dieléctricas en función de la temperatura (relajación alfa dieléctrica), también estas son medidas dinámicas.

En general las diferencias entre las medidas estáticas y las dinámicas presentan diferencias, por ello la combinación de ambas técnicas conducen a una estimación más precisa de la T_g .

VOLUMEN ESPECÍFICO Y T_g

Si se determina la variación del volumen específico de una solución polimérica en función de la temperatura se aprecia que a un cierto valor de temperatura el volumen específico se incrementa abruptamente por un proceso de dilatación que es mayor por sobre la T_g . Por ello cuando ese cambio ocurre, se asocia a la temperatura de transición vítrea.

La Figura 10.10 muestra un ejemplo de este tipo de determinación.

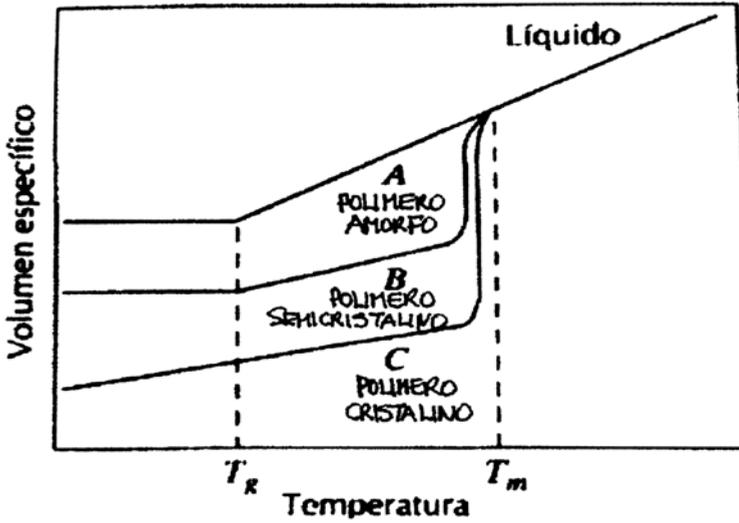


Figura 10.10. Variación del volumen específico (V_{sp}) con la temperatura y representación de la Tg obtenida por esta técnica.

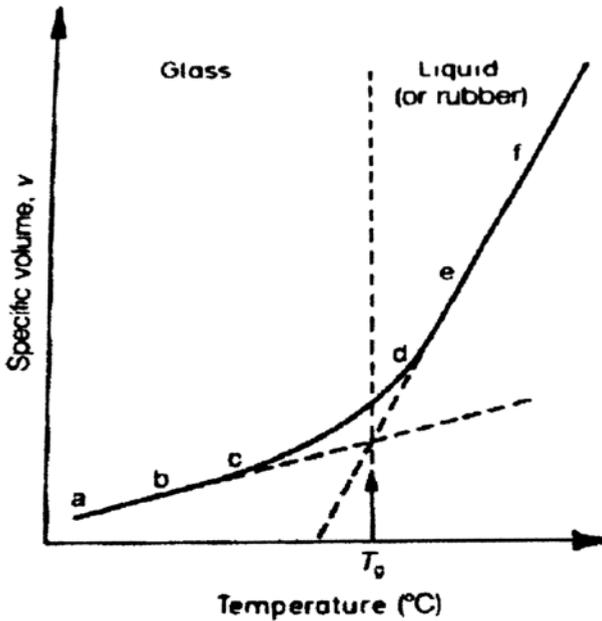


Figura 10.11. Variación del volumen específico (V_{sp}) con la temperatura y representación de la Tg obtenido por esta técnica y esquemáticamente la determinación de la Tg.

Se observa en el gráfico que existe un cambio en la pendiente de la función V_{sp} vs. T , hay una variación en $(\delta V_{sp}/\delta T)_p$ esto implica un cambio en el coeficiente de dilatación cúbica β , definido como:

$$\beta = 1/V_{sp} (\delta V_{sp} / \delta T)_p \quad (10.3)$$

Es necesario destacar que la transición vítrea depende del tiempo, por lo que no es una variable termodinámica o de equilibrio. Los eslabones poliméricos y los huecos que se generan por tratarse de un material amorfo en que existe cierto empaquetamiento desordenado, constituyen el volumen total. Esta configuración de segmentos, arreglos espaciales y posibles empaquetamientos genera la existencia de espacios vacíos que constituyen el volumen en donde son posibles los cambios conformacionales es el llamado volumen libre (4).

El estado vítreo no es un estado de equilibrio, sus propiedades varían con el tiempo. Por ejemplo en el caso de la variación del volumen específico con la temperatura este evoluciona hacia una disminución o una mayor densidad y esta variación se detecta si la temperatura del material está próxima a la T_g . Es interesante verificar la variación del volumen específico con el tiempo a diferentes temperaturas, en que en general se observa un decaimiento V_{sp} con el tiempo y a su vez una disminución de los valores relativos, a medida que aumenta la temperatura. Existen cambios conformacionales que conducen a un agrupamiento más denso del material.

Bajo la T_g los movimientos moleculares están restringidos o congelados, por lo que la fracción de volumen libre total se puede suponer que permanece constante. La fracción de volumen libre es un parámetro empírico determinable experimentalmente (2).

ANÁLISIS TÉRMICO DE POLÍMEROS. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El análisis térmico de polímeros es un procedimiento común y probablemente uno de los más representativos de las respuestas que estos materiales entregan. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la técnica más recurrente para la determinación experimental de la T_g . La técnica consiste en la

determinación de la variación de la capacidad calórica a presión constante C_p en función de la temperatura. Es necesario recordar la definición de C_p dada por la relación 10.4:

$$C_p = 1/m \cdot (\delta H/\delta T)_p \quad (10.4)$$

Esta técnica detecta los efectos térmicos que acompañan a cambios químicos o físicos en una muestra a medida que su temperatura varía en una región de transición o reacción, mediante un programa de calentamiento-enfriamiento. La configuración del terminal de medición contempla una celda que muestra un material de referencia, que normalmente es una celda vacía y del mismo material que la que contiene la muestra y una cámara que contenga un sistema de calentamiento eléctrico, con una termocupla instalada en el centro entre la muestra y la referencia y se determina la diferencia de temperatura entre ambas celdas. La transición vítrea se determina como el cambio de pendiente de la curva C_p vs. T respecto de la línea base.

La determinación de la T_g se realiza utilizando el método de paralelogramo para establecer el punto medio de la transición. No obstante también es permitido considerar la T_g como el punto donde se inicia el cambio de pendiente. Como ya se mencionó, el reporte de una T_g debe ser indicando explícitamente las condiciones en las que se realizó la medición. La transición vítrea es un fenómeno cinético que depende de la velocidad de calentamiento y de la historia termomecánica de la muestra y del procedimiento de evaluación. Con frecuencia se observa un pico correspondiente a una entalpia de relajación, la que depende de la historia de la muestra. Por ejemplo la existencia de un período largo de envejecimiento físico produce una entalpia de relajación más pronunciada. Los factores más influyentes en el valor de la T_g son el largo de la cadena polimérica, la conformación de las cadenas, la historia térmica, la presión (estrés), la composición química, la cristalinidad, la densidad de entrecruzamientos, la rigidez de cadena y la presencia de aditivos.

La Figura 10.12 es una representación esquemática de una T_g determinada por DSC y la Figura 10.13 representa una curva de calentamiento y enfriamiento donde se puede evaluar la entalpia de relajación y el envejecimiento físico de acuerdo con la relación 10.5. Donde C_p es la capacidad calórica, m la masa polimérica y dH la variación de entalpia.

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{dH}{dT}$$



Figura 10.12.

Representación esquemática de la variación de C_p en función de T para la determinación de la T_g por DSC para un polímero hipotético.

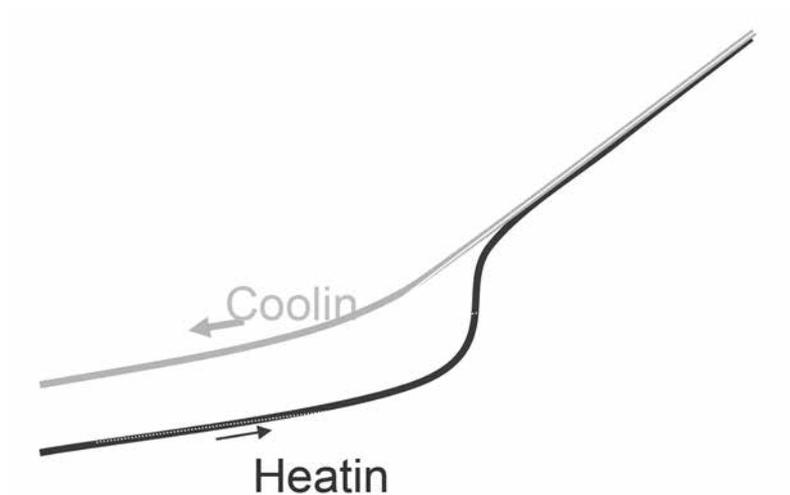


Figura 10.13.

Curva de calentamiento y enfriamiento.

Como la determinación de la T_g por DSC es la técnica más utilizada y considerando la enorme cantidad de variables que influyen en su estimación, es necesario tener presente cuáles son los factores y bajo qué condiciones se realizan los experimentos.

La Figura 10.14 representa un termograma de PE-HD en que se muestra el pico de fusión.

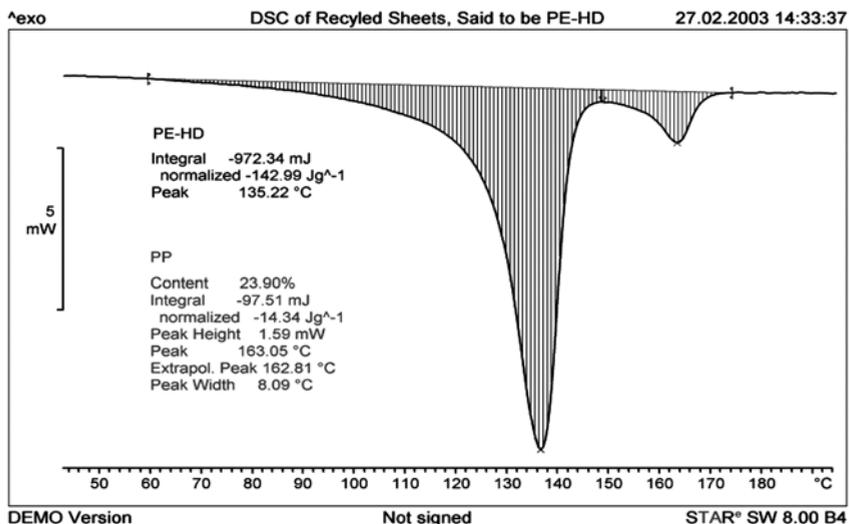


Figura 10.14.

Curva de calentamiento y enfriamiento representando la entalpia de relajación y el envejecimiento.

Las Figuras 10.15 y 10.16 ilustran la influencia de la cristalinidad y la historia térmica en el valor del T_m.

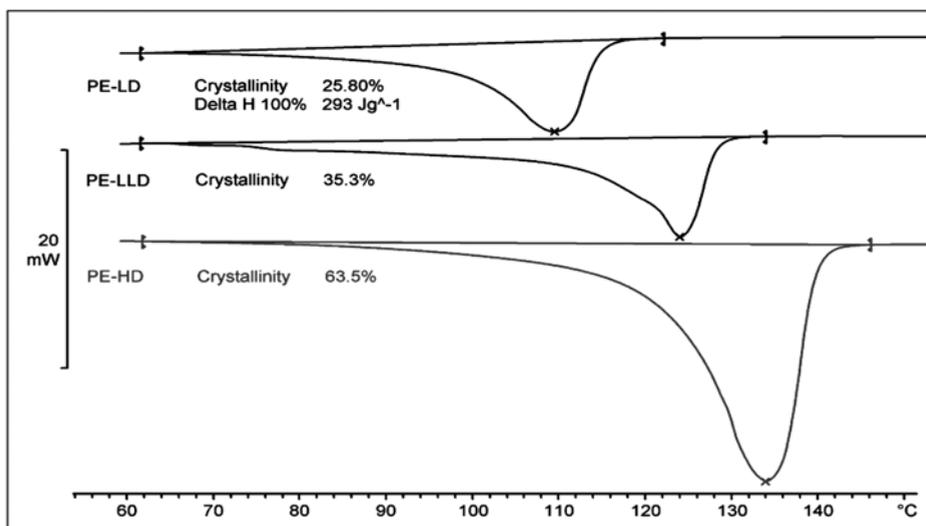


Figura 10.15.

Caracterización de polímeros por cristalinidad.

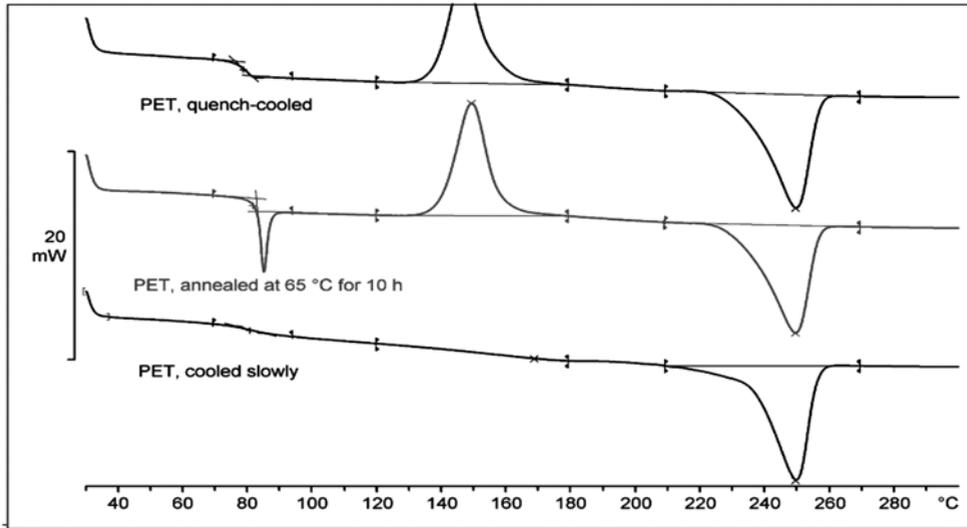


Figura 10.16.

Efecto de la historia térmica sobre T_m y T_g .

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Entre las características térmicas de polímeros al estado sólido que debe considerarse es la estabilidad frente al incremento de la temperatura. Los polímeros comerciales más utilizados con frecuencia se encuentran a temperatura ambiente o bien a temperaturas relativamente bajas por refrigeración, como sería el caso de aquellos materiales poliméricos utilizados para conservar alimentos. Por otro lado diversos materiales poliméricos son utilizados en condiciones de altas temperaturas como podría ser el caso de materiales utilizados para revestimiento de cables utilizados en calderas o motores industriales, como el poli (2,6-dimetil-1-4-fenileóxido) (PPO), que son sometidos a condiciones drásticas de temperatura. Este tipo de materiales deben ser resistentes a condiciones extremas y no sufrir degradación. Por lo anterior, el conocimiento de la estabilidad térmica y de las temperaturas de degradación de los polímeros juegan un papel importante a la hora de su utilización.

La temperatura de degradación térmica (TD) se puede determinar mediante la técnica de termogravimetría (TGA). Este método es una técnica dinámica en que la pérdida de peso de una muestra se mide continuamente mientras la temperatura aumenta a velocidad constante. Alternativamente la pérdida de peso se

puede determinar como una función del tiempo a temperatura constante (10). El DSC o el DTA proveen información acerca de la temperatura a la que tiene lugar cierto evento térmico y la TGA indica si el evento está acompañado o no de pérdida de peso. El uso de la cromatografía de gases o la espectroscopia de masas son herramientas interesantes a la hora de analizar los productos gaseosos residuales y pueden contribuir a establecer el mecanismo por el que ocurre la decomposición (9). Un termograma típico se muestra en la Figura 10.17 en que se representa esquemáticamente la variación de la pérdida de peso con la temperatura (curva integral), en que se aprecian varios cambios bruscos en la pérdida de peso con la temperatura, que es la llamada degradación en etapas. En la curva superior se representa la curva diferencial (la primera derivada dm/dT) que permite visualizar en mejor forma las temperaturas de las diferentes etapas. Normalmente aparecen pequeñas variaciones de pérdida de peso tal como $w = w_0$, y que generalmente corresponden a la desorción del solvente. En algunos casos cuando la muestra está húmeda a 100 °C se observa un pico que corresponde a la evaporación del agua. La Figura 10.17, la decomposición se inicia a T_1 con una pérdida de peso $w_0 - w$. Entre T_2 y T_3 aparece otra fase estable y una posterior decomposición entre T_3 y T_4 .

La Figura 10.18 corresponde a la representación de perfiles de degradación de mezclas de polímeros en que se pueden apreciar diferencias en los picos de degradación (9).

En numerosos termogramas el fenómeno ocurre con separaciones muy cercanas, por lo que es difícil asignar la temperatura apropiada. Esta es la razón por la que se utilizan las curvas diferenciales, en ellas es más fácil visualizar el pico de degradación y la asignación de la temperatura correspondiente.

Entre los factores que afectan la TGA está la velocidad de calentamiento. Al aumentar la velocidad de calentamiento se obtiene una temperatura aparente de degradación y si se aumenta aun más es posible provocar que un proceso que es en dos etapas aparezca como de una etapa porque las condiciones de equilibrio no se pueden alcanzar.

La forma de las curvas de degradación son una función de la cinética de la reacción de degradación, específicamente el orden de la reacción y la energía de activación y el factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius. Estos parámetros pueden ser determinados desde los termogramas por varias vías, como lo reportó en 1958 Freeman y col. (10), Doyle y col. en 1966 (11) y Reich y col. en 1971 (12).

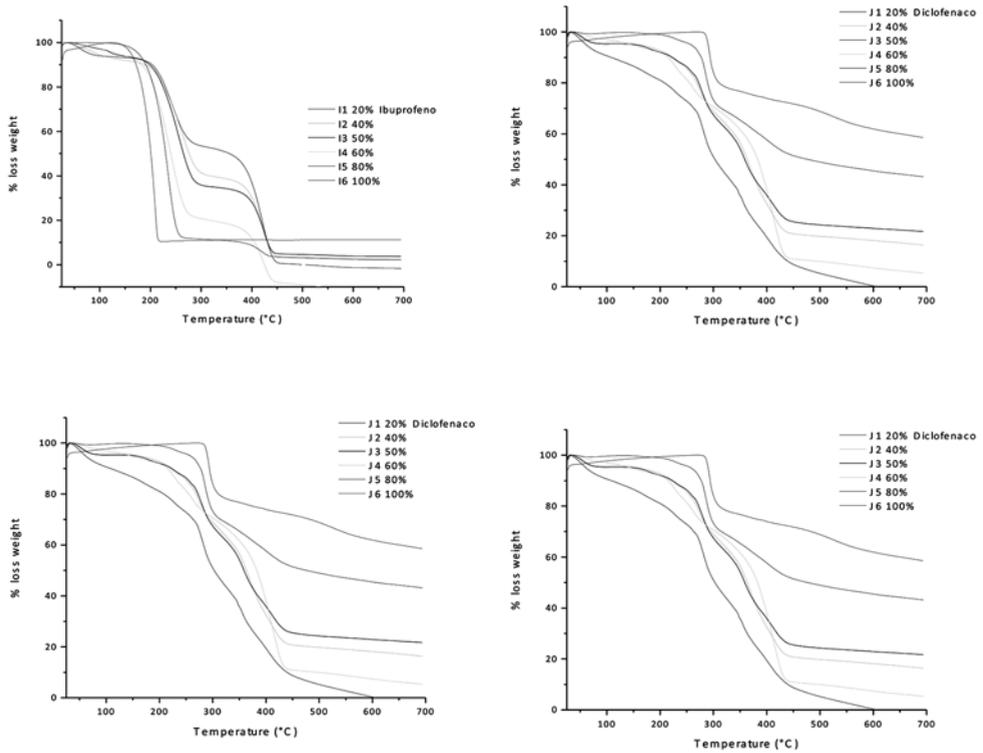


Figura 10.17.

Perfiles integrales de degradación para un conjunto de mezclas de polímeros.

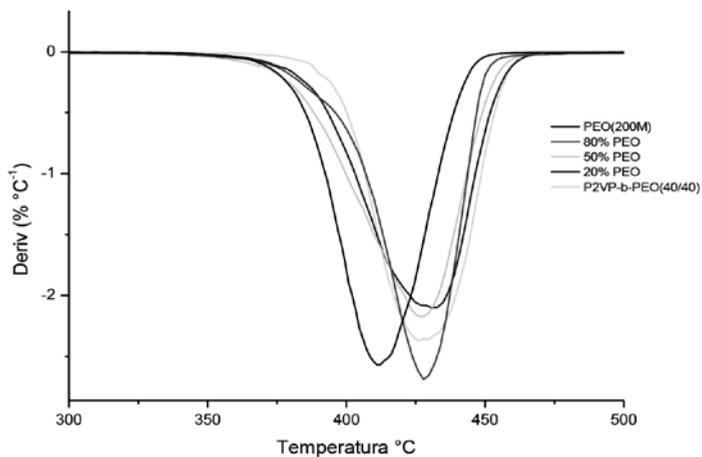


Figura 10.18.

Perfiles diferenciales de degradación de una familia de mezclas de polímeros.

VISCOELASTICIDAD

Ciertos materiales poliméricos presentan características viscoelásticas, es decir, presentan propiedades de viscosidad y elasticidad (13). Es lo que se denomina material viscoelástico. La viscoelasticidad es también conocida como anelasticidad y está presente en sistemas que pueden sufrir deformación. Así por ejemplo si se suspende un peso en un material viscoelástico este sufrirá una deformación, la que no será constante pero se incrementa con el tiempo. Este efecto es atribuido a los rearrreglos moleculares en el sólido inducido por la tensión. Si se deja de aplicar la tensión, las moléculas lentamente tratan de recuperar su arreglo espacial original y la deformación simultáneamente llega a cero. Este efecto se denomina “arrastre” y es la manifestación de una propiedad general de sólidos poliméricos conocidos como viscoelasticidad: el sólido es elástico en cuanto se recupera pero es viscoso en cuanto se arrastra. Los polímeros son viscoelásticos a todas las temperaturas, ellos nunca son sólidos elásticos simples (13) (14). Al considerar la deformación inducida, siempre es necesario tener en cuenta no solo la tensión, además el tiempo en que fue aplicado.

Las Figuras 10.19, 10.20 y 10.21 representan los efectos recién señalados.

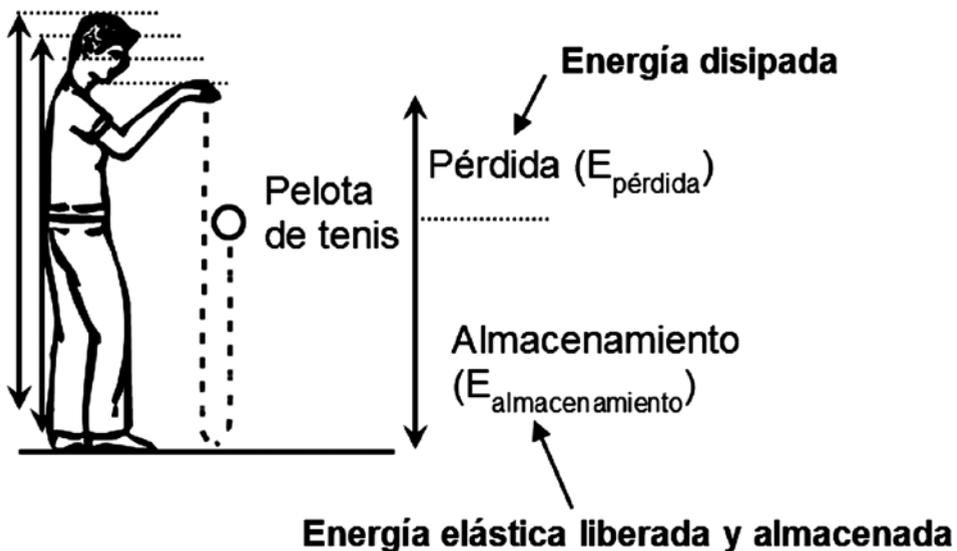


Figura 10.19.

Esquema de lo que es el almacenamiento y la pérdida.

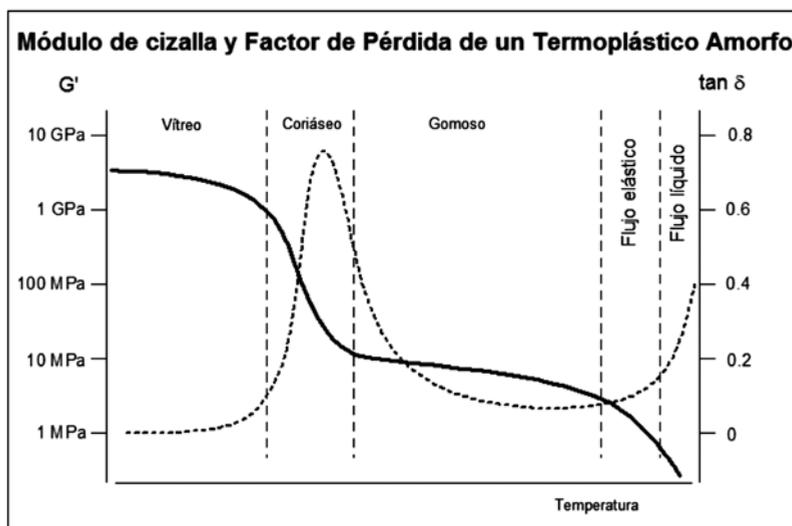


Figura 10.20.

Variación del módulo de cizalla y factor de pérdida de un termoplástico amorfo en función de la temperatura.

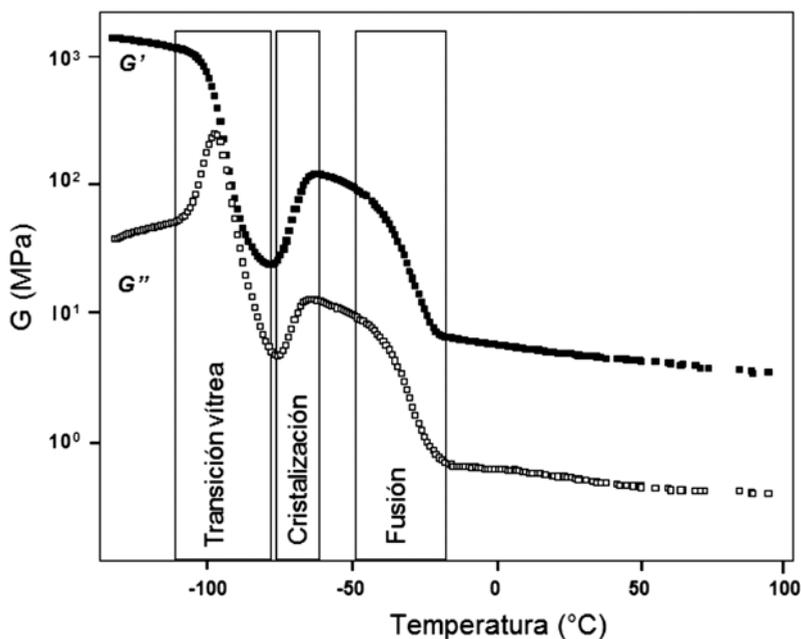


Figura 10.21.

Variación del módulo G en función de la temperatura, señalando la transición vítrea, la cristalización y la fusión.

Otras técnicas que ameritan ser analizadas son (AFM), el análisis dieléctrico (DS) y las corrientes de termoestimuladas (T). Son técnicas que en general permiten estudiar polímeros al estado sólido y utilizarlas para una caracterización complementaria. Además, las técnicas espectroscópicas como UV, FT-IR, RMN son alternativas que han permitido y permiten identificar y analizar materiales poliméricos.

Técnicas espectroscópicas, como espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR), resonancia nuclear magnética tanto de protones ($^1\text{H-NMR}$) como de carbono trece ($^{13}\text{C-NMR}$) son las técnicas primarias de caracterización tanto de monómeros como de polímeros en el estado sólido. Una de las características importantes a tener en cuenta en la caracterización por NMR es que las diferencias entre monómeros y polímeros se reflejan en un notable ensanchamiento de las señales correspondientes a los diferentes grupos funcionales del polímero.

FT-IR. El infrarojo con transformadas de Fourier es una técnica que contribuye en forma importante a la identificación de los polímeros al estado sólido. Lo anterior porque es posible identificar diferentes señales que son características de grupos funcionales y que para su interpretación es necesario conocer cuáles son las estructuras de los monómeros y verificar qué señales aparecen y cuáles desaparecen después del proceso de polimerización. El estudio de copolímeros por FT-IR permite identificar ciertas estructuras y obtener información acerca de las posibles interacciones por segregación de entre los diferentes grupos funcionales. En resumen, FT-IR es la técnica primaria que se utiliza tanto para contribuir a la identificación de un determinado polímero como para conocer el tipo de interacciones que pueden existir en sistemas complejos como mezclas, copolímeros, polímeros dendronizados, etcétera.

La Figura 10.22 muestra a modo de ejemplo un conjunto de espectros de FT-IR de mezclas de polímeros en que se pone de manifiesto la variación de las intensidades de determinadas señales y que son las que permiten identificar diferentes tipos de interacciones en el caso de mezclas o copolímeros, ya sea en bloque, alternantes, como al azar.

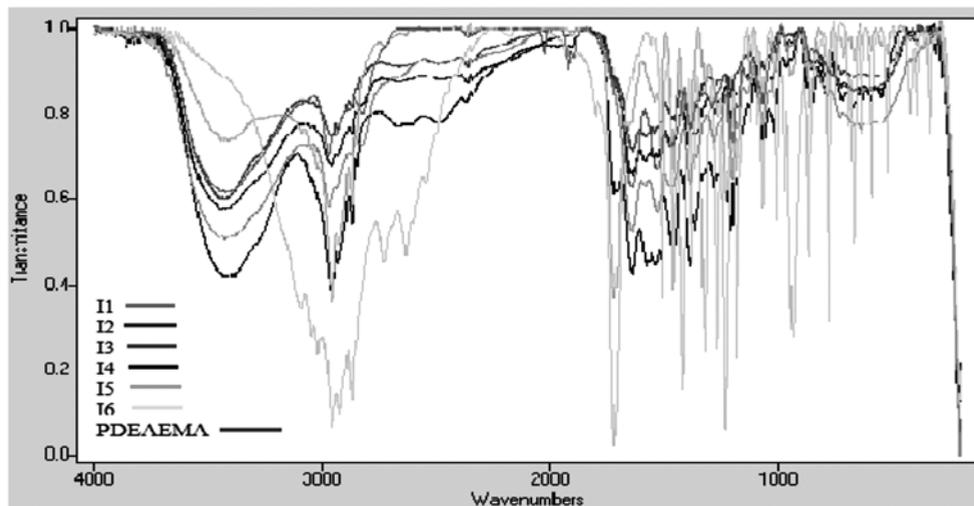


Figura 10.22.

Conjunto de espectros de FT-IR para diferentes mezclas de poli (etilaminoetilmetacrilato).

$^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$. La resonancia nuclear magnética tanto de protones como de carbono trece es una técnica espectroscópica que permite identificar en forma muy precisa la estructura química de un material polimérico. Una de las características importantes de los espectros de NMR es que dada la multiplicidad de conformaciones de una macromolécula las señales en polímeros son anchas pero perfectamente identificables y asociables a las señales de los respectivos monómeros. En el caso de polímeros vinílicos una de las características importantes a tener en cuenta es la desaparición de la señal correspondiente al doble enlace.

Un ejemplo interesante es el correspondiente al sistema polimérico

POLI (CAPROLACTONA) DITIOL (HS-PCL-SH) cuya fórmula se muestra en la Figura 10.23.

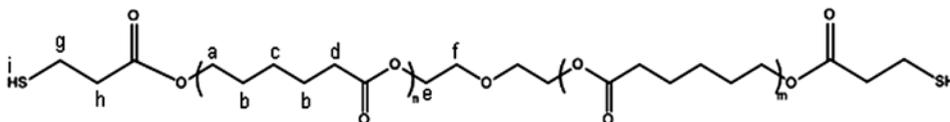


Figura 10.23.

Fórmula química del sistema POLI (CAPROLACTONA) DITIOL (HS-PCL-SH).

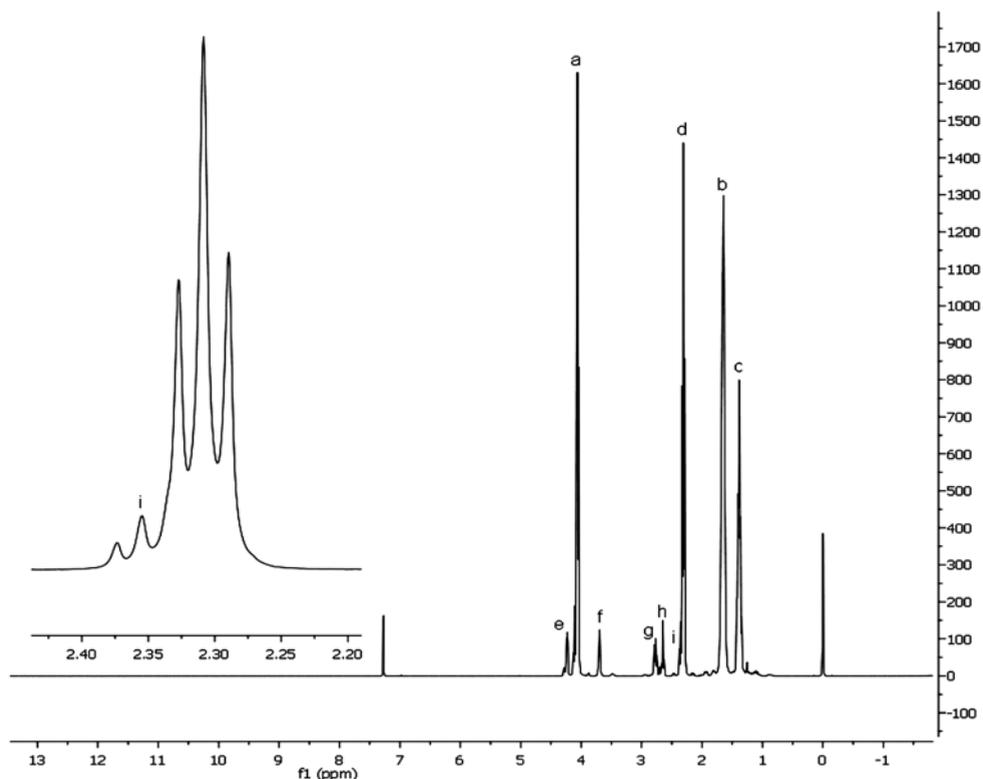


Figura 10.24.

Espectro $^1\text{H-NMR}$ de HS-PCL-SH, destacando el pico de intensidad de protón del grupo tiol (16).

En el espectro de $^1\text{H-NMR}$ se observa un pico de intensidad que es característico del protón del grupo tiol cercano a los 2,5 ppm, lo que comprueba la formación de este grupo en el polímero.

La resonancia nuclear magnética es una técnica ampliamente utilizada, no solo por análisis de protones o carbono trece, también lo es utilizando otros núcleos, como fósforo, nitrógeno, silicio, etc., dependiendo del tipo de sustituyente y núcleo a utilizar. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para la determinación de la tacticidad en polímeros (17) (Horta y HF, LG, DR Makromol Chem). La resonancia nuclear magnética, debido a sus características, permite conocer una serie de comportamientos o respuestas conformacionales por materiales poliméricos con alta resolución y gran calidad en la interpretación de los resultados. La Figura 10.24 muestra algunos resultados obtenidos con un sistema polimérico.

Otras propiedades importantes para la caracterización de sistemas poliméricos son las propiedades dieléctricas a baja frecuencia, tanto para polímeros, materiales compuestos y mezclas de polímeros. Todo lo anterior se ha podido estudiar por medidas de corrientes termoestimuladas de depolarización (TSDC) (1) (18). Utilizando esta técnica es posible obtener también la temperatura de transición vítrea (T_g) de polímeros, cuyo valor resulta en general ser muy similar a aquella obtenida por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La espectroscopia dieléctrica es una técnica bastante conocida (2) (19) (20). Desde el punto de vista experimental se basa en la representación de la variación de la permitividad dieléctrica con la frecuencia o la temperatura (2) (21). Esta metodología se soporta en el importante trabajo de Debye que permite interpretar los resultados en términos de procesos moleculares (1, 2, 3) (21, 22). Las curvas de corriente-temperatura han sido interpretados en términos de la polarización dipolar partiendo de la depolarización térmica de un "electrete". Las corrientes termoestimuladas (TSDC) son directamente comparables con el análisis dieléctrico (DEA) cuando se utilizan frecuencias muy bajas (10^{-5} Hz) (2) (18). Por lo anterior, ambas técnicas son complementarias. No obstante, la sensibilidad y poder de resolución de TSDC parece ser una herramienta más apropiada cuando se trata de estudiar la dinámica molecular así como el fenómeno del transporte de cargas asociado al proceso.

Es un hecho conocido e innegable que el campo de la ciencia de polímeros continúa creciendo, de modo que se han desarrollado nuevas técnicas para el estudio de las propiedades físicas de estos materiales como Sedita y col. (1) (18) lo destacan. El análisis termodieléctrico (DETA) se utiliza ya por varios años. Como resultado la literatura científica está llena de ejemplos de su uso. Un método relacionado, conocido como corrientes de depolarización termoestimuladas (TSDC), ha sido considerado como una técnica viable para el estudio de las propiedades de relación de polímeros (4-7) (23-24). Los datos obtenidos por TSDC pueden ser comparados con aquellos obtenidos por DETA y por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El aspecto más interesante de la aplicación de TSDC es que la técnica está basada en principios elementales de la física. Los fundamentos de la aplicación práctica de TSDC toma en cuenta al menos dos etapas. Al principio se calienta un film de polímero bajo un campo eléctrico a velocidad constante, generalmente bajo la T_g . Cuando la muestra alcanza esta temperatura se aplica un campo de corriente DC, y debido a la alta temperatura los dipolos son capaces de alinearse en relación

con la dirección del campo. Si hay cargas iónicas, estas pueden migrar hacia el electrodo de signo opuesto. Cuando se alcanza esta temperatura, la muestra polimérica es enfriada manteniendo el campo eléctrico aplicado. La polarización permanece por un largo tiempo, dependiendo de la naturaleza del polímero y de la fuerza del campo eléctrico. Luego de esta etapa la muestra es recalentada a velocidad controlada. A medida que el calentamiento procede las especies polarizadas comienzan a relajarse y depolarizarse. Luego de esto se produce una corriente debido al desplazamiento de las cargas. En esta etapa aparecen diferentes picos debidos a la despolarización, los que se pueden representar en función de la temperatura.

La técnica de TSDC puede ser utilizada para determinar la temperatura de transición vítrea de un polímero. Esta T_g ha sido considerada como muy cercana a aquella determinada por DSC. Las diferencias entre las temperaturas de transición determinadas por ambas técnicas son claramente dependientes de las velocidades de calentamiento utilizadas en cada técnica. Sin embargo, los datos obtenidos por TSDC pueden ser combinados con datos de mediadas dieléctrica AC, los que presentan un muy amplio intervalo de frecuencias. Finalmente los picos de relajación obtenidos por TSDC pueden ser confrontados con la función de distribución Williams-Watts para obtener y estimar su distribución. Esto es especialmente útil cuando se estudian mezclas de polímeros, pero puede ser utilizado en el estudio de otros sistemas.

La Técnica de TSDC es una técnica muy simple si se seleccionan los parámetros apropiados. Si se polariza un material los mecanismos de conducción se activan por el campo aplicado y se encuentra en un estado de no equilibrio, el que puede permanecer por largo tiempo si se compara con el tiempo de polarización. Cuando el dieléctrico es mantenido con un depósito de carga permanente se le llama "electretes". Este depósito puede ser de cargas reales distribuidas en el interior o en la superficie de la muestra o en cargas unidas. Como no existe una compensación entre estos tipos de cargas, el electrete muestra un campo eléctrico en su entorno (2-4) (22-24).

El análisis termodieléctrico (DETA) ha sido utilizado en el análisis dieléctrico de polímeros y mezclas y diferentes sistemas complejos. Este punto pretende proveer una descripción detallada de la técnica, así como demostrar que como TSDC puede ser utilizada para elucidar las propiedades de relajación dieléctrica de diferentes sistemas poliméricos.

La formación del proceso del electrete se inicia con el aumento de la temperatura de la muestra hasta que se alcanza la temperatura T_p , llamada temperatura de polarización. Luego que se alcanza esta temperatura se aplica un campo eléctrico, E_p , por un tiempo (t_p), y luego después de un corto tiempo la muestra es enfriada, manteniendo la aplicación del campo eléctrico a velocidad controlada hasta la temperatura T_0 (5-7) (25-27).

Luego que se alcanza la temperatura final del proceso comienza un período llamado depósito (t_d). Durante este período el mecanismo activado alcanza el equilibrio. En el caso dipolar, la agitación térmica da origen a la desorientación de los dipolos a T_0 . Por otro lado las cargas libres que permanecen capturadas dentro del material durante el proceso de polarización inician una recombinación de las cargas de signo contrario, las que se encuentran hacia los electrodos. La condición más importante para la reestructuración de la orientación dipolar y de la recombinación de las cargas libres del material son el incremento en la viscosidad de las muestras al igual que la variación del volumen libre.

Cuando el tiempo de depósito termina, el proceso de depolarización comienza con el incremento de la temperatura a velocidad controlada. Ocorre un desplazamiento de la corriente, el que puede ser registrado en el circuito externo, como función de la temperatura, y puede presentar varios máximos debidos a la polarización de diferente naturaleza. Estas curvas son muy sensibles a las magnitudes experimentales involucradas en el proceso de polarización, como campo eléctrico, temperatura de polarización, tiempo de polarización, al igual que las características propias de las muestras y el tipo de electrodos utilizados (1-4) (17-20).

Sedita y colaboradores (1) (17) destacan que el mecanismo para un dieléctrico origina diferentes picos atribuidos a diferentes procesos microscópicos, los que pueden clasificarse como polarización electrónica, orientación dipolar, formación de espacios de cargas, y formación de superficies cargadas.

La polarización dieléctrica de un material conduce a la modificación en la posición de las diferentes cargas generando un equilibrio eléctrico en el material. Este restablecimiento del equilibrio es seguido isotérmicamente y por un largo tiempo. Es posible lograr una descarga en un corto tiempo teniendo en cuenta que el mecanismo es termoestimulado y que un progresivo incremento en la velocidad de calentamiento de la muestra conduce a un reequilibrio de la muestra congelada. Durante el proceso de calentamiento, el que se realiza a velocidad controlada, es posible obtener una corriente compuesta de varios picos, las que corresponden al

espectro térmico del material y es representativo de los diferentes parámetros involucrados en la relajación como energía de activación, tiempo de relajación, etcétera.

Los cambios en las propiedades dieléctricas es una visión macroscópica o microscópica que tiene lugar a nivel molecular, el que tiene que ver con la reorientación de los dipolos presentes en el polímero. Siguiendo la evolución de las propiedades dieléctricas del sistema, conduce a establecer relaciones de estructura, propiedades que son interesantes para polímeros al igual que para mezclas de polímeros dependiendo del procedimiento seguido (2) (19).

La Figura 10.25 es una representación de un material dieléctrico con liberadores de cargas.

Cuando se aplica el campo eléctrico a temperatura T_p durante un tiempo t_p mayor que el tiempo de relajación t_p de las cargas estas cargas se polarizan hasta saturación. Enfriando el material a temperaturas $T_0 \ll T_p$, esta polarización es sostenida, debido a que en este tiempo de relajación las cargas están a temperaturas mayores que T_p . La polarización permanece en el material aunque se retire el campo (2, 3) (18-19). El calentamiento del dieléctrico hace decrecer el tiempo de relajación e induce movimientos de cargas. Si el dieléctrico es conectado a un electrómetro, se puede medir la corriente de depolarización. Este método permite con solo una medición la obtención de la característica global del espectro del material. Su alta resolución permite separar los diferentes componentes de la depolarización en forma más precisa que otros métodos como DEA (pérdida dieléctrica) o DC (descarga isotérmica).

El mecanismo de desactivación es el responsable por esta vía de la corriente de descarga. Para descargas heteropolares la vía es la contraria a la corriente de descarga, pero si el mecanismo es heteropolar sigue el mismo camino. Experimentalmente cuando el sistema tiene electrodos no bloqueados (circuito cerrado) la corriente generada es debida a la heterocarga, mientras que si el sistema está formado por inyección de la carga superficial (circuito abierto), la corriente generada es debida a la heterocarga.

El termograma obtenido des estos procesos muestran diferentes picos con anchura y tamaño variables.

Estos espectros no son válidos para comparar las curvas de un material con otros, debido a que cada termograma es específico para cada material (2) (18). Los

picos están relacionados a movimientos a escala molecular y su comportamiento conduce a estudiar la estructura molecular del material.

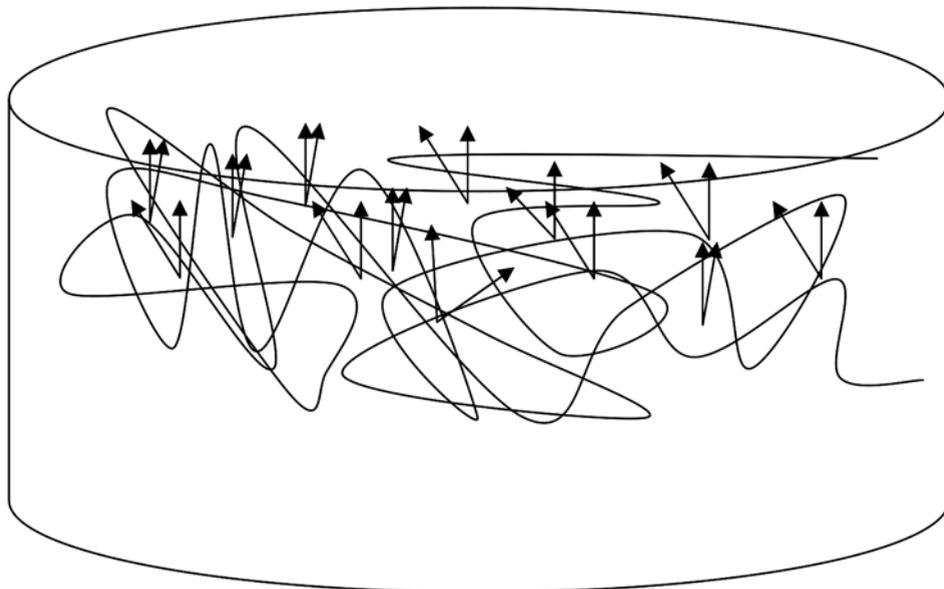


Figura 10.25.

Representación de un material dieléctrico con liberadores de cargas.

En medidas dinámicas como análisis dieléctrico o mecanodinámico se observan varias relajaciones (27-31). La temperatura de transición vítrea T_g está asociada a la relajación alfa dinámica (relajación- α), la que se atribuye a los movimientos de la columna vertebral del polímero. Bajo esta temperatura aparecen diferentes relajaciones denominadas como β , γ y δ , las que se relacionan con los movimientos de los grupos laterales y con movimientos particulares debido a movimientos específicos de un grupo funcional, como por ejemplo cadenas cíclicas saturadas como tipo ciclohexil, ciclobutyl, norbornil, cicloheptil o ciclooctil (26-31). Estas relajaciones son influenciadas por las condiciones físicas del polímero. Todos estos picos, que son característicos de mecanismos polares, pueden también ser obtenidos por otras técnicas como por ejemplo las pérdidas dieléctricas (18) (26-32). A mayores temperaturas ($T > T_g$) la relajación ρ puede observarse por simulación térmica. Este pico es relacionado con las cargas libres del polímero y no es de carácter dipolar como Van Turhout lo ha demostrado (18).

Los procesos de relajación obtenidos se muestran en la Figura 10.26 para los polimetacrilatos de ciclohexilo (PCHMA), ciclohexilmetilo (PCHMMA), ciclohexiletilo (PCHEMA) y ciclohexilbutilo (PCHBMA).

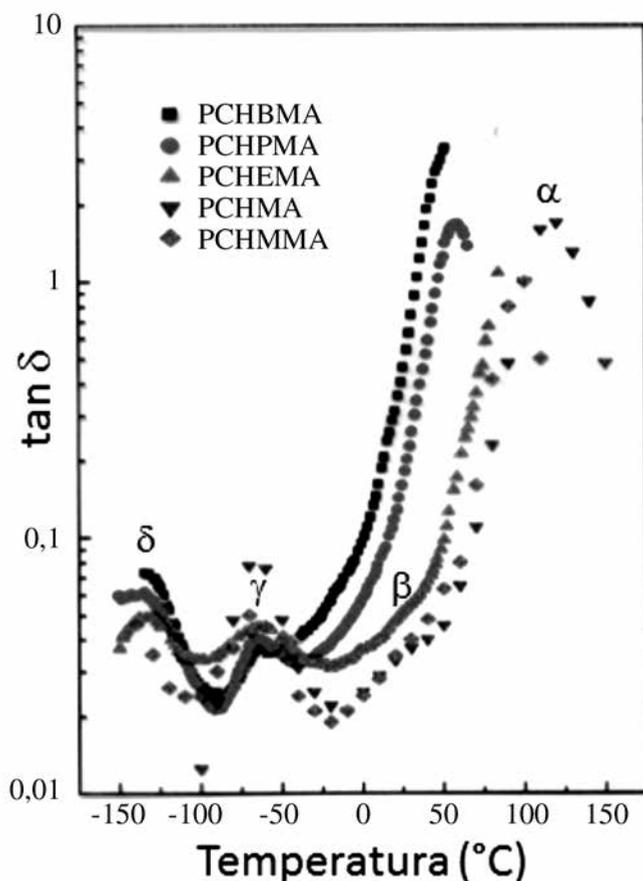


Figura 10.26.

Variación de la tangente de δ con la temperatura para los polimetacrilatos de ciclohexilo (PCHMA), ciclohexilmetilo (PCHMMA), ciclohexiletilo (PCHEMA) y ciclohexilbutilo (PCHBMA) .

Por TSDC es posible visualizar los detalles de las relajaciones sub- T_g , como la relajación γ , procesos que aparecen en el espectro global de algunos materiales poliméricos (3) (18). Las ventanas térmicas en los experimentos de TSDC hacen posible activar fracciones estrechas o segmentos del pico global y de esta forma descomponer la relajación ancha del espectro en los componentes elementales suponiendo que existe un tiempo para cada pico.

REFERENCIAS

- (1) GARGALLO L., Radić, D.; "Physico Chemical Behavior and Supramolecular organization of Polymers" Springer, ISBN 978-1-4020-9371-5, Springer Science Business Media, B.V. 2009.
- (2) HORTA A., Macromoléculas, "Universidad Nacional de Educacion a Distancia" 2, Madrid (1982).
- (3) ARANEDA E., Gargallo L., Leiva A., Hadjichristidis N., Mondragon I., Radić, D.; Polym., Eng. Sci., 52, 1128-1136 (2012).
- (4) FLORY., P. J.; "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York (1969)
- (5) GARGALLO L., Muñoz M.I, Radić, D.; Polymer, 27, 1416-1419 (1986)
- (6) DIAZ F.R., Tagle L.H., Gargallo L., Radić, D., Muñoz M. I., Gonzalez J. B.; Makromol. Chem.Rapid. Commun. 7, 553-555 (1986).
- (7) FOX T. G., Flory P. J.; J. Appl. Phys. 21, 281 (1950).
- (8) UEBERREITER K., Kaning G. Z.; Naturforscher, 6, 551 (1961).
- (9) COLLINS E. A., Bares J., Billmeyer F. W.; John Wiley & Sons New. York, Chichester, Brisbane, Toronto, ps. 253-255 (1973).
- (10) FREEMAN, E.S. and Carroll B.; J. Phys. Chem., 62, 394-397 (1958).
- (11) DOYLE, Ch. L.D. "Quantitative calculations in Thermogravimetric Analysis" Chap 4 in Slade Ph. E. and Jenkins Ll. T., eds., Thermal Analysis of Techniques and Methods in Polymer Evaluation Marcel Dekker, N. York, 1 (1966).
- (12) SLADE PH. E. AND JENKINS LL. T., eds., Thermal Analysis of Techniques and Methods in
- (13) POLYMER EVALUATION MARCEL DEKKER, N. York, 1 (1966)
- (14) LEO REICH and Davis W. Levi" Thermogravimetric Analysis pp. 1-41, in Herman F. Mark.
- (15) NORMAN G., Gaylord and Norbert M. Bikales, eds., Encyclopedia of polymer Science and Technology.Interscience. Div John Wiley & Sons. N. York 14 (1971).
- (16) MCCRUM N. G., Buckley C. P., Bucknall C. B., "Principles of Polymer Engineering" (1995).
- (17) MCCRUM N. G., Read B. E., Williams W.; "Inelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids"; Dover Publ. New York (1991).
- (18) FERRY J.D., "Viscoelastic Properties of Polymers", Wiley Interscience. New York (1980).
- (19) ESPECTRO ¹H-NMR DE HS-PCL-SH, destacando el pico de intensidad de protón del grupo tiol. Tesis Mathias Schmidt Cid. Pontificia Universidad Católica de Chile (2012).
- (20) HORTA A., Hernández-Fuentes I., Gargallo L., RadicR., Makromol. Chem. Rapid. Commun. 8, 523-528 (1987).
- (21) JOSEPH S SEDITA, James m O'Reilly. polymer engineering and science, 21 (2001).
- (22) DOMINGUEZ-ESPINOZA G., Sanchis M.J., Díaz Calleja R., Paguegy C., Gargallo L., Radić, D.; Polymer 46, 11351-11358 (2005).
- (23) DOMÍNGUEZ G., M.J. Sanchis, R. Díaz-Calleja, C. Paguegy, L.Gargallo D. Radić, Polymer 46, 8028-8033 (2005).
- (24) DOMÍNGUEZ G., Sanchis M. J., Díaz-Calleja R., Paguegy C., Gargallo L., Radić, D., Polymer 46, 11351-11358 (2005).

- (25) DOMINGUEZ-ESPINOSA, Díaz-Calleja R., Riande E., Gargallo L., Radić, D.; *The J. Chem. Phys.*, 123, 114904-114913 (2005).
- (26) SANCHIS M. J., Domínguez-Espinosa G., Díaz-Calleja R., Alegría L., Gargallo L. and Radić, D.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 44, 3135-3147 (2006).
- (27) DÍAZ CALLEJA R., Sanchis M. J., Pelissou O., Gargallo L. and Radić, D., *Polymer* 45, 1845-1855 (2004).
- (28) DÍAZ-CALLEJA R., Garcia-Bernabé A., Hormazábal A., Gargallo L., Radić, D.; *Polymer International*, 51, 808-814 (2002).
- (29) DÍAZ CALLEJA R., García Bernabé A., Sánchez Martínez E., Hormazábal A. Gargallo L. and Radić, D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 41, 1059-1069 (2003).
- (30) DÍAZ CALLEJA R., García-Bernabé A., Sánchez-Martínez E., Hormazábal A., Gargallo L., González-Nilo F., Radić, D. *Macromolecules*, 34, 6312-6317 (2001).
- (31) DÍAZ-CALLEJA R., Garcia-Bernabé A., Pagueguy C., Gargallo L., Radić, D.; *Polym. Commun* 42, 8907-8910 (2001).
- (32) DÍAZ CALLEJA R., García Bernabé A., Sánchez Martínez E., Hormazábal A., Gargallo L. and Radić, D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 41, 1059-1069 (2003).

11. SUPERFICIES E INTERFACES. POLÍMEROS EN LAS INTERFACES. EFECTOS ESPECÍFICOS DE POLÍMEROS EN LAS INTERFACES

Una fase corresponde a una forma de materia uniforme tanto en su estado físico como en su composición química. Existen tres fases principales en la materia: sólido, líquido y gas; sin embargo, es común lidiar con dos o más de ellas, las que coexisten ya sea en condiciones de equilibrio o de no equilibrio.

El abordar estudios en interfaces o superficies plantea un desafío adicional, cual es, el dejar medianamente claro lo que significa una interface y cuáles son sus propiedades más relevantes. Es un hecho conocido que los sistemas están normalmente constituidos por una porción homogénea de una sustancia determinada, que se ha denominado fase y que está separada del resto por superficies.

Se denomina superficie a la barrera física de una de estas dos fases, sin embargo en la mayoría de los casos y de manera estricta, a excepción del caso de un sólido ubicado en el vacío absoluto, se tiene la presencia de una frontera física entre dos fases adyacentes llamada interface. Las moléculas ubicadas en las fronteras de una fase se comportan de manera diferente a las que se ubican en el seno de una de ellas. Existe un efecto de orientación sobre las moléculas ubicadas en superficies fluidas: las moléculas ubicadas cerca o en la superficie fluida se orientarán de manera diferente a aquellas localizadas en el seno de la fase. Debido a que las fuerzas atractivas que experimentan las moléculas situadas en el centro de la fase son en su mayoría ejercidas por aquellas ubicadas en su entorno inmediato, la sumatoria de fuerzas será aproximadamente cero. Sin embargo, aquellas moléculas situadas en la interface experimentan fuerzas distintas, lo que se traduce en una resultante no nula dirigida perpendicularmente hacia el interior de la fase, la que tiende a reducir la superficie del sistema (Figura 11.1).

Para aumentar el área de la superficie será necesario entonces realizar un trabajo proporcional al aumento del área superficial, lo que se conoce como tensión superficial o interfacial.

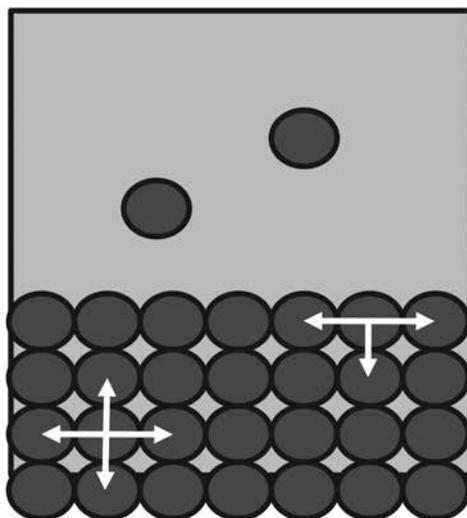


Figura 11.1.

Representación esquemática de las fuerzas que experimentan moléculas ubicadas en la interfase y en el seno de una fase fluida.

Mientras mayor es la cercanía de una molécula a la frontera interfacial, mayor será la magnitud de la fuerza debida a esta asimetría. La interfase es un concepto geométrico bidimensional y aparente, ya que entre dos fases no existe una separación brusca o clara. Sin embargo, esta es una región donde existe un gradiente molecular que da origen a una transición continua tanto en la densidad como en la orientación de las moléculas que se ubican en ella. La interfase, por tanto, corresponde a una región intermedia, asimétrica y no homogénea en sus propiedades, con un espesor de entre una y cinco capas monomoleculares en el caso de una interfase líquido-vapor (1).

Se estudia corrientemente la materia contenida dentro de la fase y se prescinde de las superficies. Esto es razonable si se considera que la cantidad de materia en la superficie es normalmente muy pequeña en relación con la que hay en el seno de la fase. Sin embargo existen sistemas en que la relación superficie/volumen puede llegar a ser muy grande y por tanto muy importante, ya que parte muy significativa de la sustancia estará formando parte de la superficie. En estos casos

es necesario esclarecer si las propiedades de la materia en la superficie difieren de las del resto de la fase.

La experiencia muestra que las superficies poseen propiedades propias que le son peculiares. Se ha observado que los sistemas tienden espontáneamente a disminuir su superficie. Por ejemplo cuando se ponen en contacto dos gotas de un líquido, estas se unen para formar otra gota de mayor tamaño. Lo anterior significa reducir la relación superficie/volumen.

La explicación de este comportamiento a nivel molecular es producto de la asimetría de las fuerzas a que están sometidas las moléculas que están situadas en la superficie en relación con las moléculas dentro de la fase, como se ha ilustrado en la Figura 11.1.

TERMODINÁMICA DE INTERFACES

J.W. Gibbs (2) fue el primero en proponer un método para idealizar la interface como una superficie matemática divisoria. La aproximación de Gibbs sustituye el modelo real de una capa interfacial considerada como una fase termodinámica tridimensional con un cierto volumen, y con propiedades como energía interna y entropía propias, por un sistema hipotético que considera a la interface como una fase superficial bidimensional (ubicada entre dos fases α y β) de volumen nulo, pero con valores distintos de cero para las demás propiedades termodinámicas. De acuerdo con esto, la superficie de Gibbs es aquel lugar arbitrario, ubicado en el interior de la zona interfacial y al que se le asigna un valor cualquiera de la coordenada z . Las expresiones que se utilizarán en este trabajo responden a una interface plana, tratada según el modelo de Gibbs.

Si se refiere a cada una de las fases con los subíndices α y β , se puede expresar la energía libre de Gibbs total del sistema como

$$dG = dG^\infty + dG^\beta + dG^\sigma \quad (11.1)$$

donde la energía libre de Gibbs interfacial, dG^σ , corresponde a

$$dG^\sigma = V^\sigma dP^\sigma - S^\sigma dT^\sigma + \gamma dA^\sigma + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \quad (11.2)$$

Si se considera presión, temperatura y número de moles constantes en la región interfacial, se define la tensión superficial como

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial A^\sigma} \right)_{P^\sigma, T^\sigma, n_i^\sigma} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P, T, n_i} \quad (11.3)$$

Ahora bien, uno de los principales objetivos en la química física de superficies es la predicción de la cantidad de sustancia que se adsorbe en la interface. La adsorción y la energía libre interfacial están relacionadas por medio de la ley de Adsorción de Gibbs. Al definir Γ_i como la concentración superficial de exceso se tiene:

$$\Gamma_i \equiv \frac{n_i^\sigma}{A^\sigma} \quad (11.4)$$

A temperatura constante se obtiene la siguiente expresión, denominada Isoterma de Adsorción de Gibbs:

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i^\sigma \quad (11.5)$$

Para un sistema de dos componentes, donde los subíndices 1 y 2 se refieren al solvente y soluto, respectivamente, se reduce la expresión anterior a

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1^\sigma - \Gamma_2 d\mu_2^\sigma \quad (11.6)$$

Con el fin de obtener cantidades con sentido físico, se utiliza la convención de localizar la superficie divisoria de Gibbs en una posición tal que el exceso superficial del solvente sea 0, $\Gamma_1 = 0$. De esta forma se tiene:

$$\Gamma_2 = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_T \quad (11.7)$$

Si se está en presencia de una solución suficientemente diluida, es posible reemplazar la actividad del soluto por la concentración c , obteniéndose:

$$\partial \mu_2 = RT \partial \ln a = RT \partial \ln c = RT \partial c / c \quad (11.8)$$

$$\Gamma_2^\circ = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dc} \right)_T \quad (11.9)$$

Expresión que no es más que otra forma para la llamada Isoterma de Adsorción de Gibbs (1) (3).

ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL

La tensión superficial es una propiedad termodinámica importante que gobierna muchos procesos. En superficies sólidas, al contrario de lo que se observa en líquidos, las moléculas se encuentran prácticamente inmóviles, lo que dificulta su capacidad de minimizar el área superficial de manera espontánea. Este escenario es muy distinto al que se observa para superficies líquidas, donde el equilibrio se alcanza prácticamente al momento mismo en que la superficie se forma. Esto no significa que la tensión superficial esté ausente en superficies sólidas, ya que las fuerzas de cohesión están presentes en todo momento y su magnitud no es menor que la observada en superficies líquidas. La diferencia entonces radica en la velocidad con que la forma de la superficie sólida es modificada. Debido a esto la determinación de la tensión superficial de un sólido resulta no solo compleja sino imposible de realizar de manera directa. La aproximación indirecta más simple para medir la tensión superficial y por tanto la energía libre superficial de un sólido corresponde a las medidas de ángulo de contacto (4).

Al considerar una gota de líquido sobre una superficie sólida es posible observar un equilibrio entre tres fuerzas que toman lugar simultáneamente: la tensión interfacial entre sólido y líquido, γ_{sl} ; entre sólido y vapor, γ_s ; y entre líquido y vapor, γ_l . El ángulo de contacto, θ , corresponde al ángulo formado por una gota de líquido sobre un sólido en el punto donde gas, sólido y líquido se interceptan y está incluido entre los planos tangentes a la superficie del líquido y la del sólido, como se observa en la Figura 11.2. El ángulo de contacto es una medida cuantitativa del “mojamiento” de un sólido por un líquido.

Valores de θ bajos indican interacciones favorables entre sólido y líquido, lo que se traduce en una tendencia del líquido a esparcirse sobre el sólido, es decir, a “mojarlo”. En cambio, valores elevados de θ son indicativos de interacciones débiles y por lo tanto de un mojamiento pobre. Si θ es menor de 90° , lo que ocurre cuando la energía superficial de la superficie libre del sólido es mayor que cuando está cubierta por el líquido, es decir, existen interacciones atractivas entre ambos que hacen disminuir la energía superficial de la interface, entonces el líquido “moja”. El mojado total, es decir $\theta = 0$, ocurre cuando la tensión interfacial líquido-sólido se aproxima a cero, o lo que es lo mismo, las tensiones superficiales de ambos son muy similares. En el caso en que θ es mayor que 0 , se dice que el líquido no moja, es decir, la superficie libre del sólido es más estable que cuando se encuentra en presencia del líquido. Desde un punto de vista microscópico, si el sólido posee una baja energía superficial este atraerá las moléculas de líquido con menor fuerza que la atracción entre ellas. Por tanto, las moléculas del líquido

que se encuentren cerca de la superficie estarán bajo el efecto de fuerzas de menor magnitud que aquellas que se encuentran en la superficie del líquido, de modo que las moléculas ubicadas en la interface serán atraídas más fuertemente hacia el seno del líquido de lo que son atraídas hacia el sólido (1).

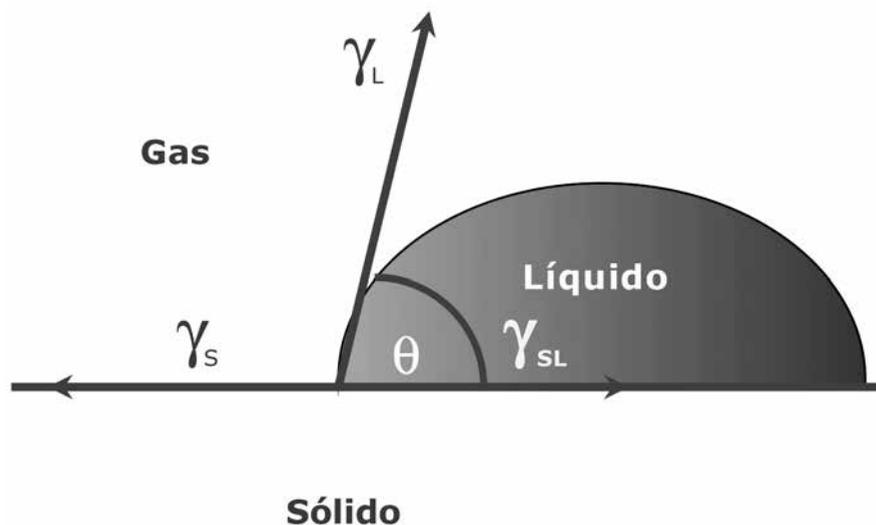


Figura 11.2.

Representación esquemática de las tensiones superficiales involucradas en una medida de ángulo de contacto.

En estado de equilibrio se obtiene la ecuación de Young, que relaciona el ángulo de contacto con las tres tensiones superficiales:

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (11.10)$$

Esta ecuación contiene dos términos desconocidos, γ_s y γ_{SL} , los que se calculan mediante diferentes métodos que suponen a la energía libre como una suma de componentes que representan tipos específicos de interacciones intermoleculares.

MÉTODO DE OWENS, WENDT Y KAEUBLE

Existen diversos métodos para calcular energía libre en superficies sólidas (5) (6). Sin embargo, uno de los más utilizados en sólidos poliméricos corresponde al de Owens, Wendt y Kaeble (7) (8).

Este método se basa en que la energía superficial puede ser separada de acuerdo con las interacciones polares y de dispersión. Las interacciones polares corresponden a interacciones coulómbicas entre dipolos permanentes y entre dipolos permanentes e inducidos, mientras que las interacciones de dispersión corresponden a las fluctuaciones en la distribución de carga dentro de las moléculas.

Este método permite separar ambos componentes, de dispersión y polar, de la energía superficial total, utilizando un sistema de ecuaciones con un mínimo de dos solventes cuyas tensiones superficiales son conocidas:

$$\gamma_{L1}(1 + \cos\theta_1) = 2(\gamma_s^d \gamma_{L1}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{L1}^p)^{1/2} \quad (11.11)$$

$$\gamma_{L2}(1 + \cos\theta_2) = 2(\gamma_s^d \gamma_{L2}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{L2}^p)^{1/2} \quad (11.12)$$

donde γ^d y γ^p corresponden a los componentes de dispersión y polar, respectivamente.

MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS

La definición de un material hidrofóbico o hidrofílico puede hacerse en términos de lo propuesto por Vogler (9). Vogler analizó en forma rigurosa la estructura y las interacciones de enlaces de hidrógeno del agua con superficies sólidas. Las superficies que presentan un ángulo de contacto θ con el agua de $\theta > 65^\circ$ las consideró como superficies hidrofóbicas, y aquellas con un ángulo $\theta < 65^\circ$, como superficies hidrofílicas.

Moléculas anfifílicas son aquellas que presentan en su estructura dos tipos de grupos con propiedades opuestas. Uno de ellos es de naturaleza hidrofóbica, mientras que el otro corresponde a un grupo polar, ya sea iónico o neutro, es decir, de naturaleza hidrofílica.

La naturaleza dual de la estructura en este tipo de moléculas en solución implica la existencia de interacciones con el solvente, atractivas para un segmento y repulsivas para el otro, lo que se traduce tanto en la formación espontánea de diferentes ordenamientos o autoorganizaciones como en su acumulación en

interfaces. Este comportamiento ha dado origen a diversas aplicaciones a nivel tecnológico, ya sea en transporte de drogas, estabilización de emulsiones, recubrimientos, etc. (10, 11).

Entre las formas más comunes de autoorganización que sufren las moléculas anfílicas se encuentran los agregados de tipo micelar, vesículas, mono o multicapas, ya sea en solución o en diferentes interfaces. Tanto en medio acuoso como en la interface aire-agua, las moléculas anfílicas se orientan de modo tal que los segmentos apolares tengan el menor contacto posible con el solvente, quedando los grupos hidrofílicos en contacto directo con este, dando origen en muchos casos a estructuras altamente organizada (12).

La existencia y naturaleza de este tipo de estructuras proporciona al sistema un carácter bifásico, estableciéndose, en el caso de las micelas, un equilibrio dinámico entre la formación del microagregado y su monómero en solución. El fenómeno de micelización corresponde a un proceso reversible, espontáneo y de naturaleza principalmente entrópica (13).

Dentro de esta clasificación se encuentran también los polímeros anfílicos que consecuentemente son superficialmente activos, los que han sido estudiados ampliamente. Se sabe que homopolímeros anfílicos o copolímeros anfílicos son también capaces de formar agregados, debido ya sea a la mutua incompatibilidad de los bloques o bien a la solvatación preferencial de uno de ellos por el solvente en el que se encuentren (14).

La Figura 11.3 ilustra algunas de las estructuras adoptadas por un homopolímero anfílico en solución.

Entre las numerosas aplicaciones que encuentran este tipo de compuestos están la dispersión y estabilización de nanocompuestos, además del transporte de fármacos y el recubrimiento de superficies con el objetivo de modificar sus propiedades (15, 16).

Al igual que lo observado en moléculas pequeñas, los homopolímeros anfílicos son también capaces de ordenarse en interfaces, dando origen a diversas estructuras altamente organizadas (17-19).

El proceso de adsorción está gobernado tanto por las características de la interface como también por propiedades intrínsecas de la macromolécula como

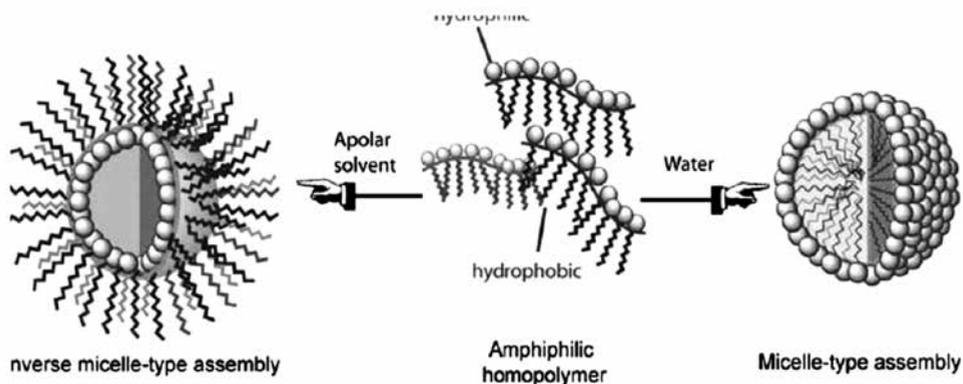


Figura 11.3.

Agregados moleculares comúnmente observados para compuestos anfifílicos en medio acuoso y solventes apolares.

arquitectura, presencia de grupos potencialmente ionogénicos y balance hidrofílico-hidrofóbico. El poder manejar y controlar la formación de estas estructuras hace fundamental conocer a cabalidad el escenario donde estos procesos ocurren. A continuación se describen algunos aspectos fundamentales de las diferentes superficies e interfaces.

La adsorción espontánea de polímeros en interfaces es un aspecto ampliamente observado pero no bien comprendido. Las macromoléculas que presentan carácter anfifílico reducen en forma significativa la energía superficial, adsorbiéndose y adoptando orientaciones preferenciales en las interfaces. Una superficie trata de alcanzar su estado de energía más bajo mediante la maximización de la concentración superficial de grupos polares o no polares, dependiendo de las características de la fase con la que está en contacto (20, 21).

Este proceso se conoce como reorientación y reestructuración superficial o acumulación de grupos funcionales superficiales. Se ha demostrado que estos procesos juegan un rol importante en algunos fenómenos que tienen lugar particularmente en superficies e interfaces poliméricas (22, 23). El fenómeno de segregación superficial de grupos funcionales ocurre espontáneamente. Cuando se trata de materiales poliméricos, particularmente aquellos polímeros multifuncionales, estos procesos adquieren una relevancia muy particular. Se puede mencionar resultados obtenidos para el poli (estireno) (24) (25). No obstante, en determinadas condiciones exhibe características de una superficie hidrofílica. Este carácter hidrofílico se atribuye a la segregación de grupos bencénicos

inducidos por el tipo de sustrato con el que entra en contacto el poli (estireno). Ciertamente, este efecto tiene implicancias prácticas importantes. Lo anterior se puede ilustrar de la siguiente forma, si un polímero en solución está en contacto con un sustrato que posee una determinada polaridad, podría, en principio, adquirir una superficie que estaría dominada por grupos funcionales definidos, y de esta manera, el polímero en el estado sólido podría retenerlos en forma permanente en todos los medios en los cuales entre en contacto posteriormente (26). La definición de un material hidrofóbico o hidrofílico, como se ha señalado, puede hacerse en términos de lo propuesto por Vogler (27). Vogler analizó en forma rigurosa la estructura y las interacciones de enlaces de hidrógeno del agua con superficies sólidas. Las superficies que presentan un ángulo de contacto θ con el agua de $\theta > 65^\circ$ las consideró como superficies hidrofóbicas, y aquellas con un ángulo $\theta < 65^\circ$, como superficies hidrofílicas.

EFFECTOS ESPECÍFICOS DE POLÍMEROS EN INTERFACES

Efectos de volumen excluido. De igual forma que el caso de macromoléculas en solución, el número de conformaciones posibles para cadenas interactuantes cercanos a la interface se reduce por efectos de volumen excluido. Este efecto es notoriamente dependiente de la naturaleza termodinámica del solvente.

En analogía con el tratamiento de Flory para cadenas libres en solución, se supone que los bucles o blondas se expanden por un factor α .

En relación con el tipo de interface implicada, es posible considerar dos de ellas como las más relevantes y estudiadas: aire-agua y líquido-sólido. En cuanto a la interface aire-agua, la monocapa esparcida de Langmuir corresponde a uno de los sistemas autoorganizados más ampliamente estudiados. Sin embargo no es mucho lo que se conoce acerca de las diferentes morfologías que adopta un polímero en estas monocapas pseudobidimensionales.

MONOCAPAS DE LANGMUIR

Una monocapa esparcida o monocapa de Langmuir corresponde a una capa monomolecular formada por un soluto insoluble o parcialmente soluble en el solvente que constituye la subfase. La monocapa puede formarse ya sea en la superficie de la subfase o bien en la interface entre dos líquidos inmiscibles.

Desde los primeros trabajos originales de Langmuir (28, 29) han sido estudiados numerosos materiales en forma de películas monomoleculares en la interface aire-agua, estos pueden clasificarse en dos grandes grupos. El primero de ellos lo constituyen moléculas de bajo peso molecular, como ácidos grasos, alcoholes de cadena larga y especies monoméricas tensoactivas relativamente insolubles en agua, pero que sin embargo mantienen una interacción suficiente con la superficie de esta como para constituir monocapas estables. El segundo grupo lo constituyen las sustancias poliméricas de alto peso molecular, incluyendo este grupo tanto a ciertas proteínas y lípidos como a polímeros sintéticos (30).

Se sabe que en monocapas formadas por compuestos de bajo peso molecular es posible encontrar numerosas fases, entre las que destacan estado gaseoso a bajas densidades superficiales, estados fluidos con diferentes grados de organización e incluso fases sólidas con diferentes tipos de orden y grado de cristalinidad (31-33). A diferencia de lo anterior, los estudios realizados con monocapas poliméricas (34) de elevado peso molecular muestran que si bien el comportamiento conformacional de estos sistemas es muy variado, al igual que lo observado en tres dimensiones, la diversidad de fases encontradas en una geometría limitada a dos dimensiones es mucho menor. Hasta la fecha solo han podido ser caracterizadas fase gaseosa, algunas fases líquidas, no habiéndose encontrado evidencia suficiente de la existencia de un estado sólido ordenado, ya que es común que antes de alcanzar este estado la monocapa sufra un colapso generado por la ruptura de la secuencia bidimensional de las moléculas, produciéndose agregados en tres dimensiones o bien solubilización parcial en la subfase (35). La formación de una monocapa polimérica estable está gobernada tanto por la solubilidad como por las fuerzas cohesivas de la fase líquida.

Si bien los estudios acerca de monocapas poliméricas esparcidas en la interface aire-agua son previos a 1900 (36), la mayor atención que se ha dado actualmente a estos sistemas radica principalmente en la gran variedad de potenciales aplicaciones a nivel tecnológico que ellas presentan. A diferencia de lo observado en moléculas pequeñas, el comportamiento de una macromolécula en la interface aire-agua es más complejo y depende de un mayor número de factores estructurales. Dependiendo de la naturaleza de los diferentes grupos que se encuentren presentes en la cadena macromolecular y de su ubicación en la misma, esta podrá tomar diferentes conformaciones en la monocapa. De acuerdo con esto, una monocapa se asume como tal si los grupos afines a la interface permanecen anclados a ella durante el tiempo que dure el experimento, lo que puede ser verificado obteniendo isothermas presión superficial área reproducibles.

En el caso de los copolímeros dibloque anfífilicos, investigaciones recientes se han enfocado en la estructura de la monocapa (37) y su relación con lo observado en solución. En este contexto, los copolímeros dibloque más estudiados corresponden a aquellos con bloques de poli (óxido de etileno) en su estructura, cuyo balance hidrofílico-hidrofóbico promueve su adsorción espontánea en la interface aire-agua (38). Sobre cierta densidad de solapamiento superficial crítica, se ha observado que poli (óxido de etileno) se desorbe de la interface, con la consiguiente solubilización en la subfase acuosa, lo que se atribuye a su carácter hidrofílico. Este fenómeno puede evitarse copolimerizando con un bloque hidrofóbico que permita anclar el copolímero a la interface (39). De acuerdo con estos resultados, estudios del comportamiento del copolímero poli (estireno)-b-poli (óxido de etileno) muestran que es superficialmente activo y forma una capa adsorbida estable en la interface aire-agua (40) (41) (42). Se ha reportado además que el copolímero forma micelas tanto en la superficie como en solución; ambos tipos de agregados estarían compuestos de un “core” interno de poli (estireno) rodeado de una corona de cadenas de poli (óxido de etileno) extendidas (43).

Además se ha concluido que propiedades como la viscoelasticidad superficial estarían determinadas solo por el bloque de poli (óxido de etileno) y se acercaría a las propiedades de una monocapa homopolimérica de este copolímero (44).

En cuanto al efecto del largo de cadena hidrofílica sobre las propiedades de la monocapa esparcida en la interface aire-agua, estudios de poli (dietsilaciclobutano)-b-poli (ácido metacrílico) muestran que el poli (ácido metacrílico) que se ubica bajo la superficie acuosa estaría compuesto de dos partes, una de mayor densidad y otra de menor densidad. Para cadenas de poli (ácido metacrílico) más cortas, solo se ha observado la formación de una especie de capa de baja densidad, mientras que para cadenas largas se encuentran ambos tipos de densidades simultáneamente (45). Esto se ha denominado también “*brush* polimérico”.

Durante el proceso de esparcimiento de la monocapa en la interface se produce un cambio de conformación molecular del polímero, donde las cadenas pasan de estar formando ovillos al azar en el solvente de esparcimiento y tomar una disposición más o menos extendida sobre la subfase acuosa según las características de la molécula. La orientación superficial de la macromolécula dependerá de la barrera de energía entre las dos conformaciones posibles. De acuerdo con esto existen estudios que evidencian que tanto la concentración de la macromolécula

en el solvente de esparcimiento como también la naturaleza de este afectaría la morfología de la monocapa, favoreciendo el predominio de ciertas morfologías (46). Las interacciones entre las moléculas a esparcir, tanto con el solvente de esparcimiento como con la subfase, son determinantes al momento de obtener una monocapa estable y homogénea. El proceso de esparcimiento fue descrito por Harkins en 1919, quien introdujo el concepto de *coeficiente de esparcimiento* S . Esta aproximación indica que el esparcimiento ocurre si la tensión superficial de la subfase sobrepasa la suma de las tensiones de la interface y del líquido a esparcir. Si esto no ocurre, la gota adopta y mantiene la forma de un lente. El coeficiente de esparcimiento inicial $S_{1/2}^i$, para un líquido (1) sobre otro líquido (2) queda definido como

$$S_{1/2}^i = \gamma_2 - (\gamma_1 + \gamma_{12}) = \gamma_2 - \gamma_1 - \gamma_{12} \quad (11.13)$$

Si este coeficiente es positivo se tiene un proceso de esparcimiento espontáneo debido a una disminución de energía libre. Sin embargo, para conocer el coeficiente de esparcimiento final es necesario considerar el cambio en las tensiones superficiales de los líquidos al encontrarse en contacto, es decir, el efecto que tiene sobre la tensión superficial de los líquidos puros, la saturación de uno con el otro. Es esencial entonces la correcta elección del solvente en términos de solubilidad y volatilidad, ya que de esto dependerá la disposición que adopte la macromolécula y por tanto la obtención de una monocapa estable.

ISOTERMA PRESIÓN SUPERFICIAL-ÁREA (π -A)

Las características de una monocapa esparcida son comúnmente estudiadas midiendo los cambios en la tensión superficial producidos por su comprensión. La reducción de la tensión superficial debida a la presencia de la monocapa es denominada presión superficial π , y se define como la diferencia de la tensión superficial del agua pura γ^0 y la tensión superficial del agua en presencia de la monocapa γ :

$$\pi = \gamma^0 - \gamma \quad (11.14)$$

La presión superficial es una de las propiedades más importantes de una monocapa, ya que es el equivalente a la presión osmótica para un polímero en solución. Este parámetro entrega información acerca de la magnitud de las interacciones globales que se establecen tanto entre las moléculas como entre ellas y la subfase.

De acuerdo con esto, es posible evaluar la variación de la presión superficial con el área disponible para la monocapa a temperatura constante, lo que se representa mediante la isoterma presión superficial-área (π -A) (Figura 11.4).

A partir de esta curva es posible obtener valores como A_0 , área superficial límite a presión superficial igual a cero, lo que es indicativo de la conformación que puedan tener las cadenas en la monocapa; en caso de existir fenómenos de agregación este valor será mucho más pequeño que el permitido al estar las cadenas completamente extendidas. En la Figura 11.5 se observa un esquema de la disposición de un copolímero dibloque anfifílico sobre la interface aire-agua, en función de la presión superficial.

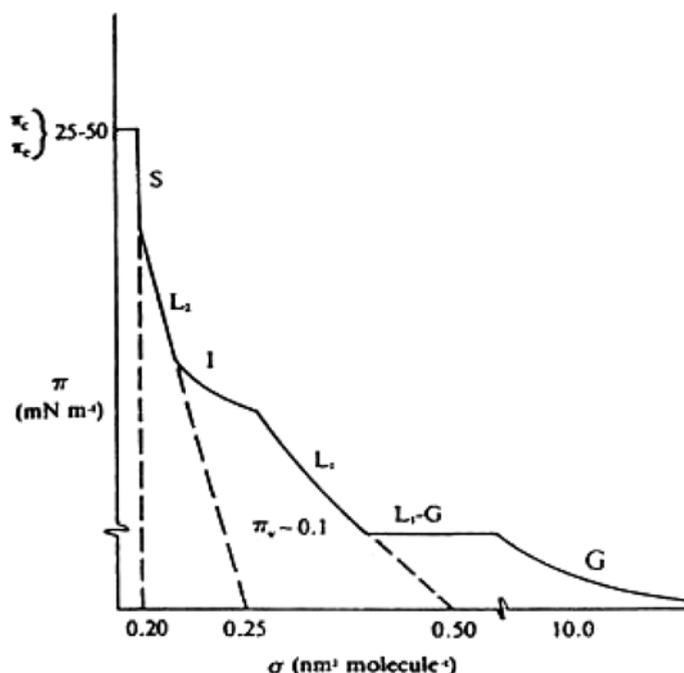


Figura 11.4.

Isoterma superficial presión superficial-área (π -A).



Figura 11.5.

Representación esquemática de un copolímero dibloque anfifílico en la interface aire-agua.



Figura 11.6.

Modelo de la monocapa esparcida del copolímero dibloque poli (ϵ -caprolactona)-b-poli (óxido de etileno) (PCL-b-POE) en función de la presión superficial. (●) unidad repetitiva de POE, (○) unidad repetitiva de PCL.

La representación observada en la Figura 11.4 permite determinar el valor π_C o presión de colapso, definida como la máxima presión alcanzable por la monocapa sin pérdida de material, ya sea hacia el aire o hacia la subfase acuosa para constituir una nueva fase tridimensional. El colapso de la monocapa es una situación controversial en el caso de macromoléculas, ya que su determinación no es directa como ocurre con moléculas pequeñas. Cuando una monocapa colapsa, los ovillos poliméricos son forzados hacia el aire transformándose en una fase tridimensional de ovillos agregados; si las macromoléculas pueden formar fases cristalinas, el colapso puede manifestarse de esta forma, alcanzando la monocapa un estado de pseudoequilibrio. Para obtener el valor de la presión de colapso se deben cumplir dos condiciones fundamentales: la primera establece que la zona colapsada corresponde a aquella que luego de mayor compresión no muestra un aumento de la presión superficial, mientras que la segunda se refiere a una disminución de la presión superficial en condiciones de área constante. El colapso de una monocapa no solo está dado por las características del polímero, sino también por las condiciones experimentales y su historia previa.

En otro orden de ideas, considerando que la concentración superficial del copolímero esparcido en la interfase aire-agua puede ser regulada a partir de la compresión o expansión de la monocapa, es posible relacionar los intervalos de concentración superficial y lo observado en solución, analogía frecuentemente utilizada en ciencia de polímeros. De acuerdo con esto, aplicando los conceptos de escala introducidos por De Gennes (47) es posible describir el comportamiento de una monocapa en la región semidiluida. De esta forma, la relación entre la presión superficial y la concentración superficial en esta región puede ser descrita por medio de la siguiente expresión: (48)

$$\pi = \Gamma^{2\nu/2\nu-1} \quad (11.15)$$

donde Γ es la concentración superficial y ν corresponde al exponente crítico para el radio de giro hidrodinámico de la cadena polimérica o exponente de Flory.

Este parámetro permite estimar la calidad termodinámica de la interface como solvente para las macromoléculas constituyentes de la monocapa.

Si bien las predicciones teóricas difieren en algunos casos a la hora de estimar los valores de ν para cadenas poliméricas en dos dimensiones, dependiendo de las aproximaciones utilizadas, el valor de ν para un buen solvente ha sido estimado en $\nu = 0,75$, mientras que para cadenas en condición theta, el valor ha sido calculado en alrededor de $\nu_\theta = 0,5$ (49). Estos parámetros, así como también la forma de la isoterma son propios de cada sistema en las condiciones experimentales, y proporcionan un método para su caracterización.

ELASTICIDAD ESTÁTICA

La existencia de una monocapa en la superficie de un líquido modifica de manera considerable el comportamiento del líquido puro frente a diferentes tipos de deformación superficial. En ausencia de monocapa en la interface aire-líquido, existe una fuerza por unidad de área ejercida sobre la superficie F_z tal que:

$$F_z = \gamma_0 \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} \quad (11.16)$$

donde γ_0 corresponde a la tensión superficial del líquido puro y u al desplazamiento superficial en dirección perpendicular a la interface.

La presencia de una monocapa sobre la superficie involucra una disminución de la tensión superficial con la presión superficial. La energía libre varía con el área superficial de acuerdo con la siguiente relación:

$$dG = \gamma dA = (\gamma_0 - \pi) dA \quad (11.17)$$

donde $-\pi dA$ corresponde a la contribución de la monocapa, análogo al término $-pdV$ en el seno de un fluido. De acuerdo con esto, a partir de las isothermas π - A es posible calcular el módulo de elasticidad estática ϵ_0 , definido como

$$\epsilon_0 = \left(\frac{\partial \pi}{\partial \ln \Gamma} \right)_T \quad (11.18)$$

para una deformación instantánea de la monocapa y por tanto sin efectos disipativos (50).

VISCOSIDAD DINÁMICA A BAJAS PRESIONES

Una de las principales características de un material polimérico en tres dimensiones es su carácter viscoelástico, derivado fundamentalmente del tamaño y características de las macromoléculas que lo componen. Análogamente una monocapa polimérica sobre una superficie fluida corresponde de igual manera a un sistema viscoelástico. Debido a estas características, resulta de gran importancia conocer el comportamiento dinámico de las monocapas, lo que se ha visto reflejado en los numerosos estudios de los que han sido objeto tanto sistemas constituidos por homopolímeros (51-55) como aquellos formados por copolímeros en bloque.

Para el caso de películas bidimensionales, la aplicación de un determinado esfuerzo externo trae como respuesta la deformación y flujo de material (56).

De manera general, puede decirse que existen dos modos principales, longitudinal y transversal, correspondientes a movimientos en y fuera del plano, respectivamente. El estudio reológico de la monocapa aplicando una deformación compresiva longitudinal hace irrelevantes las componentes viscosas que afecten a los movimientos fuera del plano de la monocapa. En este escenario el estudio de la monocapa se denomina reología dilacional, donde solo son considerados los movimientos en el plano x-y: compresión y cizalla. El primero de ellos corresponde a movimientos compresivos acompañados de una expansión de las zonas contiguas, mientras que el segundo responde a movimientos laterales no deformativos de líneas de fluido contiguas. Para una monocapa en equilibrio, el módulo neto de elasticidad estático corresponde a la suma de los módulos de almacenamiento correspondiente a ambos movimientos. En situaciones de no equilibrio, tras una deformación o aplicación de un esfuerzo externo, los módulos de almacenamiento disminuyen proporcionalmente a la disipación de energía por fricción viscosa, lo que depende de la naturaleza de la fuerza deformativa, según:

$$\varepsilon_K = K + i\omega\eta_K \quad (11.19)$$

$$\varepsilon_S = S + i\omega\eta_S \quad (11.20)$$

donde K denota el módulo de compresión y S el de cizalla. ω representa la frecuencia de la deformación aplicada mientras que η_i corresponde a las viscosidades asociadas a cada uno de los movimientos. La expresión para el movimiento dilacional neto queda entonces representada por:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_K + \varepsilon_S \quad (11.21)$$

En el caso de monocapas insolubles diluidas, el módulo de cizalla puede ser despreciado frente al de compresión.

Uno de los experimentos de relajación que permiten estudiar la reología de monocapas a bajas frecuencias corresponde a aquellos de deformación continua de tipo sinusoidal. Este tipo de experimentos consiste en someter al sistema a ciclos de expansión-compresión, de modo que la amplitud máxima de la deformación corresponda a variaciones del área total ocupada por la monocapa del 10%. Debido a restricciones instrumentales, la frecuencia máxima en este tipo de experimentos es inferior a 1 Hz. En cada ciclo de deformación las tensiones del sistema evolucionan en concordancia a la deformación a la que es sometida la monocapa en cada instante de tiempo. Si el material es viscoelástico, existirá cierto retardo entre la acción externa y la respuesta, debida fundamentalmente a la fricción viscosa. Si el sistema reacciona de forma instantánea frente a la deformación, se puede decir que el sistema es puramente elástico, mientras que un desfase entre la excitación y la respuesta será reflejo de componentes viscosas asociadas.

En este tipo de experimento, el cambio en el área en función del tiempo está dado por:

$$A = A_0 e^{-i\omega t} \quad (11.22)$$

De acuerdo con esto el módulo de elasticidad para procesos lineales queda definido como

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_R + i\omega\kappa = |\varepsilon| e^{i\phi} \quad (11.23)$$

Donde

$$|\varepsilon| = [\varepsilon_R^2 + \omega^2 \kappa^2]^{1/2}, \tan \phi = \frac{\omega\kappa}{\varepsilon_R} \quad (11.24)$$

Experimentalmente se registra el cambio en la presión superficial π en función del cambio de área, por lo que $\varepsilon(\omega)$ puede ser calculado mediante la siguiente expresión:

$$\varepsilon(\omega) = \left[\frac{\Delta\pi(\omega)}{\theta(\omega)} \right]_T = \frac{\Delta\pi_0}{\theta_0} e^{i\varphi} \quad (11.25)$$

donde $\Delta\pi_0$ es el cambio total en la presión superficial para un semiperíodo del movimiento de la barrera y θ_0 es el cambio total relativo del área en ese mismo semiperíodo. φ es el desfase entre ambas curvas.

MORFOLOGÍA DE LA MONOCAPA

Parte de la caracterización de una monocapa consiste en obtener información acerca de su morfología. Se sabe que este tipo de sistemas pseudobidimensionales pueden presentar numerosas fases con diferente orientación o disposición molecular, estas son posibles de distinguir *in situ* mediante microscopia de ángulo de Brewster (57). La resolución de esta técnica es del orden de los micrómetros (58) y su funcionamiento se basa en lo siguiente:

Para un haz de luz polarizada paralelamente al plano de incidencia, existe un ángulo de incidencia θ en donde no existe reflexión. Este ángulo corresponde al ángulo de Brewster, y satisface la siguiente relación:

$$\tan \alpha = \eta_1 / \eta_2 \quad (11.26)$$

donde η_1 y η_2 corresponden al índice de refracción de la subfase y el aire, respectivamente.

En presencia de la monocapa entre ambas fases, las propiedades ópticas del sistema cambian, de modo que una pequeña parte de la luz incidente es ahora reflejada (Figura 11.7)

Esta técnica permite obtener imágenes en tiempo real, registrando datos de área, área por unidad repetitiva y presión superficial en cada toma. Como se destacaba en el punto anterior, la estimación del colapso de una monocapa es una tarea compleja, sin embargo la microscopia de ángulo de Brewster es una herramienta útil tanto en la visualización de transiciones de fase (59) como en la determinación de la presión de colapso (60). El estado colapsado trae consigo cambios importantes en la morfología de la monocapa, pudiéndose distinguir

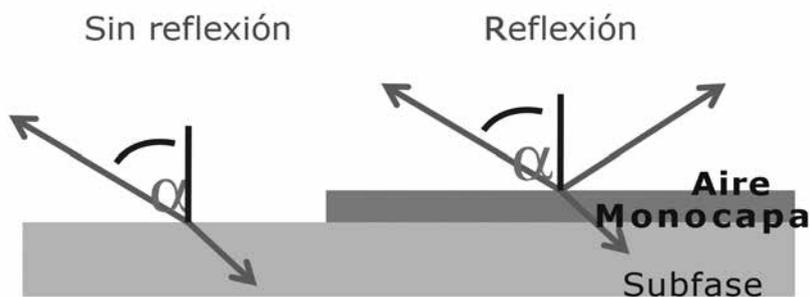


Figura 11.7.

Representación esquemática de la microscopía de ángulo Brewsted (BAM).

un aumento en el espesor de esta o incluso la presencia de agregados, siendo ambos fenómenos directamente observables mediante esta técnica.

FILMS DE LANGMUIR-BLODGETT (LB)

Una monocapa de Langmuir puede ser precursor para la formación de estructuras altamente ordenadas, conocidas como films de Langmuir-Blodgett (LB).

Los inicios de esta técnica se remontan a la década de 1930, cuando Katharine Blodgett continuó con el trabajo comenzado por Langmuir 20 años antes. Blodgett depositó monocapas sucesivas de estearato de calcio sobre superficies de vidrio, evaluando el efecto de factores como temperatura y velocidad sobre el proceso de deposición (61). A partir de entonces, el uso de esta técnica para la obtención de multicapas ordenadas a partir de moléculas pequeñas ha encontrado numerosas aplicaciones tecnológicas en ámbitos tan diversos como el de la electrónica o el de la biología, entre otros (62). La principal razón para el amplio uso que ha encontrado esta técnica es el gran número de ventajas que posee, entre ellas se cuentan el control preciso del espesor de las monocapas, la posibilidad de obtener una deposición homogénea incluso en áreas grandes y, por último, la capacidad de manejar el espesor de las multicapas formadas. Además de esto es posible también depositar las monocapas en casi cualquier superficie sólida.

Para que un sistema sea capaz de formar multicapas LB, se requiere un balance apropiado entre las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas y entre las partes flexibles y rígidas que controlan la formación de una monocapa estable en la interface aire-agua (12).

El método involucra el movimiento vertical de un sustrato sólido a través de la monocapa, para provocar la adsorción de las moléculas sobre él (Figura 11.6). Este fenómeno ocurre usualmente debido a la presencia de grupos funcionales de naturaleza afín con el sustrato sólido (64).

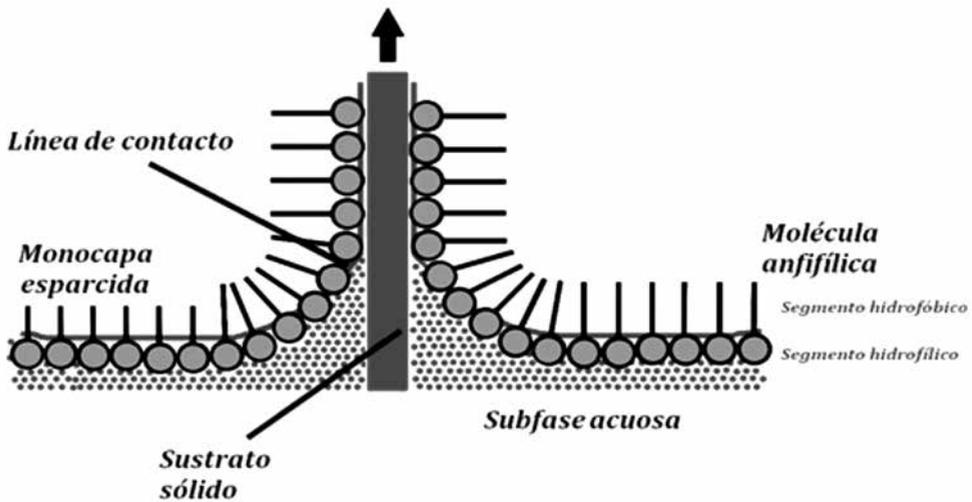


Figura 11.8.

Ilustración de las multicapas de Langmuir-Blodgett (LB).

Existen diferentes tipos de multicapas LB que pueden ser obtenidas a partir de la deposición sucesiva de monocapas sobre el mismo sustrato. La más común corresponde a la tipo Y, esta es producida cuando la monocapa es depositada sobre el sustrato tanto cuando asciende como cuando desciende a través de la interface, adoptando las moléculas una disposición cabeza-cabeza o cola-cola. Cuando la monocapa es depositada solo en una de estas dos direcciones la estructura obtenida es denominada tipo X o tipo Z si la deposición es durante el descenso o ascenso del sustrato, respectivamente (Figura 11.9). Es también posible observar films LB con estructuras intermedias, las cuales se denominan tipo XY (65).

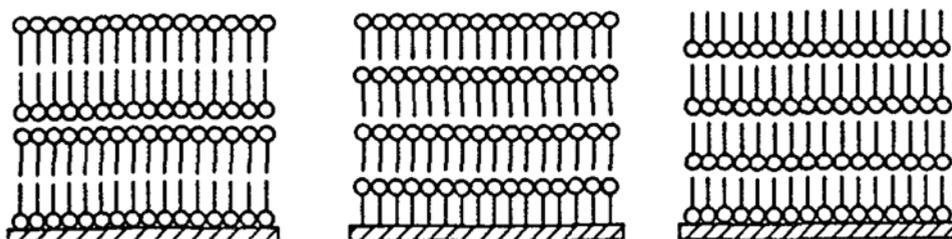


Figura 11.9.

Tipos de multicapas LB obtenidas para moléculas pequeñas.

En las últimas décadas esta técnica ha encontrado variados usos en el área de los homopolímeros (66-70), así como también en copolímeros anfifílicos dibloque. Es en este tipo de compuestos donde la estructura molecular y la naturaleza y tamaño de los bloques juegan papeles preponderantes tanto en la estabilidad de la monocapa precursora como en las características de los films LB resultantes. Resulta interesante entonces conocer la relación existente entre el comportamiento observado en la interface aire-agua y la morfología que finalmente adopta el copolímero en el film LB. Es por esto que se ha investigado también el rol que el sustrato sólido juega en la estabilización y la disposición que adoptan estos compuestos en las multicapas, además de la relación con lo observado en solución para los mismos sistemas. Ejemplos de ello son los estudios llevados a cabo en la interface solución-mica de poli (2- (dimetilamino) etil metacrilato)-b-poli (metil metacrilato), que muestran capas adsorbidas con estructuras discretas monodispersas, cuyo volumen es mucho menor que el de las micelas del copolímero en solución (71). Similares resultados se han obtenido para el copolímero dibloque poli (óxido de etileno)-b-poli (ϵ -caprolactona), siendo la arquitectura de los depósitos considerablemente diferente que la observada en homopolímeros de ϵ -caprolactona (72). Se ha reportado además que monocapas de poli (2-etil-2-oxazolona)-b-poli (2-nonil-2-oxazolona) transferidas sobre mica y vidrio cubierto de carbón muestran estructuras similares, análogas a las previamente presentes en la interface aire-agua, descartándose su posible formación durante el proceso de transferencia (73). En relación con el efecto del solvente de esparcimiento, estudios recientes indican que films de Langmuir-Blodgett de poli (estireno)-b-poli (2-vinilpiridina) transferido desde una monocapa de Langmuir esparcida con solvente no selectivo solo mostraron micelas circulares aisladas, mientras que aquellos provenientes de solvente selectivo exhibieron diferentes morfologías, incluyendo estructuras planares, cilíndricas y circulares (74).

La cuantificación del proceso de transferencia puede ser calculada por la razón de transferencia τ :

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (11.27)$$

donde A_L es el área de sustrato cubierta y A_S la pérdida de área de la monocapa.

En presencia de una transferencia ideal la razón es igual a 1, mientras que una transferencia incompleta se verá reflejada en valores de τ menores que 1. Razones mayores de 1 son generalmente observadas cuando existe fenómeno de agregación.

REFERENCIAS

- (1) ERBIL H.Y., "Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces", Editorial Blackwell Publishing Ltd., UK (2006).
- (2) GIBBS, J.W. "The Collected Works of J.W. Gibbs.", Vol. 1. Longmans, Green. New York. (1931).
- (3) LEVINE, I.N., "Fisicoquímica", Vol. 1, 4a Ed., Editorial Mc Graw Hill, España (1996).
- (4) MAKROONEN, L. Langmuir 16, 7669-7672 (2000).
- (5) DANN J.R.J. Colloid. Interf. Sci. 32 (2), 302 (1970).
- (6) ZISMAN W.A., Adv. Chem. Ser., 43, 1 (1964).
- (7) OWENS D.K., Wendt R.C., J. Appl. Polym. Sci., 13, 1741 (1969).
- (8) KAELBLE D.H., J. Adhesion, 2, 66 (1970).
- (9) E.A. VOGLER, Adv. Colloid Interface Sci., 74, 69 (1998).
- (10) STRADNER, A., Mayer, B., Sottmann, T., Hermetter, A., Glatter, O.J. Phys. Chem. B 103, 6680-6689 (1999).
- (11) UCHEGBU, I.F.; Vyas, S.P. Int. J. Pharm. 172, 33-70 (1998).
- (12) HUIE, J. Smart Mater. Struct. 12 264-271 (2003).
- (13) WISHNIA, A.J. Phys. Chem. 67, 2079-2082.(13) (1963).
- (14) KALE, T.S., Klaiikherd, A. Popere, B. and Thayumanavan S. Langmuir 25 (17), 9660-9670 (2009).
- (15) VOETS, I.K., de Keizer, A., Frederik, P.M., Jellema, R. and. Cohen Stuart, M.A. Journal of Colloid and Interface Science, 339, Issue 2, 317-324 (2009).
- (16) JI, Y., Huang, Y., Tajbaksh, A.R. and Terentjev, E.M. Langmuir, 25 (20), 12325-12331 (2009).
- (17) LIU, G., Yang, S., Zhang, G., J. Phys. Chem. B 111, 3633-3639 (2007).
- (18) LEIVA, A., Gargallo, L., González, A., Radic', D. Eur. Polymer Journal 40 2349-2355 (2004).
- (19) GARGALLO, L., Leiva, A., Radic', D., León, A., Langmuir 14, 5314-5316 (1998).
- (20) ANDRADE, J.D. Ed. Polymer Surface Dynamics; Plenum Press: New York (1988).
- (21) TRENNIKOV, O.N. J. Adhes.Sci. Technol., 13, 1085 (1999).

- (22) TRENNIKOV, O.N., Ikada, Y. *Langmuir*, 10, 1606 (1994).
- (23) TRENNIKOV, O.N., Ohta, K. *Langmuir*, 14, 915 (1998).
- (24) TRETINNIKOV, O.N. *Langmuir*, 16, 2751 (2000).
- (25) QIN, X., Chang, W.V. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 9, 823 (1995).
- (26) LAI, Y.C. *Friends, G.D. J. Biomed. Mater. Res.*, 35, 349 (1997).
- (27) VOGLER, E.A. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 74, 69 (1998).
- (28) LANGMUIR, I.J. *Am. Chem. Soc.*, 38, 221 (1916).
- (29) LANGMUIR, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1848 (1917).
- (30) KAWAGUCHI, M., Tohyama, M., Mutoh, Y., Takahashi, A. *Langmuir*, 4, 407-410, (1988).
- (31) DYNAROWICZ-LATKA, P., Dhanabalan, A., Oliveira, O.N., *J. Phys. Chem. B*, 103, 5992-6000 (1999).
- (32) DYNAROWICZ-LATKA, P., Dhanabalan, A., Cavalli, A., Oliveira, O.N. *J. Phys. Chem. B*, 104, 1701-1707, 2000.
- (33) ERNI, P., Fischer, P., Windhab, E., *Langmuir*, 21, 10555-10563 (2005).
- (34) GARGALLO, L., Leiva, A., Alegría, L., Miranda, B., González, A., Radic', D., *J. Macromol. Sci. Part B Phys. B43*, 5, 913-924 (2004).
- (35) MONROY, F., Tesis Doctoral (año) "Desarrollo de técnicas experimentales capaces de profundizar en el conocimiento de la fisicoquímica de monocapas fluidas constituidas por moléculas en cadena".
- (36) POCKELS, A., *Nature* 46, 418-419 (1892).
- (37) LI, B., Wu, Y., Liu, M., Esker, A., *Langmuir*, 22, 4902-4905 (2006).
- (38) GONCALVES DA SILVA, A.M., Simoes Gamboa, A.L., Martinho, J.M.G. *Langmuir*, 14, 5327-5330 (1998).
- (39) CHEYNE, R.B.; Moffit, M.G. *Langmuir* 21, 5453-5460 (2005).
- (40) FAURÉ, M.C., Bassereau, P., Carignano, M.A., Szeleifer, I., Gallot, Y., Andelman, D. *Eur. Phys. J. B* 3, 365-375 (1998).
- (41) CHEYNE, R.B.; Moffit, M.G. *Langmuir* 22, 8387-8396 (2006).
- (42) DEVEREAUX, C.A., Baker, S.M. *Macromolecules* 35, 1921-1927 (2002).
- (43) DEWHURST, P.F.; Lovell, M.R., Jones, J.L., Richards, R.W. *Macromolecules* 31, 7851-7864 (1998).
- (44) NOSKOV, B.A., Lin, S-Y., Loglio, G., Rubio, R.G., Miller, R. *Langmuir* 22, 2647-2652 (2006).
- (45) MOURI, E., Furuya, Y., Matsumoto, K., Matsuoka, H. *Langmuir* 20, 8062-8067 (2004).
- (46) CHEYNE, R.B., Moffit, M.G. *Langmuir* 21, 5453-5460 (2005).
- (47) DE GENNES, P.G. *Phys. Lett. A* 38, 339-340 (1972), De Gennes, P.G., "Scaling concepts in polymer physics", 1a Ed., Ed. Cornell University Press, London (1979).
- (48) DANN, J.R.J. *Colloid Interface Sci.*, 32, 302 (1970).
- (49) VILANOVE, R., Poupinet, D., Rondelez, F., *Macromolecules*, 21, 2880 (1988).
- (50) MONROY, F., Ortega, F., G. Rubio, R., *Phys. Rev. E: Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.*, 58(6), 7629 (1998).
- (51) KAWAGUCHI, M., Sauer, B.B., Yu, H., *Macromolecules*, 22, 1735 (1989).
- (52) ITO, K., Sauer, B.B., Skarlupka, R.J., Sano, M., Yu, H., *Langmuir*, 6, 1379 (1990).
- (53) SEO, Y., Esker, A.R., Sohn, D., Kim, H.-J., Park, S., Yu, H., *Langmuir* 19, 3313 (2003).
- (54) NOSKOV, B.A., Akentiev, A.V., Miller, R., *J. Colloid and Interface Sci.* 247, 117 (2002).

- (55) RIVILLON, S., Muñoz, M., Monroy, F., Ortega, F., Rubio R.G., *Macromolecules*, 36, 4068 (2003).
- (56) GOODRICH, F.C., *Proc. R. Soc. Lond. A*, 374, 341 (1981).
- (57) GAMBUT, L., Chauvet, J.-P., García, C., Berge, B., Renault, A., Riviere, S., Meunier, J., Collet, A., *Langmuir*, 12, 5407 (1996).
- (58) COHEN STUART M. A., Wegh, R.A. J., *Langmuir* 12, 2863-2865 (1996).
- (59) FAURÉ, M.C., Bassereau, P., Lee, L.T., Menelle, A., Lheveder, C., *Macromolecules*, 32, 8538-8550 (1999).
- (60) LI, B., Wu, Y., Liu, M., Esker, A., *Langmuir*, 22, 4902-4905 (2006).
- (61) BLODGETT, K., *J. Am. Chem. Soc.* 495, 1934, Blodgett, K., *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1008 (1935).
- (62) ROBERTS, G.G., Vincert, P.S., Berlow, W.A., *Phys. Technol.*, 12, 69 (1981).
- (63) PENDIENTE.
- (64) MILNER, S.T. *Science* 251, 905-914 (1991).
- (65) OLIVEIRA JR, O.N., *Braz. J. Phys.*, 22, 60 (1992).
- (66) AOKI, A., Nakaya, M., Miyashita, T., *Macromolecules*, 31, 7321 (1998).
- (67) BOURY, F., Saulnier, P., Proust, J.E., Panaiotov, I., Ivanova, T., Postel, C., *Colloids Surf., A*, 117 (1999).
- (68) T. RICHARDSON, T., Abd. Majid, W.H., Cochrane, E.C.A., Holder, S., Lacey, D., *Thin Solid Films*, 242, 61 (1994).
- (69) ZHU, J., Eisenberg, A., Lennox, R.B., *Macromolecules*, 25, 6541 (1992).
- (70) YAMAMOTO, S., Tsujii, Y., Yamada, K., Fukuda, T., Miyamoto, T., Ito, S., *Langmuir*, 12, 3671 (1996).
- (71) WEBBER, G.B.; Wanless, E.J.; Armes, S.P.; Baines, F.L.; Biggs, S. *Langmuir* 17, 5551-5561 (2001).
- (72) JONCHERAY, T.J.; Denoncourt, K.M.; Meier, M.A.R.; Schubert, U.S.; Duran, R.S. *Langmuir* 23, 2423-2429 (2007).
- (73) BAEKMARK, T.R.; Sprenger, I.; Ruile, M.; Muyken, O.; Merkel, R. *Langmuir* 14, 4222-4226 (1998).
- (74) WEN, G.; Chung, B.; Chang, T. *Polymer* 47, 8575-8582 (2006).

12. COMPLEJOS DE INCLUSIÓN BASADOS EN POLÍMEROS Y COPOLÍMEROS

En las últimas décadas se ha puesto mucha atención en el diseño y la formación de estructuras altamente ordenadas a escala nanométrica mediante ensamblados supramoleculares. Estos autoensamblados supramoleculares son asociaciones espontáneas de moléculas enlazadas no covalentemente, que se mantienen unidas mediante interacciones como fuerzas de Van der Waals, efectos electrostáticos, interacciones π - π o enlaces de hidrógeno, formando estructuras bien definidas (1). Este tipo de estudios ha sido motivado en parte por la relevancia que han adquirido las interacciones no covalentes en los sistemas biológicos. Ejemplo de estos sistemas supramoleculares son los complejos de inclusión, tipo anfitrión-huésped, entre moléculas cíclicas y polímeros (2) (3).

Un complejo de inclusión corresponde a un sistema supramolecular formado por una molécula anfitrión, esta forma una cavidad o, en el caso de un cristal, una matriz cristalina, la que posee espacios en forma de canales donde se ubican moléculas de un segundo compuesto denominado huésped. Como se ha señalado no existen enlaces de tipo covalente entre ambas especies (Figura 12.1).

En el caso de un huésped macromolecular, se denomina polirrotaxanos a aquellos complejos de inclusión consistentes en una estructura cíclica si la molécula anfitrión es cíclica, por la que se enhebra una cadena suficientemente larga con grupos finales voluminosos, que evitan la disociación del componente cíclico y del componente lineal. Cuando la cadena no posee grupos que impidan la salida de las moléculas anfitrionas, los complejos formados son denominados polipseudorrotaxanos. Se produce el proceso de enhebramiento como se ilustra en la Figura 12.2.

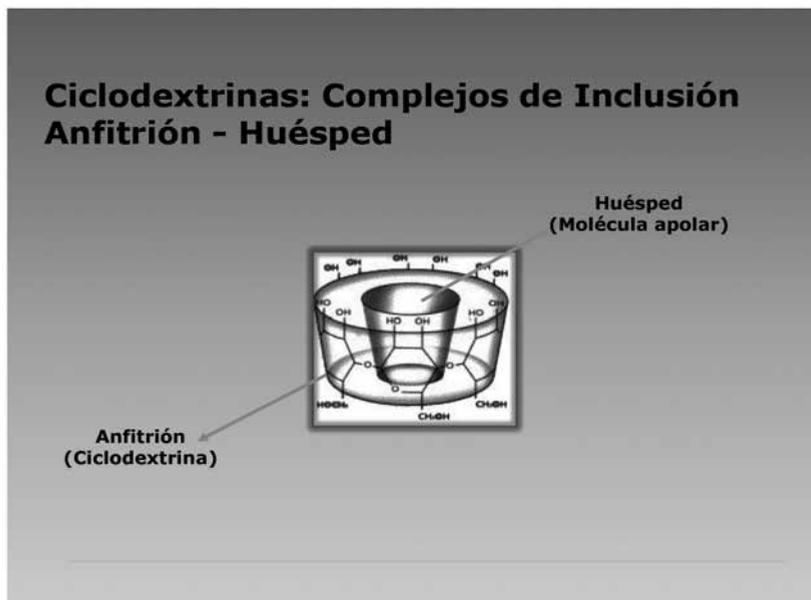


Figura 12.1.
Complejo anfitrión-huésped utilizando ciclodextrina como anfitrión.

La Figura 12.3 muestra un modelo molecular del proceso de enhebramiento.

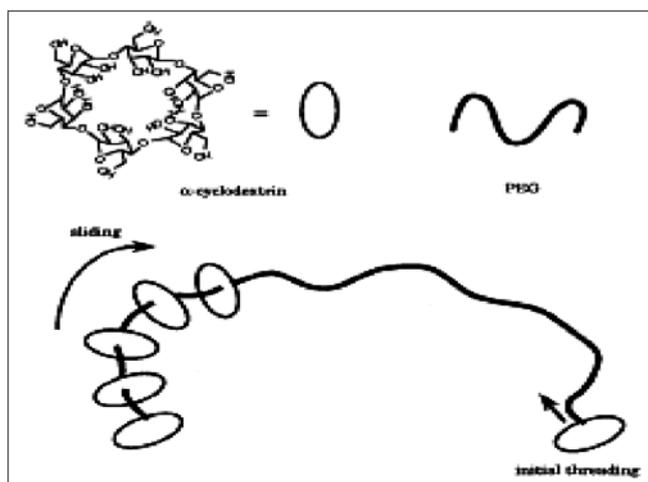


Figura 12.2.
Representación esquemática del proceso de enhebramiento.

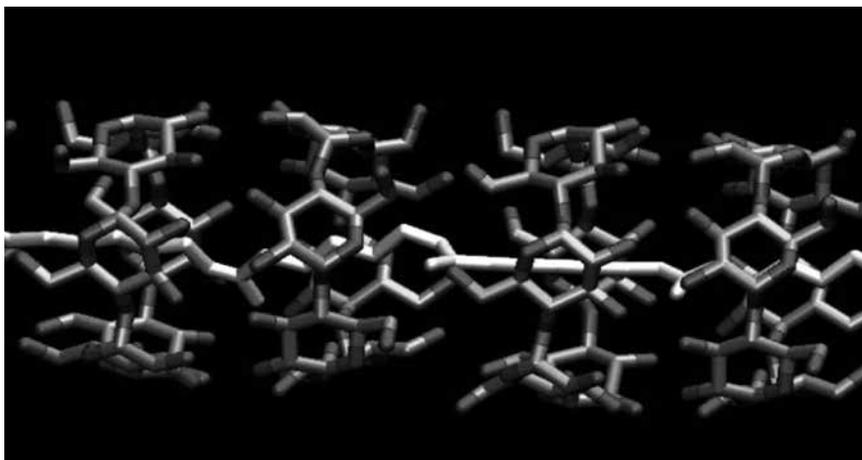


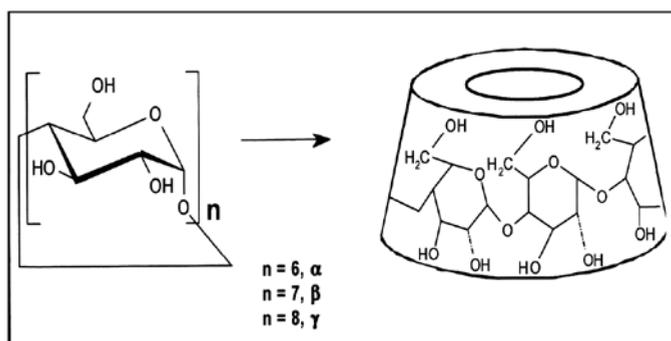
Figura 12.3.

Modelo molecular de un proceso de enhebramiento.

Como se ha podido apreciar, entre las estructuras cíclicas más utilizadas como anfitrionas están las ciclodextrinas (CD) (4), debido no solo a su capacidad para formar complejos de inclusión con una gran variedad de moléculas, sino también por su carácter biodegradable.

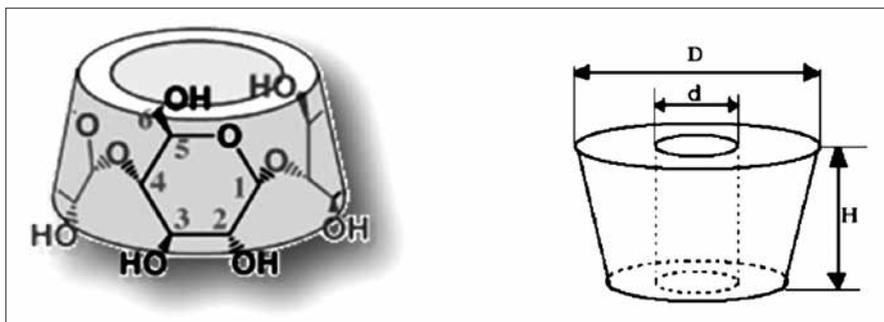
Químicamente las ciclodextrinas son una serie de oligosacáridos compuestos de seis (α -CD), siete (β -CD) y ocho (γ -CD), o más unidades de glucosa unidas por enlaces α -1, 4 dispuestas en forma de cono truncado.

Los Esquemas 12.1 y 12.2 representan la estructura química de las ciclodextrinas, y las características de las ciclodextrinas más utilizadas se resumen en la Tabla 12.1.



Esquema 12.1.

Estructura química de las ciclodextrinas.



Esquema 12.2.

Representación de los grupos específicos de una ciclodextrina y el tamaño del cono.

La Tabla 12.1. resume algunas de las características de las más importantes ciclo-dextrinas α , β , y γ .

Tabla 12.1. Características relevantes de las ciclodextrinas.

	α	β	γ
N° Unidades de glucosa	6	7	8
Peso molécula (g mol^{-1})	972	1135	1297
$[\alpha]_D^{25^\circ \text{C}}$	150	162,5	177,4
Diámetro de la cavidad (Å)	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Altura del cono (Å)	7,9	7,9	7,9
Diámetro periferia (Å)	14,6	15,6	17,5

Las ciclodextrinas corresponden a compuestos cristalinos, homogéneos, no higroscópicos, no reductores y solubles en agua, característica conferida por la disposición de los grupos hidroxilo, secundarios hacia afuera en la parte de mayor diámetro y primarios hacia el exterior en la parte de menor diámetro (Esquema 12.2). Los pares de electrones no compartidos del oxígeno están dirigidos hacia el interior de la cavidad, proporcionándole carácter hidrofóbico. La formación de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo 2 y 3 de las unidades adyacentes de glucosa da a la ciclodextrina una estructura muy rígida. Los grupos OH primarios no participan en la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares, lo que posibilita su rotación y, por tanto, el posible bloqueo parcial de la

cavidad. En solución acuosa, la cavidad levemente apolar de la ciclodextrina está ocupada por moléculas de agua que están energéticamente desfavorecidas y, en consecuencia, pueden ser sustituidas fácilmente por moléculas huésped que sean menos polares que el agua.

Todas estas características hacen posible que la molécula de ciclodextrina participe en la formación de complejos de inclusión del tipo anfitrión-huésped, pudiendo alojar en su interior moléculas pequeñas de naturaleza hidrofóbica, o bien, cadenas poliméricas compatibles (5) (6).

Estudios sugieren que las fuerzas de Van der Waals entre la naturaleza hidrofóbica de las moléculas huésped y la cavidad de ciclodextrina, los puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales polares de las moléculas huésped y los grupos hidroxilo de la ciclodextrina, las fuerzas de dispersión de London y las interacciones dipolo-dipolo, juegan en conjunto un papel fundamental en la formación de complejos de inclusión (7) (8).

Para que se formen los complejos de inclusión los factores geométricos son decisivos al determinar el tipo de moléculas huésped que pueden penetrar la cavidad de las ciclodextrinas. Es así como el factor clave para la formación de un complejo de inclusión entre un polímero y una ciclodextrina es la relación del área seccional de la cadena polimérica y el diámetro interno de la cavidad de la ciclodextrina (Tabla 12.1) La formación de un complejo con huésped significativamente más grande que la cavidad también es posible. Sin embargo, en el complejo que se forma de esta manera solo ciertos grupos de las cadenas laterales penetran en la cavidad de la ciclodextrina en cuestión.

Entre las variadas aplicaciones de los complejos de inclusión se encuentran el control de la solubilidad, separación cromatográfica mediante reconocimiento molecular de mezclas de sustancias complejas, incluyendo la diferenciación de moléculas enantioméricas, extracción de componentes, estabilización de sustancias frente al calor o la luz, reducción de la volatilidad, catálisis de reacciones y sensores químicos. Sin embargo es en la industria farmacéutica donde han encontrado un mayor uso, ya sea en la fabricación de suturas biodegradables conteniendo antibióticos o bien en la liberación controlada de fármacos (9).

Las ciclodextrinas son estables en medio neutro y básico, pero se degradan lentamente en pH ácido. En estado sólido se descomponen por encima de 200 °C.

Las ciclodextrinas se obtienen por degradación enzimática del almidón con ciclodextrina glicosiltransferas (CGTasas), estas degradan la fracción de amilosa del almidón, hidrolizando una o varias vueltas de la hélice y enlazando sus extremos. De acuerdo con esto, las ciclodextrinas están constituidas por unidades de glucosa unidas mediante enlaces α -1,4, dispuestas en forma de cono truncado. Dependiendo del número de moléculas de glucosa que posean en su estructura, encontramos tres principales ciclodextrinas: α , β , y γ constituidas por 6, 7 y 8 unidades de glucosa, respectivamente.

Las características que poseen estas moléculas cíclicas hacen posible que participe en la formación de complejos de inclusión del tipo anfitrión-huésped, pudiendo alojar en su interior moléculas pequeñas de naturaleza hidrofóbica, o bien, cadenas poliméricas compatibles. Estudios sugieren que las fuerzas de Van der Waals entre la naturaleza hidrofóbica de las moléculas huésped y la cavidad de ciclodextrina, los puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales polares de las moléculas huésped y los grupos hidroxilo de la ciclodextrina, las fuerzas de dispersión de London y las interacciones dipolo-dipolo, juegan en conjunto un papel fundamental en la formación de complejos de inclusión, como se ha señalado previamente.

Los primeros complejos de inclusión basados en polímeros fueron reportados por Harada en 1990 (10). En este trabajo los autores describen la formación y caracterización de complejos estequiométricos de poli (etilenglicol) con α -CD con un alto rendimiento. Se reportó además que α -CD no forma complejos con los análogos de bajo peso molecular: etilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol, mientras que β -CD es incapaz de formar complejos con poli (etilenglicol) independiente del peso molecular, debido al mayor tamaño de su cavidad en comparación con α -CD.

Posteriormente, el mismo grupo de trabajo reportó la formación de complejos de poli (propileno) con β -CD y de poli (isobutileno) con α y β -CD describiendo en este último la reversibilidad y selectividad de la formación. Estudios de la formación y caracterización de polipseudorrotxanos con poli (ésteres) alifáticos poli (alquil vinil éter), poli (anilina), poli (tetrahidrofurano) poli (isopreno) y poli (ϵ -caprolactona) (11), entre otros. Todos ellos han sido caracterizados sobre la base de espectroscopia IR, difracción de rayos X y estabilidad térmica.

La Figura 12.4 muestra la estructura de un polipseudorrotxano de poli (isopreno) y γ -ciclodextrina.

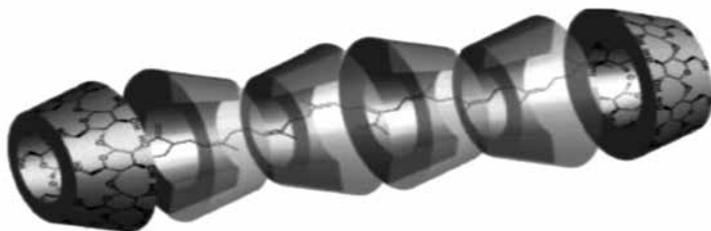


Figura 12.4.

Estructura de un polipseudorrotaxano formado por poli (isopreno) y γ -ciclodextrina.

Se ha observado que la conformación que adopta la ciclodextrina al estar formando complejos de inclusión con polímeros es distinta a las de su estado cristalino no complejado. Cuando moléculas de ciclodextrina se encuentran “enhebradas” en cadenas poliméricas estas adoptan una disposición tipo canal, lo que ha sido posible distinguir a partir de los diferentes patrones de rayos X que presentan ambas conformaciones. En los complejos tipo canal, las moléculas de ciclodextrina se disponen una a continuación de otra, dando lugar a un alineamiento de las cavidades, estabilizado por puentes de hidrógeno. En las estructuras tipo jaula en cambio, la cavidad de cada molécula de ciclodextrina está bloqueada en ambos lados por ciclodextrinas adyacentes (Figura 12.5).

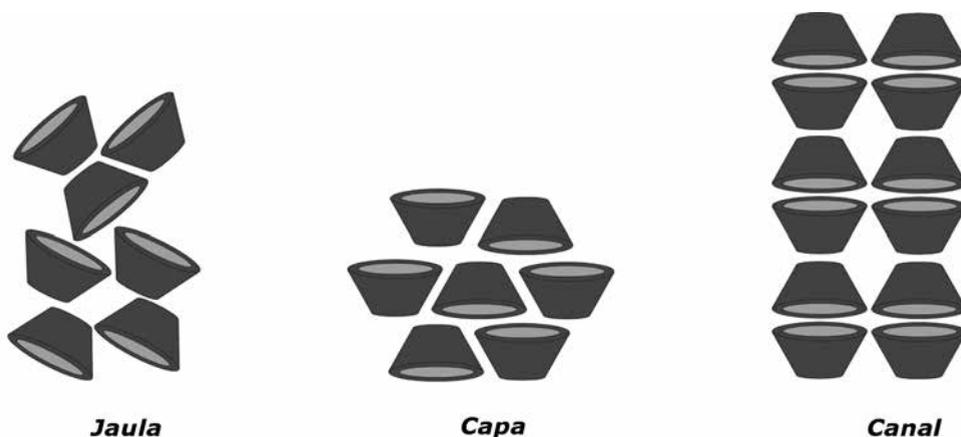


Figura 12.5.

Estructuras cristalinas adoptadas por las ciclodextrinas.

Estos sistemas de complejos de inclusión son sistemas representativos ideales para conseguir un aislamiento molecular, y poder de esta forma investigar movimientos moleculares.

Los campos de aplicación de los compuestos de inclusión son diversos. Entre sus variadas aplicaciones se encuentran control de la solubilidad, separación cromatográfica mediante reconocimiento molecular de mezclas de sustancias complejas, incluyendo la diferenciación de moléculas enantioméricas, extracción de componentes, estabilización de sustancias frente al calor o la luz, reducción de la volatilidad, catálisis de reacciones y sensores químicos.

Pero es en la industria farmacéutica donde han encontrado un mayor uso, ya sea en la fabricación de suturas biodegradables conteniendo antibióticos o bien en la liberación controlada de fármacos (12) (13).

Se pueden destacar la utilización de los complejos de inclusión entre ciclodextrinas y polímeros, en la purificación de aguas. Sin embargo, es indudable que el esfuerzo mayor en el estudio de estos sistemas supramoleculares radica como ya se ha señalado en su aplicación en el área farmacéutica y en la liberación controlada de drogas.

Debido precisamente a que los complejos de inclusión pueden ser utilizados como liberadores de drogas, y ellos, eventualmente podrían estar presentes en interfaces biológicas, como membranas, se ha investigado el comportamiento de estos sistemas supramoleculares en interfaces (14).

Particularmente interesantes son los resultados reportados acerca de su comportamiento superficial en la interface aire-agua. Las observaciones experimentales fueron sorprendentes. En efecto, al comparar lo que ocurre con los compuestos libres, α -ciclodextrina y poli (etilen óxido) (PEO), por ejemplo y el complejo de inclusión respectivo, se constató que la α -ciclodextrina no presenta actividad superficial, no así el PEO que, se sabe, disminuye la tensión superficial del agua, y cuyos valores de energía libre estándar ΔG_{ads}^0 de su proceso de adsorción disminuye con el aumento de la temperatura. En el caso del PEO incluido dentro de la α -ciclodextrina, o sea, su complejo de inclusión, los valores de ΔG_{ads}^0 de su proceso de adsorción aumentan con el aumento de la temperatura. Lo anterior significa que los mecanismos responsables en ambos procesos son de distinta naturaleza. En el caso del polímero libre es de naturaleza entrópica. En el caso de su complejo de inclusión con α -ciclodextrina sería de naturaleza entálpica (14).

POLIPSEUDORROTAXANOS DE COPOLÍMERO EN BLOQUE-CICLODEXTRINA

La formación de este tipo de estructura supramolecular utilizando copolímeros dibloque ha sido considerablemente menos estudiada que sus análogos homopoliméricos.

Recientemente se ha estudiado la formación de complejos selectivos de copolímero dibloque de poli (óxido de etileno)-*b*-poli ((dimetilamino) etil metacrilato) con α -ciclodextrina. En este estudio se incluyó selectivamente el bloque de POE en α -ciclodextrina, con el fin de proporcionar un carácter anfílico a la molécula y promover la agregación de un polímero originalmente soluble en agua. Un ejemplo similar lo constituye la autoasociación en solución básica del copolímero hidrofílico poli (óxido de etileno)-*b*-poli (ácido acrílico), luego de que el bloque de poli (óxido de etileno) formara un complejo con α -ciclodextrina. Las nanoestructuras obtenidas fueron de tipo vesicular, con potencial aplicación en el transporte de drogas. Un comportamiento similar ha sido observado para el copolímero dibloque poli (etilenglicol)-*b*-poli (L-lisina), donde la formación de complejos selectivos del bloque de poli (etilenglicol) condujo a la obtención de nanopartículas supramolecularmente estructuradas.

Yuang y colaboradores (15) han reportado la formación de polipseudorrotaxanos del copolímero estrella poli (L-lactida)-*b*-poli (óxido de etileno) con α -ciclodextrina, en un estudio que pone de manifiesto la importancia de la agitación ultrasónica y el calentamiento en la formación de complejos bloques voluminosos y estéricamente impedidos como lo es la poli (lactida) en este copolímero.

Al igual que en homopolímeros, la obtención de mezclas compatibles de copolímeros también es un área que ha sido estudiada a base de la utilización de complejos de inclusión. Un ejemplo de esto es la obtención de cadenas coalescentes del copolímero biodegradable poli (ϵ -caprolactona)-*b*-poli (L-lactida) a partir de la formación y posterior ruptura de su complejo de inclusión con α -ciclodextrina. Esta nueva disposición de las cadenas trae consigo una disminución considerable de la separación de microfases.

En el caso de macromoléculas, se denomina polirrotaxanos a aquellos complejos de inclusión consistentes en una estructura cíclica, por la que se enhebra

una cadena suficientemente larga con grupos finales voluminosos, que evitan la disociación del componente cíclico y del componente lineal. Cuando la cadena no posee grupos que impidan la salida de las moléculas anfitrionas, los complejos formados son denominados polipseudorrotaxanos.

En las últimas décadas ha habido un creciente interés en las estructuras supramoleculares. Específicamente se han estudiado y reportado los autoconjuntos de sistemas macromoleculares (14) (16). El gran interés en el estudio de este tipo de sistemas supramoleculares radica en la importancia de las interacciones no covalentes en los sistemas biológicos. Una manera conveniente de definir una supramolécula es en términos de un conjunto de moléculas o macromoléculas que se mantienen unidas por enlaces intramoleculares débiles no covalentes.

Las estructuras supramoleculares pueden obtenerse a partir de las estructuras altamente organizadas que se forman en la interface aire-agua a partir de macromoléculas de tipo anfifílico utilizando las técnicas clásicas de Langmuir y de Langmuir-Blodgett.

Un sistema supramolecular es aquel formado por un número discreto de subunidades moleculares, las que se mantienen unidas mediante interacciones de tipo no covalentes como fuerzas de Van der Waals, efectos electrostáticos, interacciones π - π o enlaces de hidrógeno. La obtención y caracterización de este tipo de estructuras forma parte del área de la química conocida como química supramolecular, cuyo desarrollo ha aumentado considerablemente durante los últimos años (17-20).

Estos sistemas supramoleculares altamente organizados son frecuentemente obtenidos a partir de la autoorganización de macromoléculas de diferente naturaleza (21), proceso que solo es posible controlar a nivel molecular si se conocen los aspectos cinéticos y termodinámicos que lo rigen. Los copolímeros dibloque anfifílicos son macromoléculas que han demostrado ser útiles en la obtención de este tipo de sistemas (22) (23), debido principalmente a la variedad de microdominios molecularmente ordenados que son capaces de formar, producto de la incompatibilidad de sus bloques. Debido a que ambos bloques se encuentran covalentemente unidos, la restricción de tamaño de los dominios hace que el fenómeno observado corresponda a una separación de microfases.

REFERENCIAS

- (1) HARADA, A., Li, J. and Kamachi, M. *Macromolecules*, 26, 5698-5703 (1993).
- (2) HARADA, A. Li, J. Suzuki, S. and Kamachi, M. *Macromolecules*, 26, 5267-5268 (1993).
- (3) SZEJTLI, J. "Cyclodextrins and their Inclusion Complexes., Akademiai Kiado, Budapest, Hungary (1982).
- (4) HARADA, A., Li, J., Kamachi, M. *Macromolecules* 26, 5698 (1993).
- (5) HUANG, L., Allen, E. Tonelli, A. E. *Polymer*, 40, 3211 (1999).
- (6) HARADA, A., Takashima, Y., Yamaguchi, H. *Chem. Soc. Rev.*, 38, 875 (2009).
- (7) LI, S., Purdy, W. *Chem. Rev.*, 92, 1457 (1992).
- (8) CONNORS, K. *Chem. Rev.*, 97, 1325 (1997).
- (9) GARGALLO, L., Vargas, D., Becerra, N., Sandoval, C., Saldías, C., Leiva, A., Radić. D. *Macromol. Symp.* 278, 80-88 (2009).
- (10) FRÖMMING, K. H., Szejtli, J. "Cyclodextrins in Pharmacy" Kuwer. Dordrecht, (1994).
- (11) SALDIAS, C., Gargallo, L., Sandoval, C., Leiva, A., Radić, D., Caballero, J., Saavedra, M., González-Nilo, F. *Polymer*, 50, 2926-2932 (2009).
- (12) UEKAMA, K., Hirayama, F., Irie, T. *Chem. Rev.*, 98, 2045 (1998).
- (13) MARTÍNEZ, G., Gómez, M. A. *Rev. Iberoam. Polim.*, 8 (4), 300 (2007).
- (14) GARGALLO, L., Vargas, D., Leiva, A., Radic, D. J. *Colloid. Inter. Sci.* 301, 607-611 (2006).
- (15) YUANG, L., Allen, E., Tonelli, A. E. *Polymer*, 40, 3211 (1999).
- (16) ARIGA, K. "Supramolecular Chemistry Fundamental and Applications", Springer, (2006).
- (17) LEHN, J-M. *Science*, 260, 1762, (1993).
- (18) CIFERRI, A. J. *Macromol. Sci., Polym. Rev.* C43, N° 2, 271-322, (2003).
- (19) HUIE, J. C. *Smart Mater. Struct.* 12, 264-271 (2003).
- (20) CHUN, D., Wudl, FNelson, A. *Macromolecules* 40, 1782 (2007).
- (21) KRAUSCH, G., Magerle, R. *Adv. Mater.*, 14, 1579 (2002).
- (22) KLOK, H-A. Lecommandoux, S. *Adv. Mater.* 13, 16, 1217 (2001).
- (23) KARATZAS, A., Talelli, M., Vasilakopoulos, T., Pitsikalis, M. Hadjichristidis, N. *Macromolecules*, 39, 8456 (2006).

13. PROCESOS FOTOFÍSICOS. FOTOFÍSICA DE MACROMOLÉCULAS

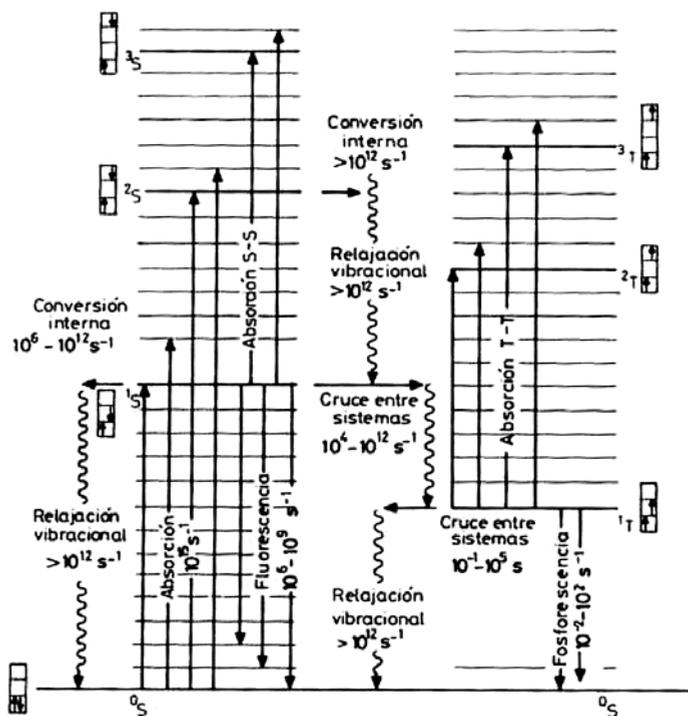
CONSIDERACIONES GENERALES

Se analizarán y discutirán algunas de las aplicaciones de los métodos que se pueden desarrollar en el ámbito de los materiales poliméricos. Los más importantes entre ellos son los que están relacionados con las propiedades dinámicas, ya que es el campo en que adquieren mayor relevancia. Como es una área muy vasta se aconseja para mayores conocimientos los libros de Barltrop y Coyle (1), de Turro (2), o de Ranby y Rabek (3), entre otros.

Como introducción, como es el espíritu de este texto, para la comprensión de la temática se requiere conocer cuáles son los más importantes procesos fotofísicos unimoleculares que desactivan a los estados electrónicos excitados y la escala de tiempo en que ocurren. Si se trata de moléculas orgánicas clásicas, las que poseen un estado fundamental singulete, estos procesos se ilustran en el Esquema 13.1. Este esquema es una forma simplificada del llamado diagrama de Jablonskii (4).

Las constantes de velocidad para la desactivación de cada uno de los estados excitados permiten observar los siguientes hechos:

1. Si se consideran los procesos luminiscentes, es decir, fluorescencia y fosforescencia, se deben considerar solamente los estados 1S y 1T (primer estado excitado singulete y triplete, respectivamente).
2. La velocidad de desactivación de 1S es frecuentemente mayor que la del 1T , razón por esto que los estados 1S tienen generalmente tiempos de vida media mucho más cortos que los estados 1T .



Esquema 13.1.

Diagrama de Jablonskii. Procesos fotofísicos unimoleculares de estados singulete (S) y triplete (T). Luminiscentes: fluorescencia y fosforescencia. No radiativos: conversión interna, cruce entre sistemas y relajación vibracional (4).

Aparte de los procesos fotofísicos primarios mostrados en el Esquema 13.1, podrían ocurrir procesos de desactivación bimoleculares. De estos últimos, los más relevantes en el estudio de macromoléculas son los llamados transferencia de energía electrónica y formación de complejos, ya sea excímeros o excíplejos como se analizarán más adelante.

El estudio del comportamiento fotofísico de cromóforos aromáticos incorporados en macromoléculas o polímeros involucra un análisis de la velocidad y eficiencia con que se desarrollan los procesos de desactivación posteriores a la excitación del cromóforo, y de los espectros de emisión que se originan. La cinética de desactivación de los estados excitados y las distribuciones espectrales de las luminiscencias están afectados por características propias de la naturaleza macromolecular. Este hecho permite utilizar la información obtenida a partir de este tipo de estudios como representativo de propiedades de macromoléculas en

solución. En efecto, los métodos desarrollados sobre la base de la observación del comportamiento fotofísico de grupos fotoactivos en soluciones de macromoléculas permiten la medición de diversas propiedades, sean estas de equilibrio o propiedades dinámicas. Varias razones respaldan la validez y versatilidad de estos métodos. Entre ellas se pueden mencionar las siguientes:

- a) Las técnicas experimentales involucradas ofrecen alta sensibilidad para detectar varios eventos, lo que permite trabajar con soluciones extremadamente diluidas. Lo que significa poder detectar propiedades de la macromolécula “aislada”. En estos análisis se comparan el comportamiento fotofísico de la macromolécula, con la de un compuesto que representa una estructura equivalente donde no se manifiesta la propiedad macromolecular en estudio. Normalmente se trata de una molécula modelo de naturaleza química no polimérica, y que representa la unidad estructural fotoactiva en el polímero (5). Lo interesante de esta comparación es que se puede poner de manifiesto el “efecto polímero” ejercido sobre el comportamiento fotofísico del cromóforo en cuestión. Los factores propios de la naturaleza macromolecular que pueden afectar la fotofísica del cromóforo incorporado a su estructura son de diversa índole. Entre los más importantes y que diferencian el comportamiento polímero/modelo pueden señalarse los siguientes: la conformación de la macromolécula que controla la posición y la orientación relativa de los cromóforos en el ovillo; la movilidad reducida del cromóforo debido a que forma parte de la cadena polimérica (6); la concentración local del cromóforo en el ovillo está alterada y puede ser alta; la energía de excitación puede migrar dentro de la cadena; la cadena polimérica puede a su vez alterar la solvatación del cromóforo (7).
- b) El rendimiento cuántico o la velocidad con que ocurren varios procesos físicos, tanto como las características espectrales de algunos grupos cromóforos, dependen considerablemente de propiedades del medio, como la polaridad y la viscosidad. Son numerosos los estudios que se han reportado acerca de la incidencia de estos factores en el comportamiento fotofísico de grupos aromáticos en polímeros (6-10) y la forma cómo se puede obtener información indicativa de propiedades macromoleculares en solución (11). Ya sea conformación de la macromolécula en solución o dinámica de interacción entre finales de cadena, y de solvatación preferencial en mezclas de solventes (12). Los experimentos que se realizan frecuentemente se basan en las medidas de espectros de absorción, espectros de emisión, intensidad de emisión y rendimientos cuánticos de emisión.

DEPOLARIZACIÓN DE LA FLUORESCENCIA Y DINÁMICA DE ROTACIONES INTERNAS

Esta técnica es la base de uno de los métodos utilizados para estudiar la dinámica de las rotaciones internas en polímeros (13). La técnica consiste específicamente en la excitación del grupo fotoactivo con luz polarizada plana y en medir la magnitud con que ocurrió la depolarización de la fluorescencia resultante. La fluorescencia es depolarizada cuando el vector de la transición electrónica puede ser reorientado en relación con el plano de excitación debido al movimiento rotacional del grupo fotoactivo. De manera que la magnitud de la depolarización de la fluorescencia es una medida de la rotación que experimentó el grupo fotoactivo en el transcurso del tiempo de vida media del estado precursor. Este tipo de experimento, al complementarlo con la medida independiente del tiempo de vida media del estado excitado, hace posible la evaluación de la velocidad de rotación. Las primeras aplicaciones de esta técnica en el estudio de movimientos segmentales en macromoléculas en solución fueron llevadas a cabo por Weber (14), North y Soutar (15), Biddle y Nordstrom (16), Weill (17) y Valeur y Monnerie (18).

En los experimentos realizados bajo condiciones de iluminación estacionaria se utiliza la ecuación de Perrin (13.1) para la determinación de la velocidad de rotación.

$$(1/P - 1/3) = 1/P_0 - 1/3) (1 + 3\tau/\rho) \quad (13.1)$$

En la ecuación (13.1), P es el grado de polarización de la fluorescencia emitida por un grupo fotoactivo de tiempo de vida media τ ; P_0 es la polarización intrínseca del grupo (la que se obtiene en ausencia de movimientos) y ρ es el tiempo de relajación de la rotación.

El uso de la ecuación de Perrin para la determinación de ρ requiere de la medida independiente del τ y del conocimiento de P_0 . Este último puede ser estimado por extrapolación de P^{-1} cuando τ tiende a cero, manteniendo ρ constante.

La reducción del τ del grupo fotoactivo, en este caso, se puede obtener añadiendo una sustancia que sea capaz de interactuar con el estado excitado en un proceso bimolecular, que conduzca a desactivación, de acuerdo con la relación (13.2):



En la relación (13.2), D^* es el grupo fotoactivo excitado denominado dador y A es la sustancia agregada llamada aceptor. Este proceso de desactivación se suma a los que desactivan a D^* como primarios aumentando consecuentemente la velocidad de desactivación de manera proporcional a la concentración de A y por tanto acorta el τ .

Este parece ser el método más adecuado para ser utilizado en el caso de polímeros.

La posibilidad de modificar el τ del grupo fotoactivo de acuerdo con este procedimiento ofrece la versatilidad de la selección del cromóforo y en adecuar su τ al tiempo que sea requerido de acuerdo con el valor de ρ del movimiento rotacional a estudiar. De esta manera se pueden medir movimientos rotacionales que ocurren en la escala de los nanosegundos (nseg).

La determinación del tiempo de relajación de las rotaciones internas en polímeros sintéticos requiere la incorporación de pequeñas cantidades del grupo fotoactivo mediante unión covalente en las partes de la cadena cuyo movimiento se quiere estimar. El grupo fotoactivo debe unirse a la cadena de alguna de las siguientes maneras:

- a) Con una disposición específica, de forma que todo movimiento, independiente del que se quiere “sensar”, no sea posible (19).
- b) Debe estar dispuesto de tal manera que cualquier otro movimiento independiente del que se quiere medir, aun cuando comprometa al grupo fotoactivo en cuestión, no conduzca a depolarización.

Al seleccionar el grupo fotoactivo es importante tener presente el volumen del grupo, ya que podría retardar o impedir el movimiento que se desea estimar.

Entre los grupos fotoactivos que cumplen con los requisitos ya sea de tamaño y de τ de fluorescencia para usarlos en este tipo de estudios se pueden señalar a los que se resumen en la Tabla 13.1.

Tabla 13.1. Grupos fotoactivos y sus valores de τ de fluorescencia.

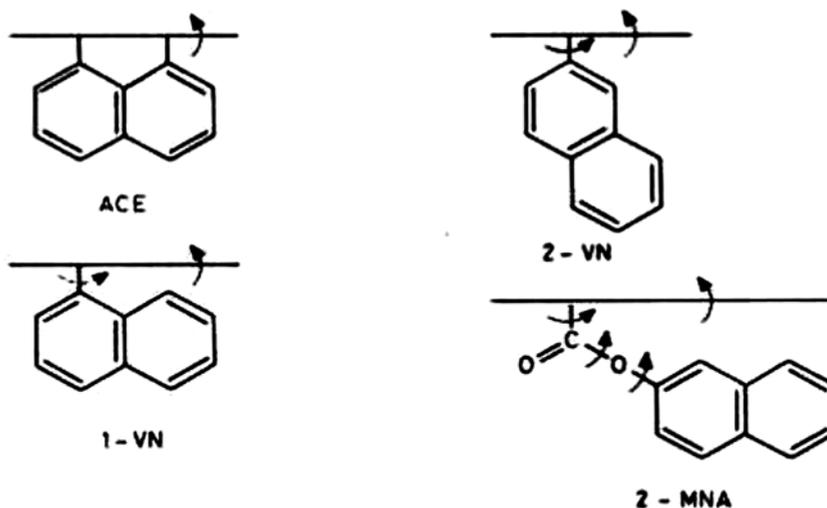
Grupos fotoactivos	τ de fluorescencia *)
Naftaleno	15 nseg
Acenaftileno	14 nseg
Antraceno	8 nseg

*) Tolueno, 298 K.

Estos grupos pueden ser incorporados en pequeñas cantidades en polímeros vinílicos o metacrílicos mediante copolimerización con el monómero que se desee, para estimar por ejemplo movimientos de la cadena principal o de los grupos laterales. Y mediante reacciones de transferencia de cadena si se quiere medir la rotación de los extremos de cadena.

En los hidrocarburos aromáticos ya mencionados (Tabla 13.1), el vector de la transición en absorción está polarizado a lo largo del eje menor de las moléculas. De acuerdo con lo anterior se pueden disponer de varias maneras para sensar los movimientos internos de interés (20).

El Esquema 13.2 ilustra las disposiciones que pueden obtenerse y los movimientos que conducen o no conducen a depolarización en polímeros vinílicos y acrílicos.



Esquema 13.2.

Disposiciones de grupos laterales que conducen (\rightarrow) y no conducen ($--\rightarrow$) a depolarización. Las marcas fluorescentes corresponden a los siguientes comonómeros: ACE: acenaftileno; 2-VN: 2-vinilnaftaleno; 1-VN: 1 - vinilnaftaleno y 2 MNA: metacrilato de 2-naftilo.

La utilización de esta técnica ha permitido medir por ejemplo, tiempos de relajación en cadenas de poli (metacrilato de metilo) en tolueno a temperatura ambiente, obteniéndose valores de 4,5 nseg para las rotaciones internas que comprometen a la cadena principal y 0,8 nseg para las rotacionales de los finales de cadena (19).

EXCÍMEROS INTRACADENA

Breve introducción

Previo al estudio de las propiedades de polímeros en solución mediante este proceso fotofísico bimolecular, se hará una breve descripción de las características generales de los excímeros.

La formación de excímeros es uno de los procesos fotofísicos bimoleculares más comúnmente utilizados en el estudio de propiedades de polímeros sintéticos. La razón radica en que varias de las características espectrales y cinéticas del proceso de formación dependen y se relacionan directamente con la geometría molecular y con los movimientos de difusión o rotación interna.

La intensidad de la fluorescencia o el rendimiento cuántico y el tiempo de vida media del estado emisor son prácticamente independientes de la concentración del dador. No obstante, en algunos casos se ha verificado que la intensidad de la fluorescencia disminuye y el tiempo de vida media se reduce cuando aumenta la concentración del dador. Estos hechos observados van a su vez generalmente acompañados por la aparición de una nueva banda de emisión, que se ubica a longitudes de onda más largas que la fluorescencia en solución muy diluida y cuya intensidad aumenta al aumentar la concentración. Este comportamiento es común en soluciones que contienen hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo benceno, naftaleno, pireno, como dador.

La Figura 13.1 ilustra a título de ejemplo el espectro de emisión del pireno y su dependencia con la concentración. Se observa en la Figura 13.1 que cuando aumenta la concentración de pireno aparece una banda ancha, sin estructura fina, cuya intensidad aumenta a expensas de una disminución de la intensidad de la banda que se observa en solución diluida (alrededor de concentraciones $<10^{-5}$ molar).

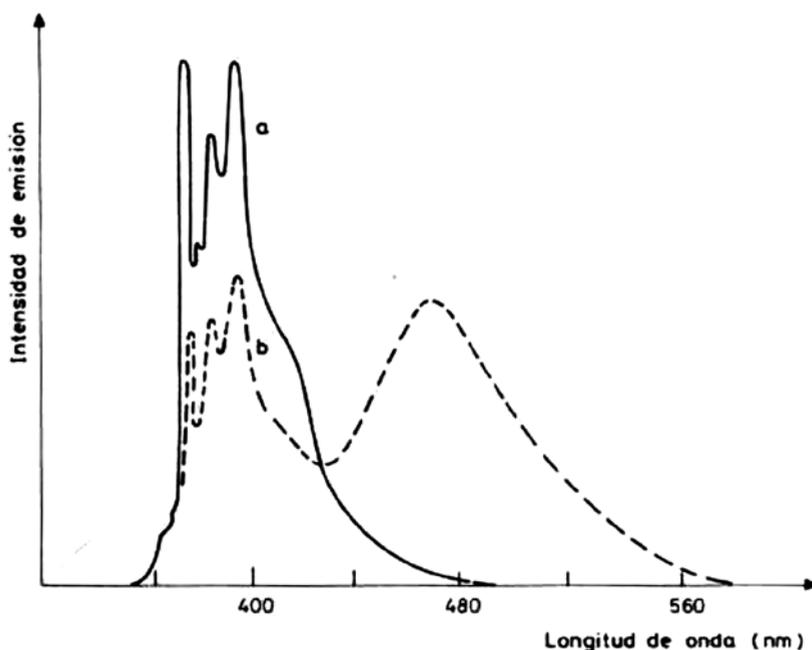
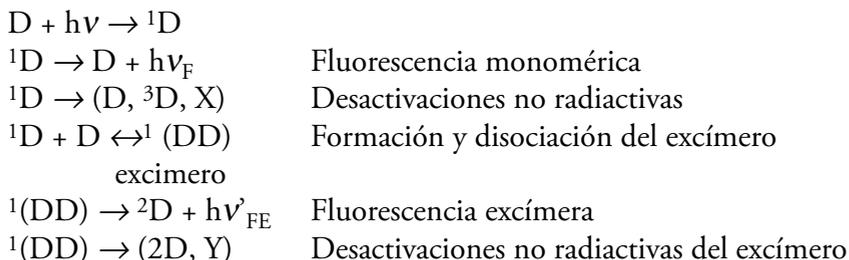


Figura 13.1.

Espectros de emisión del pireno en solución de etanol a 298 K. (a) 0.5×10^{-5} molar; distribución espectral de la fluorescencia monomérica. (b) 1×10^{-3} molar; el espectro contiene la banda correspondiente a la fluorescencia monomérica y la banda correspondiente a la emisión excímera a longitudes de onda más largas ($\lambda_{\text{max}} = 478$ nm). Las intensidades relativas entre (a) y (b) son arbitrarias.

Este comportamiento fue descrito e interpretado en términos de la formación de los denominados excímeros por Förster y Kasper (21).

Los procesos implicados se resumen en el Esquema 13.3.



Esquema 13.3.

Principales procesos que deben considerarse en la formación de excímeros.

Como se puede observar en el Esquema 13.3, un excímero es un complejo que se forma por interacción entre un dador excitado y un dador en el estado fundamental. El tiempo de vida del excímero y las constantes de velocidad para su formación y disociación se determinan mediante un análisis cinético de sus perfiles de decaimiento.

Los excímeros derivados de hidrocarburos aromáticos poseen una estructura que corresponde a una disposición paralela de los planes moleculares separados a una distancia de aproximadamente 3.5 Å. Correspondería a una estructura tipo “sándwich”. La información acerca de esta estructura viene de la comparación de las características de la emisión excímera en soluciones con la que se observa en cristales de hidrocarburos, donde las moléculas presentan un arreglo de planos paralelos (4).

La probabilidad que en un determinado tiempo un dador excitado forme un par excímero va a depender de la concentración local de dadores en su entorno y de la velocidad con que dichos grupos dadores sean capaces de ubicarse en la disposición apropiada. En resumen, el estudio de la eficiencia de formación de excímeros y el análisis del decaimiento de la fluorescencia monomérica y del perfil temporal de la fluorescencia excímera permiten, en principio, recabar información de la distribución espacial de los dadores y de la dinámica de formación de los excímeros. Normalmente el estudio de la distribución espacial de los dadores se efectúa en polímeros y copolímeros que poseen una alta densidad de cromóforos (dadores).

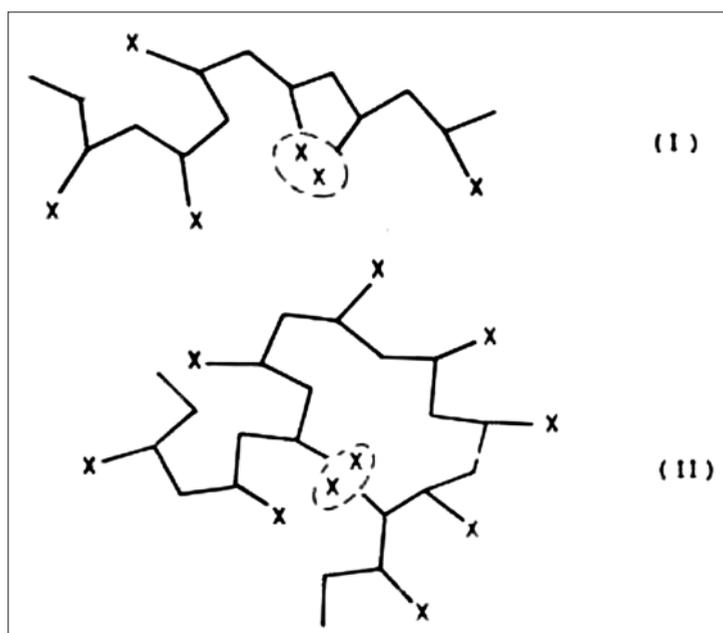
Se analizara la distribución espacial de grupos laterales. Para por ejemplo, un determinado cromóforo incorporado a un polímero, se ha observado que la eficiencia del proceso de formación de excímeros depende de:

- Del poder termodinámico del solvente; (6) (22).
- De la movilidad de la cadena principal; (23).
- De la naturaleza de los grupos laterales; (9).
- De la tacticidad de la cadena macromolecular; (24).
- Del peso molecular del polímero; (25).
- De la distancia entre el cromóforo y la cadenal principal; (19).
- Del número de cromóforos por unidad estructural (7).

En principio, se puede suponer que los excímeros podrían formarse entre grupos vecinos o entre grupos alejados a lo largo de la cadena macromolecular. En la

primera situación que correspondería al caso (I), ilustrado en el Esquema 13.4, la probabilidad de formar excímeros será función de las interacciones de rango corto o de corto alcance y su eficiencia dependerá de la facilidad para orientarse y de la proporción de pares de cromóforos vecinos que, en un instante determinado, presenten la geometría adecuada. De acuerdo con lo anterior, es decir, cuando se forman entre vecinos cercanos, se podría esperar que los excímeros proporcionen información acerca de cambios conformacionales, teniendo presente que ellos serán independientes de interacciones de rango largo.

En la otra situación, que corresponderá al caso (II), ilustrado en el Esquema 13.4, la probabilidad de formación de excímeros vendrá determinada por el número de contactos segmento-segmento entre pares alejados de la cadena principal. En este caso serán muy sensibles a las interacciones de largo alcance.



Esquema 13.4.

Formación intramolecular de excímeros (I) entre pares vecinos cercanos y (II) entre grupos alejados de la cadena.

Con el objetivo de verificar cuál de estas alternativas es la más probable, se puede analizar el efecto de la calidad termodinámica del solvente sobre la relación I_M/I_E , donde I_M e I_E son las intensidades de las fluorescencias medidas a las longitudes de onda de la emisión monomérica y excímera, respectivamente.

La Figura 13.2 muestra la relación I_M/I_E obtenida para el poli (metacrilato de α -naftilo) en una serie de solventes de diferente poder termodinámico. El poder termodinámico ha sido estimado por medio del valor de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ (22).

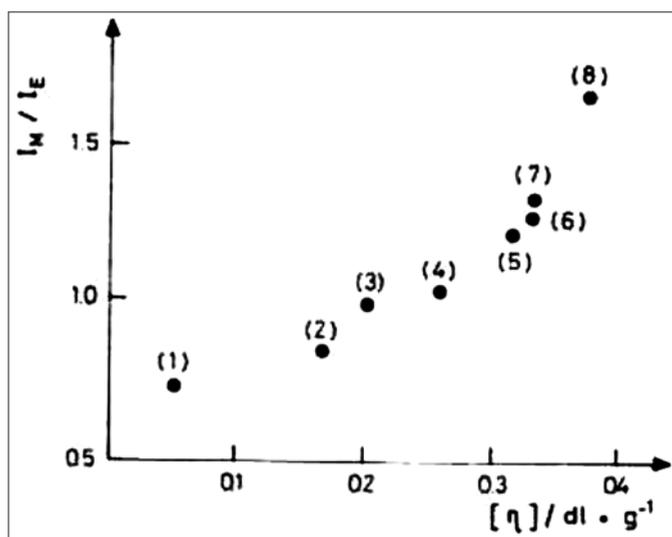


Figura 13.2.

Relacion entre I_M / I_E ($\lambda_M = 343$ nm; $\lambda_E = 400$ nm) y la viscosidad intrínseca $[\eta]$ para poli (metacrilato de α -naftilo) en diferentes solventes a 298 K (1) acetato de etilo; (2) cloroformo-acetato de etilo (60 / 40); (3) ciclohexano- tetrahidrofurano (50 / 60); (4) benceno; (5) cloroformo-benceno (50 / 50); (6) tetrahidrofurano; (7) diclorometano; (8) cloroformo (22)

En esta Figura 13.2 se puede observar que la probabilidad de formar excímeros disminuye a medida que el poder termodinámico del solvente aumenta. Lo anterior puede interpretarse que la formación excímera es fundamentalmente entre grupos alejados de la cadena. Resultados similares se han observado utilizando poli (metacrilato de bencilo) y poli (metacrilato de tritilo). No es corriente encontrar esta dependencia con el solvente. Normalmente no se registra correlación entre el espectro de emisión y el poder termodinámico del solvente. Un caso clásico es el poli (estireno). En estas situaciones es aceptado que los excímeros se formarían entre vecinos cercanos y su eficiencia vendría determinada por el número de pares vecinos que poseen la orientación correcta y por la facilidad con que la excitación es capaz de migrar hasta ellos.

Estas técnicas son complementarias a estudios y análisis del comportamiento de polímeros en solución.

REFERENCIAS

- (1) BARLTROP, J. A., Coyle, J. D. "Principles of Photochemistry", John Wiley, New York (1978).
- (2) TURRO, N. J. "Modern Molecular Photochemistry", The Benjamin/Cumming Publ. Co., Ca. (1978).
- (3) RANBY, B., Rabek, J. F. "Practical Methods in Photochemistry of Polymers" Cap. 12, J. Wiley (1973).
- (4) ABUIN, E., Gargallo, L., Lissi, E., Radić, D. "Macromoleculas en Solucion" Monografia 1, Proyecto PNUD-UNESCO CHI-84/006 (1987).
- (5) GARGALLO, L. and Morawetz H. "Fluorescence of poly (phenyl isocyanate) and the behaviour of some of its analogues". *Macromolecules* 14, 1838 (1981).
- (6) ABUIN, E., Lissi, E., Gargallo, L., Radić, D. "Photoluminescence of biphenyl containing polymers" *Eur. Polym. J.* 18, 319-322 (1982).
- (7) ABUIN, E. B., Lissi, E. A., L. Gargallo, Radić, D. "Photobehaviour of phenyl containing methacrylate polymers. II. Dependence with the number of chromophores by structural unit" *Eur. Polym. J.* 16, 1023-1025 (1980).
- (8) FERNÁNDEZ-PIÉROLA, I., Radić, D., Gargallo, L. "Temperature dependent fluorescence measurements. Polymers containing benzyl groups" *J. of Photochem.* 38, 375-380 (1987).
- (9) LISSI, E.A., Abuin, E., Gargallo, L., Radić, D. "Unusual photoluminescent behaviour of phenyl methacrylate copolymers" *J. Polym. Sci., Polym. Letters* 17, 329-332 (1979).
- (10) ABUIN, E., Lissi, E., Gargallo, L., Radić, D. "Photobehaviour of benzyl containing itaconate polymers" *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 2, 155-160 (1986).
- (11) DÍAZ-CALLEJA, Saiz, R. E., Riande, E., Gargallo L. and Radić, D. "Relaxation Properties of Molecular Chains with Restricted Conformational Versatility of the backbone" *Macromolecules* 26, 3795-4002 (1993).
- (12) GARGALLO, L., Radić, D. "Preferential adsorption of vinyl polymers in binary solvents" *Review in Advances in Colloid and Interfaces Science* 21 (1-2), 1-53 (1984).
- (13) PERRIN, I. *Ann. Phys.* 12, 169 (1929).
- (14) WEBER, G. *Biochem.*, 51, 155 (1952).
- (15) NORTH, A. M. y Soutar I. *J. Chem Soc., Faraday I*, 68, 1101 (1972).
- (16) BIDDLE, D. and Nordstrom, T. *Ark. Kemi*, 32, 359 (1970).
- (17) WEILL, G. *C.r. hebdom. Seanc. Acad. Sci. Paris* 272B, 116 (11) (141) (1971).
- (18) VALEUR, B. y Monnerie, L. *J. Polymer Sci., Polym. Phys.* 14, 29 (142) (1976).
- (19) ZANOCCO, G., Abuin, E., Lissi, E., Gargallo, L., Radić, D. "intermolecular excimer formation in poly (2-naphthyl methacrylate) solution" *Eur. Polym. J.* 18, 12, 1037-1039 (1982).
- (20) NORTH, A. M. *Chem. Soc. Rev.* 1, 49 (1972).
- (21) FORSTER, Th., Kasper, K. *Z. Phys. Chem. N. F.* 1, 275 (1954).
- (22) ABUIN, E., Lissi, E.A., Gargallo, L., Radić, D. "Solvent dependent photophysical behaviour of poly (1-naphthyl methacrylates), *Eur. Polym. J.* 15, 4, 373-377 (1979).
- (23) TAZUKE, S., Hayashi., N. *Polymer J.* 10, 443, (1978).
- (24) BOUDESKA, H., Brutchkov, C., Artrug, A. *Makromolek. Chem.*, 180, 1113 (1979).
- (25) ABUIN, E., Lissi, E., Gargallo, L., Radić, D. "Polystyrene fluorescence spectra: Molecular weight dependence in different solvents" *Eur. Polym. J.* 20, 105-107 (1987).

