

QUÍMICA FÍSICA III

Tema 7

MACROMOLÉCULAS Y COLOIDES

Departamento de Química Física

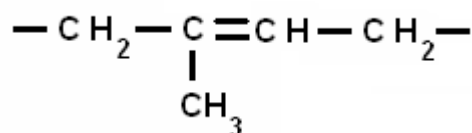
Universidad de Valencia

INDICE

- 7.1. Introducción
 - 7.1.1. Historia
 - 7.1.2. Definiciones y características
- 7.2. Clasificación y tipos de polímeros
- 7.3. Distribución de tamaños moleculares. Masas moleculares promedio
- 7.4. Propiedades físicas de los polímeros
- 7.5. Termodinámica de polímeros en disolución.
 - 7.5.1. Entropía de mezcla según la teoría de Flory-Huggins
 - 7.5.2. Evaluación de ΔG
 - 7.5.3. Comparación de la teoría con resultados experimentales
 - 7.5.4. Solubilidad de polímeros. Equilibrios de fases
 - 7.5.5. Limitaciones de la teoría de Flory-Huggins
- 7.6. Introducción a los sistemas coloidales
- 7.7. Clasificación y características de los sistemas coloidales

7.1.- Introducción

Es abundante en la Naturaleza la presencia de moléculas de gran tamaño, macromoléculas, que son parte esencial de los seres vivos, como son las proteínas, los ácidos nucleicos, los polisacáridos y los poliisoprenos. Las **proteínas** son macromoléculas de origen biológico con funciones fisiológicas y químicas muy diversas. Su característica común es que están constituidas por cadenas polipeptídicas, resultantes de la unión de diferentes aminoácidos. Los **ácidos nucleicos** son los biopolímeros portadores y transmisores de la herencia y están constituidos por cadenas de polinucleótidos. Los nucleótidos son ésteres del ácido fosfórico y nucleósidos, que, a su vez, son azúcares sustituidos con bases nitrogenadas (pentosas sustituidas). Los **polisacáridos** son biopolímeros provenientes de la unión de monosacáridos, azúcares, principalmente pentosas y exosas, tanto aldosas como cetosas. Por último, los **poliisoprenos** son cauchos naturales, con unidad repetitiva



A esas macromoléculas naturales hay que sumar las sintéticas, los polímeros sintéticos, que inundan nuestra vida diaria, como podemos comprobar con sólo echarnos una ojeada desde los pies hasta la cabeza: zapatos, calcetines, restantes piezas de la vestimenta, gafas, el bolígrafo, la mesa y silla en que nos sentamos, están compuestos total o parcialmente con materiales polímeros, de aquí la importancia de su estudio que necesita la introducción de una serie de conceptos específicos que los diferencian de los materiales convencionales, de los materiales no macromoleculares. En lo que sigue generalmente se hablará de los polímeros sintéticos, aunque la mayoría de los conceptos a introducir también son de aplicación a los biopolímeros.

Lo primero, pues, es definir qué son **los polímeros**: “Moléculas grandes, macromoléculas, formadas por la unión repetida de una o varias moléculas, que reciben el nombre de **monómeros**”. Las reacciones a través de las cuales tiene lugar la formación de polímeros se denominan **polimerizaciones**. Se consideran polímeros moléculas con masa moleculares superiores a 10^3 - 10^4 , pudiendo llegar a valores del orden de 10^{10} como el ácido

desoxirribonucleico. Este elevado peso molecular, y consecuentemente tamaño, es lo que les confiere unas propiedades peculiares.

7.1.1. Historia

La ciencia macromolecular es muy reciente. A pesar de ello, el hombre ha utilizado las macromoléculas naturales desde muy antiguo, como el asfalto, la goma arábica, la lana, el algodón, el látex, la celulosa (papel). Mucho más tarde vino la utilización del caucho natural. Una segunda etapa la constituye el descubrimiento de los procesos de polimerización industrializados sobre todo a partir de los años cuarenta, y que ha permitido la fabricación de plásticos, resinas, fibras sintéticas, cauchos artificiales etc. que constituyen hoy en día una fracción muy importante de la industria química. Este extraordinario desarrollo ha impulsado grandemente la investigación en este campo, uno de los más activos en la actualidad. Por último, y más recientemente, se ha reconocido la naturaleza macromolecular de gran número de materiales biológicos y se ha empezado a saber su constitución física y química y su funcionalidad. Entre estos materiales se incluyen las proteínas, los ácidos nucleicos que constituyen el meollo mismo de los procesos vitales, y cuya función biológica viene determinada por sus propiedades macromoleculares.

Los primeros polímeros que se sintetizaron se obtenían a través de transformaciones de polímeros naturales. En 1839 Charles Goodyear realiza el vulcanizado del caucho. El nitrato de celulosa se sintetizó accidentalmente en 1846 por el químico Christian Schönbein. El celuloide se inventó como resultado de un concurso realizado en 1860 en los Estados Unidos, cuando se ofrecieron 10.000 dólares a quien produjera un sustituto del marfil (cuyas reservas se agotaban) para la fabricación de bolas de billar. Una de las personas que optaron al premio fue Wesley Hyatt quien inventó el celuloide que se fabricaba disolviendo celulosa, un hidrato de carbono obtenido de las plantas, en una solución de alcanfor y etanol. Con él se empezaron a fabricar distintos objetos como mangos de cuchillo, armazones de lentes y película fotográfica. Sin el celuloide no hubiera podido iniciarse la industria cinematográfica a fines del siglo XIX. Durante las décadas siguientes aparecieron de forma gradual más tipos de polímeros totalmente sintéticos. En 1907 Leo Baekeland inventó la baquelita, el primer plástico calificado como termofijo o termoestable. La baquelita es aislante y resistente al agua, a los ácidos y al calor moderado por lo que se utilizó rápidamente en numerosos objetos de uso doméstico y componentes eléctricos de uso general. Entre los productos desarrollados

durante este periodo están los polímeros naturales alterados, como el rayón, fabricado a partir de productos de celulosa. En 1920 se produjo un acontecimiento que marcaría la pauta en el desarrollo de materiales polímeros. El químico alemán Hermann Staudinger (Premio Nobel en 1953) introdujo por primera vez la idea de que los polímeros son largas cadenas de unidades pequeñas unidas por enlaces covalentes. Esta idea fue confirmada por los trabajos de síntesis de Carothers en la preparación del nailon y del caucho artificial, y sobre todo, por la extraordinaria aportación de Paul Flory (desde 1937, premio nobel en 1974) quien puso los cimientos científicos y desarrollo extensamente las bases teóricas de esta rama de la ciencia. En la década del 30, químicos ingleses descubrieron que el gas etileno polimerizaba bajo la acción del calor y la presión formando un termoplástico al que llamaron polietileno (PE). Hacia los años 50 aparece el polipropileno (PP).

Al remplazar en el etileno un átomo de hidrógeno por uno de cloruro se produjo el cloruro de polivinilo (PVC), un plástico duro y resistente al fuego, especialmente adecuado para cañerías de todo tipo. Al agregarles diversos aditivos se logra un material más blando, sustitutivo del caucho, comúnmente usado para ropa impermeable, manteles, cortinas, juguetes. Un plástico parecido al PVC es el politetrafluoretileno (PTFE), conocido popularmente como teflón y usado para rodillos y sartenes antiadherentes.

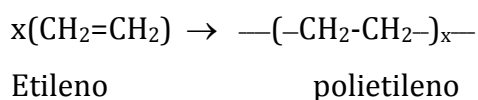
El poliestireno (PS) se desarrollo también en los años 30 en Alemania y es un material muy transparente comúnmente utilizado para vasos, manteles, potes y hueveras por sus características que son alta resistencia a la alteración química y mecánica a bajas temperaturas y muy baja absorción de agua. El poliestireno expandido (EPS), una espuma blanca y rígida, se utiliza básicamente para embalaje y aislante térmico. También en este periodo se obtuvo el polimetacrilato de que se comercializó en Gran Bretaña como Perspex, como Lucite en USA y en España como Plexiglás. Este material tiene unas propiedades ópticas excelentes, puede utilizarse para gafas y lentes, o en el alumbrado público o publicitario. Asimismo se crea la primera fibra artificial, el nailon. Su descubridor fue el químico Wallace Carothers, que trabajaba para la empresa Du Pont. Descubrió que dos sustancias químicas como el hexametildiamina y ácido adípico podían formar un polímero que bombeado a través de agujeros y estirados podían formar hilos que podían tejerse. Su primer uso fue la fabricación de paracaídas para las fuerzas armadas estadounidenses durante la Segunda Guerra Mundial, extendiéndose rápidamente a la industria textil en la fabricación de medias y otros tejidos combinados con algodón o lana. Al nailon le siguieron otras fibras sintéticas como por ejemplo el orlón y el acrilán. Durante los años de la posguerra se mantuvo elevado

ritmo de los descubrimientos y desarrollos de la industria de los plásticos. En los últimos años, tienen especial interés los avances en los plásticos técnicos, como los policarbonatos, los acetatos y las poliamidas. Se utilizan otros materiales sintéticos en lugar de los metales en componentes para maquinaria, cascos de seguridad, aparatos sometidos a altas temperaturas y muchos otros productos empleados en lugares con condiciones ambientales extremas. En el envasado en botellas y frascos se ha desarrollado vertiginosamente el uso del tereftalato de polietileno (PET), material que viene desplazando al vidrio y al PVC en el mercado de envases.

7.1.2. Definiciones y características

A pesar de su enorme tamaño, las estructuras químicas de las macromoléculas no son muy complicadas. Su relativa simplicidad se debe a que están formadas por una estructura química sencilla que se repite muchas veces. Las macromoléculas son pues poli-meros (muchas partes iguales). El elevado tamaño molecular se alcanza por unión repetida de moléculas pequeñas (mono-meros). La unión de las moléculas de monómero para dar el polímero se realiza en secuencia, una molécula detrás de otra, y la estructura molecular que resulta es una cadena de eslabones consecutivos, unidos entre si mediante enlaces covalentes. Cada unidad repetida, o unidad monomérica, es un eslabón de dicha cadena macromolecular. Por debajo de 10^4 de peso molecular, los polímeros están formados por sólo unas pocas unidades repetitivas de monómero y se llaman **oligómeros**. El número de eslabones que componen esta cadena o número de moléculas de monómero que se han unido en secuencia, es su **grado de polimerización**, x .

Por ejemplo x monómeros vinílicos se unen para dar polímeros lineales:



La cualidad requerida por una pequeña molécula para ser clasificada como monómero es que posea dos o más sitios de enlace a través de los cuales se puede unir a otros monómeros para formar la cadena polimérica. El número de sitios de enlace se denomina funcionalidad. Monómeros bifuncionales dan lugar a polímeros lineales, pero si los monómeros son polifuncionales (tres o más sitios de enlace) por ejemplo el glicerol,

$\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$, dan lugar a polímeros ramificados. Estos pueden incluso dar lugar a grandes redes tridimensionales que tienen ramificaciones y entrecruzamientos.

Cuando sólo una especie de monómero se utiliza para construir la macromolécula el producto se denomina **homopolímero o polímero**. Si las cadenas están formadas por dos tipos de unidades monoméricas, el material se denomina **copolímero** y si son tres **terpolímero**.

Una característica fundamental de los polímeros es que son **polidispersos**. Frecuentemente tras el proceso de polimerización se obtiene una mezcla de cadenas moleculares que, teniendo todas la misma estructura química, difieren en su tamaño o grado de polimerización, se obtiene un peso molecular promedio. Sin embargo, cuando el polímero tiene un tamaño molecular bien definido y único para todas sus cadenas, se dice que es **monodisperso**. Los polímeros monodispersos se obtienen solamente en condiciones especiales (polímeros biológicos). Los polímeros sintéticos son polidispersos en su mayoría.

Otra característica de las macromoléculas es que son estructuras **flexibles** debido a que poseen un elevado número de grados de libertad de rotación interna. La mayoría de los enlaces que unen los eslabones de las cadenas macromoleculares tienen rotación interna y pueden adoptar diversos estados rotacionales. Como el número de enlaces entre eslabones que compone una cadena es muy elevado, y cada uno de ellos puede adoptar distintos estados rotacionales, resulta que el número de conformaciones posibles para el conjunto de la macromolécula es enorme. La posibilidad de pasar de una conformación a otra, por rotación interna de cualquiera de sus enlaces, es lo que confiere flexibilidad a las cadenas macromoleculares.

7.2. Clasificación y tipos de polímeros

Se pueden hacer diferentes clasificaciones según que criterio se tome debido a la gran variedad de polímeros.

7.2.1. Atendiendo a la composición de sus monómeros:

- i) Homopolímeros
- ii) Copolímeros. Los copolímeros se pueden dividir en:

a) copolímeros estadísticos, ideales o al azar: la distribución de dos monómeros en la cadena es al azar, pero influenciada por las reactividades individuales de los monómeros
~AAABABBABABBBBABAAB~

b) copolímeros alternados: con un ordenamiento regular

~ABABABABA~

c) copolímeros de bloque:

~AAABBBBBBAAAABBBB~

d) copolímeros de injerto donde sobre los puntos específicos de una cadena de polímero ya formada se hace crecer una ramificación de otro monómero.

e) copolímeros entrecruzados en los que uno de los comonómeros tiene una funcionalidad mayor que dos y da lugar a estructuras ramificadas tridimensionales.

iii) Terpolímeros

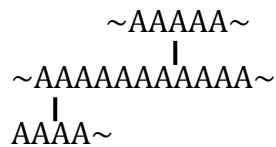
7.2.2. Atendiendo al origen se dividen en:

- i) naturales: existen en la naturaleza muchos polímeros como la celulosa, caucho natural y además los seres vivos están constituidos por macromoléculas biológicas o biopolímeros (proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos..) que son estructuras monodispersas muy complejas y no los estudiaremos en el presente curso.
- ii) polímeros sintéticos orgánicos: es el grupo mas importante de polímeros y comprenden todos aquellos que se pueden sintetizar a partir monómeros orgánicos. Por ejemplo poliestireno, polimetacrilato de metilo, PVC... Son polidispersos.
- iii) Polímeros semi-sintéticos: se obtienen a partir de reacciones químicas aplicadas a polímeros naturales como por ejemplo la nitrocelulosa, los esteres o éteres de celulosa y el caucho natural vulcanizado.
- iv) Polímeros inorgánicos: esta definición es un poco vaga. En principio se consideran inorgánicos todos los que presentan en su cadena átomos distintos de C, O y N. Pero en el sentido mas estricto son los silicatos naturales y los polisiloxanos sintéticos.

7.2.3. Clasificación atendiendo a la estructura de la cadena

- i) cadena lineal: formados por una única cadena de monómeros ~AAAAAAAAAAAA~

ii) cadena ramificada: la cadena lineal de monómeros presenta ramificaciones



iii) redes poliméricas en dos o tres dimensiones al formarse entrecruzamientos provocados por el enlace entre átomos de distintas cadenas

iv) polímeros en escalera cuando se enlazan dos cadenas mediante diversos enlaces

7.2.4. Clasificación por comportamiento térmico

i) termoplásticos: son polímeros que funden al aumentar la temperatura y pueden ser moldeados fácilmente para darles su forma definitiva, que se estabiliza al enfriar. Este ciclo se puede repetir y permite reciclarlos. Comprenden el 90% de los polímeros. Se dividen en: i) cristalinos que cristalizan al enfriar a una temperatura característica que es la temperatura de fusión, T_f ; ii) amorfos: no presentan estructura cristalina, la fusión es un tránsito menos brusco de líquido subenfriado (estado vítreo o duro) a líquido (estado gomoso o blando). Existe la denominada temperatura de transición vítrea, T_g , inferior a la de fusión (si el polímero es cristalino o semicristalino), por debajo de la cual el polímero no posee movilidad molecular excepto las vibraciones y pequeños desplazamientos locales de unos pocos segmentos: las cadenas no se mueven una respecto a la otra, y el polímero es rígido. Por encima de T_g existe esta movilidad, que produce principalmente dos efectos: la posibilidad de moverse unas cadenas respecto de las otras (flujo plástico al aplicar una fuerza) y el fenómeno de la elasticidad.

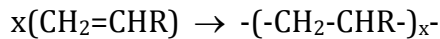
Son termoplásticos el poliestireno, polimetacrilato de metilo, acetato de polivinilo, PVC.

ii) termoestables o termofijos: son polímeros entrecruzados que se obtienen a partir de monómeros que reaccionan entre ellos y se pasan de un estado mas o menos fluido a un material sólido, debido al entrecruzamiento que se produce durante el curado o polimerización de sus cadenas. Conservan su forma al calentar debido a que sus cadenas son muy rígidas y están entrecruzadas entre si por uniones covalentes, por ejemplo resinas epoxi entrecruzadas, poliuretanos (isocianato+poliol), bakelita (formaldehido+fenol).

7.2.5. Clasificación por el mecanismo de polimerización:

i) Polimerización por **adición**

La reacción de polimerización tiene lugar por apertura de un doble enlace (monómero vinílico) formando un centro activo y adición sucesiva de moléculas de monómero:



Son polímeros de adición: polietileno, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_x-$; policloruro de vinilo, $-(\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_x-$; poliacetato de vinilo, $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{CH}_3)-)_x-$; poliacrilonitrilo, $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_x-$; poliestireno, $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_x-$; polimetacrilato de metilo, $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}-\text{CH}_3)-)_x-$; poliisobutileno, $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)-)_x-$.

El proceso de polimerización requiere la apertura del doble enlace del monómero para iniciar y propagar la reacción. La apertura puede ser radical, iónica (aniónica o catiónica) y de coordinación o Ziegler-Natta. Los distintos tipos de polimerización proporcionan polímeros distintos en cuanto a su polidispersidad y regularidad de sus cadenas.

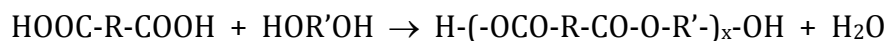
ii) polimerización por **condensación**

Tiene lugar cuando reaccionan dos o más moléculas de monómero polifuncionales con la pérdida de una molécula pequeña, generalmente agua o amoníaco. Por ejemplo obtención de poliamidas (nylon), poliésteres, resinas fenólicas (bakelita), poliuretanos, siliconas. Por ejemplo:

* Diamina+ ácido carboxílico \rightarrow nylon 6,6 o poliadipato de hexametildiamina+agua



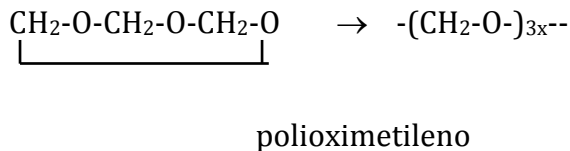
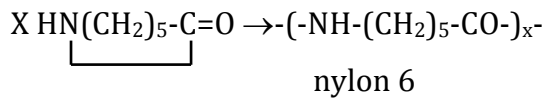
* Ácido dicarboxílico +glicol \rightarrow poliéster + agua



Cuando el éster es: $-(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_x-$ se conoce como politereftalato de etilenglicol o tergal.

iii) polimerización por **apertura de anillo**

Polimerización de monómeros cíclicos por apertura de su anillo mediante un catalizador adecuado:



7.2.6. Clasificación según la aplicación

- i) Plásticos o termoplásticos como el poliestireno, polietileno, policarbonato etc que poseen durante un intervalo de temperaturas propiedades de elasticidad y flexibilidad que permiten moldearlas y adaptarlas a diferentes formas y aplicaciones.
- ii) Fibras sintéticas o semi-sintéticas como el nylon. Entre los diversos polímeros con que se cuenta actualmente se tiene una gran variedad de fibras sintéticas como el Acrilán y el Orlón (que se usan para suéteres, sarapes, alfombra) y el Dracón, tela de planchado permanente que se emplea en la ropa. Las fibras son hebras largas y finas parecidas a cabellos que se emplean para fabricar tejidos.
- iii) elastómeros o caucho: son materiales que presentan propiedades elásticas (elastómeros), pueden sufrir grandes deformaciones, recuperando su forma original una vez cesa la causa que produjo la deformación, por ejemplo goma de caucho.
- iv) Recubrimiento y adhesivos. **Recubrimiento** (o por su designación en inglés: **coating**) es un material que es depositado sobre la superficie de un objeto, por lo general denominado sustrato. En muchos casos los recubrimientos son realizados para mejorar algunas propiedades o cualidades de la superficie del sustrato, tales como aspecto, adhesión, características de mojado, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, y resistencia a las ralladuras, entre muchas otras. En otras ocasiones, particularmente en procesos de impresión y fabricación de dispositivos

semiconductores (en los cuales el sustrato es un disco de material semiconductor), el recubrimiento es una parte esencial para la funcionalidad del producto terminado. El **adhesivo** es una sustancia que puede mantener unidos a dos o más cuerpos por contacto superficial. Es sinónimo de cola y pegamento. Su importancia en la industria moderna es considerable. Aunque la adherencia puede obedecer a diversos mecanismos de naturaleza física y química, como lo son el magnetismo o las fuerzas electrostáticas, desde el punto de vista tecnológico los adhesivos son los integrantes del grupo de productos, naturales o sintéticos, que permiten obtener una fijación de carácter mecánico. Adhesivos sintéticos: a base de polímeros derivados del petróleo (colas de poli-vinil-acetato, colas etilénicas, colas de poliuretano, colas de caucho sintético, adhesivos anaeróbicos o de cianoacrilato...).

Muchos polímeros pueden presentar unas propiedades u otras dependiendo de la temperatura. Así un elastómero puede transformarse en un vídreo termoplástico si la temperatura desciende por debajo de su temperatura de transición vítrea.

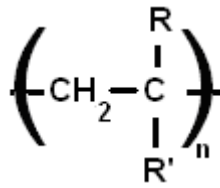
Las propiedades de los polímeros dependerán, como en el caso de los materiales convencionales, no sólo de su estructura química, sino también de su estructura física. Es al analizar con detalle ambos conceptos, cuando **aparecen en los polímeros diferencias respecto a los materiales convencionales**, y que son justamente las que les confieren propiedades propias. Destacan en primer lugar dentro de esas características diferenciales la **heterogeneidad en tamaños moleculares**. Concretamente, una muestra de polímero es, casi siempre, una mezcla de macromoléculas de tamaños diversos, de grados de polimerización variados. En los polímeros de adición la longitud de la cadena viene determinada por el tiempo de crecimiento de la misma, hasta que ocurra la etapa de terminación, etapa que, como las de iniciación y propagación, responden a procesos aleatorios. En las reacciones de condensación, la longitud de cadena viene determinada principalmente por la disponibilidad local en los extremos de la cadena en crecimiento de grupos reactivos. En cualquier caso, esta variedad de tamaños moleculares dentro de una muestra polimérica es una de las **características diferenciales de los polímeros respecto a las restantes sustancias**, que se refleja en sus propiedades físicas y mecánicas y, por tanto, en sus aplicaciones. Debido a ello, la descripción adecuada de una muestra polimérica exige conocer la función de distribución

de sus tamaños moleculares, concepto en el que se va a incidir en el siguiente apartado, como un primer ejemplo de esas características diferenciales de los materiales macromoleculares.

7.3.- Distribución de tamaños moleculares. Masas moleculares promedio

Como ocurría con las moléculas de una muestra gaseosa en que debido a la aleatoriedad de los procesos de colisión mostraban un espectro de energías, expresable mediante la función de distribución de Maxwell-Boltzmann, los procesos de polimerización, como cualquier otra reacción química, son también procesos aleatorios, lo que implica el que no todas las cadenas en crecimiento colisionen igual número de veces con otras cadenas (en procesos de terminación) o con moléculas de monómero (en procesos de propagación), no alcanzando pues iguales tamaños. O dicho de otra forma, una muestra de polímero es una mezcla de especies de diferentes tamaños moleculares y la descripción adecuada de la muestra exige conocer el número de las macromoléculas de cada tamaño que componen la muestra, expresable matemáticamente mediante una **función de distribución**, que definirá la fracción en número $n_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$ o en peso $w_i = \frac{W_i}{\sum W_i}$ de las N_i especies (y masa W_i) con grado de polimerización x_i o masa molecular M_i , pues estas dos últimas características están fácilmente relacionadas entre sí. Aunque se puede deducir teóricamente a partir del conocimiento de la cinética de los procesos de polimerización la función de distribución esperable, no es experimentalmente fácil adquirir el conocimiento de la distribución por lo que generalmente se emplean magnitudes medias, magnitudes promedio, en forma análoga a como se hace cuando se pretende definir la renta de un colectivo, que queda definida breve y concisamente mediante el concepto de renta per cápita, promedio numérico de las rentas de los componentes que forman el colectivo, y que no indica, p.ej. si hay muchos pobres de solemnidad y pocos ricos insultantemente ricos, o si la renta está distribuida racionalmente entre los componentes de ese colectivo o como hicimos en el caso de una muestra gaseosa definiendo diferentes tipos de velocidad media (o energía media).

A la hora de definir el tamaño molecular, o los promedios de tamaño molecular, se emplean **indistintamente** el grado de polimerización o la masa molecular. Como ya se indicó, una molécula de polímero vinílico, p.ej., puede representarse como la repetición



n veces de la unidad estructural. El grado de polimerización, como se indicó anteriormente, es el número n de veces que se repite la unidad estructural y se suele representar por x, en el caso ilustrado x=n. La masa molecular representa la masa molar relativa expresada en gramos y obviamente será igual al producto del grado de polimerización por la masa molar de la unidad estructural, M_0 . En el caso que nos ocupa, $M=x M_0$. Dada esta simple relación entre grado de polimerización y masa molecular, como el paso de uno a otra o viceversa es inmediato, es indistinto referirse a los promedios de grado de polimerización o a los promedios de masa molecular.

Dos magnitudes se suelen emplear para indicar la cantidad de macromoléculas de un tamaño determinado que hay en una muestra de polímero:

- El número de moléculas de tamaño i, N_i , y
- La masa de moléculas de tamaño i, W_i , con sus magnitudes relacionadas:
- La fracción en número de moléculas de tamaño i :

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (7.1)$$

- La fracción másica de moléculas de tamaño i:

$$w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} \quad (7.2)$$

donde las sumatorias se extienden a todos los tamaños, a todas las moléculas de la muestra de polímero.

Los promedios más utilizados son:

Grado de polimerización o Masa Molecular promedio en número:

Se obtiene realizando el promedio sobre el número de moléculas de cada tamaño (N_i) que tienen un grado de polimerización x_i y una masa molecular M_i :

$$\bar{x}_n = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \sum_{i=1}^{i=\infty} x_i \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \sum x_i n_i$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \sum_{i=1}^{i=\infty} M_i \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \sum M_i n_i \quad (7.3)$$

Este valor promedio está relacionado con, o puede evaluarse a través de, medidas de propiedades coligativas de las disoluciones macromoleculares (presión osmótica, crioscopia, ebulloscopia, ...), pues dichas propiedades son función del número de moléculas de soluto.

Grado de polimerización y Masa Molecular promedio en peso:

Se obtiene realizando el promedio a partir del peso de las cadenas de tamaño i (W_i):

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i} = \sum x_i w_i$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i} = \sum M_i w_i \quad (7.4)$$

Estos promedios son evaluables a partir medidas de dispersión de luz, propiedad que depende del tamaño de las moléculas más que del número.

Estos valores promedios pueden expresarse también a partir de la fracción en número teniendo en cuenta que el peso de las cadenas de tamaño i es igual a su peso por el número de moléculas ($W_i=M_iN_i$) y que el peso de la cadena es la del monómero (M_0) por el grado de polimerización ($M_i=M_0x_i$)

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i^2 N_i M_0}{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i N_i M_0} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i^2 n_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i n_i} \quad (7.5)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i^2 n_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i n_i}$$

Si comparamos (7.5) con (7.3) podemos observar que el promedio en número y promedio en peso son los momentos estadísticos primero y segundo de la distribución respecto del número de especie N_i . Es posible demostrar que para cualquier distribución el momento estadístico de orden $n+1$ es mayor o igual que el momento estadístico de orden n .

Usando las relaciones anteriores también es posible expresar la masa molecular promedio en número a partir de la fracción en peso:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i \frac{W_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{w_i}{x_i}} \quad (7.6)$$

Grado de polimerización y Masa Molecular promedio zeta:

De forma equivalente es posible definir el momento estadístico tercero de la distribución, al que llamaremos promedio zeta:

$$\bar{x}_Z = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x^3 N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} x^2 N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x^3 n_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} x^2 n_i}$$

$$\bar{M}_Z = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i^2 N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i^3 n_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i^2 n_i} \quad (7.7)$$

que puede determinarse experimentalmente por ultracentrifugación.

Habida cuenta de la relación entre fracción en número y fracción en peso se obtiene la siguiente relación:

$$w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{x_i N_i M_0}{\sum x_i N_i M_0} = \frac{x_i N_i}{\sum x_i N_i} = \frac{\frac{x_i N_i}{\sum N_i}}{\frac{\sum x_i N_i}{\sum N_i}} = \frac{x_i n_i}{\sum x_i n_i} = \frac{x_i n_i}{\bar{x}_n} \quad (7.8)$$

Existe un promedio, muy habitual por su fácil determinación experimental, además de los anteriores, que es el **promedio viscoso**:

$$\bar{x}_v = \left(\frac{\sum x_i^{1+a} n_i}{\sum x_i n_i} \right)^{1/a} = \left(\sum x_i^a w_i \right)^{1/a}$$

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum M_i^{1+a} n_i}{\sum M_i n_i} \right)^{1/a} = \left(\sum M_i^a w_i \right)^{1/a} \quad (7.9)$$

con valores $0,5 \leq a \leq 0,8$, según la “calidad” del disolvente por el polímero, y que, puede determinarse empíricamente de medidas de viscosidad de las disoluciones poliméricas.

Como colofón, indicar que la definición general de los promedios en términos de w_i se puede escribir de la forma:

$$\bar{x} = \left(\sum w_i x_i^a \right)^{1/a} \quad ; \quad \bar{M} = \left(\sum w_i M_i^a \right)^{1/a} \quad (7.10)$$

cuando $a = -1$ se tiene el promedio en número, \bar{x}_n ó \bar{M}_n , cuando $a = 1$, se tiene el promedio en peso, \bar{x}_w ó \bar{M}_w , y valores de a entre 0,50 y 0,80 sirven para definir los promedios viscosos \bar{x}_v ó \bar{M}_v .

Para un polímero polidisperso el valor relativo de cada uno de los promedios es: $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w < \bar{M}_z$, tal como se muestra en la Figura 7.1.

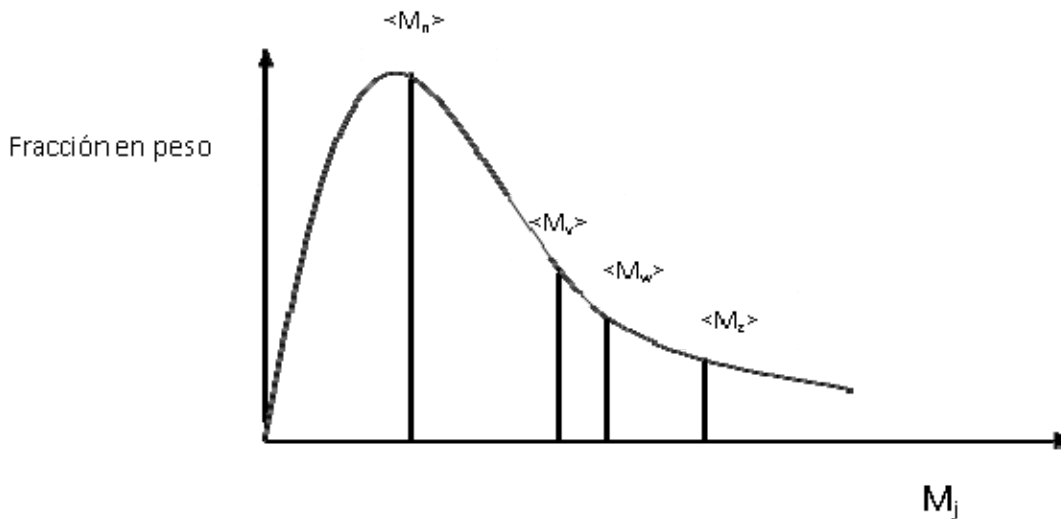


Figura 7.1.- Distribución de masas moleculares.

El **índice de polidispersidad**, I , nos indica la anchura y distribución de tamaños moleculares y es la relación entre el promedio en peso y en número:

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} \quad (7.11)$$

Para valores de $I=1$ la muestra es monodispersa, cuanto mas alejado de 1 el valor de I mas polidispersa es la muestra y mas ancha la distribución.

El índice de polidispersidad da sólo una idea de la polidispersidad de la muestra, pero no nos permite conocer como es la distribución completa de pesos moleculares. Una forma mas precisa es haciendo uso de funciones que describan la totalidad de la curva de distribución entre las que podemos destacar:

i) Distribución mas probable

$$w_i = i(1-p)^2 p^{i-1} \quad (7.12)$$

donde w_i es la fracción en peso de polímero que posee un grado de polimerización i , es decir, por cada gramo de polímero hay w_i gramos de polímero de grado de polimerización i . p es un parámetro empírico muy próximo a 1. La Figura 7.2 muestra la representación gráfica de la fracción de moléculas para diversos valores de p . Cuanto mayor es éste mas ancha es la distribución y mas alto el máximo y el promedio de x . Según esta distribución $I=1+p$.

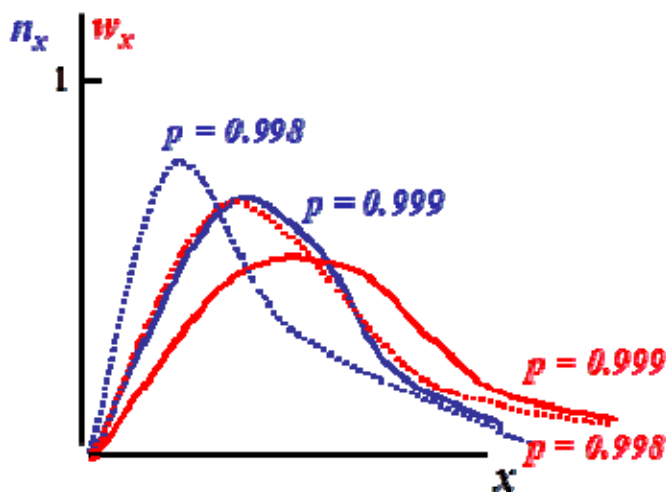


Figura 7.2.- Distribución más probable para diversos valores de p .

ii) Función de Schulz-Flory

$$w_i = \frac{y^{z+1} x_i}{\Gamma(z+1)} \exp(-yx_i) \quad (7.13)$$

Donde Γ es la función matemática "gamma" y "z" e "y" son los dos parámetros de la distribución.

Los promedios se calculan analíticamente a partir de esta función, obteniéndose:

$$\bar{x}_n = \frac{z}{y} \quad (7.14)$$

$$\bar{x}_w = \frac{z+1}{y} \quad (7.15)$$

Determinando \bar{x}_n y \bar{x}_w experimentalmente se pueden calcular los parámetros z e y para tener así definida la curva total de distribución.

Ejercicio 7.1.- Del fraccionamiento de una muestra de un determinado polímero se obtuvieron los siguientes resultados:

Fracción nº	W _i , g	M _i × 10 ⁵ , g/mol
1	0,0375	0,236
2	0,0886	0,389
3	0,1324	0,475
4	0,1527	0,526
5	0,1934	0,638
6	0,1802	0,824
7	0,1525	1,05
8	0,1326	1,29
9	0,1158	1,44
10	0,0642	1,76

Evaluar las masas moleculares medias en número, en peso, zeta y viscoso ($a=0,76$) y dibujar las funciones de distribución en número y en peso.

Solución.- Teniendo en cuenta (7.2) y las expresiones (7.7) y (7.8) aplicables a M_i se puede preparar la siguiente tabla:

Fr.nº	W _i , g	M _i x10 ⁵ , g/mol	w _i	(w _i / M _i) x10 ⁵	(w _i M _i) x10 ⁻⁵	(w _i M _i ²) x10 ⁻¹⁰	w _i M _i ^{0,76}	n _i
1	0,0329	0,236	0,0312	0,1321	0,0076	0,0017	65,7	0,0886
2	0,0778	0,389	0,0737	0,1895	0,0287	0,0112	226,9	0,1271
3	0,1163	0,475	0,1101	0,2318	0,0523	0,0248	394,5	0,1555
4	0,1342	0,526	0,1270	0,2415	0,0668	0,0351	491,9	0,1620
5	0,1538	0,638	0,1455	0,2281	0,0928	0,0592	652,6	0,1530
6	0,1584	0,824	0,1499	0,1819	0,1235	0,1018	816,4	0,1220
7	0,1340	1,050	0,1268	0,1208	0,1332	0,1398	830,4	0,0810
8	0,1045	1,290	0,0989	0,0767	0,1277	0,1647	757,7	0,0515
9	0,0881	1,440	0,0834	0,0579	0,1201	0,1729	693,9	0,0388
10	0,0565	1,760	0,0534	0,0304	0,0940	0,1655	518,0	0,0204
Σ	1,0565			1,4906	0,8464	0,87674	5447,9	

de la que se obtienen los siguientes promedios:

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{1,4906 \times 10^{-5}} = 6,709 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

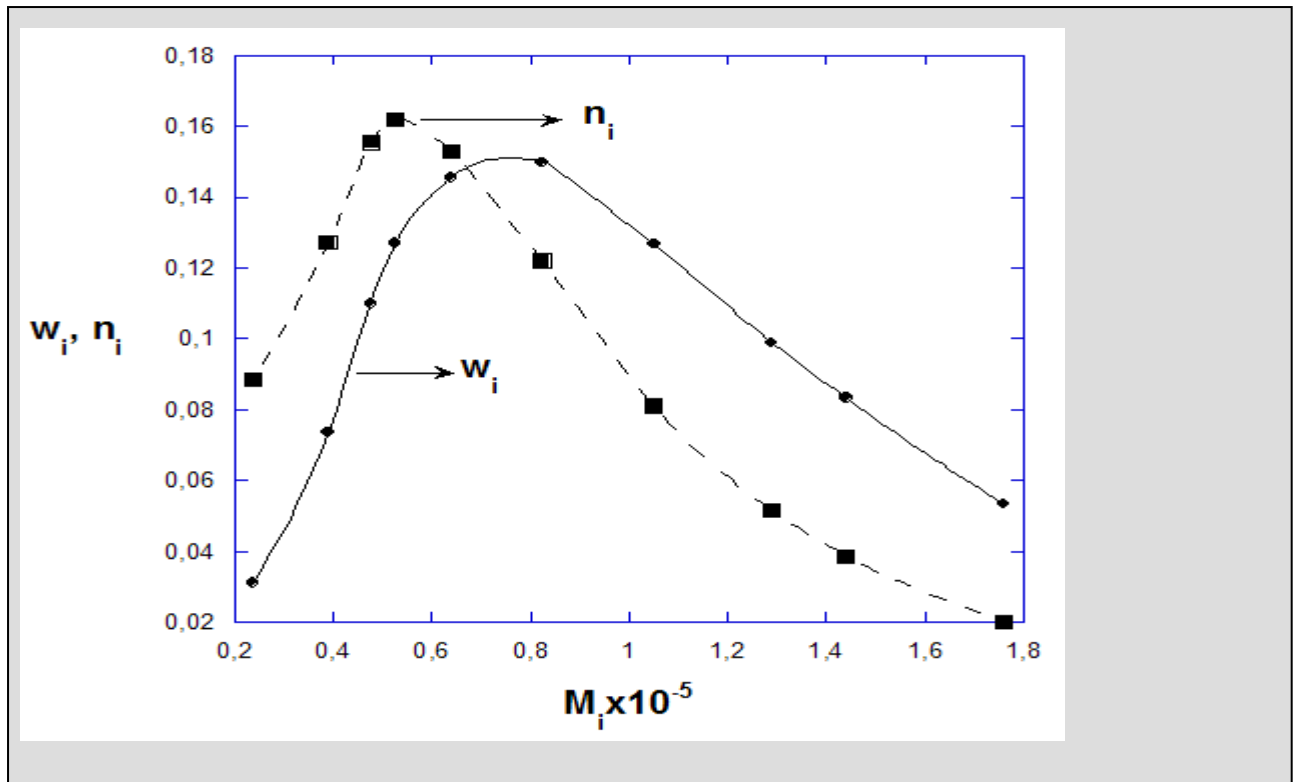
$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 8,46 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum M_i^2 w_i}{\sum M_i w_i} = \frac{0,8767 \times 10^{10}}{0,8464 \times 10^5} = 1,036 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_v = \left(\sum M_i^{0,76} w_i \right)^{1/0,76} = (5447,9)^{1/0,76} = 8,24 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

La representación de la función de distribución en peso será la de la representación w_i frente a M_i y la función en número la de n_i frente a M_i. La evaluación de n_i se puede realizar a través de su relación con w_i a través de (7.6), concretamente de: $n_i = \frac{M_i w_i}{M_n}$

con los valores indicados arriba en la tabla. En la figura siguiente se muestran ambas funciones de distribución



7.4.- Propiedades físicas de los polímeros

Aparte del tamaño, una gran diferencia entre una molécula pequeña, p.ej. un monómero, y el polímero resultante proviene del hecho de que mientras la primera, p.ej. el etileno, tiene una geometría bien definida por las distancias interatómicas y los ángulos de enlace, (véase figura 7.3 a)) no ocurre lo mismo en el polímero ya que al ser los enlaces de la cadena simples enlaces C-C permiten cierta rotación, lo que hace que las formas geométricas, **conformaciones**, que pueda adoptar una macromolécula sean muy numerosas. Visualicemos cuatro unidades consecutivas del polietileno, limitándonos únicamente al esqueleto (Figura 7.3. b)). Tanto la distancia y ángulos de enlace, l y θ , son constantes y la forma de la molécula de tres enlaces se podrá definir mediante los valores de l , θ y el ángulo de rotación φ , que podrá ser cualquiera dentro del cono de rotación indicado en la figura. Generalmente, no es este el caso y habrá ángulos preferidos correspondiéndose con mínimos de energía. Supongamos que son tres los mínimos. Si se añade una nueva unidad habrá que especificar el correspondiente ángulo φ ,

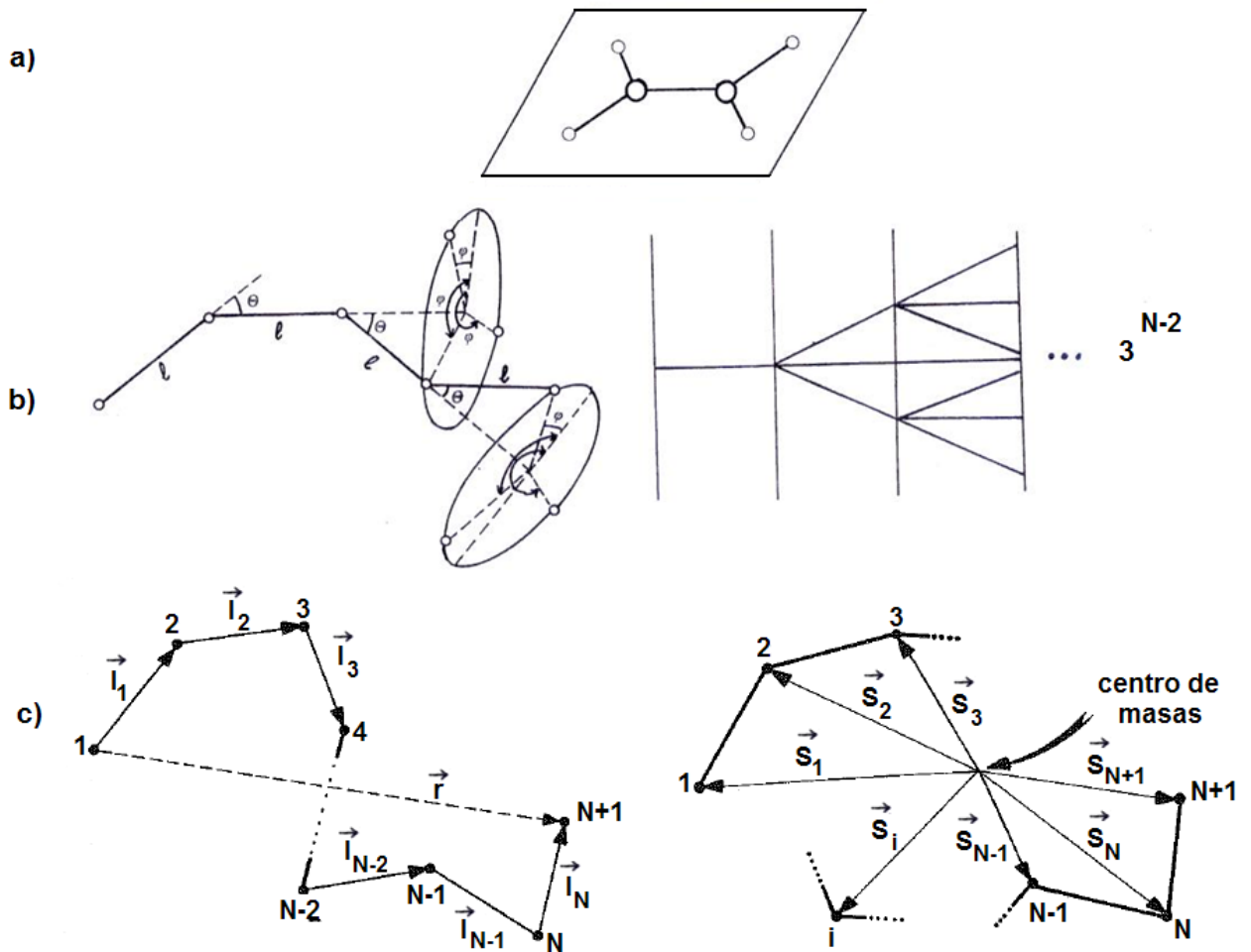


Figura 7.3.- Geometría de una molécula pequeña (etileno, parte a)), de un tetrámero (parte b) y descripción de la conformación de una macromolécula (parte c)).

es decir, para especificar la forma de la cadena habría que detallar el ángulo de enlace y la longitud del enlace y tantos valores de los ángulos de rotación como enlaces en la cadena menos dos. El número de conformaciones, si hay tres posibilidades para los ángulos de rotación, será pues de 3^{n-2} , siendo n el número de unidades de la cadena. Por ello, si una propiedad física o mecánica depende de la geometría, mientras que en una molécula pequeña estará bien definida ya que lo está su geometría, no ocurrirá así en el polímero ya que cada molécula tendrá su propia geometría y la propiedad en cuestión sólo podrá estudiarse en función de la geometría media, de la media de las diferentes conformaciones que pueden adoptar las moléculas del polímero. De nuevo aquí sólo podemos hablar de magnitudes promedio.

La descripción detallada pues de una macromolécula exigiría conocer los vectores \vec{l}_i que representan los N diferentes enlaces, pero ese conocimiento tan detallado puede simplificarse mediante el vector \vec{r} , la denominada **distancia entre extremos** (véase figura 7.3 c)) expresable mediante:

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad (7.16)$$

o mediante el **radio de giro**, s , definido respecto al centro de masa de la macromolécula, mediante los vectores \vec{s}_i , que van desde el centro de masas a los átomos i de masa m_i . Generalmente se emplean valores cuadráticos (escalares), que en el caso de la distancia entre extremos vendrá dado por:

$$r^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \quad (7.17)$$

y en el caso del radio de giro por:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N+1} m_i s_i^2}{\sum_{i=1}^{N+1} m_i} \quad (7.18)$$

expresión esta última que si todos los átomos son iguales (m_i iguales) se simplifica a:

$$s^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} s_i^2 = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} r_{ij}^2 \quad (7.19)$$

si se expresa a través de los vectores \vec{r}_{ij} que unen los átomos i y j .

Para una determinada conformación de la cadena las posiciones de los átomos están fijadas y por tanto r^2 y s^2 adquieren valores determinados. Sin embargo, en el estado real los ovillos estadísticos van cambiando de una a otra conformación variando los vectores \vec{l}_i y \vec{s}_i y, por tanto, los valores de r^2 y s^2 son fluctuantes. En la práctica lo que interesa es conocer los valores observables de esas magnitudes y de, nuevo, sólo se podrá hablar de promedios, los promedios estadísticos de todas las conformaciones que puedan alcanzar los ovillos, expresables mediante el símbolo $\langle \rangle$:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \quad ; \quad \langle s^2 \rangle = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} r_{ij}^2 \quad (7.20)$$

Debe quedar claro que las magnitudes promedio anteriores representan la media de las distintas conformaciones que puede ir adoptando **una** macromolécula a lo largo del tiempo o la media de las conformaciones que en un momento determinado presentan el **conjunto** de macromoléculas de una determinada muestra.

Así pues es la libertad rotacional, característica fundamental de la estructura de los polímeros, la responsable de la forma de ovillo al azar que adquieren las moléculas de polímero tanto en disolución, como en estado fundido y en estado de sólido amorfo. Los materiales poliméricos se emplean en una amplia gama de formas en el estado condensado. Así, mientras que los utensilios, objetos de menaje, de PE muestran un aspecto cerúleo y con gran turbidez, hay películas del mismo material que son transparentes, como lo son también las de policarbonatos. Las piezas de poliestireno son frágiles, mientras que las de poliamida muy tenaces. Las resinas fenólicas son muy rígidas, mientras que el poliisopreno es elástico, etc., etc. Todas estas propiedades pueden, en parte, relacionarse con la estructura física y morfología de las muestras poliméricas. No hay diferencias entre los polímeros y los compuestos no macromoleculares en los tipos de enlace, ni tampoco en los tipos de **interacciones intermoleculares**, por lo que las diferencias en propiedades físicas y mecánicas que presentan los polímeros frente a los compuestos orgánicos convencionales de naturaleza química similar habrá que buscarla en la **gran longitud de las cadenas**, ya que al hablar de interacciones intermoleculares, aunque sean débiles al considerarlas individualmente, en el caso de los polímeros al repetirse muchas veces a lo largo de la cadena

confieren a éstos una **fuerte cohesión**, que es la que marca las propiedades físicas y mecánicas que los hacen diferentes e interesantes. Es decir, en el estado físico de un polímero influyen no sólo su constitución química y la heterogeneidad en tamaños moleculares, también los aspectos configuracionales y conformacionales.

La **configuración** describe el ordenamiento espacial de los enlaces de la macromolécula y es también responsable de diferentes propiedades que puede presentar un polímero. La **conformación** describe la disposición espacial de la macromolécula, variable con la energía térmica. **Configuración.** Consideremos un polímero vinílico (obtenido a partir de un monómero vinílico) en el que el átomo de carbono de la cadena tenga un grupo lateral, $-(\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HR}-)_n-$. Existen varias formas de distribución de este grupo a lo largo de la cadena o lo que se conoce como **tacticidad**. Si todos los grupos se encuentran del mismo lado de la cadena tenemos un polímero **isotáctico** (Figura 7.4). Si los grupos se encuentran perfectamente alternados, a un lado y a otro de la cadena, el polímero es **sindiotáctico** (Figura 7.5). Si la distribución es al azar, el polímero se dice que es **atáctico**. (En la Figura 7.4 se han dibujado las cadenas en su posición todo trans para facilitar la visualización de la disposición de los grupos pero, en la mayoría de los casos, las cadenas se encuentran enrolladas). Un polímero cuya composición estérica o tacticidad se aproxime a cualquiera de los límites de iso- o sindiotacticidad, es un polímero estéricamente regular o estereorregular. Esta microestructura de la cadena es fundamental en muchos casos ya que las propiedades de dos muestras de un mismo polímero, una atáctica y otra estereorregular pueden ser muy diferentes. Por ejemplo, los polímeros estereorregulares pueden cristalizar y los atácticos no, así el polipropileno isotáctico es cristalino y tiene una temperatura de fusión de 170 °C, mientras que el polipropileno atáctico es amorfo y ambos tienen una $T_g = -20$ °C.

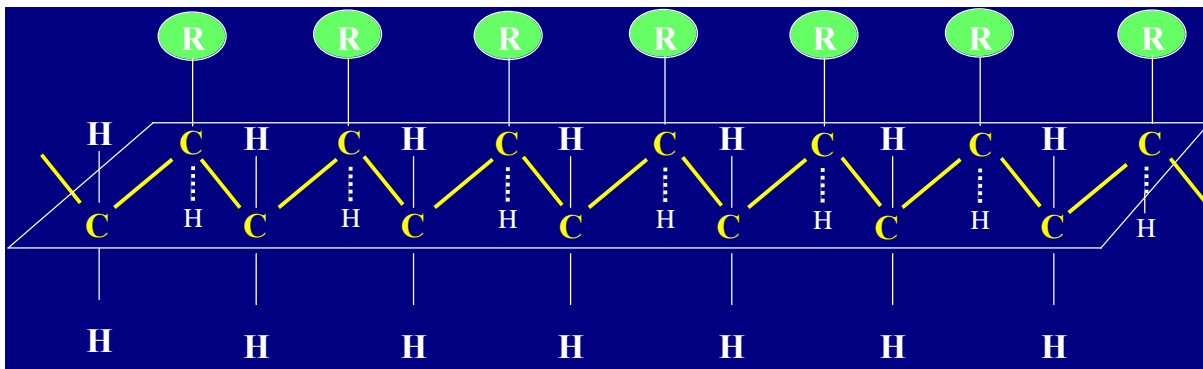


Figura 7.4. Disposición espacial de cadenas isotácticas.

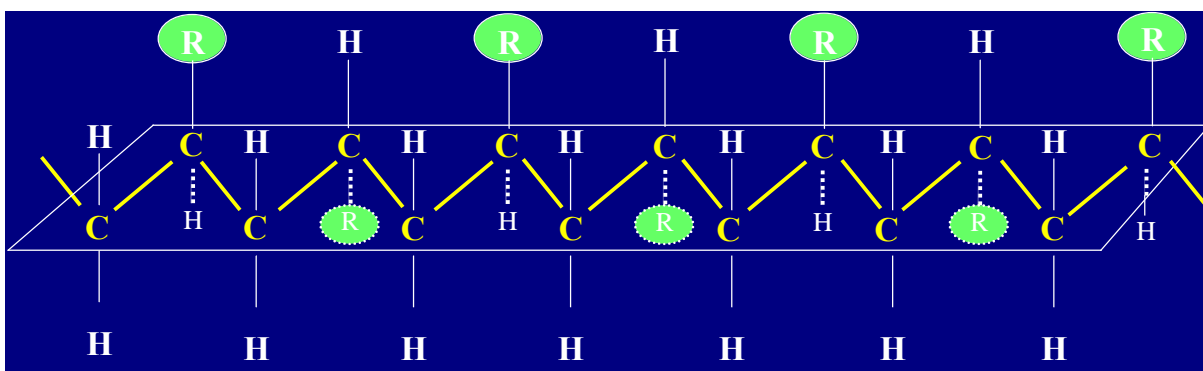


Figura 7.5. Disposición espacial de cadenas sindiotácticas.

Conformación. La conformación describe la disposición espacial de la macromolécula, variable con la energía térmica e influye en las propiedades de un polímero. Los cambios conformacionales se traducen en una modificación del aspecto espacial de la macromolécula sin que se rompa ningún enlace covalente, tienen lugar a temperaturas normales y son los responsables de la mayoría de los fenómenos que asociamos con los cambios en las propiedades físicas macroscópicas. Por ejemplo, el punto de fusión, la transición vítrea, la presencia o no de cristalinidad, la elasticidad del material, el incremento de viscosidad de una disolución polimérica pueden relacionarse con cambios en las conformaciones macromoleculares.

No todas las conformaciones que puede adoptar una cadena son de la misma energía, podemos considerar dos límites: a) **cadena rígida** que la presentan ciertos estados de polímeros biológicos que adoptan una conformación definida, estabilizada por diversas causas (puentes de hidrógeno, fuertes interacciones electrostáticas etc). También los

polímeros que cristalizan lo hacen en una conformación determinada que es la que da lugar a su mejor empaquetamiento.

b) **ovillo estadístico**: que es el que presentan los polímeros en disolución y en sus estados sólido-amorfo y fundido. Es el resultado de promediar estadísticamente todas las conformaciones que son accesibles a la macromolécula.

Debido pues a las interacciones intermoleculares entre las cadenas poliméricas, éstas deben organizarse en estado sólido, es decir, deberían organizarse en forma análoga a como lo hacen las moléculas pequeñas, es decir formando cristales. Sin embargo, no es esto lo que ocurre en los polímeros sintéticos que o bien son totalmente amorfos o sólo muestran una organización parcial, una cristalinidad parcial, los que de ahora en adelante llamaremos semicristalinos, que se formarán cuando las moléculas sean química y geométricamente regulares. Los polímeros no cristalinos típicos serán, por el contrario, aquellos en que existan claras irregularidades estructurales. El que un polímero sea amorfo o semicristalino le confiere unas propiedades que le hacen útil o no. Veámoslo describiendo el cambio en propiedades que sufren ambas clases de materiales al elevar la temperatura, eligiendo como ejemplo de propiedad el módulo de elasticidad, que se ilustra en la Figura 7.4. En un material amorfo (Curva I) las cadenas se encuentran retorcidas en forma de ovillos, ovillos al azar. A temperaturas lo suficientemente bajas los movimientos de las cadenas son nulos, están congelados y sólo existirá una pequeña movilidad en los grupos laterales. Los polímeros amorfos a estas temperaturas tienen muchas de las propiedades asociadas a los vidrios inorgánicos ordinarios: dureza, rigidez, fragilidad y transparencia. Es el llamado **estado vítreo de los polímeros** (zona A), caracterizado por un alto cociente entre el esfuerzo aplicado y la deformación producida conocido como módulo de elasticidad o módulo de Young, E. Llega un momento a una determinada temperatura, específica de cada polímero, denominada T_g (temperatura de transición vítrea)^{††1}, en que la energía térmica permite ya mover segmentos o porciones de cadena (del orden de 10 unidades). Se produce en este punto un cambio abrupto en el módulo de elasticidad, aunque todavía al someter el material a tensión los movimientos moleculares son insuficientes para que se produzcan grandes deformaciones (zona B).

^{††1} La transición vítrea no es exclusiva de los polímeros, se presenta también en algunos compuestos inorgánicos y orgánicos

Al seguir aumentando la energía térmica, al seguir aumentando T , aumenta el tamaño de la porción de cadena que puede moverse. Los polímeros se comportan como elastómeros (zona C). En este caso al someter el material a tensión los ovillos macromoleculares se deforman, se producen rotaciones que dan lugar a conformaciones más estiradas en el sentido de la tensión. El estiramiento de las cadenas va acompañado de la aparición de fuerzas retráctiles de tipo entrópico o configuracional, que son las que confieren el carácter elástico del material en esta zona de temperaturas. A medida que aumenta la temperatura, se hace mayor la movilidad de las moléculas, hasta que éstas se deslizan o desplazan unas respecto de otras, el sólido entonces fluidifica a la temperatura característica de fluidificación, T_f , y se convierte en un líquido viscoso (flujo viscoso) que sometido a tensión fluye (zona D).

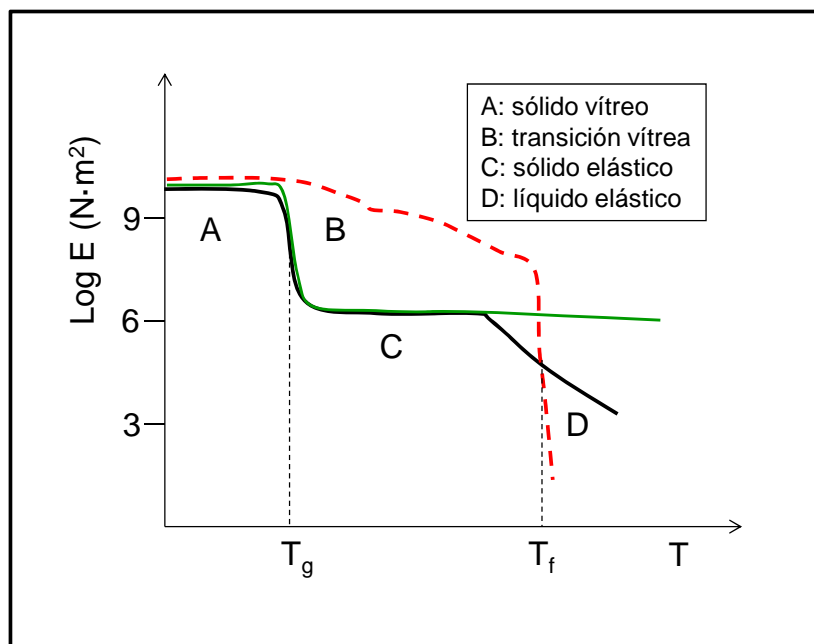


Figura 7.6.- Variación del logaritmo del módulo de elasticidad con la temperatura en un polímero amorfo (I), elastómero (II) y cristalino (III).

Cuando el polímero está entrecruzado químicamente no hay posibilidad de flujo viscoso y la rama C se alarga con el aumento de temperatura (Curva II). ¿Por qué las cadenas lineales presentan en C un comportamiento similar al de las mallas elastoméricas? Porque, como dijimos, las cadenas son ovillos enredados entre sí, formando una maraña. Los enredos actúan como los nudos de una malla, son nudos físicos, no químicos, transitorios y no permanentes (enredos y desenredos continuos). El comportamiento de los polímeros cristalinos (curva III) es básicamente igual al de los polímeros amorfos excepto en la zona de temperaturas

comprendida entre la transición vítrea (T_g) y la fusión del polímeros cristalino (T_f). Por debajo de T_g los polímeros cristalinos muestran propiedades análogas a las de los polímeros amorfos en su estado vítreo. Por encima de T_g , sin embargo, el ordenamiento impide la deformación del material y mantendrá sus propiedades de dureza y poca elasticidad, dependiendo el grado de ambas propiedades del grado de cristalinidad. El edificio cristalino se derrumba, como en cualquier otro material, a la temperatura de fusión, T_f , a partir de la cual actuará como un líquido elástico. Sólo en el caso de polímeros semicristalinos se puede denominar T_f como temperatura de fusión y no de fluidificación, que sería el término a aplicar en el caso de materiales amorfos.

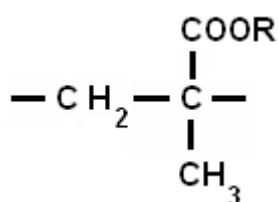
Deberíamos ahora comentar cómo la estructura química influye en las temperaturas de fusión o fluidificación y de transición vítrea, que son a fin de cuentas las características que marcan la potencial utilidad de un polímero. Aunque el tema es amplio, se va a intentar ilustrarlo brevemente con un par de ejemplos:

1º. Temperaturas de fluidificación de poliundecanamidas, $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_{11}-$ parcialmente metiladas:

<u>% Metilación</u>	<u>T_f, °C</u>
0	186
25	160
50	104
75	66
100	60

Se observa como a medida que aumenta la metilación, que conlleva la desaparición de puentes de hidrógeno entre los grupos NH y los CO de cadenas vecinas y, por tanto, una disminución de las interacciones intermoleculares, disminuirá la energía de cohesión y por tanto T_f .

2º. Temperaturas de transición vítrea de una serie homóloga de polimetacrilatos



<u>R</u>	<u>T_g, °C</u>
Metilo	72
Etilo	47
Propilo	33
n-Butilo	17

Un aumento del volumen del grupo lateral impide el empaquetamiento del material, apareciendo más volumen libre y aumentando la posibilidad de movimiento de los segmentos de cadena, el poder adoptar más conformaciones, necesitándose menos energía térmica para los movimientos y, por tanto, para alcanzar T_g . Siempre pues que haya desorden, debido a ramificaciones o entrecruzamientos, aumentan las posibilidades de movimiento de los segmentos de cadena y se reduce T_g .

Resumiendo, a temperaturas lo suficientemente bajas los polímeros o cristalizan o vitrifican. Cristalizan, sólo parcialmente como regla general, los que presentan estructuras regulares, los que no vitrifican. A temperaturas superiores se hacen gomosos, viscoelásticos, y a temperaturas más elevadas fluyen (siempre que no sean entrecruzados). A una temperatura dada, por ejemplo a temperatura ambiente, los polímeros se pueden presentar como:

- a) Sólidos duros (ya sean cristales o vidrios): $T_g > T_{amb}$
- b) Sólidos viscoelásticos, polímeros amorfos lineales: $T_g < T_{amb}$, $T_f > T_{amb}$
- c) Sólidos elásticos (polímeros entrecruzados). Es el caso anterior cuando se eliminan los fenómenos de flujo viscoso debido al entrecruzamiento.
- d) Líquidos elásticos y pegajosos. El caso anterior cuando $T_f < T_{amb}$
- e) Líquidos oleosos: $T_f < T_{amb}$

Estas diferentes formas de presentarse los polímeros hacen que en relación con su aplicación los materiales polímeros se clasifiquen en **plásticos**, $T_g \gg T_{amb}$, denominados termoplásticos, cuando lineales y termoestables cuando entrecruzados, en **cauchos**, polímeros entrecruzados, $T_g < T_{amb}$, $T_f > T_{amb}$ y en **fibras**, polímeros semicristalinos con T_g y T_f altas, que cuando se someten a tensión externa experimentan reordenamiento del material cristalino. Muchos materiales empleados como fibras pueden también utilizarse como plásticos.

7.5.- Termodinámica de polímeros en disolución

Anteriormente se han visto las **propiedades diferenciales** de las macromoléculas, tanto en lo referente a los **tamaños moleculares**, como, en general, a las **propiedades en**

estado sólido. De nuevo, al estudiar las propiedades de las disoluciones poliméricas se va a encontrar un comportamiento diferencial respecto a las disoluciones de moléculas “pequeñas”. En este contexto, cabe recordar que cuando se estudió la Termodinámica de las Disoluciones, se clasificaron éstas en disoluciones ideales, en las que se cumplía:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (7.21)$$

que conducía a las funciones de mezcla:

$$G^M = RT\{n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2\} \quad ; S^M = -R\{n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2\} \quad ; H^M = 0 \quad (7.22)$$

mientras que en las disoluciones reales, ya no se cumplía (7.21), debiendo introducirse el concepto actividad:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (7.23)$$

no siendo válidas obviamente las funciones de mezcla antes indicadas, y apareciendo las denominadas funciones de exceso.

Está claro que para el conocimiento de las propiedades termodinámicas de las disoluciones basta con conocer ΔG de las mismas (la diferencia entre la energía libre de Gibbs de la disolución y la de los componentes puros). A temperatura constante, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, y a ΔG contribuyen dos términos, el primero ΔH relacionado con el efecto térmico de la disolución (calor de mezcla), y el segundo, el término entrópico, relacionado con el reordenamiento molecular que ocurre tras la mezcla. Pues bien, las disoluciones de macromoléculas son siempre disoluciones muy reales, apartándose del comportamiento ideal principalmente por su comportamiento entrópico. El estudio de la termodinámica de las disoluciones macromoleculares se va a iniciar con la evaluación de la contribución entrópica de la mano de un modelo, el de Flory-Huggins, aplicado, en principio, al estudio de disoluciones moderadamente concentradas.

7.5.1- Entropía de mezcla según la teoría de Flory-Huggins

Como se sabe, la entropía de un sistema puede evaluarse por medio de la ecuación de Boltzmann:

$$S = k \ln \Omega \quad (7.24)$$

siendo Ω el número de complejiones del sistema. La teoría de Flory-Huggins para macromoléculas flexibles, utiliza un modelo de red para el cálculo de las complejiones que puede adoptar una macromolécula en disolución. Supone el modelo de red que el volumen total de la disolución está dividido en celdas iguales y que en cada una se puede ubicar una molécula de disolvente. Como la macromolécula es mucho mayor, se supone que está formada por segmentos unidos entre sí y de volumen aproximado al del disolvente, por lo que cada segmento ocupa una celda. El proceso de disolución de N_1 moléculas de disolvente y de N_2 moléculas de polímero de tamaño medio $r = \frac{\bar{V}_2}{V_1}$ sería el mostrado esquemáticamente en la

Figura 7.7, (en el caso gráfico de la figura el número de segmentos de polímero, número de celdas ocupadas por el polímero, se ha hecho coincidir con el número de moléculas de disolvente). En cualquier caso, el número de celdas totales en que se ubica la disolución será N_0 :

$$N_0 = N_1 + r N_2 \quad (7.25)$$

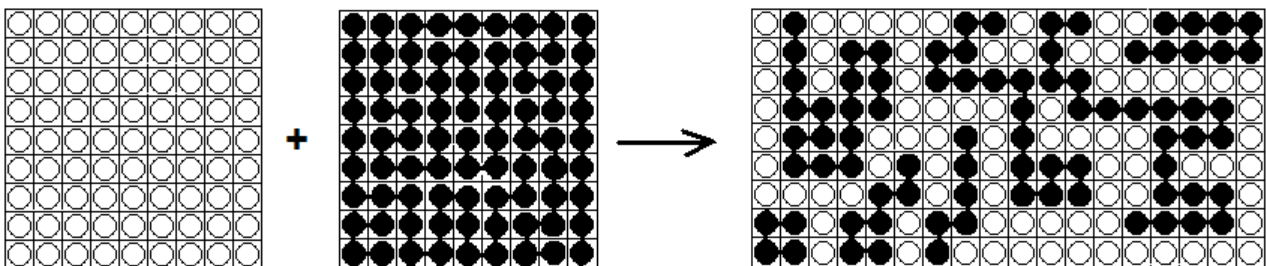


Figura 7.7.- Esquema del proceso de disolución de un polímero, según el modelo reticular (ilustrado bidimensionalmente)

El cálculo del número de configuraciones Ω se realiza contando el número de modos posibles de colocar las N_2 macromoléculas en el retículo de N_0 celdillas, pues, una vez situadas éstas, el disolvente rellena los huecos de un modo único, por ser sus moléculas indiscernibles. Supóngase que ya hay j macromoléculas colocadas en el retículo, y veamos cual es el número de configuraciones posibles para colocar una molécula más, la $j+1$. El número de celdillas libres para el primer eslabón de la molécula j es $N_0 - jr$. Una vez colocado el primer eslabón en una de estas celdillas, el segundo eslabón sólo podrá colocarse en una de las z celdillas contiguas a la primera (caso (a) de la Figura 7.7); como algunas de éstas pudieran estar ya ocupadas por las j macromoléculas anteriores, sea f_j la probabilidad de que una celdilla cualquiera del retículo esté ocupada después de haber introducido j macromoléculas, el segundo eslabón de la cadena $j+1$ podrá ocupar $z(1-f_j)$ lugares. El tercer eslabón podrá ocupar $(z-1)(1-f_j)$ pues se halla en la misma situación que el segundo, salvo que uno de los z lugares contiguos a éste se encuentra ya ocupado por el primer eslabón - caso (b) de la figura. Los siguientes eslabones, del cuarto hasta r se encontrarán en situación análoga al tercero y, como se puede visualizar en la parte (c) de la figura, a medida que la cadena va rellenando huecos en la red va disminuyendo el número de celdillas libres para ir colocando los segmentos sucesivos.

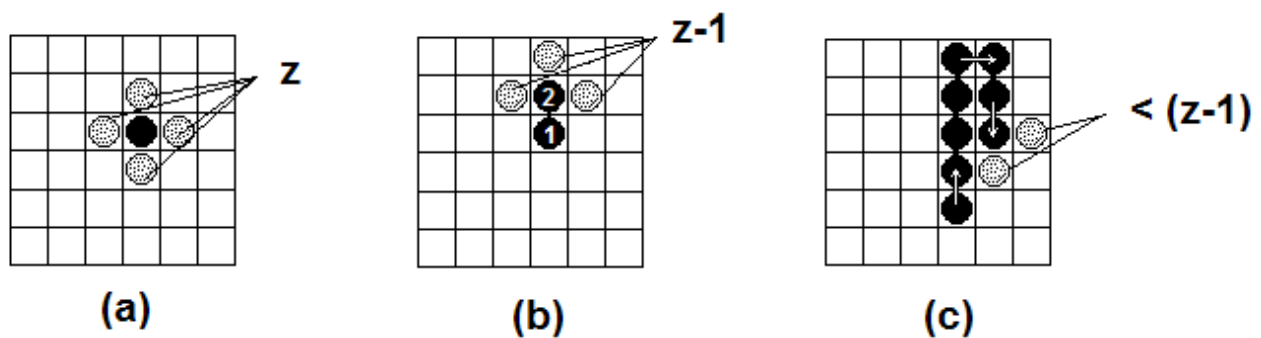


Figura 7.8.- Ilustración del número de celdillas vacías contiguas a un eslabón de cadena

El número de formas de acomodar la macromolécula $j+1$, el número de configuraciones será pues (Figura 7.8):

$$\omega_{j+1} = (N_0 - jr) z(1-f_j) \prod_{r-2}^{Esl\ 1^o \quad Esl\ 2^o \quad Esl\ 3^o, \dots, r} (z-1)(1-f_j) = (N_0 - jr) z(z-1)^{r-2} (1-f_j)^{r-1} \quad (7.26)$$

y el número total para las N_2 macromoléculas:

$$\Omega = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} \omega_i \quad (7.27)$$

puesto que al ser indistinguibles las permutas de macromoléculas no hacen sino repetir configuraciones ya contadas. Para el cálculo pues del número de compleciones se necesita conocer f_j , la probabilidad de ocupación de una celda. Flory supone que las celdas ocupadas por los r segmentos de las j macromoléculas están repartidas al azar es decir que:

$$f_j = \frac{\text{celdas ocupadas}}{\text{celdas totales}} = \frac{jr}{N_0} \quad (7.28)$$

valor que sustituido en (7.27) lleva a:

$$\Omega = \frac{1}{N_2!} \left[\frac{z(z-1)^{r-2}}{N_0^{r-1}} \right]^{N_2} \prod_{l=1}^{N_2} [N_0 - (l-1)r]^r \quad (7.29)$$

El último producto puede ponerse en forma de cociente de factoriales:

$$\Omega = \frac{1}{N_2!} \left[\frac{z(z-1)^{r-2}}{N_0^{r-1}} \right]^{N_2} r^{rN_2} \left[\frac{(N_0/r)!}{(N_1/r)!} \right]^r \quad (7.30)$$

Aplicando logaritmos a la expresión anterior, haciendo empleo de la aproximación de Stirling y teniendo en cuenta (7.24) se obtiene:

$$S = k \left\{ N_2 [\ln(zr) + (r-2)\ln(z-1) + 1-r] - N_1 \ln \frac{N_1}{N_0} - N_2 \ln \frac{N_2 r}{N_0} \right\} \quad (7.31)$$

para la entropía total de la disolución. Para el cálculo de la entropía de mezcla, habrá que restar las entropías de los componentes puros, fácilmente deducibles de la expresión anterior, considerando $N_1=0$ (solute puro) y $N_2=0$ (disolvente puro), obteniéndose finalmente:

$$\Delta S^M(\text{conf}) = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_0} + N_2 \ln \frac{N_2 r}{N_0} \right] \quad (7.32)$$

Esta es la variación de entropía debida a las posibles configuraciones del sistema, o entropía configuracional de la mezcla, expresión similar a la (7.22) para disoluciones ideales de moléculas pequeñas salvo por las funciones que aparecen en los logaritmos: en (7.22) fracciones molares, en este caso fracciones en número de celdas, por lo que es útil el definir las fracciones en volumen de disolvente y del polímero, ϕ_1 y ϕ_2 , respectivamente como:

$$\phi_i = \frac{N_i V_i}{\sum (N_i V_i)} \quad ; i = 1, 2 \quad (7.33)$$

Teniendo en cuenta que $r=V_2/V_1$ y $N_0=N_1+r N_2$, se obtiene que $\phi_1=(N_1/N_0)$ y $\phi_2=(N_2 r/N_0)$, por lo que la expresión (7.32) se reduce a:

$$\Delta S^M(\text{conf}) = -k [N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2] = -R [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \quad (7.34)$$

expresión ahora sí idéntica a la de la disolución ideal salvo por la aparición de fracciones en volumen en vez de fracciones molares. Ese pequeño "cambio" en la fórmula ejerce una enorme influencia en el aspecto cuantitativo, como se puede observar en el siguiente ejercicio.

Ejercicio 7.2.- Comparar las entropías de mezcla de disoluciones equimoleculares de:

a) Moléculas pequeñas

b) Macromoléculas de masa molecular media de $100000 \text{ g mol}^{-1}$.

Solución.-

a) En este caso $N_1=N_2$ ($n_1=n_2$), con lo que $x_1=0,5$ y $x_2=0,5$ y la aplicación de (7.22) resulta:

$$S^M = -R\{n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2\} = -R(n_1 \ln 0,5 + N_1 \ln 0,5) = 2Rn_1 \ln 0,5 \approx 1,4 \text{ cal mol}^{-1}$$

b) Las macromoléculas de masa molecular $100\ 000$ tienen un tamaño aproximado de 1000 veces superior a las de disolvente ($M \approx 100 \text{ g mol}^{-1}$), con lo que $r \approx 1000$. La aplicación de (7.27) exige el conocimiento de ϕ_1 y de ϕ_2 :

$$\phi_1 = \frac{N_1 V_1}{N_1 V_1 + N_2 V_2} = \frac{N_1 V_1}{N_1 V_1 + N_1 r V_1} = \frac{1}{1+r} \approx 0,001; \quad \phi_2 = \frac{N_2 V_2}{N_1 V_1 + N_2 V_2} = \frac{r}{1+r} \approx 1$$

y

$$S^M = -R\{n_1 \ln \phi_1 + n_1 \ln \phi_2\} = -Rn_1 (\ln 0,001 + \ln 1) \approx 6,9 \text{ cal mol}^{-1}$$

Como se deduce de los anteriores valores, en una disolución polimérica el sistema se aparta mucho de la idealidad y sólo en el caso en que $\phi_1 \rightarrow 1$ (disolución muy diluida) el comportamiento de una disolución macromolecular tiende al de una disolución ideal. Es de destacar, asimismo, que ΔS no depende de z , de las características de la red, y sólo tiene en cuenta la mezcla de posiciones, de ahí el nombre de **configuracional**. En el caso en que la disolución sea atérmica ($\Delta H=0$), ya puede evaluarse ΔG para el estudio del equilibrio y las restantes magnitudes termodinámicas. Frecuentemente, este no es el caso, como se mostrará en el siguiente apartado.

7.5.2.- Evaluación de ΔG

La aparición de ΔH , de diferencia en entalpía entre la disolución y los componentes puros, nace del hecho de que mientras en estos últimos la energía de interacción entre las moléculas sólo es entre moléculas iguales, 1-1 ó 2-2, en la disolución además de estas interacciones aparecen otras diferentes: 1-2 ó 2-1. Mientras que ΔH representa el balance

energético de estos contactos, las distintas configuraciones no tienen igual energía pues el número de contactos polímero-disolvente varía de unas a otras. Esto supone que no todas las configuraciones tienen la misma probabilidad de producirse, lo que se traduce en que la entropía real del sistema no coincide con la configuracional antes evaluada. Concretamente, en el cálculo configuracional no se tuvo en cuenta el aspecto energético que venimos comentando. Así pues, en el ΔG de la disolución se debe incluir tanto ΔH como ΔS , pero en esta última contribución habrá una componente energética, además de la configuracional. O dicho de otra forma, en ΔG habrá dos contribuciones: una energética debida a la aparición de los contactos 1-2 (tanto en su aportación entálpica, como entrópica) y el término entrópico configuracional:

$$\Delta G = \Delta G_{12} - T\Delta S(\text{config}) \quad (7.35)$$

La formación de un contacto 1-2 se hará a expensas de medio ($\frac{1}{2}$) contacto 1-1 y $\frac{1}{2}$ contacto 2-2, o dicho de otra forma, si la energía asociada a cada tipo de contacto es w_{1-2} , w_{1-1} y w_{2-2} , la diferencia de energía al formarse el contacto 1-2 valdrá:

$$\Delta W_{1-2} = w_{1-2} - \frac{1}{2}(w_{1-1} + w_{2-2}) \quad (7.36)$$

y si en la disolución se han establecido p_{12} contactos disolvente-polímero:

$$\Delta G_{12} = p_{12}\Delta W_{1-2} \quad (7.37)$$

debiéndose conocer el número de contactos p_{12} para el cálculo de ΔG_{12} .

Cada segmento polimérico estará en contacto con $z-2$ celdas, menos los segmentos terminales que estarán en contacto con $z-1$ celdas ($z-1=z-2+1$), con lo que una cadena de r segmentos tendrá $r(z-2) + 2 \approx rz$ contactos y si se tienen N_2 moléculas el número de contactos será $r z N_2$, contactos que pueden ser 2-2 ó 2-1. Realmente, estamos interesados en estos últimos, que serán tantos más numerosos cuanto mayor sea la cantidad de disolvente, cuanto mayor sea ϕ_1 , con lo que:

$$p_{12} = r z N_2 \phi_1 \quad (7.38)$$

con lo que

$$\Delta G_{12} = r z N_2 \phi_1 \Delta W_{1-2} = z N_1 \phi_2 \Delta W_{1-2} \quad (7.39)$$

que puede reagruparse y ponerse en la forma:

$$\Delta G_{12} = kT \chi_1 N_1 \phi_2 \quad (7.40)$$

si se define el **parámetro** adimensional **de interacción polímero-disolvente** χ_1 :

$$\chi_1 \equiv \frac{z \Delta W_{12}}{kT} \quad (7.41)$$

La sustitución en (7.35) de ΔG_{12} dado por (7.40) y del término entrópico configuracional expresado mediante (7.34), permite evaluar el valor de ΔG previsto por el formalismo de FH:

$$\Delta G_M = kT \chi_1 N_1 \phi_2 + kT (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (7.42)$$

en función de un parámetro de interacción propio de cada sistema disolvente-polímero-temperatura, en principio, constante con la concentración, a determinar de medidas experimentales de propiedades de las disoluciones, pues una vez conocido ΔG_M se pueden deducir de ésta los valores de los potenciales químicos o de la actividad de las disoluciones. En la realidad, se ha encontrado que χ_1 suele ser función de la concentración de la disolución y la teoría de FH aunque sólo sea aplicable a disoluciones moderadamente concentradas sí es una guía **cualitativamente** útil para describir las propiedades de las disoluciones poliméricas. Como corolario de este apartado: el estudio aproximado y en primera aproximación de la termodinámica de las disoluciones poliméricas, nos lleva de nuevo a constatar **la diferencia** entre los sistemas de moléculas pequeñas y de macromoléculas y a la aparición, de nuevo, de

conceptos diferenciales, como es el de **entropía configuracional** y el del **parámetro de interacción** disolvente-polímero.

7.5.3. Comparación de la teoría con resultados experimentales

La validez de la teoría de Flory-Huggins puede comprobarse determinando experimentalmente el potencial químico del disolvente a partir de medidas de presión de vapor de la disolución o de la presión osmótica. La teoría proporciona valores de $\Delta\mu_1$ en función de la concentración de polímero expresada como fracción en volumen con un parámetro χ_1 . El valor de este parámetro es característico de cada pareja polímero-disolvente a cada temperatura. Comparando los resultados experimentales de $\Delta\mu_1$ con la expresión teórica permite determinar el valor de χ_1 . Según su definición, χ_1 es independiente de la composición del sistema y sólo depende de la temperatura, lo que no se cumple para la mayoría de los sistemas polímero-disolvente, como se observa en la Figura 7.9 donde se observa cierta variación del valor de χ_1 con la composición de polímero. En general, la expresión de $\Delta\mu_1$ describe satisfactoriamente el comportamiento seguido por sistemas no muy polares a concentraciones no muy diluidas.

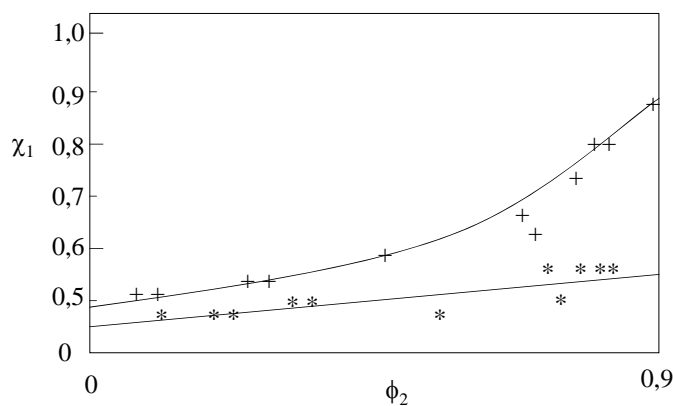


Figura 7.9. Valores del parámetro de interacción en función de la fracción de polímero a 25 °C para (*) poliisobutileno en ciclohexano y (+) poliestireno en metiletilcetona.

Tabla 7.1. Valores del parámetro de interacción χ_1 a 25 °C a dilución infinita.

Polímero	Disolvente	χ_1
Caucho natural	Benceno	0,42
Poli(dimetil siloxano)	Clorobenceno	0,47
Poliisobutileno	Ciclohexano	0,43
Poliisobutileno	Benceno	0,50
Poliestireno	Ciclohexano	0,505
Poliestireno	Metiletilcetona	0,47
Poli (metacrilato de metilo)	Cloroformo	0,377
Poli (metacrilato de metilo)	4-heptanona	0,509

Los parámetros de interacción se dan a dilución infinita en función de la temperatura como se muestra en la Tabla 7.1. Valores de χ_1 menores que 0,50 indican buena miscibilidad entre el polímero y disolvente. Un valor de $\chi_1 = 0,50$ implica que tenemos un disolvente denominado theta (Θ). En estas condiciones el polímero presenta sus dimensiones sin perturbar. En presencia de un buen disolvente las interacciones polímero-disolvente son muy favorables, el disolvente solvata al polímero y las “dimensiones aparentes” del polímero aumentan.

7.5.4. Solubilidad de polímeros. Equilibrios de fases

El proceso de disolución de un polímero es lento y consiste en un hinchamiento del polímero por penetración (solvatación) de las moléculas de disolvente y desenmarañamiento de las cadenas al solvatare el disolvente. Si las condiciones termodinámicas son favorables se formara una única fase líquida homogénea o si no lo son la disolución será sólo parcial y la fase en disolución líquida coexistirá con la fase de sólido hinchado. La existencia de una o dos fases lo vamos a estudiar en función de como varía el potencial químico con la concentración de polímero, con la temperatura y con el disolvente, como es habitual, pero además aquí tendrá importancia el peso molecular. Así, el sistema puede evolucionar desde un sistema homogéneo donde sólo tenemos una fase con dos componentes cuya composición es ϕ_1 y ϕ_2 y un potencial para cada uno de ellos, hacia un sistema heterogéneo donde aparecen dos fases. En cada una de las fases (fases ' y ") tendremos distintas composiciones de los dos componentes ((ϕ_1', ϕ_2') y (ϕ_1'', ϕ_2'')) y una vez alcanzado el equilibrio se cumplirá que:

$$\Delta\mu_1(\phi_1', \phi_2') = \Delta\mu_1(\phi_1'', \phi_2'') \text{ y } \Delta\mu_2(\phi_1', \phi_2') = \Delta\mu_2(\phi_1'', \phi_2'') \quad (7.43)$$

Utilizamos el potencial químico obtenido a partir de la teoría de Flory-Huggins para el disolvente, $\Delta\mu_1$, y para cada una de las especies i del polímero considerado como polidisperso, $\Delta\mu_i$, los cuales vienen en función de ϕ_1 , ϕ_i , r_i , \bar{r}_n , χ_1 y T :

$$\Delta\mu_1 = RT \left(\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{\bar{r}_n} \right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right) \quad (7.44)$$

$$\Delta\mu_i = RT \left(\ln \phi_i + 1 - r_i \phi_1 - \frac{r_i}{\bar{r}_n} \phi_2 + r_i \chi_1 \phi_1^2 \right) \quad (7.45)$$

Vamos a ver como se comporta el potencial químico y la energía libre de mezcla en el caso de sistemas homogéneos (una fase) y sistemas heterogéneos o dos fases (Figura 7.10). Así, para un **sistema miscible**: ΔG_M presenta un mínimo y $\Delta\mu_1 = f(\phi_2)$ es una función monótona decreciente al aumentar la composición. En el caso de una **separación de fases** ΔG_M presenta dos mínimos a ϕ_2' y ϕ_2'' que serán las composiciones de las dos fases en equilibrio. La función que representa a $\Delta\mu_1$ presenta un mínimo y un máximo (correspondientes a los puntos de inflexión). Una mezcla de composición ϕ_2 dará lugar a dos fases de composición ϕ_2' y ϕ_2'' .

En la Figura 7.11 se representa $\Delta\mu_1 / RT = f(\phi_2)$ para un valor dado del peso molecular promedio o \bar{r}_n y diversos $\chi_1 = z\Delta W_{12}/RT$ o varias T . Cada curva es una isoterma del sistema. A medida que χ_1 aumenta, T disminuye. Estas isotermas indican: para $\chi_1 = 0,30$, es decir, a alta temperatura o χ_1 baja, $\Delta\mu_1$ es función uniforme de ϕ_2 , el sistema es homogéneo. Al aumentar χ_1 o disminuir la temperatura, llega un momento que $\Delta\mu_1 / RT$ no es una función uniforme habiendo más de una composición con igual valor del potencial químico. El sistema es heterogéneo, condición de equilibrio de dos fases: $\Delta\mu_1(\phi_2') = \Delta\mu_1(\phi_2'')$.

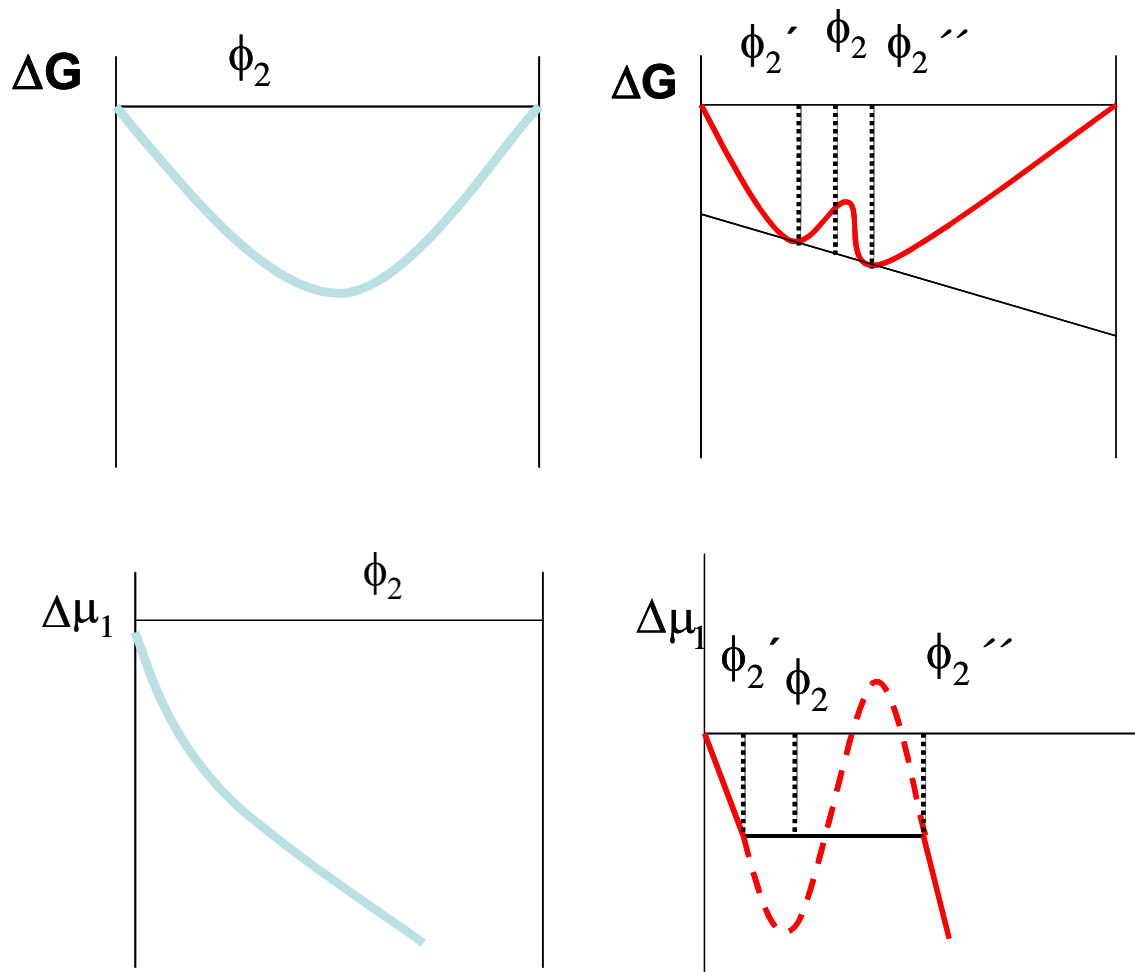


Figura 7.10. Variación de la energía libre de Gibbs, ΔG , y del potencial químico, $\Delta\mu$, del sistema polímero-disolvente en función de la composición de polímero, ϕ_2 .

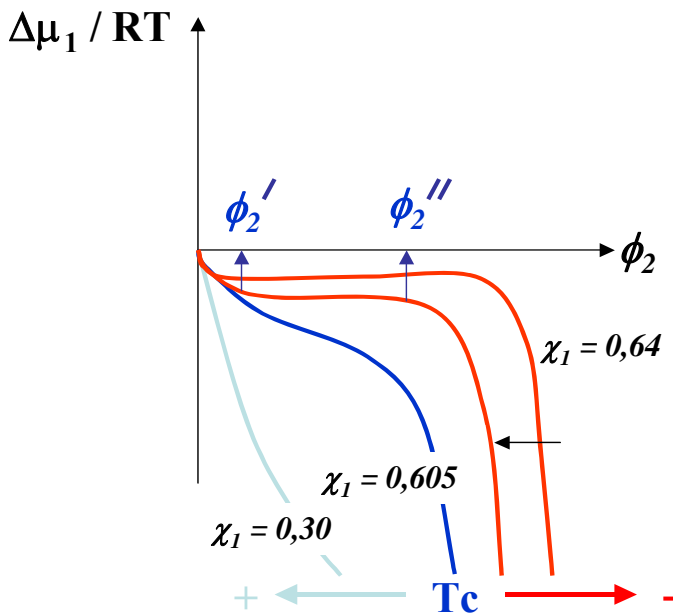


Figura 7.11. Variación del potencial químico del disolvente, $\Delta\mu_1$, del sistema polímero-disolvente en función de la composición de polímero, ϕ_2 para diversos valores de χ_1 o de la temperatura.

Las curvas punteadas (en figura 7.10) son las isothermas teóricas, en realidad para un sistema heterogéneo sufren una discontinuidad. La rama de la isoterma para una composición ϕ_2 tal que $0 \leq \phi_2 \leq \phi_2'$ representa la variación de $\Delta\mu_1$ con ϕ_2 en las disoluciones diluidas, antes de alcanzarse la separación de fases. La otra rama ($\phi_2 \geq \phi_2''$) representa la variación de $\Delta\mu_1$ con ϕ_2 para las disoluciones mas concentradas o polímero hinchado de disolvente. Para $\phi_2' < \phi_2 < \phi_2''$ el sistema se separa en dos fases en equilibrio de composición ϕ_2' y ϕ_2'' . Las isothermas teóricas correspondientes a un sistema heterogéneo tienen un punto de inflexión en el cual la pendiente de la curva es positiva. Dicha pendiente es tanto menor cuanto mayor es la temperatura de la isoterma. Se alcanza una temperatura a la cual dicha pendiente se anula, esta es la temperatura crítica superior y la isoterma crítica. El punto de inflexión de pendiente nula es el punto crítico. Para temperaturas superiores a la crítica el sistema se mantiene homogéneo a cualquier concentración. Para temperaturas inferiores a ella hay un intervalo de concentraciones ($\phi_2' < \phi_2 < \phi_2''$) dentro del cual el sistema se separa en dos fases (como se observa en la Figura 7.12 donde se representa la temperatura a la que se produce la separación de fases en función de la composición del sistema, ϕ_2 , que se obtiene a partir de los

valores de $\Delta\mu_1/RT=f(\phi_2)$ a varias T. La diferencia de composición entre las dos fases en equilibrio disminuye a medida que la temperatura se acerca al valor crítico, T_c , valor para el cual ambas fases coinciden en composición. Este comportamiento teórico está de acuerdo con los diagramas de fases experimentales que se obtienen tras determinar la temperatura a la cual se produce una separación de fases.

El conocimiento del **punto crítico** de un sistema polímero-disolvente da información acerca de la mayor o menor solubilidad ya que dicho punto representa el máximo que delimita la zona de temperaturas y composiciones dentro de la cual el sistema no es homogéneo y se separa en fases. Podemos localizar teóricamente el punto crítico imponiendo sobre $\Delta\mu_1$ las condiciones de que pase por un punto de inflexión cuya pendiente sea nula, tras lo que se obtiene:

$$\phi_{2c} = \frac{1}{1 + \sqrt{\bar{r}_n}} \quad (7.46)$$

$$\phi_{1c} = \frac{1}{1 + 1/\sqrt{\bar{r}_n}} \quad (7.47)$$

$$\chi_{1c} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{\bar{r}_n}} \right)^2 \quad (7.48)$$

Para altos pesos moleculares o valores de \bar{r}_n , $1/\sqrt{\bar{r}_n}$ se puede despreciar y $\chi_{1c} \approx 1/2$, es decir, condiciones Θ o sin perturbar.

Los valores de ϕ_{2c} y χ_{2c} disminuyen al aumentar el peso molecular o \bar{r}_n , la solubilidad de un polímero depende de su peso molecular (Figura 7.13). Como χ_1 disminuye al aumentar la temperatura, el punto crítico se desplaza a temperaturas superiores y concentraciones menores al aumentar el peso molecular o \bar{r}_n , de acuerdo con los resultados experimentales.

Los valores del parámetro de interacción son útiles para dilucidar la calidad termodinámica del disolvente por el polímero, así:

χ_1 muy pequeño (o negativo): buen disolvente, una única fase.

χ_1 cercano a 0,5: mal disolvente

$\chi_1 = 0,5$ disolvente theta.

$\chi_1 > 0,5$: no disolvente o precipitante.

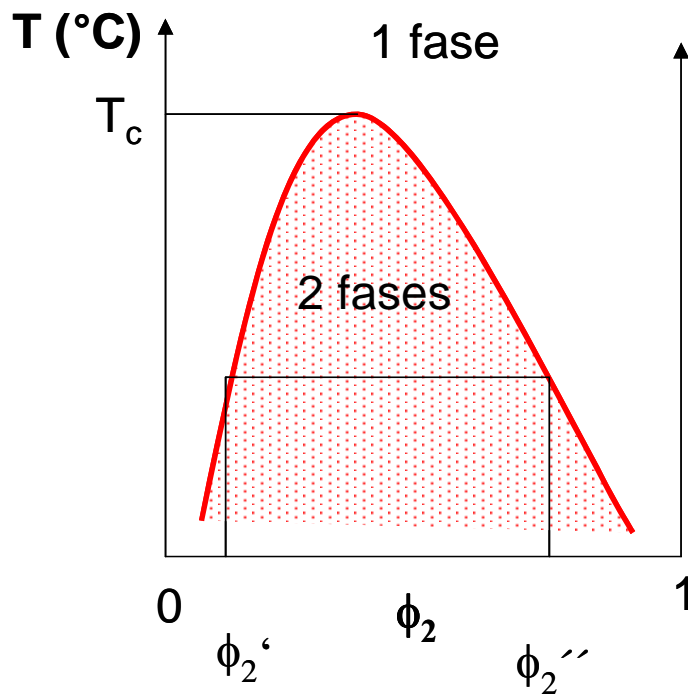


Figura 7.12. Variación de la temperatura de separación de fases en función de la composición del sistema polímero-disolvente, ϕ_2 .

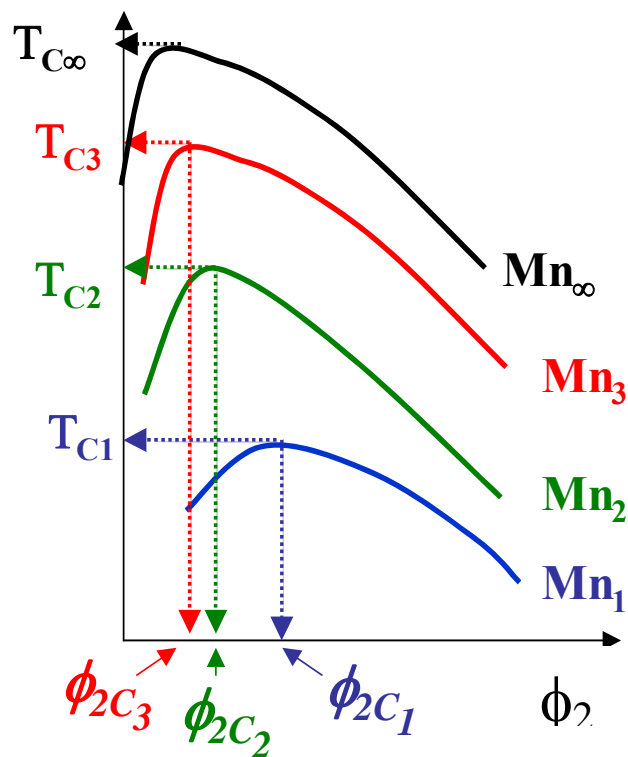


Figura 7.13. Variación de la separación de fases con el peso molecular del polímero.

La temperatura crítica cuando el peso molecular tiende a infinito ($\bar{r}_n \rightarrow \infty$) coincide con la temperatura Θ del par polímero/disolvente (ϕ_{2c} muy pequeña) (Figura 7.13). El parámetro Θ es el valor límite o asintótico de T_c correspondiente a $\bar{r}_n \rightarrow \infty$, indica el límite de solubilidad de un polímero. La temperatura Θ es la temperatura crítica correspondiente al polímero de peso molecular infinito. Cualquier muestra de peso molecular finito tiene una T_c inferior a Θ y tanto menor cuanto mas pequeño es su peso molecular. Además la temperatura Θ es aquella a la cual las disoluciones diluidas del polímero siguen el comportamiento ideal (sin perturbar). Cuando $T=\Theta$, $\chi_1=1/2$. Otra característica importante es que a la temperatura Θ se anula en el sistema el efecto de volumen excluido (estado no perturbado de las macromoléculas). La Tabla 7.2 recoge valores de temperatura Θ para diversos sistemas polímero-disolvente. Estos valores son útiles para seleccionar el disolvente y rango de temperatura adecuado para disolver un polímero.

Una aplicación útil del equilibrio de fases es el **fraccionamiento** de pesos moleculares (Figura 7.14). Según acabamos de ver, la solubilidad de las cadenas poliméricas en un determinado sistema polímero/disolvente y a una temperatura dada decrece a medida que aumenta el peso molecular de dichas cadenas. Por lo que el equilibrio de fases, el reparto entre las dos fases, no es el mismo para todos los pesos moleculares, con lo cual se puede lograr una separación parcial de estos. El fraccionamiento de polímeros tiene gran interés, tanto desde un punto de vista analítico como preparativo. Analítico porque permite caracterizar la distribución de pesos moleculares, lo cual es importante debido a que las propiedades de un polímero de estructura dada dependen de dicha distribución. Preparativo porque fraccionando se pueden conseguir muestras mas homogéneas, cuyos valores de índice de polidispersidad sean menores que los del polímero original. En este reparto desigual de los pesos moleculares se basan los métodos de fraccionamiento por precipitación o por solubilidad: a) por precipitación se disuelve el polímero en un disolvente adecuado. Se enfría la disolución hasta una temperatura ligeramente inferior a T_c lo que insolubiliza a las cadenas mas largas, que van a parar preferentemente a la fase “, la mas concentrada. Se separa esta fase y de ella se aísla el polímero, el cual constituye la primera fracción. La fase ‘ restante se enfría un poco mas, hasta producir un nuevo equilibrio de fases. A la nueva fase “ irán a parar preferentemente los pesos moleculares mas altos de los que quedaron en la fase ‘ anterior. Esta nueva fase “ se separa, y de ella se aísla el polímero, lo que constituye una nueva fracción.

Los pesos moleculares de las fracciones que se separan son cada vez menores a medida que la disolución se enfría más y más.

b) por solubilidad en condiciones de T constante se puede insolubilizar al polímero progresivamente añadiendo a la disolución un precipitante. Como tal puede actuar un líquido cuya temperatura Θ para el polímero que se fracciona sea muy superior a la temperatura constante de la disolución. Añadiendo el precipitante de forma gradual se consigue ir separando fracciones, en orden decreciente de pesos moleculares. Existen otros métodos de solubilización progresiva del polímero en lugar de su precipitación. En cada fracción no se obtiene un peso molecular único, sino una distribución de pesos moleculares, aunque, en condiciones adecuadas ésta es mas estrecha que la del polímero original. Entre las distribuciones de las fracciones sucesivas hay solapamiento.

Tabla 7.2. Temperatura Θ para diversos sistemas polímero-disolvente.

Polímero	Disolvente	Θ (° C)
Caucho natural	2-pentanona	21
Poliisobutileno	tolueno	-13
Poliisobutileno	benceno	24
Polietileno	1-dodecanol	137,3
Polioxietileno	metilisobutilcetona	50
Poliestireno (atáctico)	ciclohexano	34,8
Poliestireno (atáctico)	cicloexanol	83,5
PMMA (atáctico)	acetato de butilo	-20
PMMA (atáctico)	trans-decalina	23,5
PMMA (atáctico)	n-propanol	84,4
PMMA (sindiotáctico)	n-propanol	85,2
Polidimetilsolixano	n-hexano	-173,2
Polidimetilsiloxano	butanona	19,8
Polidimetilsiloxano	bromobenceno	78,3
Amilopectina	agua	25

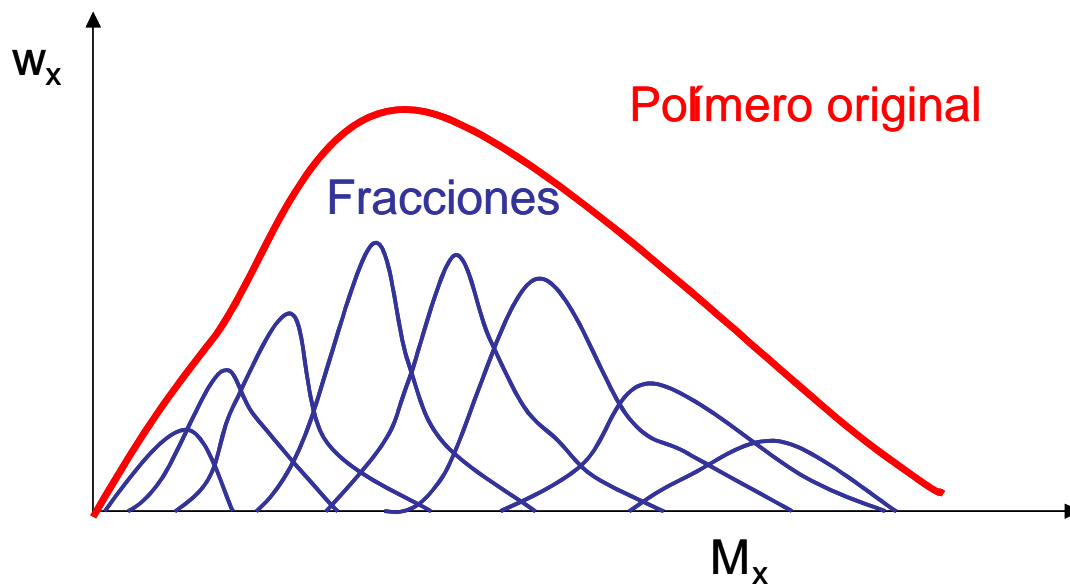


Figura 7.14. Fraccionamiento de un polímero.

7.5.5. Limitaciones de la teoría de Flory-Huggins

En el marco de disoluciones concentradas o diluidas en polímero, la teoría de Flory-Huggins no es válida debido a:

- i) el parámetro de interacción χ_1 no depende de la fracción en volumen del polímero, ϕ_2 , lo cual no es válido para disoluciones concentradas.
- ii) La teoría de Flory-Huggins no es válida para disoluciones diluidas donde la densidad de eslabones no es uniforme y falla el cálculo de ΔS . En esta situación es muy importante el efecto de volumen excluido, hay que tener en cuenta las interacciones de corto alcance. Para disoluciones diluidas se utiliza la teoría de Flory-Krigbaum.
- iii) La teoría de Flory-Huggins supone que las mezclas polímero/disolvente son endotérmicas ($\Delta H_M > 0$ y $\chi_1 > 0$). Se han observado muchos sistemas exotérmicos como poliisobuteno/n-alcanos a 25 °C).
- iv) El calor de mezcla, ΔH_M , no depende de la temperatura por lo que χ_1 es inversamente proporcional a la temperatura y, consecuentemente, un sistema polímero/disolvente sólo puede tener una temperatura crítica superior (UCST: upper critical solution temperature). Sin embargo la experiencia muestra que hay sistemas que poseen curvas de separación de fases con una temperatura crítica

inferior (LCST: lower critical solution temperature). Por ejemplo sistemas polares, como polioxietilenglicol/agua, donde $\Delta H_M < 0$ explica, al menos cualitativamente, la miscibilidad por disminución de la temperatura. Este comportamiento también se observa en sistemas poco polares, como poliestireno/benceno y poliisobutileno/pentano que presentan a la vez comportamiento UCST y LCST (Figura 7.15). (LCST se da a una T por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente). La T_c inferior suele ser mas alta que la T_c superior. El comportamiento LCST se ha explicado con otras teorías como la desarrollada por Prigogine y adaptada por Flory y Patterson para polímeros. Tiene en cuenta la disparidad de volúmenes libres entre disolvente y polímero (gran diferencia de tamaños moleculares). La fracción de espacio total que queda sin ocupar entre moléculas o volumen libre es mayor en el disolvente que en el polímero.

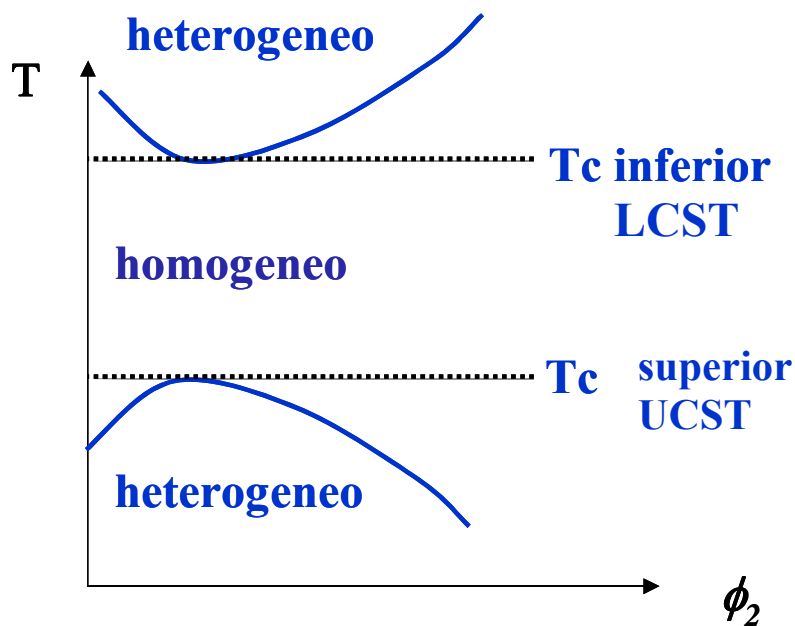


Figura 7.15. Curvas de separación de fases con una temperatura crítica inferior, LCST, y temperatura crítica superior, UCST.

7.6.- Coloides: Introducción

En cursos anteriores se dedicaron varios temas al estudio de sistemas bicomponentes, concretamente de **disoluciones**, estudiando los equilibrios líquido-vapor y otras propiedades de equilibrio, como las coligativas, y en este curso (Tema 4) se han estudiado las de transporte de unas disoluciones específicas como son las electrolíticas. Desde una perspectiva cotidiana visual y de manejo, uno tiene asumido que las disoluciones son transparentes, que sus solutos no son visibles a simple vista, ni al microscopio, ni aún al ME (microscopio electrónico). También “se sabe” que cuando se filtran las disoluciones, los solutos no son retenidos por los filtros, ni por membranas semipermeables ni por ultrafiltros y que las disoluciones permanecen homogéneas en toda su extensión aunque se mantengan en reposo durante dilatados periodos de tiempo. Esas propiedades intrínsecas a las disoluciones son consecuencia de una simple cualidad cual es el tamaño del soluto, del mismo orden que el del disolvente (del orden de los Å), por lo que si éste pasa a través de los huecos de un filtro, también lo harán las entidades de tamaños similares como son los habituales solutos. Sin embargo, cuando aumenta el tamaño de las entidades dispersas, las propiedades ópticas y macroscópicas anteriores dejan de cumplirse y dependiendo del tamaño se tienen otros sistemas diferentes, los sistemas coloidales o las dispersiones. En los primeros, tamaños de la fase dispersa del orden de las decenas-centenas de Å, los sistemas suelen ser traslúcidos, las partículas son visibles con ultramicroscopios y ME y se pueden separar mediante membranas semipermeables o por ultrafiltración (la leche es un ejemplo de este tipo de sistemas). Por último, cuando las partículas dispersas alcanzan tamaños superiores, las partículas son visibles a simple vista y se separan fácilmente por filtración; sería el caso de las dispersiones de tierra provocadas por una lluvia intensa. En la Tabla 7.3 se muestran las propiedades que diferencian a los tres tipos de sistemas binarios constituidos por un disolvente (o dispersante) y un soluto (o material disperso), como son las disoluciones, los sistemas coloidales o coloides y las dispersiones.

Tabla 7.3. Características de las partículas dispersas en los diversos sistemas binarios dispersos

Disoluciones	Sistemas coloidales	Dispersiones
$\leq 10 \text{ \AA}$	10-1000 \AA	$>1000 \text{ \AA}$
Invisibles al ME	Visibles al ME y ultramicroscopio	Visibles al microscopio convencional
Pasan ultrafiltros y membranas semipermeables	Pasan ultrafiltros, no membranas semipermeables	No pasan filtros
Difusión rápida	Difusión lenta	Difusión nula

Thomas Graham demostró que las soluciones coloidales no pueden pasar el papel pergamino, mientras que los solutos de una solución verdadera sí pasan. Inventó así el proceso conocido como *diálisis*, el cual hace posible separar coloides de un sistema que contiene tanto coloides como sustancias en solución verdadera. Es éste el principio que se utiliza en medicina para la *hemodiálisis*, el llamado lavado de la sangre, inventado en plena Segunda Guerra Mundial por un médico holandés.

Aunque ya Graham, a mediados del s. XIX, acuñó el término coloide para distinguir este tipo de sistemas de las disoluciones y a finales de ese mismo siglo, padres de la química moderna, como van't Hoff, Ostwald y Nerst entre otros, mostraron su admiración e interés por las sorprendentes propiedades de esos sistemas (por ejemplo el efecto Tyndall puesto de manifiesto en el interím), ese interés no fue seguido por el mundo químico y sólo en el primer tercio del siglo XX la importancia industrial que fueron adquiriendo los coloides y su frecuente presencia en los sistemas bioquímicos relanzaron su interés científico-técnico y académico.

7.7.- Clasificación y características

Así pues, un sistema coloidal es un sistema bifásico con gran energía superficial debido al pequeño tamaño del material disperso, consistente en una fase interna (el material disperso) y una externa en la que están dispersas las partículas coloidales. Tanto los materiales dispersos como los dispersantes pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos, por lo que se pueden formar ocho tipos diferentes de sistemas coloidales ya que los sistemas gas-gas son miscibles entre sí. En la Tabla 7.4 se indican los diferentes tipos de sistemas coloidales, la nomenclatura con que suelen nombrarse y algún ejemplo característico de los mismos.

Tabla 7.4. Clasificación de los sistemas coloidales

Partículas dispersas	Medio dispersante	Denominación	Ejemplos
Sólido	Sólido	Sol (sólido)	Gemas (rubí, turquesa, ...)
	Líquido	Sol	Pinturas de latex, tinta china
	Gas	Aerosol (sólido)	Nubes a T bajo 0°C, humo
Líquido	Sólido	Gel	Gelatina, geles para cabello
	Líquido	Emulsión	Mayonesa, margarina, leche
	Gas	Aerosol (líquido)	Nubes, niebla
Gas	Sólido	Espuma (sólida)	Piedra pómez, espuma PS, aerogeles
	Líquido	Espuma	Crema batida, espuma afeitado

Los coloides formados por partículas coloidales dispersas en agua se conocen como *hidrocoloides*. Los hidrocoloides pueden tomar la forma de *sol* o de *gel*. En la forma de sol, el coloide presenta en lo principal las características de un líquido; es el coloide más parecido a una solución común. En la forma de gel, el hidrocoloide presenta las características básicas de un sólido. Se denominan «hidrófobos» (repulsión al agua) e «hidrófilos» (atracción al agua). Hay hidrocoloides reversibles, que pueden existir en cualquiera de los dos estados y alternar entre sol y gel. Un ejemplo de éstos es el agar, polisacárido que se extrae de ciertas algas

marinas. El agar forma un gel cuando se dispersa en agua y se usa para solidificar medios de cultivo de microorganismos, así como para espesar alimentos (¡aunque también es laxante!).

El medio de dispersión de un coloide no tiene que ser por fuerza un líquido. Tenemos coloides en los que un líquido o un sólido se encuentra disperso en un gas. Como el aire es el medio de dispersión más común de estos coloides, los llamamos *aerosoles*. La niebla es un aerosol formado por partículas de agua dispersas en el aire. En el caso del humo, lo que tenemos es un aerosol formado por partículas sólidas resultantes de la combustión incompleta de un combustible, dispersas en el aire. Hay también sólidos dispersos en sólidos, como el ópalo y el rubí. Hay una familia de sistemas coloidales complejos en los que es prácticamente imposible distinguir entre fase dispersa y fase dispersante, ya que ambas están formadas de retículas entrelazadas. Hay coloides múltiples, en los que coexisten varias fases dispersas; entre ellos figuran *biocoloides* como la leche. Muchos de los materiales que nos rodean y un buen número de los que llevamos dentro son coloides. Entre ellos se cuentan productos de limpieza, medicamentos, gelatinas, pinturas, tintas, pegamentos, etc. La elaboración de muchas fibras sintéticas, como el nailon, depende del uso de coloides. Lo mismo se puede decir de multitud de alimentos procesados.

La ciencia de los coloides es esencial para entender los procesos biológicos. Por mencionar un ejemplo, la formación de micelas es indispensable para la absorción de ciertos lípidos, como la lecitina, y de vitaminas liposolubles, como la A y la D, en nuestro organismo. Las funciones celulares dependen asimismo de las propiedades de los coloides. El *citosol*, la porción fluida del citoplasma, es una dispersión coloidal; el plasma sanguíneo es otra.

La ciencia de los coloides está en pleno florecimiento. Basta pensar un momento en las dimensiones de las partículas coloidales para darse cuenta de que la ciencia de los coloides está muy relacionada con lo que se conoce hoy día como *nanotecnologías*. Aunque no es la única ciencia que interviene en este campo tecnológico —otras, como la física del estado sólido, también tienen un papel central—, la ciencia de los coloides ha aportado las bases para crear sistemas avanzados de diagnóstico, métodos refinados de administración de fármacos, biomateriales, productos industriales novedosos, etc

Además, los coloides pueden clasificarse según la magnitud de la atracción entre la fase dispersa y la fase continua o dispersante. Si esta última es líquida, los sistemas coloidales se subdividen en:

a) Liófilos o termodinámicamente estables: presentan poca atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante. Pertenecen a esta clase las dispersiones coloidales que consisten en suspensiones de sustancias insolubles en el medio en forma de agrupaciones de muchas partículas individuales. Ejemplos de estas son las dispersiones coloidales de oro, o aceite en agua (emulsiones). La dispersión liofóbica puede prepararse moliendo al sólido con el medio dispersante en un molino de esferas que durante un tiempo prolongado reduce la sustancia a tamaños que se encuentran en el intervalo coloidal, $<1\mu\text{m}$. La dispersión liofóbica también se puede producir por precipitación en condiciones especiales en las cuales se produce gran número de núcleos al tiempo que limita su crecimiento. Un ejemplo es la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que forma un sol rojo al verter una solución de FeCl_3 en un recipiente con agua hirviendo. Uno de los métodos clásicos para producir soles metálicos es pasando un arco entre los electrodos del metal sumergido en agua (arco de Bredig). El metal vaporizado forma agregados de tamaño coloidal.

La estabilidad de un coloide liofóbico es una consecuencia de la formación de una doble capa eléctrica en la superficie de las partículas coloidales. En ausencia de doble capa dos partículas de un material insoluble pueden acercarse tanto que las fuerzas atractivas de van der Waals pueden unirlos. El efecto global de la presencia de la doble capa es que las partículas se repelen entre sí ya que presentan cargas de igual signo. Esta repulsión evita el acercamiento de las partículas y estabiliza al coloide. La curva (a) de la Figura 16 muestra la energía potencial debida a la fuerza atractiva de van der Waals como una función de la distancia de separación entre las dos partículas, la curva (b) muestra la energía de repulsión. La curva combinada para la repulsión de doble capa y la atracción de van der Waals se muestra en la curva (c). En tanto la curva (c) presente un máximo, el coloide tendrá cierta estabilidad. La adición de electrolitos reduce el espesor de la capa iónica formada alrededor de la partícula coloidal. Esto disminuye drásticamente la repulsión electrostática entre las partículas y precipita al coloide. Este fenómeno, conocido como floculación, es el que conduce a la formación de depósitos cuando los ríos, que arrastran partículas coloidales, entran en contacto con el agua salada del mar. La formación del Delta del Ebro es consecuencia de este fenómeno.

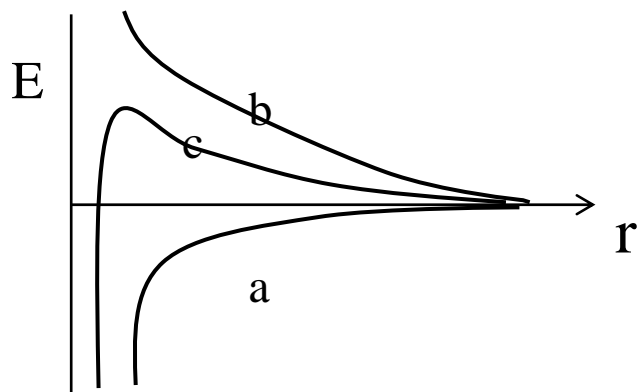


Figura 7.16. Variación de la energía de interacción de partículas coloidales en función de la distancia de separación.

- b) Liófilos o termodinámicamente estables: son los que presentan gran atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante. La estabilidad del coloide liófilico es una consecuencia de las interacciones fuertes favorables disolvente-soluto. Entre ellos se distinguen dos clases: i) disoluciones macromoleculares: son disoluciones verdaderas de moléculas tan grandes que quedan dentro del intervalo del tamaño coloidal. Ejemplos son las soluciones acuosas de proteínas y almidón, caucho en benceno, y nitrato de celulosa o acetato de celulosa en acetona, y ii) coloides de asociación que consisten en soluciones de sustancias solubles y de relativamente bajo peso molecular, las cuales, para una concentración particular según el caso, se asocian formando agregados de tamaño coloidal llamados micelas, como por ejemplo las soluciones jabonosas.

Problemas adicionales.

Ejercicio 7.3. Un polímero monodisperso de masa molecular $300.000 \text{ gmol}^{-1}$ está contaminado en un 1% en peso con una impureza de peso molecular 1.000 gmol^{-1} . Calcular $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$

Solución: $297010, 75188$ y 299990 gmol^{-1}

Ejercicio 7.4. Una suspensión contiene “números” iguales de partículas con masas moleculares de 10.000 y 20.000 gmol^{-1} . Otra suspensión contiene “masas” iguales de partículas con las masas moleculares anteriores. Calcular \bar{M}_n, \bar{M}_w , en ambos casos.

Solución: a) 15000 y 167600 gmol^{-1} b) 13300 y 150000 gmol^{-1}

Ejercicio 7.5. Calcular la polidispersidad definida por (\bar{M}_w / \bar{M}_n) que resulta de mezclar tres poliestirenos con las siguientes características:

1 mol de poliestireno A con grado de polimerización $1,0 \times 10^3$.

5 moles de poliestireno B con grado de polimerización $2,0 \times 10^3$.

1 mol de poliestireno C con grado de polimerización $1,0 \times 10^4$.

Solución: 1.92

Ejercicio 7.6. Se mezclan las cantidades que se indican en la tabla de los polímeros A y B con las características que también se indican en la tabla. Calcular la masa molecular de la mezcla promedio en peso y promedio en número, sabiendo que la masa molecular del monómero es 100 gmol^{-1} .

Muestra	\bar{x}_n	\bar{x}_w	gramos
A	2.000	5.000	1,0
B	6.000	10.000	2,0

Solución: 833333 y $3.6 \cdot 10^4 \text{ gmol}^{-1}$

Ejercicio 7.8. Calcula la diferencia entre la entropía de mezcla configuracional de una disolución polimérica y la entropía de mezcla de una disolución ideal. ¿En qué caso se anula la diferencia? **Solución:** $r=1$

Ejercicio 7.9. ¿Es posible que una muestra de poliisobuteno sea totalmente soluble en benceno a 20°C si la temperatura Θ para el sistema poliisobuteno-benceno es de 23°C?

Solución: *sí*

Bibliografía

- 1.- Peter Atkins, Julio de Paula, "Química Física", 8ª edición, Editorial Médica Panamericana, Buenos Aires, 2008.
- 2.- Joan Bertrán Rusca, Javier Núñez Delgado (coords), "Química Física vol II", Editorial Ariel, Barcelona, 2002.
3. Issa Katime, Carlos Cesteros, "Química Física Macromolecular. II. Disoluciones y estado sólido", Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao.
4. Gilbert W Castellan, "Fisicoquímica", 2da edición, Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.
5. M Díaz Peña, A Roig Muntaner, "Química Física", Vol 2, Editorial Alhambra, 1980. 6. A Horta, "Macromoléculas", UNED, Madrid, 1982.
7. Drew Myers, "Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications, 2da edición, John Wiley & Sons, Inc, 1999.