COLECCIÓN **CÁTEDRA**

Gregorio Meira
Luis Gugliotta

POLÍMEROS
INTRODUCCIÓN A SU CARACTERIZACIÓN Y A LA INGENIERÍA DE LA POLIMERIZACIÓN

ediciones UNL

Polímeros
Introducción a su caracterización y a la ingeniería de la polimerización

Gregorio R. Meira
Luis M. Gugliotta

COLECCIÓN
CÁTEDRA

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL LITORAL

ediciones UNL

Consejo Asesor
Colección Cátedra
Miguel Irigoyen
Bárbara Mántaras
Gustavo Martínez
Isabel Molinas
Héctor Odetti
Ivana Tosti

Dirección editorial
Ivana Tosti
Coordinación editorial
María Alejandra Sedrán
Coordinación diseño
Alina Hill
Coordinación comercial
José Díaz

Diseño interior y tapa
Analía Drago
Maquetación
Marcelo Brandolini

© Ediciones UNL, 2022.

—

Sugerencias y comentarios
editorial@unl.edu.ar
www.unl.edu.ar/editorial

Meira, Gregorio R.
Polímeros : introducción a su caracterización y a la ingeniería de polimerización / Gregorio R. Meira ; Luis M. Gugliotta ; contribuciones de Marcelo Brandolini ; prólogo de Roberto Williams. – 1a ed. – Santa Fe : Ediciones UNL, 2022.
Libro digital, PDF – (Cátedra)

Archivo Digital: online
ISBN 978–987–749–168–5

1. Ingeniería Química. 2. Polímeros. 3. Ingeniería de Procesos. I. Meira, Gregorio R. II. Gugliotta, Luis M. III. Brandolini, Marcelo, colab. IV. Williams, Roberto, prolog. V. Título.

CDD 668.9

———————

© Gregorio Meira y Luis Gugliotta, 2022.

© del prologuista, Roberto Williams, 2022.

CC BY NC ND

Prólogo

Las familias tradicionales de polímeros sintéticos emergieron en el curso del siglo pasado y su producción mundial, medida en volumen, supera largamente a la producción del acero. Sus aplicaciones se han extendido desde áreas tradicionales (empaquetamiento, pinturas y recubrimientos, laminados, mobiliario y artefactos, etc.) a sectores que requieren el uso de materiales de altas prestaciones como la salud, la industria aeroespacial, el sector automotriz, la electrónica, indumentaria y equipamiento deportivo, etc. Nuestra vida cotidiana actual sería inimaginable en ausencia de los materiales basados en polímeros sintéticos.

El conocimiento científico sobre los polímeros ha acompañado el desarrollo industrial desde sus inicios, con un aumento exponencial en publicaciones y patentes desde mediados del siglo pasado. Acompañando esta tendencia, en nuestro país se generaron grupos de investigación en distintas disciplinas relacionadas con los polímeros, con un fuerte crecimiento y consolidación a partir de la década del '80. Uno de estos grupos pioneros fue el desarrollado por el Dr. Gregorio Meira y colaboradores en el Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC, UNL-CONICET), con un foco particular en la ingeniería de los procesos de polimerización y la caracterización de materiales poliméricos. La experticia del grupo en estas áreas es reconocida tanto a nivel local como internacional, por sus numerosas publicaciones y contratos de desarrollo con el sector industrial.

El presente libro fue concebido en base al contenido de cursos de grado y posgrado sobre estos temas dictados por los autores durante más de dos décadas. Está dividido en dos partes claramente diferenciadas. La primera parte discute la caracterización de la estructura y propiedades de los polímeros y la segunda analiza diversos procesos de polimerización. En todos los capítulos, el lector encontrará una introducción con conceptos sencillos y un avance progresivo en la profundidad del análisis basado en herramientas ingenieriles. Un gran número de ejemplos ilustrativos posibilita asimilar fácilmente los principales conceptos. La estructura del libro facilitará el acceso a estudiantes de distintos niveles de grado y posgrado así como a profesionales que desarrollan sus tareas en la industria. Por otra parte, contar con un libro de estas características en nuestro idioma será un motivo adicional para incentivar su uso en nuestro país y en la extensa región hispanoparlante.

Finalmente, cabe felicitar a los autores por su esfuerzo y dedicación para volcar su experiencia en un libro de semejante extensión, calidad y profundidad en el análisis de los distintos temas.

Roberto J. J. Williams

Mar del Plata, abril de 2019

Presentación

Este libro constituye una introducción al área de la caracterización y síntesis de polímeros, con énfasis en aspectos más ingenieriles como el modelado matemático de los procesos de polimerización. Se desarrolló a partir de las notas de los cursos sobre polímeros que los autores venimos presentado anualmente en la Universidad Nacional del Litoral desde 1995 hasta la fecha. Esperamos que la contribución sea de utilidad no sólo a nivel académico, sino también para profesionales de la industria de los polímeros.

El libro está dividido en dos partes. La Primera Parte contiene a los Caps. 1 a 8, y se denomina *Introducción a los polímeros y a su caracterización.* Se relaciona con la ingeniería de los materiales poliméricos, y constituye la base teórica de los cursos de grado y posgrado que normalmente presentamos en los primeros períodos de los años académicos. La Segunda Parte se denomina *Introducción a la ingeniería de la polimerización*; y contiene a los Caps. 9 a 14. Con el agregado de los Caps. 1 y 2, la Segunda Parte constituye la base teórica de los cursos (más afines a la síntesis y a la ingeniería química) que normalmente presentamos en los segundos períodos de los años académicos. Y los capítulos 1 y 2 son comunes a ambos tipos de cursos.

En el Capítulo 1, se presentan los conceptos básicos y una introducción al procesamiento de los polímeros. En el Capítulo 2, se definen las estructuras moleculares y morfológicas básicas, y se hace una breve introducción a los métodos analíticos espectroscópicos. En los Caps. 3 a 8, se describen las interrelaciones entre las propiedades moleculares, térmicas y mecánicas, como sigue: a) en el Capítulo 3, se analizan las relaciones entre las estructuras moleculares y características térmicas como las temperaturas de transición vítrea y de fusión; b) en los Caps. 4 y 5, se describen los ensayos termo–mecánico dinámicos y los modelos matemáticos correspondientes; c) en el Capítulo 6, se introducen la físicoquímica de las soluciones poliméricas y las técnicas de caracterización de masas molares medias absolutas; d) en el Capítulo 7, se presentan las técnicas viscométricas y de fraccionamiento para caracterizar las distribuciones de masas molares; y e) en el Capítulo 8, se presentan las técnicas de caracterización de los coloides y látex poliméricos.

En la Segunda Parte, se presentan las principales técnicas de obtención de polímeros sintéticos, con énfasis en el modelado matemático de los procesos de polimerización. En el Capítulo 9, se describen los principales mecanismos de polimerización y los procesos asociados (solución, medio disperso, etcétera). En el Capítulo 10, se describen las polimerizaciones aniónicas y por apertura de anillo, con énfasis en las aplicaciones biomédicas. En el Capítulo 11, se describen las polimerizaciones por pasos, que permiten producir tanto polímeros lineales (PET o Nylon 6,6) como entrecruzados (resinas del fenol-formaldehído, etc.). En el Capítulo 12, se describen los mecanismos cinéticos básicos de las polimerizaciones radicalarias convencionales, que son las más importantes del punto de vista del volumen de producción de polímeros sintéticos. En el Capítulo 13, se analizan las polimeriza-

ciones radicalarias convencionales cuando se llevan a cabo en procesos en emulsión y miniemulsión. Por último, en el Capítulo 14 se describen los principales problemas ingenieriles asociados a los reactores industriales de polimerización, y se discute la potencialidad de la nueva técnica de las polimerizaciones radicalarias controladas.

Si bien ambos autores hemos contribuido en la escritura de todos los capítulos, uno de nosotros (L.M.G.) es el principal responsable de los Capítulos 8, 12 y 13; G.R.M. es el principal responsable de los Capítulos 1, 2, 4, 5, 7, 9, 10, 11 y 14; y los Capítulos 3 y 6 fueron escritos entre ambos.

Agradecemos las contribuciones recibidas por parte de muchos de los integrantes del *Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización* del INTEC, y en particular del AUS Marcelo Brandolini por su gran ayuda en la edición de este libro.

Por último, vaya nuestro agradecimiento a nuestras instituciones madres: la Universidad del Litoral (U.N.L.), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), el Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) y la Facultad de Ingeniería Química.

Gregorio R. Meira
Luis M. Gugliotta

Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización
INTEC (U.N.L. y CONICET)
Santa Fe – Argentina

gmeira@santafe-conicet.gov.ar
lgug@intec.unl.edu.ar
http://www.gp.santafe-conicet.gov.ar/

Índice

Parte 1 Introducción a los polímeros y a su caracterización...1

Capítulo 1. Los materiales poliméricos y su procesamiento 3
1. Introducción a los polímeros 3
1.1. Los polímeros sintéticos 4
1.1.1. Definiciones básicas 4
1.1.2. Estructuras moleculares de homopolímeros lineales y sus monómeros 5
1.1.3. Fechas de introducción de importantes polímeros comerciales .6
1.1.4. Producción mundial de plásticos 8
1.1.5. Morfologías y propiedades térmicas básicas 11
1.1.6. Rigidez y blandura de los materiales 13
1.2. Uniones químicas y atracciones intermoleculares 13
1.3. Diferencias entre los polímeros y los compuestos de baja masa molar 14
1.3.1. Los polímeros exhiben muy altas masas molares 14
1.3.2. Los polímeros sintéticos no son sustancias puras sino que exhiben distribuciones en sus masas molares y en otras variables como la composición química en los copolímeros 15
1.3.3. Los polímeros lineales exhiben “enredamiento” de sus cadenas 16
1.3.4. Las propiedades físicas de los polímeros son afectadas por fuerzas intermoleculares relativamente pequeñas 16
1.3.5. Los polímeros exhiben relajaciones moleculares lentas 17
1.4. Principales tipos de polímeros 17
1.4.1. Termoplásticos 18
1.4.2. Fibras 18
1.4.3. Termorrígidos 18
1.4.4. Elastómeros (o gomas vulcanizadas) 18
1.4.5. Elastómeros termoplásticos 19
1.4.6. Materiales compuestos (*composites*) 20
1.5. Más clasificaciones de los polímeros 20
1.5.1. Según su origen (natural o sintético) 21
1.5.2. Según la aplicación 21
1.5.3. Según la naturaleza de las unidades repetitivas (homo- y copolímeros) 22
1.5.4. Según la estructura topológica molecular 23
1.5.5. Según la carga eléctrica 24
1.5.6. Según la naturaleza química de la cadena principal 25
1.5.7. Según la morfología de fases 26
1.6. Morfologías y ejemplos de materiales compuestos 26
1.6.1. Mezclas de polímeros (*blends*) 26
1.6.2. Polímeros semicristalinos 26
1.6.3. Cristales líquidos 27
1.6.4. Polímeros reforzados con fibras 28
1.6.5. Polímeros ablandados con plastificantes y otros aditivos 30

1.6.6. Morfologías autoensambladas en copolímeros de bloques, con bloques termodinámicamente incompatibles entre sí....31
1.6.7. Plásticos de ingeniería (polímeros vítreos tenaces)....34
1.6.8. Dispersiones acuosas de copolímeros dibloque amfifílicos....35
1.6.9. Pinturas y látex poliméricos....36
1.7. La calidad de los materiales poliméricos queda determinada en las etapas de síntesis, formulación y procesamiento....37
2. Procesamiento de termoplásticos, termorrígidos, fibras y elastómeros....38
2.1. Procesamiento de termoplásticos....38
2.1.1. Extrusión por empuje....38
2.1.2. Extrusión por estirado (*die-drawing*)....39
2.1.3. Soplado....40
2.1.4. Calandrado....42
2.1.5. Moldeo por inyección....42
2.1.6. Moldeo rotacional....44
2.1.7. Termoformado por soplado (para producción de botellas)....44
2.1.8. Termoformado por vacío....45
2.2. Producción de termorrígidos....46
2.2.1. Moldeo por compresión....46
2.2.2. Moldeo por transferencia (*transfer moulding*)....46
2.2.3. Moldeo por inyección reactiva (*reaction injection moulding* o RIM)....47
2.2.4. Devanado de filamentos (*filament winding*)....47
2.2.5. Pultrusión....48
2.3. Producción de fibras....48
2.3.1. Hilado en seco desde fundido (*melt dry spinning*) para PET o Nylon 6,6....49
2.3.2. Hilado húmedo (*wet spinning*) para obtención de celulosa regenerada o *rayon*™....51
2.3.3. Hilado húmedo con chorro seco (*dry-jet wet-spinning*) para fibras de Kevlar....52
2.3.4. Hilado de gel (*gel spinning*) para la obtención de fibras de PE de masa molar ultra-alta (UHMWPE)....54
2.4. Síntesis de las gomas base y producción de neumáticos....56
2.4.1. Síntesis de cauchos base comerciales (no entrecruzados)....56
2.4.2. Producción de neumáticos....58

Capítulo 2. Estructura molecular y cristalinidad....62
1. Macroestructura molecular (o estructura intermolecular)....62
1.1. Masas molares medias y propiedades de los termoplásticos....62
1.2. Distribuciones de masas molares, medias, varianza y dispersidad....64
1.2.1. Distribución de masas molares....64
2.4.3. Masas molares medias....66
1.2.2. Dispersidad de las masas molares....67
1.2.3. Índice de inhomogeneidad, varianza y asimetría de una DMMN69
1.2.4. Ejemplos ilustrativos....70
1.3. Distribución de la composición química en copolímeros....71
1.4. Distribución del número de ramas por molécula en homopolímeros ramificados....72

1.5. Un ejemplo simulado: distribuciones bivariables de longitudes de cadena en las distintas topologías de ramas largas en un caucho NBR ... 72
2. Microestructura molecular (o estructura intramolecular) ... 73
2.1.1. Propiedades que son afectadas por la presencia de microcristales ... 74
2.2. Isomerismo químico ... 75
2.4.4. Regioisomerismo y tacticidad en polímeros de monómeros vinílicos mono- o disustituidos ... 76
2.2.1. Isomerismo estructural o geométrico en homopolímeros diénicos ... 78
2.3. Regularidad molecular y cristalinidad ... 80
2.3.1. Conformaciones de mínima energía en cadenas regulares ... 80
2.3.2. Cristalinidad y niveles de regularidad ... 82
2.4. Copolímeros de secuencias cortas y efectos sobre la Tg ... 84
2.5. Morfología cristalina y difracción de rayos x ... 86
2.6. Microestructura molecular por técnicas espectroscópicas ... 88
2.6.1. Naturaleza química por espectroscopía IR ... 88
2.6.2. Naturaleza química y distribución de secuencias en el PP por ^{13}C NMR ... 91
2.6.3. Distribución de secuencias de unidades repetitivas de estireno en un caucho SBR por ozonólisis y posterior análisis por cromatografía líquida de exclusión ... 93
3. Referencia bibliográfica ... 94

Capítulo 3. Propiedades térmicas ... 95
1. Cambios de estado, temperaturas de transición vítrea y de fusión ... 95
1.1. Estados poliméricos ante variaciones de la masa molar y la temperatura ... 96
1.1.1. Polímeros amorfos ... 96
1.1.2. Polímeros semicristalinos ... 97
1.1.3. Valores de Tg (puntos inferiores) y de Tm (puntos superiores) de importantes polímeros sintéticos ... 97
1.2. Volumen específico y transiciones térmicas ... 98
1.2.1. Polímeros amorfos ... 98
1.2.2. Polímeros semicristalinos ... 99
1.3. La transición vítrea y el concepto del volumen libre ... 100
1.4. Temperaturas de fusión, grados de cristalinidad y masas molares. 102
1.4.1. Efectos sobre la Tm de las masas molares y de las DMMs ... 102
1.4.2. Efecto de las masas molares sobre el grado de cristalinidad ... 104
1.4.3. Temperaturas de fusión (Tm) y de cristalización (Tc) ... 104
1.5. El proceso de cristalización ... 104
1.5.1. Cristalización en monocristales ... 105
1.5.2. Cristalización en masa ... 105
1.6. Resumen de las técnicas para la determinación de Tg y Tm ... 106
1.6.1. Calorimetría diferencial de barrido (d*ifferential scanning calorimetry* o DSC) ... 106
1.6.2. Análisis dinámico termomecánico (DMTA) ... 108
1.7. Factores que afectan a la Tg ... 108
1.7.1. Flexibilidad/ rigidez de cadena ... 109

1.7.2. Factores geométricos 112
1.7.3. Fuerzas atractivas intermoleculares 113
1.7.4. Copolímeros 114
1.7.5. Pesos moleculares 116
1.7.6. Grado de entrecruzamiento en elastómeros y termorrígidos 116
1.7.7. Cristalinidad 117
1.7.8. Plastificación 117
1.7.9. Presión 117
1.8. Factores que afectan a Tm 118
1.8.1. Minimización de la energía libre y equilibrio en el punto de fusión 118
1.8.2. Efectos sobre Tm de las atracciones intermoleculares 119
1.8.3. Efecto de la flexibilidad molecular 120
1.9. Relación entre Tg y Tm 121
1.10. La fibra de algodón: un material complejo 122
2. Análisis térmico de polímeros 125
2.1. Técnicas de análisis térmico 125
2.1.1. Métodos estáticos asociados a cambios de masa 125
2.1.2. Métodos dinámicos asociados a cambios de masa 126
2.1.3. Métodos asociados a cambios de energía 126
2.1.4. Métodos asociados a la emanación de volátiles 126
2.1.5. Otros 126
2.2. Tipos de mediciones termoanalíticas 127
2.3. Termogravimetría 128
2.3.1. Termogramas típicos 130
2.3.2. Análisis de cinéticas de descomposición 130
2.3.3. Aplicación de la TGA al análisis de polímeros 132
2.3.4. Ejemplo sobre identificación y análisis de elastómeros 134
2.3.5. Ejemplo de determinación de la fracción en peso de los componentes de un material compuesto 136
2.3.6. Ejemplo de medición simultánea TGA/DSC de una muestra de PET 136
2.4. Métodos de análisis térmico diferencial 137
2.4.1. Instrumentos de DTA 138
2.4.2. Calorímetros diferenciales de barrido 139
2.4.3. Factores que afectan las curvas de DTA y DSC 140
2.4.4. Aplicación de las técnicas de DTA/DSC al análisis de polímeros 141
2.4.5. Medición de entalpías por DTA/DSC 144
2.4.6. DSC de flujo calórico 144
2.4.7. DSC modulado (MDSC) 146
2.4.8. Evaluación de ΔH, ΔS y ΔG a partir de medición de $C_p(T)$ 148
2.4.9. Conversión de monómero en base a datos de DSC 148
2.4.10. Determinación de la fusión y del grado de cristalinidad en polímeros semicristalinos 149
2.4.11. Estabilidad a la oxidación en polímeros 150
2.4.12. Ejemplos sobre elastómeros 151
2.4.13. Ejemplos sobre influencia del entrecruzamiento 152
3. Referencias bibliográficas 155

Capítulo 4. Ensayos mecánicos: primera parte 157
1. Generalidades 157
1.1. Ensayos de tensión–deformación en sólidos y en fluidos 158
1.1.1. Ensayos extensionales y de corte en sólidos 158
1.1.2. Ensayos de corte en líquidos 159
1.1.3. Comportamientos límite de sólidos y líquidos ideales ante tensiones pequeñas 160
1.2. Elasticidad, plasticidad y viscoelasticidad 160
1.2.1. Ensayos escalón de tensión/recuperación en sistemas ideales 160
1.2.2. Ensayo de relajación ante una deformación instantánea constante 162
1.2.3. Desviaciones viscoelásticas del comportamiento elástico ideal 163
1.3. Tipos de ensayos mecánicos para sólidos y fluidos viscoelásticos 164
1.3.1. Según el tipo de solicitación 164
1.3.2. Según las funciones temporales aplicadas 164
1.3.3. Según las magnitudes de las tensiones y deformaciones 166
2. Elasticidad en sólidos y ensayos de tensión/deformación 166
2.1. Dos tipos muy distintos de elasticidad 166
2.1.1. Elasticidad en metales o en sólidos vítreos por cambios en la energía interna de tensión (o resorte entálpico) 167
2.1.2. Elasticidad en elastómeros por cambios en la entropía conformacional (o resorte entrópico) 167
2.2. Los elastómeros y su comportamiento elastomérico 167
2.2.1. Termodinámica de las deformaciones: distancias extremo a extremo y variación de la entropía conformacional 167
2.2.2. Principales gomas industriales 169
2.2.3. Ensayo de tracción/recuperación en un caucho natural vulcanizado 171
2.3. Ensayo de tracción–elongación de sólidos (equipo Inströn) 172
2.3.1. Elastómeros y encuellamiento uniforme y reversible 174
2.3.2. Fallas en termoplásticos amorfos y semicristalinos 174
2.3.3. Termoplásticos semicristalinos: encuellamiento no uniforme e irreversible a T < Tm por estiramiento en frío (c*old drawing*) 175
2.3.4. Ensayos de termoplásticos amorfos: efectos de la temperatura y de la velocidad de estiramiento 176
2.3.5. Energía absorbida en ensayos a la tracción 177
2.3.6. Parámetros característicos de un ensayo de tensión–deformación 178
2.3.7. Resistencia al impacto de muestras con entalladura 180
2.4. Tracción–elongación en plásticos y plásticos de ingeniería y sus mecanismos de rotura 181
2.5. Ensayos de corte, compresión y flexión en sólidos 185
2.5.1. Ensayo de corte y su relación con el ensayo a la tracción 185
2.5.2. Ensayo a la compresión 188
2.5.3. Ensayo de flexión en 3 puntos 188
3. La viscosidad en fluidos 188
3.1. Ensayos de corte en líquidos 188

3.1.1. Relación tensión de corte–velocidad de deformación en fluidos newtonianos y no newtonianos ... 189
3.1.2. Fluidos newtonianos ... 190
3.1.3. Fluidos no newtonianos ... 191
3.1.4. Viscosímetros y reómetros ... 192
3.2. Los fluidos seudoplásticos ... 193
3.2.1. Seudoplasticidad con región de potencia ... 193
3.2.2. Efectos sobre la viscosidad de Mw, Mw/Mn y T ... 195
3.3. Soluciones poliméricas ... 196
3.4. Comportamientos de fluidos newtonianos *vs.* no newtonianos ... 197
3.4.1. Hinchamiento a la salida de una tobera de extrusión (*die swell*) ... 197
3.4.2. Cuatro experimentos fluodinámicos sorprendentes ... 198
4. Caracterización del comportamiento viscoelástico ... 199
4.1. Ensayos del tipo escalón ... 201
4.1.1. Deslizamiento/recuperación (*creep*/*recovery*) ante escalones en la tensión ... 201
4.1.2. Relajación a elongación constante ante un estiramiento escalón en la deformación (*stress relaxation*) ... 202
4.2. Espectrometría mecánica o análisis de frecuencias de oscilación ... 204
4.2.1. El espectrómetro mecánico ... 205
4.2.2. Sistemas ideales límite y viscoelásticos lineales ... 206
4.2.3. Detalles operativos ... 208
4.2.4. Tres ejemplos de aplicación ... 209
4.3. Oscilaciones torsionales libres y amortiguadas ... 212
4.3.1. Péndulo de torsión ... 212
4.3.2. Determinaciones ... 213
4.3.3. Definiciones alternativas para la Tg ... 214

Capítulo 5. Ensayos mecánico-dinámicos y modelos paramétricos ... 215
1. Dmta oscilatorio: relajaciones moleculares y mediciones típicas ... 215
1.1. DMTA de amorfos y semicristalinos ... 215
1.1.1. Polímeros amorfos: barridos en temperatura a frecuencia constante ... 215
1.1.2. Amorfos ideales: barridos en frecuencia a temperatura constante ... 216
1.2. ¿Transiciones o relajaciones? ... 217
1.3. Gráfico idealizado del módulo de almacenaje vs. T ... 219
1.4. Más mediciones típicas ... 220
1.4.1. Polímeros amorfos ... 220
1.4.2. Polímeros semicristalinos ... 222
1.4.3. Sólidos termorrígidos no elastoméricos ... 223
2. DMTA: estructura–propiedades en polímeros sólidos ... 224
2.1. Efecto del peso molecular en polímeros amorfos ... 224
2.2. Efecto del grado de curado ... 224
2.3. Efecto del grado de cristalinidad ... 225
2.4. Efectos de la composición en copolímeros homogéneos y de la presencia de plastificantes en homopolímeros vítreos ... 226
2.5. Efecto de secuencias largas en copolímeros heterogéneos (en bloques o de injerto) ... 227

2.6. Efecto de los grupos polares 227
2.6.1. Presencia de grupos polares en la cadena principal 227
2.6.2. Presencia de grupos polares en las cadenas laterales 228
2.7. Factores estéricos 228
2.8. Temperaturas de uso de varios tipos de polímeros 229
3. Módulo complejo, viscosidad compleja y compliancia compleja 231
3.1. Sistemas viscoelásticos reales 232
3.2. Sistemas viscoelásticos lineales 232
3.3. Módulo complejo: interpretación geométrica 233
3.4. Viscosidad compleja 235
3.5. Módulo complejo y compliancia compleja 236
3.6. Estructuras moleculares y seguimiento de las reacciones de curado mediante módulos y viscosidades complejas 238
3.6.1. Viscosidad compleja y punto de cruce de módulos 238
3.6.2. Curado de resinas por DMTA con barrido de temperatura 240
4. Tiempo medio de relajación, número de débora, superposición tiempo–temperatura y ecuación de WLF 242
4.1. Equivalencia y superposición tiempo–temperatura 242
4.1.1. Superposición en *creep*–relajación 243
4.1.2. Superposición en ensayos oscilatorios 246
4.1.3. Función de corrimiento mediante la ecuación de Williams, Landel y Ferry (WLF) 247
5. Modelos dinámicos lineales 249
5.1.1. Sistemas de segundo orden 249
5.1.2. Sistemas de primer orden 250
5.2. Modelos básicos ideales 252
5.2.1. Modelo de Maxwell 254
5.2.2. Modelo de Voigt 258
5.3. Modelos viscoelásticos lineales y el principio de superposición de Boltzmann 259
5.4. Modelos de dos o más tiempos de relajación 261
5.4.1. Fluencia/ recuperación en un sólido de 4 parámetros con elementos de Maxwell y Voigt en serie 261
5.4.2. Modelos de Maxwell–Weichert y de Voigt–Kelvin 262
5.4.3. Respuesta en frecuencia mediante un modelo de Maxwell–Weichert de dos o más elementos en paralelo 262
5.4.4. Relajación de la tensión de un termoplástico amorfo con un modelo de Maxwell–Weichert de 2 elementos 264
5.4.5. Un ejemplo integrador 265

Capítulo 6. Masas molares medias absolutas 271
1. Lista de técnicas para la medición de masas molares medias y distribuciones de masas molares 271
2. Masas molares medias en número por análisis de grupos terminales 272
3. Termodinámica de polímeros en solución y ecuación de Flory–Huggins 273
3.1. Energía libre de mezclado y potenciales químicos 274
3.2. Energía libre de mezclado en solución de moléculas distintas y dimensiones iguales: modelo de Van Laar 277

3.3. Variación de la energía libre en mezclas de polímero–solvente: modelo de Flory–Huggins 278
3.4. Variación del potencial químico y de la actividad del solvente cuando este disuelve a un polímero 282
4. Masa molar media en número basada en las propiedades coligativas 284
4.1. Generalidades y ecuaciones básicas 284
4.1.1. Presión osmótica 285
4.1.2. Descenso de la presión de vapor 286
4.1.3. Descenso crioscópico 286
4.1.4. Ascenso ebulloscópico 287
4.1.5. Sensibilidad de las mediciones 287
4.2. Ecuaciones para soluciones reales 288
4.3. Expresiones límite válidas a dilución infinita para polímeros dispersos en sus masas molares 289
4.4. Estimación del coeficiente de interacción mediante mediciones de la presión de vapor del solvente a concentraciones finitas 291
4.5. Osmometría de membrana 292
4.5.1. Equipamiento 292
4.5.2. Ecuaciones para la variación de la presión osmótica reducida con la concentración a temperatura constante 293
4.5.3. Determinaciones de *M*n y del parámetro de interacción 295
4.6. Osmometría de presión de vapor 298
4.6.1. Ecuaciones para el descenso de la presión de vapor en soluciones de concentraciones bajas pero finitas 299
4.6.2. Detalle experimental 301
5. Determinación de masas molares medias en peso por fotometría de dispersión de luz 303
5.1. Introducción 303
5.2. Teorías de dispersión de luz elástica 304
5.3. Dispersión de luz de moléculas pequeñas 304
5.3.1. Dispersión de luz por un gas ideal 305
5.3.2. Dispersión de luz en soluciones diluidas 306
5.3.3. Dispersión de luz en solutos polidispersos 309
5.4. Dispersión de luz de moléculas grandes 309
5.4.1. Interferencia interna 309
5.4.2. Resumen de las ecuaciones para el caso polidisperso, según se trate de moléculas pequeñas o grandes 312
5.5. Tratamiento de datos en dispersión de luz 313
5.5.1. Gráfico de Zimm 313
5.5.2. Otros tratamientos 315
5.6. Dispersión de luz en polímeros ramificados y en copolímeros 315
5.6.1. Polímeros ramificados 315
5.6.2. Copolímeros 317
5.7. Dispersión de luz y formas de las moléculas en solución 319
5.7.1. Función de dispersión para *random coils* 319
5.7.2. Función de dispersión para moléculas con otras formas 319
5.8. Problemas de medición 320
5.9. Conclusiones sobre LS 323

Capítulo 7. Masa molar media viscosa y distribuciones de masas molares 325
1. Tamaños moleculares 325
1.1. Propiedades friccionales de moléculas poliméricas lineales en solución diluida 325
1.2. Factores que determinan las conformaciones moleculares 326
1.2.1. Longitudes y ángulos de enlace 326
1.2.2. Isomerismo rotacional *trans*/*gauche* en enlaces C–C 326
1.3. Tamaños moleculares 328
1.3.1. Distancia extremo a extremo (r_e) 328
1.3.2. Radio de giro medio 329
1.3.3. Volúmenes moleculares 330
1.4. Modelo de la cadena fantasma libremente articulada 330
1.4.1. Modelo del vuelo aleatorio (*random flight*) en tres dimensiones 331
1.5. Modelos de cadenas reales 333
1.5.1. Restricciones de ángulos entre eslabones y estéricas de corto alcance 334
1.5.2. Restricciones estéricas de largo alcance, volumen excluído y efectos del solvente 336
2. Viscosidad de soluciones poliméricas diluidas 339
2.1. Viscosímetros capilares de vidrio 340
2.1.1. Ecuaciones de Huggins y Kraemer 345
2.2. Ecuación de Mark–Howink–Sakurada (MHS) 346
2.2.1. Constantes de MHS 347
2.2.2. Masa molar media viscosa 349
2.2.3. Mediciones y limitaciones de la viscometría capilar 350
2.2.4. Viscosímetro capilar tipo puente de Wheatstone fluídico 353
2.3. Ecuaciones de Fox–Flory y deducción de la ecuación de MHS 355
2.4. Polímeros con ramas largas y factores de contracción 360
2.4.1. Factores teóricos de contracción geométrica (Zimm y Stockmayer, 1949) 361
2.4.2. Factores de contracción viscométrica (Zimm y Kilb, 1959) 363
3. Introducción a la espectroscopía de masas MALDI–ToF 364
4. Cromatografía líquida de exclusión 368
4.1. Introducción 368
4.1.1. El cromatógrafo de alta presión 368
4.1.2. Columnas de fraccionamiento 372
4.1.3. Detectores de concentración 375
4.1.4. Detectores sensibles a la masa molar: ecuaciones y limitaciones 376
4.1.5. Fraccionamiento según el volumen hidrodinámico 378
4.1.6. Curva de calibración y ensanchamiento instrumental 379
4.1.7. Modelos de partición 381
4.2. Configuración 1. Sensor de concentración y calibración con patrones angostos 382
4.2.1. La calibración directa 382
4.2.2. DMMs continuas y la distorsión cromatográfica 384
4.2.3. La calibración universal (Benoit *et al*., 1968) 387

4.2.4. Generalización de la calibración universal (Hamielec y Ouano, 1978) ... 390
4.3. Configuración 2. Detección dual DR/UV para estimar la DMM y la variación de la composición química en copolímeros ... 391
4.4. Configuración 3. Detección dual DR/LS para la determinación de la DMM y los radios de giro ... 392
4.4.1. Sensores cromatográficos ... 394
4.4.2. Ecuaciones básicas ... 395
4.4.3. Ejemplos de medición ... 398
4.5. Configuración 4. Detección dual DR/SV para polímeros con ramas largas ... 400
4.5.1. DMM y radios de giro medios ... 400
4.5.2. Evolución del número medio de ramas largas trifuncionales por molécula con la masa molar ... 401
4.6. Configuración 5. Aplicaciones de la detección triple SV/LS/DR ... 403
4.7. Conclusiones sobre SEC/GPC ... 405
6. Referencias bibliográficas ... 406

Capítulo 8. Coloides poliméricos ... 407
1. Introducción a las dispersiones coloidales de polímeros sintéticos ... 407
1.1. Definición de sistemas coloidales ... 407
1.2. Clasificación ... 407
1.3. Principales características de los sistemas coloidales ... 409
1.4. Sistemas estables e inestables ... 409
1.5. Forma de las partículas ... 411
1.6. Emulsiones ... 411
1.7. Coloides poliméricos ... 412
1.7.1. Polimerizaciones en medio disperso (emulsión, miniemulsión, microemulsión, dispersión) ... 416
1.8. Sistema de reacción y tamaños de partícula ... 424
1.9. Características de los sistemas dispersos que influyen sobre las propiedades finales del producto ... 425
1.10. Tamaños de partícula: importancia y principales definiciones ... 428
1.10.1. Importancia ... 428
1.10.2. Principales definiciones: PSD y diámetros medios ... 429
1.10.3. Determinación del número de partículas ... 431
1.10.4. Varianzas, polidispersidades y formas de la PSD ... 432
2. Medición de tamaños de partícula de polímeros dispersos ... 433
2.1. Clasificación de las técnicas de medición de PSD ... 433
2.2. Técnicas de observación directa ... 434
2.2.1. Microscopía electrónica ... 435
2.2.2. Desarrollos especiales en EM y otras microscopías ... 443
2.2.3. Principales conclusiones del uso de microscopías para la caracterización de partículas ... 448
2.3. Técnicas de dispersión de radiación ... 448
2.3.1. Turbidimetría ... 449
2.3.2. Dispersión de luz dinámica ... 463
2.3.3. Dispersión de luz estática ... 478
2.3.4. Problemas comunes de las técnicas de dispersión de luz ... 479
2.4. Técnicas de fraccionamiento ... 479

2.4.1. Fraccionamiento hidrodinámico capilar 480
2.4.2. Cromatografía hidrodinámica (HDC) 488
2.4.3. Fotosedimentometría centrífuga de disco (DCP) 491
2.4.4. Fraccionamiento de campo y flujo (FFF) 497
3. Referencias bibliográficas 502

Parte 2 Introducción a la ingeniería de la polimerización .. 505

Capítulo 9. Introducción a los mecanismos y procesos de polimerización 507
1 Obtención de polímeros por la vía petroquímica 507
1.1 Obtención de olefinas vía *cracking* de hidrocarburos fósiles 507
1.2 Síntesis de polímeros por la vía petroquímica 508
1.2.1 Polímeros a partir del etileno 508
1.2.2 Polímeros a partir del propileno 509
1.2.3 Polímeros a partir del butadieno 509
1.2.4 Polímeros a partir del metanol 510
1.2.5 Polímeros a partir del amoníaco 510
1.2.6 Polímeros a partir del benceno 510
1.2.7 Polímeros a partir del tolueno 511
1.2.8 Polímeros a partir del xileno 511
2 Los biopolímeros como alternativa a la vía petroquímica 511
2.1 La celulosa 512
2.1.1 Otros polisacáridos importantes 512
2.2 Poliésteres de origen microbiológico 513
2.2.1 Primera etapa: depolimerización de la celulosa 513
2.2.2 Segunda etapa: obtención de poliésteres vía microbiológica .. 514
2.3 Bioplásticos 515
3 Mecanismos básicos de polimerización 516
3.1 Obtención de polímeros lineales 516
3.1.1 Ejemplos de monómeros vinílicos y sus polímeros 516
3.2 Mecanismos básicos de polimerización 517
3.2.1 Polimerizaciones *en cadena, por adición de monómero, o secuencial* 517
3.2.2 Polimerizaciones *por pasos, por adición de polímero, o aleatoria* 518
3.2.3 Mecanismo de una típica polimerización radicalaria de estireno 518
3.2.4 Polimerizaciones por pasos: principales reacciones elementales de propagación 519
3.2.5 Principales diferencias entre las polimerizaciones radicalarias y por pasos 521
3.2.6 Resumen de los mecanismos mínimos de polimerización 521
3.2.7 Evolución de la longitud media de cadena con la conversión en polimerizaciones radicalarias, aniónicas y por pasos 522
3.3 Obtención de polímeros con ramas largas y/o redes infinitas 523
3.3.1 Polimerizaciones radicalarias 523
3.3.2 Polimerizaciones por pasos 524
3.3.3 La madera: un importante material compuesto (*composite*) natural 526

3.4 Polimerización del etileno, el propileno y otras α-olefinas 527
3.5 Termodinámica de la polimerización 530
4 Procesos de polimerización y problemas ingenieriles asociados 531
4.1 Tipos de mecanismos, de reactores y de procesos 531
4.2 Los problemas del aumento de la viscosidad y de la extracción del calor 532
4.3 Procesos de polimerización con el monómero en estado líquido 533
4.4 Procesos y equipos empleados para la producción de importantes *commodities* poliméricos 534

Capítulo 10. Polimerizaciones aniónicas y por apertura de anillo. Copolímeros de uso biomédico 537
1 Polimerizaciones aniónicas vivientes 537
1.1 Mecanismo químico 539
1.1.1 Condiciones experimentales y velocidad de reacción 541
1.1.2 Reacciones laterales indeseables 542
1.1.3 Terminación con impurezas 542
1.1.4 Funcionalización de los extremos de cadena 543
1.1.5 Copolímeros de bloque 543
1.2 Polímeros hechos a medida o ingeniería macromolecular 544
1.2.1 Control de los pesos moleculares 544
1.2.2 Control de composición, topología y funcionalidades 544
1.3 Ejemplos de polimerizaciones aniónicas 545
1.3.1 Policianoacrilatos (adhesivos "gotita") 545
1.3.2 El caucho natural y los cauchos "naturales sintéticos" 546
1.4 Modelado matemático de las polimerizaciones aniónicas 549
1.4.1 Modelo probabilístico 549
1.4.2 Modelo matemático dinámico y determinístico para una polimerización aniónica "viviente" ideal en reactor *batch* 554
1.4.3 Ejemplos simulados 556
2 Polimerizaciones por apertura de anillo 560
2.1.1 Síntesis del polióxido de etileno (POE) o polietilénglicol (PEG) 561
2.1.2 Síntesis de la policaprolactama (Nylon 6) 561
3 Poliácido láctico (PLA), poliácido glicólico (PGA), PLGA y sus copolímeros con PEG 562
3.1.1 Síntesis de los homopolímeros PLA y PGA 563
3.1.2 Propiedades y aplicaciones del PGA, PLA y PLGA 565
3.2 Polímeros para la liberación prolongada de drogas 567
3.2.1 Copolímeros en bloque de PEG/PLGA o de PEG/PLA para liberación controlada de drogas 567
4 Referencias bibliográficas 571

Capítulo 11. Polimerizaciones por pasos 573
1. Principales *commodities* obtenidas por pasos 573
1.1.1. Fibras sintéticas y naturales 573
1.1.2. Termorrígidos 574
2. Producción de polímeros lineales 575
2.1. Tipos de reacciones para polímeros lineales 575
2.2. Tipos de procesos para polímeros lineales 576
2.3. Polimerizaciones del Tipo I (o de monómeros AB) 576

2.3.1. Poliamidas sintéticas a partir de aminoácidos sintéticos.....577
2.4. Poliésteres y poliamidas obtenidas en polimerizaciones en fundido del Tipo II 577
2.5. Polietilén tereftalato (PET) 579
2.5.1. Proceso continuo para la producción de PET en masa 580
2.6. Proceso continuo para la obtención de Nylon 6,6 582
2.7. Síntesis de poliuretanos.....584
2.7.1. Moldeo por inyección y reacción (*reaction injection moulding* o RIM) 585
2.7.2. Espumas semi–rígidas de poliuretano.....585
2.7.3. Fibras elásticas de poliuretano (Lycra™).....586
2.8. Polimerizaciones del Tipo II (AA + BB) mediante procesos interfaciales 589
2.8.1. Procesos interfaciales en reactores bifásicos no agitados: obtención de Nylons 6,6 y 6,10 mediante procesos de filamento continuo.....589
2.8.2. Procesos interfaciales en reactores bifásicos agitados. Obtención de la polietilén tereftalamida (una poliamida).....591
2.9. Policarbonato del bisfenol A.....591
2.9.1. Producción del policarbonato del bisfenol A en reactor agitado mediante el proceso *batch* interfacial trifásico.....592
3. Modelado matemático para simular la obtención de polímeros lineales por pasos en reactores *batch*.....594
3.1. Modelos probabilísticos para la variación de las longitudes medias de cadena y la DMM con el grado de avance.....594
3.1.1. Polimerizaciones de monómeros AB (caso de los aminoácidos).....595
3.1.2. Polimerización de AA + BB.....600
3.2. Modelo diferencial para las evoluciones temporales 602
3.2.1. Evolución temporal de la longitud de cadena media en número 603
3.2.2. Evolución temporal de la distribución de longitudes de cadena 604
4. Polimerizaciones por pasos con formación de redes infinitas. tipos de reacciones y diagramas ttt.....606
4.1. Síntesis y curado de resinas del fenol–formaldehído, urea–formaldehído y melamina–formaldehído.....606
4.1.1. Resinas del fenol–formaldehído (FF).....606
4.1.2. Resinas de urea–formaldehído (UF) y melamina–formaldehído (MF).....609
4.1.3. Obtención de laminados decorativos del tipo Formica® 610
4.2. Síntesis y curado de resinas de poliéster insaturado 612
4.3. Curado de termorrígidos y diagramas de temperatura, tiempo y Tg (TTT) 614
4.3.1. Fabricación de laminados decorativos y su análisis en diagramas de fases y de TTT 616
5. Modelos probabilísticos para simular polimerizaciones por pasos que permiten obtener polímeros ramificados y redes infinitas.....617
5.1. Obtención de polímeros estrella sin formación de red infinita.....618

5.2. Polimerización por pasos de AA, BB y pequeñas cantidades de A_f. Teoría de gelación 620
5.2.1. Hipótesis del modelo estocástico 621
5.2.2. Parámetro α. Valores críticos y evolución con el grado de avance 621
5.2.3. Verificaciones experimentales 624
5.2.4. Obtención de polímeros hiperramificados sin formación de red infinita 625
6. Referencias bibliográFicas 628

Capítulo 12. Polimerizaciones radicalarias convencionales 629
1 Introducción 629
1.1 Tipos de polimerizaciones 629
1.2 Clasificación de los procesos o métodos 629
1.3 Homopolimerizaciones en solución y masa 631
1.3.1 Iniciación 631
1.3.2 Propagación 635
1.3.3 Transferencia de cadena 637
1.3.4 Terminación 639
1.3.5 Reacciones con dobles enlaces internos, terminales y formación de ramificaciones largas 640
1.3.6 Control difusivo de las reacciones 642
1.3.7 Reacciones de transferencia intramolecular (o *backbiting*) y formación de ramificaciones cortas 645
1.3.8 Reacciones de escisión β 646
2 Síntesis de homopolímeros lineales: modelado matemático 647
2.1 Esquema cinético 647
2.2 Hipótesis 647
2.3 Determinación de la velocidad de polimerización y de la conversión 648
2.4 Cálculo de los pesos moleculares 649
2.4.1 Balance de radicales libres 649
2.4.2 Balance del polímero inactivo 651
2.5 Algunos valores de constantes cinéticas 658
2.5.1 Transferencia al monómero 658
2.5.2 Transferencia al Iniciador 658
2.5.3 Transferencia al solvente y al agente de transferencia 658
2.6 Inhibición y retardo 659
2.6.1 Cinética y constantes específicas 660
3 Síntesis de homopolímeros ramificados: modelado matemático 662
3.1 Esquema cinético 662
3.2 Cálculo de los pesos moleculares utilizando balances de momentos 663
3.2.1 Balances para el polímero inactivo y para los momentos de órdenes cero, uno y dos 664
3.2.2 Cálculo del número medio de ramificaciones largas por molécula 670
3.2.3 Efecto de los parámetros cinéticos sobre las longitudes medias de cadena y sobre el grado de ramificación 671
3.3 Tratamiento para el caso de ramificaciones cortas 672

3.3.1 Cálculo del número medio de ramificaciones cortas 673
4 Copolimerizaciones en solución y masa 674
4.1 Tipos de copolímeros 674
4.2 Modelado matemático de copolimerizaciones homogéneas 675
4.2.1 Determinación de la velocidad de polimerización y de la conversión 675
4.2.2 Cálculo de la composición química del copolímero 679
4.2.3 Determinación de la distribución de longitudes de secuencias 682
4.2.4 Control en semicontinuo de la composición del copolímero .. 684
5 Polimerización de monómeros solubles en agua 687
5.1 Importancia y principales productos 687
5.2 Iniciación con persulfatos 688
5.3 Velocidades de polimerización en sistemas acuosos 690
5.4 Selección de los procesos de polimerización 693
5.5 Síntesis controlada del poliácido acrílico 693
5.5.1 Producción de poli(ácido acrílico) para su aplicación en la industria de la cerámica 696
5.6 Modelado matemático de la polimerización semicontinua en solución acuosa del ácido acrílico 696
5.6.1 Esquema cinético de la homopolimerización del AA 696
5.6.2 Hipótesis y ecuaciones del modelo matemático 699
5.6.3 Ajuste de parámetros y resultados de simulación 701
7. Referencias Bibliográficas 704

Capítulo 13. Polimerizaciones radicalarias en medio disperso 707
1. Tipos de polimerizaciones radicalarias heterogéneas 707
1.1. Principales procesos heterogéneos 707
1.1.1. Polimerización en suspensión 707
1.1.2. Polimerización por precipitación 709
1.1.3. Polimerización en dispersión 709
1.1.4. Polimerización en emulsión 709
1.1.5. Polimerización en miniemulsión 711
1.1.6. Polimerización en microemulsión 712
1.2. Comparación entre los procesos en emulsión y en suspensión 712
1.3. Producción de polímeros en medio disperso e impacto sobre el medio ambiente 713
2. Polimerización en emulsión. Fisicoquímica 714
2.1. Proceso de polimerización 714
2.2. Teorías de polimerización en emulsión 715
2.2.1. Nucleación heterogénea o micelar 715
2.2.2. Otros mecanismos propuestos para la nucleación de partículas 719
2.2.3. Reacciones en fase acuosa y en las partículas de polímero 721
3. Velocidad de reacción en polimerizaciones en emulsión 722
3.1. Cálculo de la velocidad de reacción 722
3.1.1. Determinación del número de partículas 723
3.1.2. Determinación de la concentración de monómero en las partículas 726
3.1.3. Determinación del número medio de radicales por partícula .. 729

3.1.4. Influencia del efecto gel en las polimerizaciones en emulsión 733
4. Casos cinéticos límite y modelado matemático de las polimerizaciones en emulsión 734
4.1. Casos cinéticos límite 734
4.1.1. Caso I 734
4.1.2. Caso II 737
4.1.3. Caso III 738
4.1.4. Resumen de condiciones para los casos cinéticos límite 740
4.2. Pesos moleculares y DPM en polimerizaciones en emulsión 741
4.2.1. Tipos de modelos matemáticos para la predicción de DPMs 743
4.3. Tamaños de partícula y sus distribuciones en polimerizaciones en emulsión 744
5. Modelo matemático de la polimerización en emulsión semicontinua de estireno 745
5.1. Esquema cinético 745
5.2. Modelo matemático 746
5.2.1. Módulo básico 746
5.2.2. Módulo de pesos moleculares 750
5.3. Resultados de polimerizaciones *batch* 752
5.3.1. Experimentos de Harelle et al. (1994) 752
5.3.2. Experimentos de Salazar *et al.* (1998) 753
5.4. Resultados de polimerizaciones *semibatch* 754
5.4.1. Resultados de Salazar *et al.* (1998). Política de inanición (*starved*) 754
5.4.2. Resultados de Gugliotta *et al*. (2001) sobre políticas *semistarved* 755
6. Copolimerizaciones en emulsión 757
6.1. Resultados de la copolimerizaciones en emulsión 759
6.1.1. Síntesis discontinua de látex de NBR 759
6.1.2. Síntesis de látex de SBR en un tren de reactores 760
7. Incoporación de materiales preformados en las partículas y polimerizaciones en miniemulsión 762
7.1. Preparación de miniemulsiones 764
7.1.1. Agitación con rotor–estator 765
7.1.2. Homogeinización de alta presión 765
7.1.3. Ultrasonido 766
7.1.4. Influencia de los coestabilizantes y emulsificantes 767
7.2. Estabilidad de las miniemulsiones 770
7.3. Nucleación en polimerizaciones en miniemulsión 772
7.4. Aplicaciones de las polimerizaciones en miniemulsión 774
7.4.1. Síntesis de látex con alto contenido de sólidos y viscosidad controlada 774
7.4.2. Síntesis de látex híbridos 774
7.4.3. Encapsulación de compuestos inorgánicos y otros 775
7.4.4. Encapsulación de líquidos 775
7.5. Ejemplos de polimerizaciones en miniemulsión 776
7.5.1. Polimerización de estireno en presencia de PS 776
7.5.2. Polimerización de estireno en presencia de PB 779
8. Referencias bibliográficas 781

Capítulo 14. Ingeniería de los reactores de polimerización y polimerizaciones radicalarias controladas 783
1 Ingeniería de los reactores de polimerización 783
1.1 Introducción 783
1.2 Distribuciones de masas molares para distintas combinaciones de tipos de reactores y mecanismos de polimerización 784
1.2.1 Clasificación de los reactores químicos según su distribuciones de tiempos de residencia 784
1.2.2 DMMs para varias combinaciones de tipos de reactores y de mecanismos de polimerización 785
1.2.3 Polimerizaciones radicalarias convencionales: ventajas de los RTACHs frente a los RBHs 786
1.2.4 Diferencias entre los tres mecanismos básicos de polimerización 786
1.3 Polimerizaciones radicalarias convencionales y diseño de reactores industriales de tipo tanque agitado continuo homogéneo (RTACH) 787
1.3.1 Balance de energía de un RTACH estacionario y especificación de la temperatura de la reacción 788
1.3.2 Balance de masa para el monómero en un RTACH y especificación del tiempo medio de residencia y de la conversión estacionaria 790
1.4 Dinámica y control de reactores 792
2 Polimerizaciones radicalarias en masa heterogéneas y el proceso continuo del poliestireno de alto impacto 794
2.1 Introducción y proceso en masa para la obtención de PVC 794
2.2 Producción de HIPS por el proceso continuo en masa 796
2.2.1 Tipos de poliestirenos y producción mundial 796
2.2.2 PS cristal y de alto impacto (HIPS): morfologías y propiedades mecánicas 798
2.2.3 Polimerización de estireno en presencia de polibutadieno 799
2.2.4 Procesos continuos para la producción de HIPS en masa 801
2.2.5 Variables manipuladas y de calidad 802
2.2.6 Lazos de control automáticos y fuera de línea 803
2.2.7 Estudio de simulación para la reducción de transitorios entre estados estacionarios de distintos grados comerciales de HIPS .. 804
2.2.8 Consideraciones finales 808
3 Polimerizaciones radicalarias controladas (PRC) 809
3.1 Introducción 809
3.2 Mecanismos básicos de las PRC 811
3.2.1 Activación/ desactivación reversible mediada por nitróxido 811
3.2.2 Activación/ desactivación reversible por transferencia de átomo 811
3.2.3 Transferencia degenerativa 812
3.2.4 Polímeros hechos a medida mediante PRCs 813
3.2.5 Medios de reacción 814
3.3 Mecanismos químicos 814
3.3.1 Polimerización de estireno mediada por nitróxido (NMRP) 815
3.3.2 Polimerización de un acrilato de alquilo por transferencia de átomo (ATRP) 816

3.3.3 Polimerización de monómeros vinílicos por transferencia degenerativa (RAFT) ... 817
3.3.4 Características de los tres mecanismos básicos ... 817
3.4 Polimerizaciones con desactivación reversible por acoplamiento (NMRP y ATRP) ... 818
3.4.1 Polimerizaciones radicalarias convencionales *vs.* controladas 819
3.4.2 Polimerizaciones controladas ideales y no ideales ... 819
3.4.3 Dinámica de las polimerizaciones estables del tipo NMRP y ATRP ... 821
3.5 Polimerizaciones de estireno mediadas por nitróxido ... 823
3.5.1 Primera publicación sobre NMRPs (Georges *et al*., 1993) ... 823
3.5.2 Control de la topología, de la composición y de la funcionalidad de los extremos ... 824
3.6 Conclusiones sobre las polimerizaciones radicalarias controladas 826
4 Referencias bibliográficas ... 826

Bibliografía ... 829
1. Material de referencia ... 829
2. Libros generales sobre ciencia y tecnología de polímeros ... 829
3. Libros generales sobre los materiales poliméricos y su procesamiento ... 830
4. Libros generales sobre caracterización de polímeros ... 830
5. Caracterización termomecánica ... 831
6. Propiedades físicas y mecánicas ... 831
7. Soluciones poliméricas y caracterización molecular ... 832
8. Caracterización de coloides poliméricos ... 832
9. Síntesis de polímeros ... 832
10. Procesos de polimerización ... 833
11. Internet ... 833

Parte 1

Introducción a los polímeros y a su caracterización

Capítulo 1.
Los materiales poliméricos y su procesamiento

1. Introducción a los polímeros

Los *polímeros naturales* como la lana o la madera se han empleado desde el comienzo de la historia. En cambio, si bien los *polímeros sintéticos* son materiales relativamente modernos, hoy en día resulta difícil concebir el mundo actual si no dispusiéramos de ellos. El primer polímero totalmente sintético fue la resina del fenol–formaldehído o *Bakelita*®, que se patentó en 1907.

El término *plástico* se emplea como un *sinónimo de polímero sintético*, e incluye a los termoplásticos, los termorrígidos, las gomas, las fibras, los adhesivos y las pinturas.

Consideremos algunos comentarios históricos sobre la irrupción de los polímeros sintéticos hace poco más de 100 años.

Comentario de H. Wieland a H. Staudinger, luego de un debate público sobre la existencia o no de las macromoléculas en 1926

"Termine con la idea de las moléculas grandes; no existen moléculas orgánicas de pesos moleculares superiores a 5000. Purifique su goma, y verá como cristaliza".

Informe al Presidente de EE.UU. de los rectores de la Univ. Harvard y el MIT (1942) sobre los materiales estratégicos

"De todos los materiales críticos y estratégicos, las gomas representan el mayor peligro para la seguridad de este país y la causa aliada. La escasez de acero, cobre, aluminio, aleaciones y aún de nafta de aviación generarían problemas con la prosecución rápida de la guerra, pero en el peor de los casos disponemos suficientes reservas como para que nuestras fuerzas armadas continúen en una escala muy poderosa. Pero la falta de un gran suministro de gomas harían colapsar a nuestro esfuerzo de guerra y a nuestra economía doméstica."

Importancia de los polímeros sintéticos según Lord Todd, presidente de la *Royal Society* (1980)

"Por su impacto en la vida diaria, me inclino a pensar que la contribución más importante de la química ha sido quizás el gran desarrollo en la ciencia y la tecnología de la polimerización".

Comentario sobre la escasez de cursos sobre polímeros en EE.UU. por el Prof. F. Billmeyer, Instituto Politécnico de Rensselaer (1970)

"Debido al enorme crecimiento en la producción de plásticos, gran parte de los químicos e ingenieros químicos recién recibidos que ingresan a la industria se encuentran directa o indirectamente relacionados con la tecnología de los polímeros. Sin embargo, la educación en ciencia y tecnología de polímeros no ha

seguido el paso de tal crecimiento; y la mayoría de las universidades de EE.UU. no ofrecen cursos sobre polímeros."

Comentario sobre la demanda en ciencia y tecnología de polímeros en EE.UU. por el prof. Otto Vogl, Universidad de Massachussetts (2001)

"La ciencia y tecnología de polímeros se ha desarrollado enormemente en las últimas décadas; y la producción de polímeros y plásticos continúa creciendo a un ritmo notable. Hacia fines de 2000, se produjeron en el mundo unas 200 millones de toneladas de plásticos, que consumen alrededor del 2% de toda la madera cosechada y el 5% de todo el petróleo extraído. El valor de la producción de plásticos en EE.UU se acerca a los U$S 250.000 millones, o sea el 4% del PBI del país. Los plásticos no tienen competidores en términos de peso, facilidad de fabricación, eficiente utilización y economía. Por eso, no es de sorprenderse que últimamente la demanda educacional en ciencia y tecnología de polímeros haya aumentado en forma muy significativa."

1.1. Los polímeros sintéticos

1.1.1. Definiciones básicas

Monómero

Molécula pequeña que puede formar parte de un polímero mediante un *proceso de polimerización*.

El monómero genérico más empleado en la industria es un *monómero vinílico*: CH_2=CHR; donde R ≡ H en el etileno; R ≡ CH_3 en el propileno; R ≡ Cl en el cloruro de vinilo; y R ≡ grupo fenilo en el estireno. Nótese que los polímeros producidos son en general hidrocarburos saturados y por lo tanto muy poco reactivos, a pesar de la terminación *eno* en polietil*eno* o polipropil*eno*, que deriva del *nombre del monómero*.

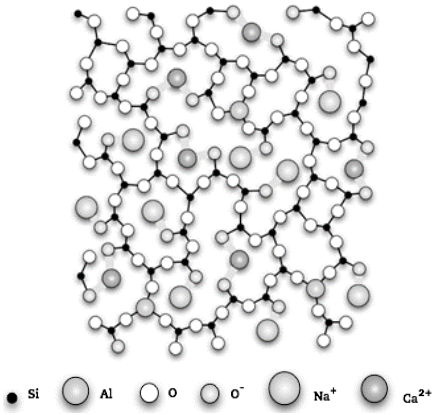
Polimerización

Proceso mediante el cual *se unen entre sí moléculas pequeñas* de uno o más tipos de *monómeros* para formar un *polímero*. El término polímero significa "muchas partes", y posiblemente fue propuesta por Berzelius en 1830.

Moléculas de polímero o macromoléculas (IUPAC)

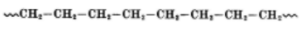
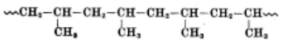
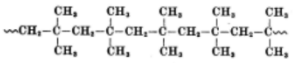
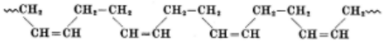
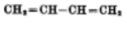
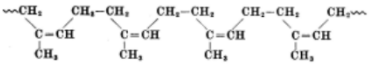
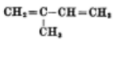
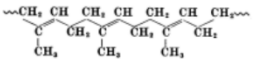
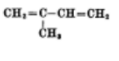
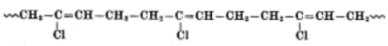
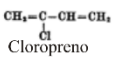
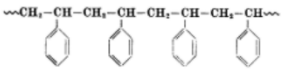
Las *macromoléculas* son moléculas de *alta masa molecular relativa*, de estructura compuesta por una repetición múltiple de unidades derivadas (de hecho, o sólo *conceptualmente*) de moléculas de baja masa molecular relativa.

Nótese que según la definición anterior, el vidrio común, de estructura principal entrecruzada $(SiO_2)_n$, también se considera un polímero, a pesar de que no es sintetizable a partir de moléculas pequeñas. (A diferencia del CO_2, el monómero SiO_2 no existe en forma independiente, pero sí en forma conceptual.)

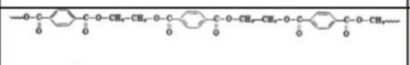
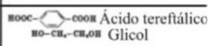
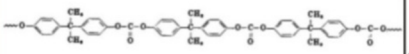
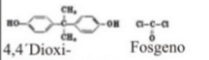
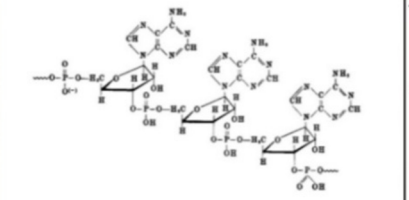
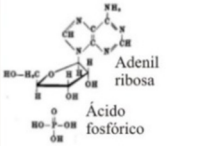
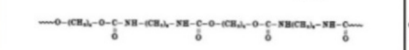
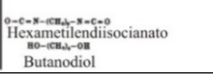


1.1.2. Estructuras moleculares de homopolímeros lineales y sus monómeros

En la tabla siguiente se muestran las estructuras químicas de *polímeros lineales* que *contienen sólo átomos de C en su cadena principal*, y se sintetizan mediante poliadiciones de *monómeros vinílicos* (H_2C=CHR) o *diénicos* (H_2C=CR–HC=CH_2).

Nombre	Estructura de la cadena	Monómeros
1. *Polímeros con cadenas C-C*		
Polietileno (Alathon, Hostalen, Marlex)		
Polipropileno		
Poliisobutileno (Vistanex)		
Poli cis 1,4 butadieno		
Poli cis 1,4 isopreno (caucho natural)		
Poli trans 1,4 isopreno (Guttapercha, Balata)		
Poli cloro butadieno (Policloropreno, Neopreno)		 Cloropreno
Poliestireno		

En la tabla siguiente se muestran las estructuras de *polímeros lineales con heteroátomos en su cadena principal*, y se sintetizan en polimerizaciones por pasos de monómeros bifuncionales.

Nombre	Estructura de la cadena	Monómeros
Polietilenglicol tereftalato (Dacon, Terylene, Trevira, Mylar)		 Ácido tereftálico Glicol
Carbonato de Polidioxidifenilpropano (Policarbonato de Bisfenol-A) (Lexan, Makrolon)		 4,4´Dioxi-2,2 Difenilpropano Fosgeno
Fosfato de Poliadenil ribosa (con ARN adicionado a adenina, existen otras tres bases: citosina, guanina, y uracilo; con ADN la timina reemplaza al uracilo entre las 4 bases y el grupo OH sobre el C_2 de la ribosa se pierde)		 Adenil ribosa Ácido fosfórico
Poliuretano a partir de diisocianato de hexametileno y butanodiol		 Hexametilendiisocianato Butanodiol

1.1.3. Fechas de introducción de importantes polímeros comerciales

En la tabla siguiente se presentan las fechas de introducción y usos típicos de polímeros comerciales importantes.

Fecha	Material	Uso Típico
1868	Nitrato de celulosa	Marcos de anteojos
1909	Resinas de fenol formaldehido	Auriculares, perillas, manijas
1919	Caseína	Agujas de tejer
1926	Resinas alquídicas	Aislantes eléctricos
1927	Acetato de celulosa	Cepillos de dientes, embalajes
1927	Policloruro de vinilo	Impermeables, pisos
1929	Urea formaldehido	Artefactos eléctricos, interruptores
1935	Etil celulosa	Carcazas para linternas
1936	Poliacrilonitrilo	Mangos de cepillos, monitores
1936	Poliacetato de vinilo	Revestimientos, adhesivos
1938	Nylon (poliamida)	Engranajes, fibras, films
1938	Polivinil acetal	Capas intermedias para vidrios de seguridad
1939	Policloruro de vinilideno	Cobertor de butacas de coches, films, papel, recubrimientos
1939	Melamina–formaldehído	Recubrimiento de muebles
1942	Poliéster (entrecruzable)	Cascos de embarcaciones
1942	Polietileno de baja densidad	Envases compresibles
1943	Fluoropolímeros	Empaquetaduras industriales, recubrimientos antideslizantes
1943	Silicona	Artículos de goma
1945	Propionato de celulosa	Bolígrafos y lápices automáticos
1947	Epoxis	Herramientas y plantillas
1948	Copolímero de acrilonitrilo–butadieno–estireno	Valijas, gabinetes para radio y TV
1949	Alilo	Conectores eléctricos
1954	Poliuretano	Colchones de espuma
1956	Resina acetal	Autopartes
1957	Polipropileno	Cascos de seguridad, fibras para alfombras
1957	Policarbonato	Piezas de aparatos
1959	Poliéter clorado	Válvulas y conectores
1962	Resina fenoxi	Adhesivos, revestimientos
1962	Polialómero	Carcasas de máquinas de escribir

1964	Resina ionómero	Cajas de cosméticos, molduras
1964	Oxido de polifenileno	Carcazas de baterías, molduras para alta temperatura
1964	Poliimida	Cojinetes, films para alta temperatura, recubrimiento de cables
1964	Copolímero de etileno– acetato de vinilo	Láminas flexibles de gran calibre
1965	Polibuteno	Films
1965	Polisulfona	Componentes eléctricos y electrónicos
1970	Poliéster termoplástico	Componentes eléctricos y electrónicos
1971	Hidroxi acrilatos	Lentes de contacto
1973	Polibutileno	Tuberías
1974	Poliamidas aromáticas	Cables de alta resistencia para neumáticos
1975	Resinas con barrera de nitrilo	Contenedores

Según su estructura molecular y a su comportamiento mecánico a temperatura ambiente, los polímeros se clasifican en *termoplásticos, elastómeros* y *termoestables.* Sus estructuras moleculares esquemáticas se representan en la figura siguiente:

Termoplástico Elastómero Termoestable

Termoplásticos

Los *termoplásticos* son materiales rígidos a temperatura ambiente pero, se vuelven deformables o flexibles a mayores temperaturas; se derriten cuando se los calienta y se endurecen cuando se los enfría. Poseen cadenas básicamente lineales, de pesos moleculares altos pero finitos. Las cadenas se atraen entre sí mediante distintos tipos de fuerzas intermoleculares como:

a) fuerzas débiles de *Van der Waals* en el polietileno (PE);

b) interacciones fuertes *dipolo–dipolo* en el policloruro de vinilo (PVC); y

c) enlaces intermoleculares fuertes del tipo *puentes de hidrógeno* en poliamidas (PA).

Los termoplásticos difieren de los *elastómeros* o *termoestables* en que el termoplástico moldeado puede recalentarse y formar nuevos objetos. Sin embargo, las propiedades físicas de los termoplásticos generalmente empeoran si se funden y moldean repetidas veces (historial térmico). Para permitir su *reciclado*, los principales termoplásticos se identifican con los códigos siguientes:

Elastómeros

Los *elastómeros* son materiales blandos (gomas) y además se comportan en forma elástica. Poseen cadenas flexibles y masas molares "infinitas", con un bajo grado de entrecruzamiento. Ej.: el caucho natural vulcanizado.

Termoestables, termoendurecibles o termorrígidos

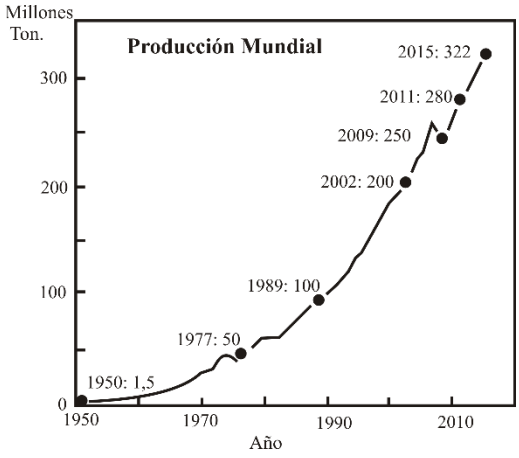
Los materiales *termoestables o termoendurecibles* se entrecruzan directamente en los moldes de los artículos que se desee fabricar. También poseen masas molares *infinitas*, y en general un alto grado de entrecruzamiento. Como los elastómeros, los termoestables no se pueden disolver y no funden a altas temperaturas, sino que se degradan y queman; y por lo tanto es imposible volver a moldearlos. Ej.: las asas de cacerolas de *Bakelita* son sólidos rígidos altamente entrecruzados.

1.1.4. Producción mundial de plásticos

La producción anual total de polímeros sintéticos exhibió un aumento explosivo luego de la 2da. Guerra Mundial; pasando desde 1,7 Mton en 1950, a más de 300 Mton en la actualidad. Los gráficos que se muestran en esta sección fueron sacados de *Plastics Europe*, *Association of Plastics Manufacturers* en:

https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016%20-%20Copy.pdf

La figura adjunta muestra el crecimiento de la producción mundial de plásticos en el período 1950-2016. Incluye a termoplásticos, poliuretanos, termorrígidos, termocontraíbles, elastómeros, adhesivos, revestimientos, selladores y fibras de polipropileno; pero excluye al PET, poliamidas y fibras acrílicas.



En el gráfico anterior, nótense las caídas en la producción durante las crisis de 1973/4 y 2007/8.

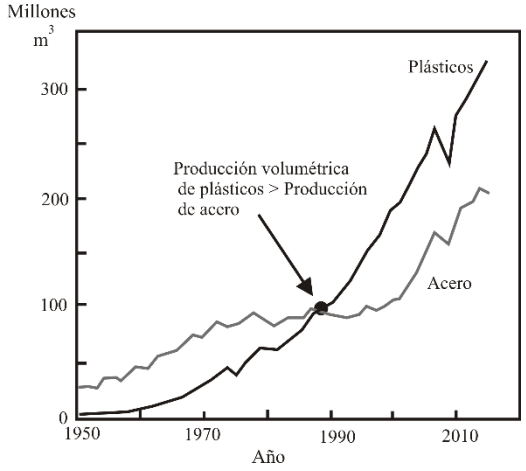
Hoy en día, la mayor parte de los polímeros de producción masiva (*commodities*) se producen en *grandes plantas continuas de tecnologías bien establecidas*. En la actualidad, la mayor parte de la investigación y desarrollo relacionada con la síntesis de *commodities* trata principalmente sobre aspectos ingenieriles como la optimización de los procesos y los productos, pero no tanto con los fenómenos fisicoquímicos básicos asociados. En cambio, los nuevos polímeros de alto valor agregado (o especialidades) como los materiales biomédicos para la

industria farmacéutica, se producen normalmente en procesos relativamente pequeños y discontinuos; y resultan poco importantes los problemas ingenieriles como la optimización energética. Muchos de los nuevos desarrollos tecnológicos se están basando en conceptos que surgen de la biología molecular, la nanotecnología y la química de superficies.

Producción mundial (en millones de metros cúbicos) de los plásticos y del acero (el principal metal) entre 1950 y 2015

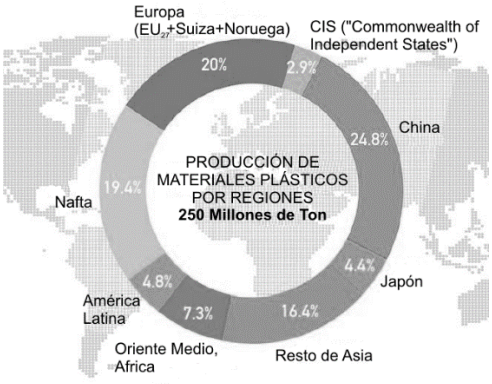
La figura siguiente muestra que a partir de 1988 y *en volumen*, la producción mundial de plásticos ha superado a la producción mundial de acero.

En la actualidad, la producción volumétrica de polímeros supera a las producciones volumétricas conjuntas de acero y aluminio; pero no así las correspondientes *producciones másicas*, por la mayor densidad de los metales con respecto a los polímeros.



En 2016, la producción mundial *total de plásticos* fue de 316 Mton. Suponiendo para los polímeros una densidad media de 1 ton/m^3, dicho volumen equivale a un cubo de 681 m de lado (!).

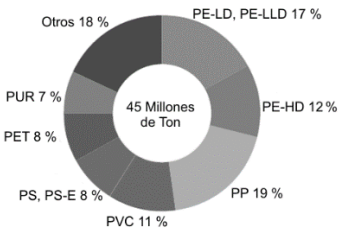
La figura adjunta muestra los porcentajes de la producción de plásticos (2013) en las principales regiones del mundo.



Producción de plásticos en Europa (2013)

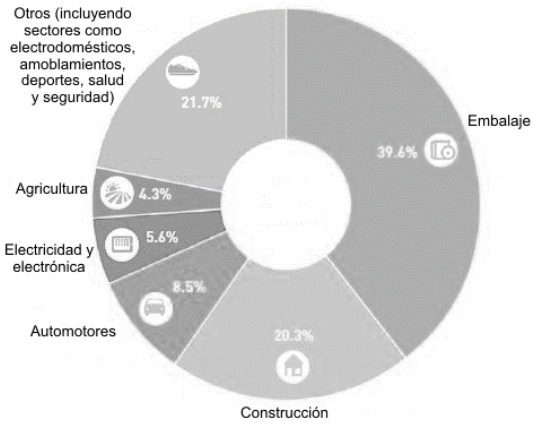
Los gráficos siguientes ilustran la demanda de plásticos en Europa (2013) clasificados según: a) su naturaleza química; y b) sus aplicaciones.

a) Demanda de plásticos en Europa (2013), *según su naturaleza química*. Las siglas de la figura se aclaran en la tabla que sigue.



PA	Poliamida	PMMA	Polimetacrilato de metilo
PE	Polietileno	PP	Polipropileno
PE-HD	Polietileno de alta densidad	PRF	Plásticos reciclados
PE-LD	Polietileno de baja densidad	PS	Poliestireno
PE-LLD	Polietileno lineal de baja densidad	PS-E	Poliestireno expandido
PET	Politereftalato de etileno	PVC	Policloruro de vinilo
PUR	Poliuretano	SAN	Plástico de estireno-acrilonitrilo

b) Demanda de plásticos en Europa (2013), *según sus aplicaciones*.



Nótese que la mayor parte de los polímeros sintéticos son *termoplásticos*, y entre ellos las *poliolefinas* (polietilenos y polipropilenos) son por lejos los polímeros sintéticos de mayor producción global. Nótese además que la mayoría de las fibras sintéticas se obtienen mediante un adecuado procesamiento de termoplásticos.

Los plásticos generan problemas de contaminación al medio ambiente, y su eliminación constituye un problema a nivel mundial. En Europa (2009), los polímeros descartados se procesaron como sigue:

a) el 46% fue enterrado como basura;

b) el 31% fue quemado; y

c) sólo el 23% fue reciclado, y el polímero más reciclado es el PET para botellas.

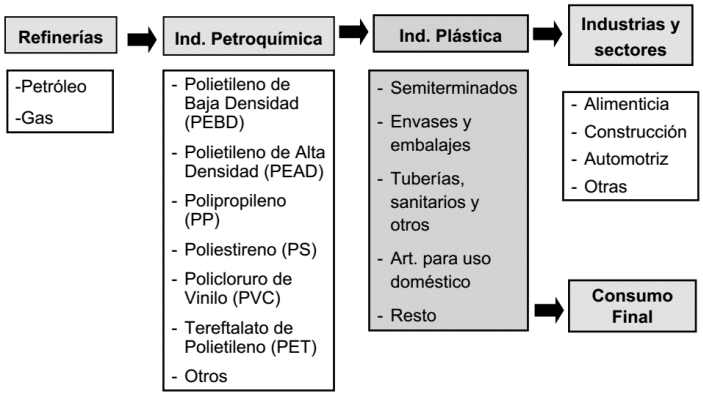
Industria del plástico en la Argentina (2007)

En Argentina (2007) se produjeron 1,3 Mton de plásticos y se consumieron 1,6 Mton; lo que da un consumo *per capita* de 41 kg plásticos por habitante y por año. La correspondiente contribución industrial al PBI fue de sólo 1,1%; y el uso principal (45,5% del total) de los plásticos fue como envases (*packaging*).

La tabla siguiente muestra la producción anual de las poliolefinas en la Argentina (2004).

PE-LD:	116.000 ton
PE-HD:	258.000 ton
PE-LLD:	270.000 ton
PP:	280.000 ton

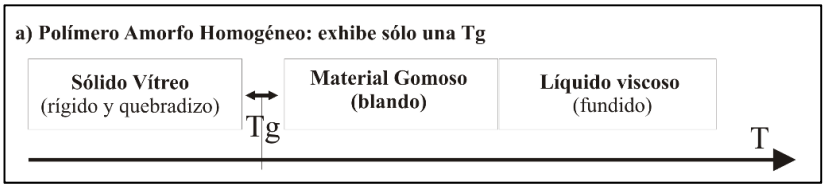
La figura que sigue ilustra cómo está organizada la producción de *commodities* poliméricos en Argentina (Ministerio de Economía y Producción, 2008).

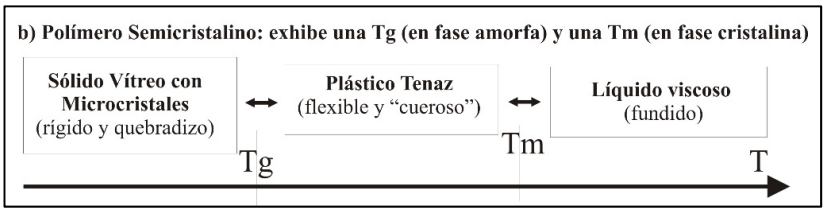


En 2007, el valor bruto de producción (VBP) de la industria plástica argentina rondó los 14.000 millones de pesos, representando un 3,7% del VBP total de la industria. Existen en el país alrededor de 2.680 empresas de manufacturas plásticas, las cuales emplean en forma directa a 32.000 trabajadores (Cámara Argentina de la Industria Plástica). Las industrias de procesamiento de plásticos constituye un sector integrado mayormente por pequeñas y medianas industrias, donde sólo 2% de las empresas que lo integran tienen más de 100 empleados. El 80% de las firmas están localizadas en la Capital Federal, Gran Buenos Aires y resto de la provincia de Buenos Aires, distribuyéndose la mayoría de las restantes entre Santa Fe (6,8%), Córdoba (5,5%) y San Luis (2,5%).

1.1.5. Morfologías y propiedades térmicas básicas

Los polímeros pueden exhibir morfologías *amorfas* o *semicristalinas*, y en este último caso los materiales correspondientes presentan microcristales dispersos en una matriz amorfa. Por calentamiento, los polímeros amorfos sólo muestran una temperatura de ablandamiento, que se denomina de *transición vítrea* (o Tg); mientras que los polímeros semicristalinos muestran dos temperaturas de ablandamiento: primero la Tg para la fase amorfa y luego la *temperatura de fusión* (Tm) para la fase cristalina (ver figura siguiente).





A T < Tg, todos los polímeros sin *rígidos* y *quebradizos* (tanto los amorfos como semicristalinos). A T > Tm, la alta energía cinética de los átomos determina la fusión de los microcristales.

A temperatura ambiente (≅ 25 ºC), un polímero *amorfo* se comporta como: a) una goma blanda si Tg < $T_{ambiente}$ (ej.: el 1,4 *cis* polibutadieno, con Tg = –108 °C); y b) un plástico duro si Tg > $T_{ambiente}$ (ej.: el poliestireno, con Tg = 100 °C). En cambio, un polímero *semicristalino* se comporta como un material "cueroso" cuando la temperatura ambiente es intermedia entre Tg y Tm, porque los microcristales constituyen una fase dura dispersa en una fase amorfa blanda.

Si un material fundido pero cristalizable se enfría lentamente, entonces se generarán microcristales en el rango de temperaturas intermedias (Tg < T < Tm) porque a (T < Tg) cesan los movimientos moleculares segmentales. En cambio, si un material fundido cristalizable se enfría rápidamente por debajo de Tg, entonces el material no logra cristalizar y se obtiene un sólido amorfo libre de microcristales (pero potencialmente cristalizable).

Tanto Tg como Tm aumentan con la masa molar (*M*) hasta alcanzar valores máximos amesetados. La siguiente tabla muestra los valores aproximados de Tg y Tm para importantes altos polímeros comerciales.

Polímero	Tg[a], (ºC)	Tm[b], (ºC)
Polietilenos		
LDPE	–135 a –103	105-115
HDPE	–113 a –133	146
LLDPE	–135 a –103	105-110, 121-125[c]
Polipropilenos		
isotáctico (100%)	2,5	186
sindiotáctico (100%)		214
Atáctico	–3	
Poliestireno atáctico	100	
Polimetacrilato de metilo	110	
Policloruro de vinilo	75	
Poliacetato de vinilo	30	
Poliacrilonitrilo	97-125	320
Policloruro de vinilideno	–18	210
Polifluoruro de vinilideno	–35	170-200

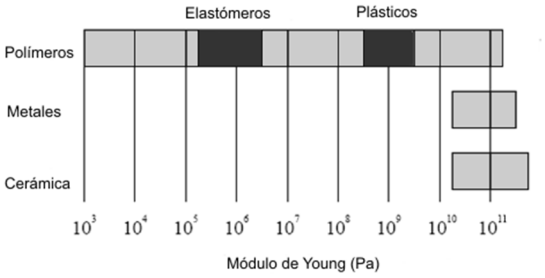
Politetrafluoroetileno		314
Poliisobutileno	–70	2 a 44
* Poliisopreno *cis*-1,4	–74 a –69	35
* Poliisopreno *trans*-1,4	–70	60-67
§ Polibutadieno *cis*-1,4	–103	1
§ Polibutadieno *trans*-1,4	–103	97-145
Polidimetilsiloxano	–123 a –150	–40
Politereftalato de etileno	61	267
Polihexametilén adipamida	50	260
Poli ϵ-caprolactama	47-57	220
Policarbonato del bisfenol A	150	

[a] El valor de Tg depende de la escala de tiempos utilizada en la medición. Los rangos de valores se deben a los diferentes métodos y/o diferentes velocidades de calentamiento utilizados en las mediciones.
[b] Los rangos de Tm mostrados para algunos polímeros se deben a los diferentes porcentajes de cristalinidad de las muestras, originados por diferencias en la microestructura o por polimorfismos.
[c] Se observan endotermas duales en calorimetría diferencial de barrido.

1.1.6. Rigidez y blandura de los materiales

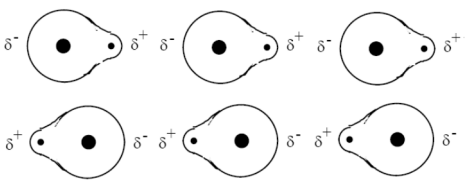
El módulo de Young es una medida de la rigidez (o dureza) de un material; y en la figura siguiente se comparan los módulos de Young de los polímeros con los módulos de Young de metales y cerámicos.

Se observa que del punto de vista mecánico, los polímeros son normalmente *mucho más blandos* que los metales o los materiales cerámicos, y que además los *elastómeros* exhiben módulos de rigidez que son unos tres órdenes de magnitud inferiores a los módulos de rigidez de los *termoplásticos*. Entre los polímeros, los mayores módulos a la tracción corresponden a las *fibras*.



1.2. Uniones químicas y atracciones intermoleculares

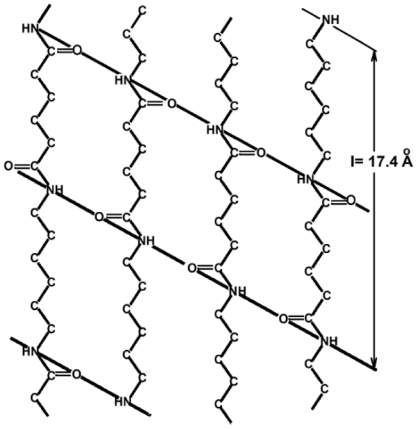
La figura adjunta representa un conjunto de *moléculas polares diatómicas en ordenamiento cristalino*. Se observan uniones *covalentes* entre átomos y *atracciones polares* intermoleculares.



Las uniones *entre los átomos de una cadena* polimérica son mayoritariamente del tipo *covalente*.

Con respecto a las *atracciones intermoleculares* en polímeros, las moléculas no polares generan interacciones *débiles del tipo Van der Waals* (< 0,5 kcal/mol). En cambio, las moléculas polares muestran interacciones intermoleculares más fuertes del tipo *dipolo-dipolo* (entre 1 y 5 kcal/mol); y esto genera reacomodamientos moleculares según sus cargas eléctricas. Por último, los *puentes de H* entre moléculas adyacentes generan atracciones intermoleculares aún mayores (entre 2 y 24 kcal/mol).

Ej.: el Nylon 6,6 forma fibras muy resistentes por la estructura ordenada de capas moleculares unidas entre sí por puentes de H intermoleculares entre los grupos amida de moléculas contiguas. En la figura adjunta, las líneas inclinadas indican la alineación de las uniones tipo puente de hidrógeno.



La tabla siguiente compara las energías de los distintos tipos de atracciones intermoleculares:

	Energía del enlace intermolecular	
	(kcal/mol)	(kJ/mol)
Puente de hidrógeno	2 – 24	10 – 100
Dipolo-Dipolo	1 – 5	4 – 20
Dipolo-Dipolo inducido (Keesom)	< 0,5	< 2
London (dispersión)	0,02 – 10	0,08 – 40

1.3. Diferencias entre los polímeros y los compuestos de baja masa molar

Aparte de la diferencia obvia derivada de sus *altas masas molares*, los polímeros también se diferencian de los compuestos de baja masa molar por exhibir: a) *distribuciones en sus masas molares y en otras variables*; b) *"enredamiento" de moléculas lineales largas*; c) *suma de muchas fuerzas intermoleculares pequeñas*; y d) *relajaciones moleculares lentas*. Analicemos cada una de estas cinco diferencias.

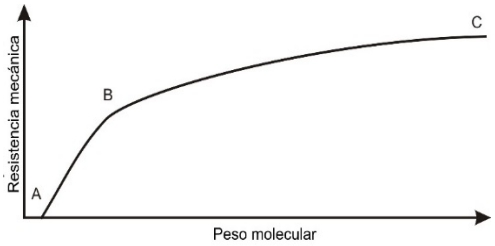
1.3.1. Los polímeros exhiben muy altas masas molares

La tabla siguiente muestra los estados, propiedades y aplicaciones de una serie de hidrocarburos lineales H-$(CH_2)_n$-H, con *n* creciente:

n = 1, 2, 3...	Estado y Propiedades	Uso o Aplicación
1 a 4	Gas	Combustible para cocina
5 a 11	Líquido	Combustible para automóviles
9 a 16	Líquido (viscosidad media)	Combustible para vehículos pesados y equipos industriales
16 a 25	Líquido (viscosidad alta)	Lubricantes
25 a 50	Sólidos (propiedades pobres)	Ceras y velas
1000 a 3000	PE sólido (alta tenacidad)	Botellas, tuberías, bolsas

Las propiedades mecánicas de un polímero primero aumentan rápidamente con la masa molar hasta alcanzar masas molares de aproximadamente 25000 Da. Pero dichas propiedades se amesetan con mayores masas molares.

La figura adjunta ilustra el aumento de la resistencia mecánica (medida por la tensión de rotura) al aumentar la masa molar.



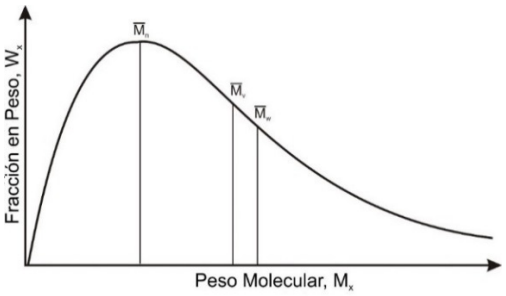
En cambio, la viscosidad de un termoplástico fundido en general continúa aumentando enormemente con la masa molar. Y por ambos motivos, existe una masa molar media óptima que resulta de una solución de compromiso entre la facilidad de procesamiento del fundido y la resistencia mecánica del producto sólido final.

1.3.2. Los polímeros sintéticos no son sustancias puras sino que exhiben distribuciones en sus masas molares y en otras variables como la composición química en los copolímeros

Los compuestos químicos *más comunes de baja masa molar* exhiben una única masa molar, y su calidad está determinada casi exclusivamente por la pureza. En cambio, todos los *polímeros sintéticos* (y muchos de los polímeros naturales) exhiben distribuciones de sus propiedades moleculares y morfológicas; y muchas de sus propiedades físicas quedan determinadas por dichas distribuciones.

Así, todos los polímeros sintéticos exhiben distribuciones de sus pesos moleculares o de sus masas molares. (Nótese que mientras que los pesos moleculares son adimensionales, las unidades de las masas molares son el kg/mol o g/mol.)

A efectos ilustrativos, la figura siguiente muestra una típica distribución de masas molares, que se denomina de Schulz-Flory o "más probable".

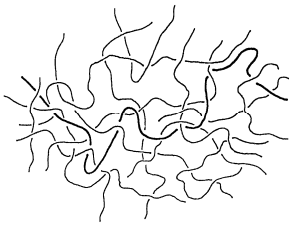


Entre los polímeros naturales sólo las enzimas o las proteínas pueden exhibir distribuciones de masas molares uniformes o *monodispersas*, y estructuras químicas únicas. En cambio, los hidratos de C como la celulosa o el almidón exhiben distribuciones de masas molares bastante anchas.

1.3.3. Los polímeros lineales exhiben "enredamiento" de sus cadenas

Las cadenas de los polímeros amorfos se encuentran normalmente enredadas o entreveradas, como se ilustra en la figura siguiente.

Por los enredamientos moleculares (*entanglements*), aún los materiales gomosos sin entrecruzar (de cadenas flexibles y débiles atracciones intermoleculares), mantienen su forma y no fluyen como líquidos en tiempos muy largos y en ausencia de cargas externas.

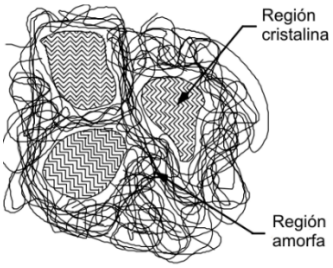


La razón por la cual los polímeros amorfos no fluyen se debe a la probabilidad casi nula de que una molécula en particular pueda separarse de las demás reptando a lo largo de sus propios ejes.

La *longitud media de cadena entre puntos de enredamiento* depende de factores como la flexibilidad de la cadena y la solicitud mecánica aplicada. Y con mayores masas molares, aumenta el número medio de puntos de enredamiento por molécula, por lo que el material resulta más rígido y viscoso.

1.3.4. Las propiedades físicas de los polímeros son afectadas por fuerzas intermoleculares relativamente pequeñas

En los polímeros no polares como el PE y el PP, la atracción intermolecular es baja. Sin embargo, el gran número de atracciones intermoleculares pequeñas aplicadas generan fases semicristalinas duras y que permanecen estables a temperatura ambiente.



En el PE, la configuración que minimiza las distancias entre átomos se alcanza mediante cadenas "zig-zag" planares dispuestas en cubos cristalinos ortorrómbicas.

1.3.5. Los polímeros exhiben relajaciones moleculares lentas

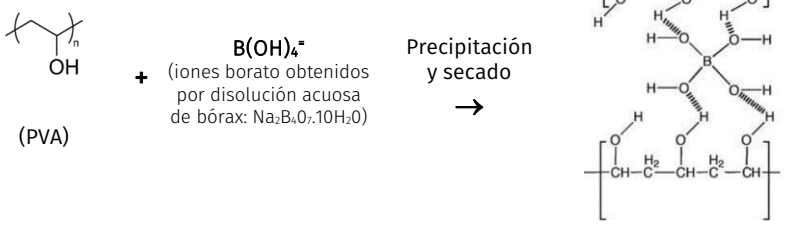
Debido a los enredamientos moleculares, los sólidos son capaces de relajarse lentamente bajo tensión (es decir, ceder sin romperse). Por ello, y para interpretar adecuadamente las respuestas temporales de los distintos materiales poliméricos ante fuerzas externas, es necesario tener en cuenta la escala temporal del movimiento molecular.

Ej.: comportamiento mecánico de la masilla tonta *(silly putty)*.

La "masilla tonta" (*silly putty*) se comporta como sigue: a) ante compresiones lentas, el material es plástico y se moldea como una masilla; b) ante compresiones rápidas, el material responde elásticamente y rebota como pelota cuando se lo arroja contra un plano duro; c) ante estiramientos rápidos, el material se rompe, y d) ante estiramientos lentos, el material se estira irreversiblemente como una goma de mascar. El comportamiento mecánico antedicho puede verse en:

http://www.youtube.com/watch?v=-uf5kuulCvA

La masilla tonta es una mezcla entre un polímero lineal (el alcohol polivinílico o PVA) e iones borato disueltos en él. Se obtiene a partir de soluciones acuosas diluidas de bórax y de PVA. El complejo de polímero e iones borato primero precipita, y luego se elimina el agua (ver esquema siguiente).



En el material sin perturbar, se autogenera *gel reversible* con puntos de entrecruzamiento no covalentes tetrafuncionales y puentes de H iónico.

Ante compresiones rápidas, el sistema no logra relajarse y responde elásticamente. Pero ante solicitaciones lentas, el sistema logra relajarse, por rotura de las uniones físicas entre los iones borato y los átomos de hidrógeno de los oxidrilos del PVA.

1.4. Principales tipos de polímeros

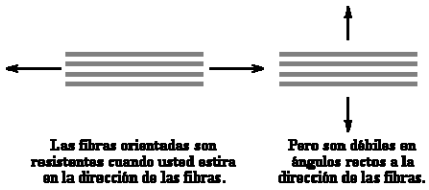
Analicemos ahora con más detalle a los principales tipos de polímeros, clasificados según sus aplicaciones.

1.4.1. Termoplásticos

Los termoplásticos son sólidos rígidos a temperatura ambiente. Pueden ser tanto totalmente amorfos (PS y PVC) como semicristalinos (PE, PP, PET y Nylon 6,6). Poseen masa molar finita, se funden y endurecen reversiblemente, y pueden disolverse en solventes orgánicos. Ejs: poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), polietilén tereftalato (PET) y polihexametilén diamina o Nylon 6,6.

1.4.2. Fibras

Las fibras son generalmente materiales anisotrópicos generados por procesamiento de materiales termoplásticos semicristalinos.

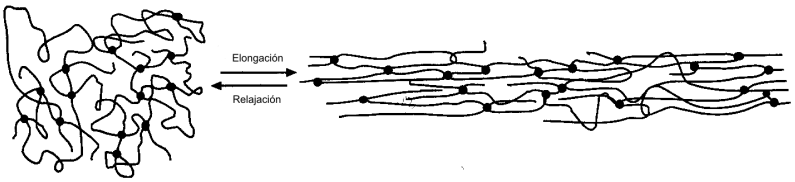


1.4.3. Termorrígidos

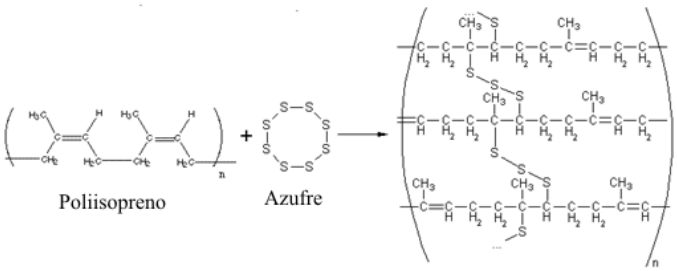
Los termorrígidos poseen masa molar infinita, son infusibles e insolubles. Ejs.: resina de fenol-formaldehído (Bakelita), resina de urea-formaldehído, resina de melamina-formaldehído y resinas epoxi.

1.4.4. Elastómeros (o gomas vulcanizadas)

Un material se dice elástico si recupera su forma rápidamente luego de eliminadas las tensiones que lo deformaron. Los elastómeros son los únicos materiales conocidos que exhiben elasticidad aún ante deformaciones de 1000%, con recuperación rápida y reversible de su forma.



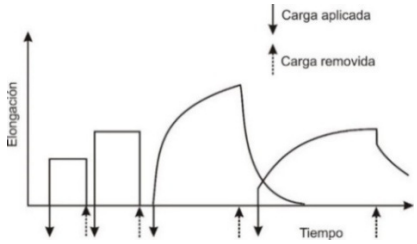
Para que una goma se comporte además como un elastómero, esta deberá estar *entrecruzada, curada* o *vulcanizada*. Además, debe exhibir cadenas largas entre los puntos de entrecruzamiento y operar normalmente a temperaturas superiores a la Tg. Los puntos de entrecruzamiento evitan el deslizamiento molecular irreversible, como el que observa cuando se estira una goma de mascar. El esquema siguiente ilustra la reacción de vulcanización del caucho natural con azufre:



Para que una goma base (de masa molar finita) genere elastómeros (de masa molar infinita) por vulcanización deben cumplirse los siguientes requerimientos: a) la goma base debe ser un material amorfo blando en ausencia de tensiones, y de masa molar lo suficientemente alta como para permitir una adecuada vulcanización; b) debe ser T_{uso} >> Tg; y c) debe exhibir un bajo módulo elástico. Y para que el material sea blando (o el módulo elástico sea bajo) se requieren: i) cadenas de alta flexibilidad (lo que implica cambios conformacionales importantes ante pequeñas energías de deformación); y ii) bajas atracciones intermoleculares. Estas condiciones se verifican en el caso de cadenas hidrocarbonadas aleatorias con pocos grupos polares, puentes de H o grupos iónicos.

La figura siguiente ilustra las respuestas de un elastómero ante ensayos escalón de tensión/ recuperación a temperaturas decrecientes.

Los dos primeros ensayos corresponden a (T >> Tg), y se observa que el material responde elásticamente. En cambio, las temperaturas de los dos últimos gráficos son sólo un poco superiores a la Tg, y el material se comporta en forma viscoelástica.



1.4.5. Elastómeros termoplásticos

Los elastómeros termoplásticos son materiales heterogéneos auto-ensamblados y de masa molar finita que contienen una fase gomosa continua y fases duras dispersas que actúan como puntos de entrecruzamiento físico supramolecular, pero no químico; ej.: el copolímero tribloque SBS o poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) con alto contenido de butadieno. A temperatura ambiente, estos copolímeros funcionan como elastómeros, pero sin requerir vulcanización. El material es globalmente un elastómero porque la temperatura ambiente está muy por encima de la Tg de la fase continua elastomérica ($Tg_{PB} \approx -85°C$). Sin embargo, recalentados por encima de 100 ºC ($\approx Tg_{PS}$), el material funde porque funden las fases dispersas vítreas y pueden ser reutilizados reversiblemente.

1.4.6. Materiales compuestos (*composites*)

Los materiales compuestos son materiales multifásicos que normalmente incluyen fases termoplásticas, fibras y termoestables. También suelen incluirse materiales no poliméricos como metales y cerámicos, con el objeto de mejorar propiedades como la rigidez, la conductividad eléctrica, y las resistencias mecánicas, térmicas, a la corrosión y al desgaste. Los materiales compuestos que incluyen a biopolímeros como proteínas y polisacáridos se denominan híbridos.

* * *

La figura siguiente ilustra a los distintos tipos de materiales poliméricos mencionados; donde valen las siguientes aclaraciones.

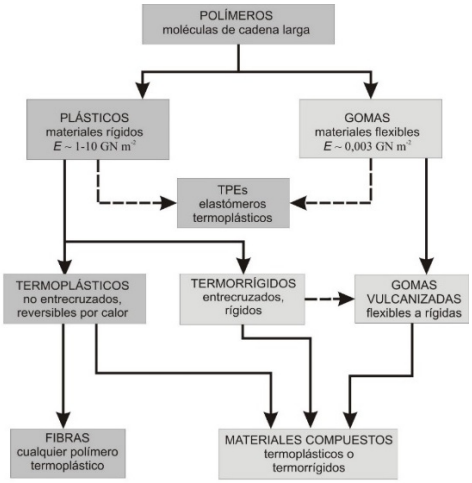
a) Los *elastómeros termoplásticos* exhiben dos fases: una fase disperesa dura y una fase continua elastomérica.

b) Los *plásticos* (duros) pueden ser tanto termoplásticos (reversibles por calor) o termorrígidos entrecruzados.

c) Las *gomas vulcanizadas* pueden ser flexibles o rígidas, según el grado de entrecruzamiento.

d) Las *fibras* son termoplásticos semicristalinos orientados.

e) Los materiales compuestos (*composites*) incluyen a cargas sólidas, fibras, etcétera.



1.5. Más clasificaciones de los polímeros

Previamente, hemos clasificado a los polímeros según su comportamiento ante el calentamiento/ enfriamiento como termoplásticos o termoestables. Los *termoplásticos* se funden/endurecen reversiblemente, y se disuelven en solventes orgánicos. Y la condición necesaria para ello ocurra es que exhiban masas molares finitas. En cambio, los materiales *termoestables* son infusibles e insolubles. Para ello, la condición suficiente es que posean una masa molar "infinita"; significando con esto que las moléculas alcanzan el tamaño del molde de la pieza fabricada. Los materiales termoestables pueden ser *elastómeros* (como las gomas vulcanizadas) o *resinas rígidas* (como las resinas curadas de fenol-formaldehído y urea-formaldehído. (Las resinas del formaldehído son mezclas de oligómeros multifuncionales que se curan con calor y bajo presión.)

A continuación, analicemos más clasificaciones de los polímeros.

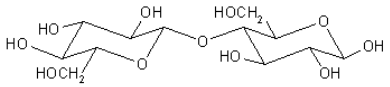
1.5.1. Según su origen (natural o sintético)

Polímeros naturales (o biopolímeros)

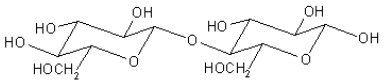
Se denominan *biopolímeros* a los polímeros generados por los seres vivos. A continuación, se presentan algunos biopolímeros importantes para el hombre.

Ej. 1: La celulosa y el almidón son dos carbohidratos del mismo monómero: la glucosa. Si bien este monómero posee dos *enantiómeros*, el enantiómero predominante en la naturaleza es la D-glucosa (glucosa dextro-rotatoria, o dextrosa). La celulosa y el almidón exhiben comportamientos físicos muy diferentes: mientras que la celulosa es muy cristalina e insoluble en agua, el almidón es amorfo, parcialmente hidrosoluble y un importante alimento.

En la celulosa, el dímero de la glucosa es la *celobiosa*.

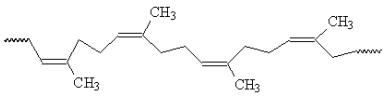


En el almidón, el dímero de la glucosa es la *maltosa*.

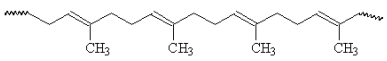


Ej. 2: Los siguientes cauchos naturales son hidrocarburos no saturados que conceptualmente se obtienen a partir del mismo monómero: el isopreno.

El caucho de *Hevea brasiliensis* es un poliisopreno 1,4 *cis* amorfo.



El caucho de *Gutta percha* es un poliisopreno 1,4 *trans* semicristalino.



Polímeros sintéticos (o plásticos)

Los polímeros sintéticos son los sintetizados por el hombre. Como ya dijéramos, el primer polímero totalmente sintético fue la resina del fenol-formaldehído o Bakelita®, que se patentó en 1907.

Polímeros semi-sintéticos

Los polímeros semi-sintéticos son materiales derivados de polímeros naturales. P.ej., a partir de la celulosa se producen el *celuloide* (un termoplástico) y el *rayon* (una fibra). La película de celuloide para cine se inventó en el S XIX (es decir, antes que la Bakelita), y es un nitrato de celulosa plastificado con alcanfor ($C_{10}H_{16}O$). El celuloide se considera el primer termoplástico. Fue utilizado como reemplazo del marfil; y se lo llamó *Parkesine* en 1856, *xylonite* en 1869 y finalmente *celuloide* en 1870.

1.5.2. Según la aplicación

Según su aplicación, los polímeros se emplean como:

- *plásticos estructurales* (en botellas y carcasas de equipos);
- *gomas y elastómeros* (en gomas de mascar y neumáticos);
- *fibras* (en hilados de algodón y de PET);

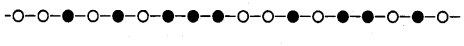
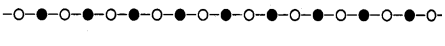
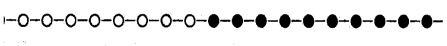
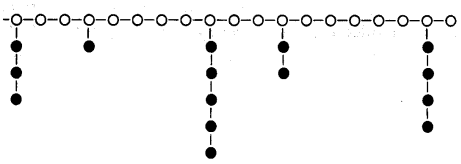
- *recubrimientos y pinturas* (en lacas de resinas vegetales y pinturas al látex);
- *adhesivos*, etc.

1.5.3. Según la naturaleza de las unidades repetitivas (homo- y copolímeros)

En los *homopolímeros*, todas las unidades repetitivas exhiben la misma naturaleza química.

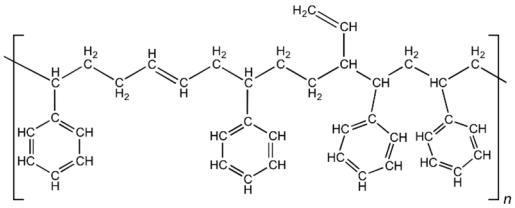
Ej. el policloruro de vinilo (PVC)

En cambio, los *copolímeros* poseen dos o más tipos de unidades repetitivas. La tabla siguiente ilustra las nomenclaturas de los distintos tipos de bipolímeros (es decir, copolímeros con 2 tipos de unidades repetitivas). En las figuras, los puntos plancos se indican como A y los negros como B.

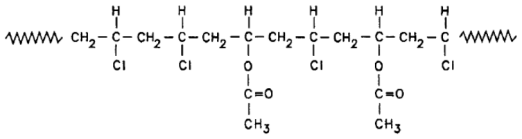
Aleatorio		poli(A-*co*-B)
Alternante		poli(A-*alt*-B)
En bloques		poli(A-*b*-B) o Dibloque AB
De injerto		poli(A-*g*-B)
Entrecruzado		poli(A-*cl*-B)

Ejemplos de copolímeros aleatorios

a) Poli(estireno-*co*-butadieno) o caucho SBR

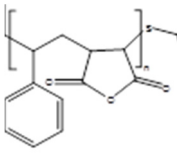


b) Poli(cloruro de vinilo-*co*-acetato de vinilo). (Es el material de los discos "vinílicos".)



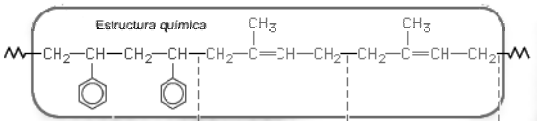
Ejemplo de copolímero alternante

Poli(estireno-*alt*-anhídrido maleico)



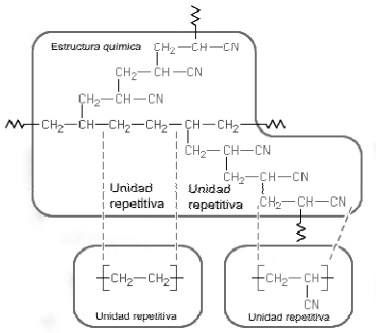
Ejemplo de copolímero dibloque

Poli(estireno-*b*-isopreno)



Ejemplo de copolímero de injerto

Poli(etileno-*g*-acrilonitrilo)
La figura muestra un punto de entrecruzamiento tetrafuncional

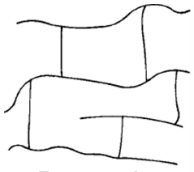


1.5.4. Según la estructura topológica molecular

Las topologías moleculares pueden ser lineales, entrecruzadas, ramificadas, etc.

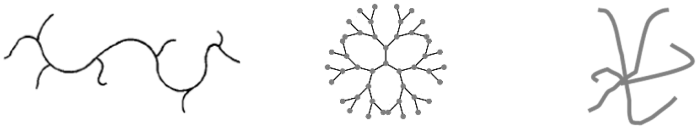
Lineal

Los polímeros *lineales* poseen una estructura básicamente lineal, pero cada unidad repetitiva puede contener sustituyentes laterales cortos. En cambio, los polímeros *entrecruzados* poseen muchas cadenas interconectadas químicamente entre sí, y forman generalmente geles irreversibles, es decir redes de masa molar "infinita".


Entrecruzado

Los polímeros *ramificados* pueden poseer ramas largas aleatorias, ramas cortas, o ramas largas regulares. Ejemplos de estos últimos tipos son los polímeros tipo *peine* (fig. a); los *dendrímeros* (de estructura arborescente y crecimiento generacional (fig. b); y los polímeros estrella (fig. c).

a) Peine b) Dendrímero c) Estrella



1.5.5. Según la carga eléctrica

Sin carga eléctrica

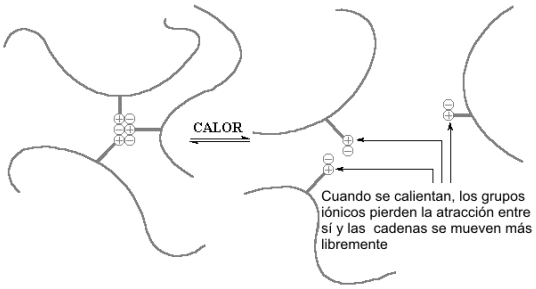
El caso más común es que las moléculas poliméricas no exhiban carga eléctrica; por lo que la mayoría de los polímeros sintéticos son *aislantes* de la electricidad y del calor.

Con carga eléctrica

Los polímeros con carga eléctrica pueden ser tanto polianiones (como el poliácido acrílico) o policationes (como la polietil imina). Además, se denominan: a) *polielectrolitos* a los polímeros que son solubles en agua y contienen muchos grupos iónicos (ej.: poliácido acrílico); y b) *ionómeros* a los copolímeros que son generalmente insolubles en agua y contienen pocas cargas eléctricas.

Los *ionómeros* son una familia de polímeros que se caracterizan por exhibir unidades repetitivas no balanceadas eléctricamente, y por lo tanto presentan carga neta, que puede ser negativa (aniómeros) o positiva (catiómeros). Existen ionómeros naturales como algunas proteínas y polisacáridos (alginatos, quitosanos); y sintéticos como el poli(etilén-co-ácido metacrílico) y el poliestireno sulfonatado.

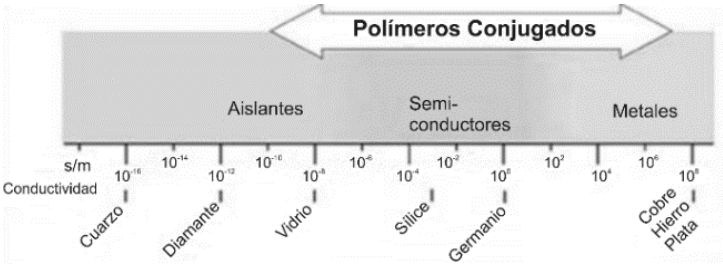
En un sólido ionomérico, las cargas actúan como puntos de entrecruzamientos reversibles. Esto se ilustra en la figura adjunta.



Las membranas selectivas de iones son membranas semipermeables construidas con ionómeros. Dejan pasar al agua, pero retienen a los iones metálicos.

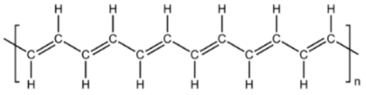
Polímeros semiconductores y conductores

La *conductividad eléctrica* exhibe una enorme gama de valores, que van desde 10^{-16} S/m en el cuarzo, hasta 10^{8} S/m en el cobre.

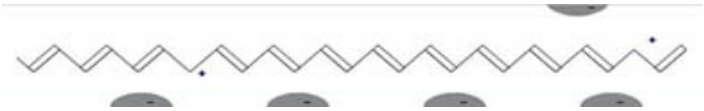


Los polímeros semiconductores poseen conductividades intermedias (entre 10^{-6} y 10^{2} S/m), y sus cadenas principales están constituidas por doble enlaces conjugados.

Ej.: el *trans* poliacetileno sin modificar ilustrado en la figura adjunta exhibe una conductividad de 0,0044 S/m.



Se obtienen polímeros conductores por modificación de los polímeros conjugados mediante dopaje (positivo: *p* o negativo: *n*): a) oxidación (*p-doping*); b) reducción (*n-doping*); o c) "dopación" con yodo:



En la década de los ´70, se demostró que dopando una película de poliacetileno por oxidación con vapor de yodo, se conseguía aumentar su conductividad eléctrica por un factor de 1000, hasta alcanzar valores comparables a los de la plata y el cobre. Otros polímeros conductores orgánicos son los polipirroles, los politiofenos y las polianilinas.

1.5.6. Según la naturaleza química de la cadena principal

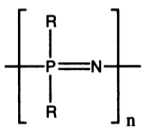
Orgánicos

Son los polímeros más comunes, y contienen átomos de C en la cadena principal.

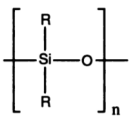
Inorgánicos

No contienen átomos de C en la cadena principal. Ejs:

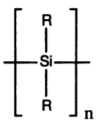
polifosfacenos



polisiloxanos



polisilanos



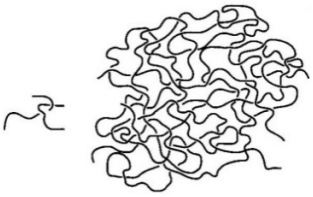
Los polímeros inorgánicos más comunes son los polisiloxanos (o mal llamados siliconas).

1.5.7. Según la morfología de fases

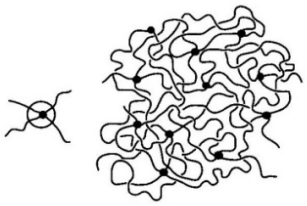
Sistemas homogéneos (o amorfos)

Existen pocos materiales poliméricos totalmente homogéneos; y las figuras siguientes ilustran a dos materiales amorfos posibles.

Los termoplásticos duros como el PVC, el PS, el PMMA y el SAN, y exhiben puntos de enredamiento pero no de entrecruzamiento.



La figura muestra el caso de gomas blandas como el caucho natural, el caucho SBR y los poliuretanos débilmente entrecruzados. Los puntos de entrecruzamiento químico se señalan con los puntos negros.



Morfologías heterogéneas

En el resto de esta sección, se presentan varios tipos posibles de materiales poliméricos heterogéneos o compuestos.

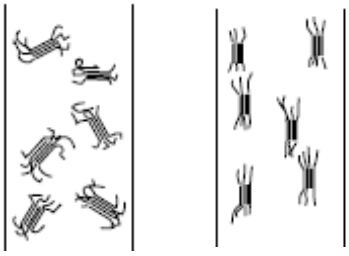
1.6. Morfologías y ejemplos de materiales compuestos

1.6.1. Mezclas de polímeros (*blends*)

Las cadenas de homopolímeros de distinta naturaleza química son por lo general termodinámicamente incompatibles entre sí, y por ello los materiales obtenidos a partir de sus mezclas fundidas resultan heterogéneos. Por la incompatibilidad entre fases, los *blends* poseen baja resistencia mecánica, y esto explica por qué es imposible producir materiales útiles por simple fundido de mezclas de distintos homopolímeros de desecho.

1.6.2. Polímeros semicristalinos

Los polímeros semicristalinos exhiben microdominios cristalinos inmersos en una matriz amorfa. Los microcristales pueden estar desordenados como en los plásticos (fig. a), u ordenados como en las fibras (fig. b).

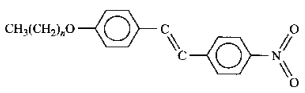


(a) (b)

La condición necesaria para la cristalinidad es la *regularidad molecular*, con repetición de segmentos de cadena idénticos en su naturaleza química e isomería molecular. La irregularidad molecular genera materiales amorfos. Estas irregularidades moleculares se generan en: a) homopolímeros que contienen unidades repetitivas de distintos isómeros; y/o b) copolímeros de secuencias aleatorias cortas.

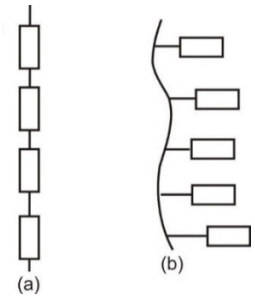
1.6.3. Cristales líquidos

Los cristales líquidos no poliméricos están constituidos por moléculas rígidas y alargadas, con relaciones largo a ancho ≈ 6, como p.ej. se observa en la molécula de la figura adjunta:



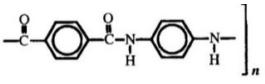
En ciertos rangos de temperatura, estas moléculas tienden a alinearse en forma paralela, pero sin generar un ordenamiento cristalino puro. Se generan regiones anisotrópicas con propiedades ópticas útiles en dispositivos como las pantallas electrónicas. El cristal líquido es un tipo especial de estado de agregación de la materia que exhibe propiedades intermedias entre los líquidos y los sólidos. Dependiendo del tipo de cristal líquido, es posible que las moléculas tengan libertad de movimiento en un plano, pero no entre planos, o que tengan libertad de rotación pero no de traslación. Se suele hablar de *mesofases* o *estados mesofórmicos* (o *mesogénicos*). Se pueden manipular las propiedades ópticas de un cristal líquido sometiéndolo a campos magnéticos o eléctricos que cambien la orientación de sus moléculas.

Los cristales líquidos poliméricos (LCP) conforman un subconjunto dentro de los termoplásticos. Poseen grupos rígidos incorporados en sus cadenas, y los hay de 2 tipos: a) de cristales líquidos en la cadena principal; y b) de cristales líquidos en las cadenas laterales. En las figuras adjuntas, los rectángulos representan a grupos largos rígidos, y las líneas a secciones de cadena que pueden variar en longitud y rigidez.



Los LCPs del tipo (a) generan materiales rígidos con cadenas alineadas que soportan altas temperaturas y permiten producir fibras, películas y objetos moldeados. Un ejemplo típico es el Kevlar (o poliparafenilén tereftalamida).

La figura adjunta muestra la unidad repetitiva del Kevlar.



Los LCPs del tipo (b) generan materiales ópticos no lineales que pueden usarse en “displays” ópticos.

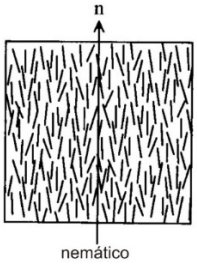
El nombre cristal líquido es poco feliz, porque ni se forman cristales, ni los sistemas son necesariamente líquidos. Se prefiere hablar de *mesofases* con un

orden intermedio entre un estado líquido desordenado y el estado cristalino; y sus propiedades se denominan mesomórficas.

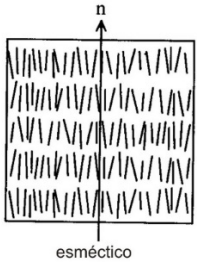
En el caso de moléculas pequeñas, existen dos categorías de mesofases según como ellas se generan. En las moléculas *termotrópicas*, los cristales líquidos se forman por "fusión" del material en un cierto rango de T y sin la presencia de solvente. En las moléculas *liotrópicas*, los cristales líquidos se forman cuando las moléculas se disuelven en un solvente.

En cada una de las categorías anteriores, se distinguen a su vez 2 tipos principales de estructuras de mesofases. Estas se ilustran en las figuras siguientes, donde las líneas cortas representan a moléculas largas, delgadas y rígidas.

En la estructura *nemática* (o de "hilo") de la figura adjunta, las moléculas muestran tendencia a alinearse en una dirección preferencial, pero sin formar una fase cristalina verdadera.



En la estructura *esméctica* (de "sensación jabonosa") de la figura adjunta, las moléculas no solo se alinean en paralelo, sino que también los extremos de las cadenas tienden a ubicarse en planos paralelos entre sí, formando estructuras en capas.



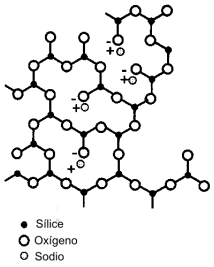
Como resultado de la orientación molecular, los materiales plásticos o fibras construidas con LCPs poseen una extraordinaria resistencia tensil, rigidez y tenacidad. La orientación molecular puede inducirse bajo flujo, en operaciones de extrusión de películas, de moldeado y de obtención de fibras (*fiber spinning*). También, pueden aplicarse campos eléctricos y magnéticos para producir materiales ópticos no lineales (filtros de luz polarizada, etcétera).

1.6.4. Polímeros reforzados con fibras

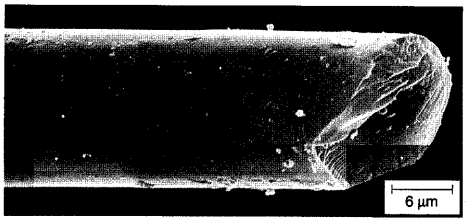
La resistencia mecánica de termoplásticos o termorrígidos se mejora con el agregado de cargas sólidas como el negro de humo, fibras de vidrio, microesferas de vidrio, fibras de C, etcétera. Se suelen incluir además cargas no reforzantes de bajo costo como carbonatos, silicatos y sílices, cargas ignífugas, cargas conductoras y ciertos aditivos (antiestáticos, antioxidantes, pigmentos, conservantes, etcétera).

Fibras de vidrio

Las fibras de vidrio constituyen las cargas más empleadas a nivel industrial, y deben ser no cristalinas para una mayor resistencia. Las fibras de vidrio se obtienen por enfriamiento rápido de filamentos fundidos por debajo de la Tg del vidrio (≅ 1800 ºC). La fig. (a) muestra un modelo molecular, y la fig. (b) muestra una micrografía SEM de una fibra de vidrio.



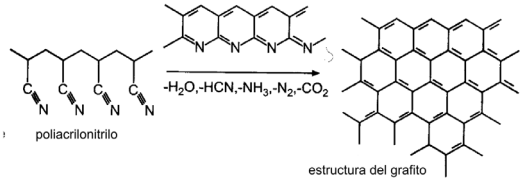
(a)

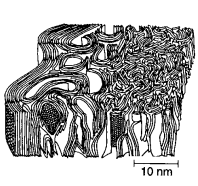


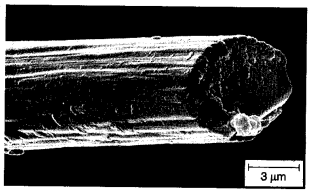
(b)

Fibras de C

Las fibras de carbono son partículas con morfología grafítica que se obtienen por pirólisis del poliacrilonitrilo; con conversiones en fibra de aprox. 50%. La figura superior siguiente muestra el método de síntesis, y las figuras inferiores muestran la estructura de capas de las fibras de carbono.





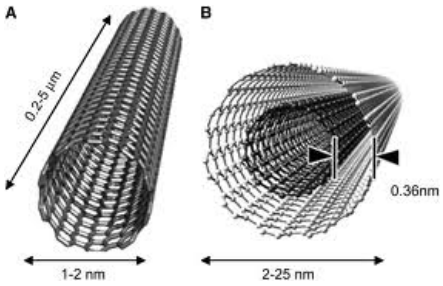


Otras fibras menos utilizadas son las fibras de aramida, cerámicas, de cuarzo, metálicas, de carburo de silicio, etcétera. En todos los casos, debe asegurarse una correcta unión entre los refuerzos y la matriz, de manera de trasmitir su resistencia y rigidez al material compuesto.

Nanotubos de C (*carbon nanotubes o CNT*)

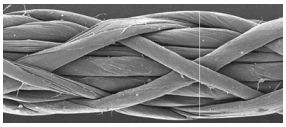
Los CNTs son alótropos del C, de estructuras grafíticas cilíndricas y cilíndricas concéntricas, ver figuras siguientes.

Los CNT exhiben una resistencia mecánica extraordinaria y propiedades interesantes como conductores eléctricos y térmicos. Encuentran aplicaciones en nanotecnología, óptica, electrónica, en materiales como chalecos antibala, etcétera.

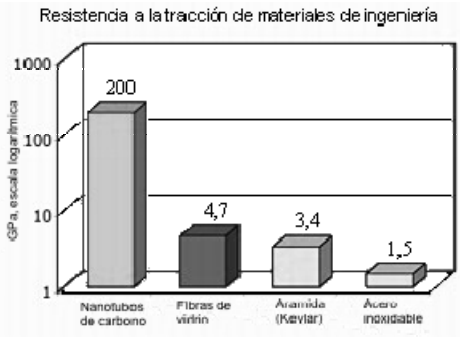


Se han obtenido CNTs con relaciones de largo a diámetro de hasta 136.000.000 a 1. Ej.: largo: 18 cm y diámetro: 1/50.000 del diámetro de un pelo. Las fibras producidas con nanotubos de C (ver micrografía en fig. a) poseen las resistencias tensiles y módulos de Young más altos conocidos (ver fig. b).

(a)



(b)



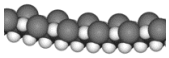
En la tabla siguiente, se comparan las propiedades mecánicas de varias fibras poliméricas con otros materiales no poliméricos.

Material	Módulo de Young, (GPa)	Resistencia a la tracción, (GPa)	Densidad (g/cm^3)
Nanotubo de pared simple	1054	150	1,4
Nanotubo multipared	1200	150	2,6
Diamante	600	130	3,5
Kevlar	186	3,6	7,8
Acero	208	1,0	7,8
Madera	16	0,008	0,6

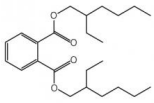
1.6.5. Polímeros ablandados con plastificantes y otros aditivos

PVC plastificado con dioctil ftalato (DOP), y efecto sobre la Tg

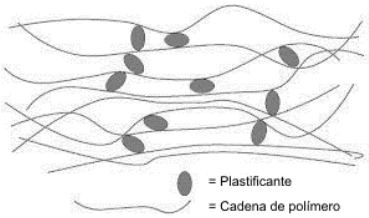
Para su transformación en objetos de utilidad, se suelen agregar a los polímeros aditivos de baja masa molar, para obtener propiedades que el material original no cumple. Un ejemplo es la incorporación del plastificante ftalato de dioctilo (DOP) al policloruro de vinilo (PVC) a efectos de reducir la Tg y producir materiales flexibles y no quebradizos.



PVC



DOP



La tabla siguiente muestra la reducción de la T_g en un PVC plastificado con DOP.

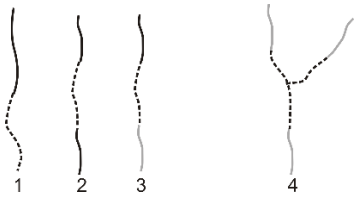
% DOP w/w	0	10	40	50
T_g (ºK)	354	333	267	244

Otros aditivos que suelen emplearse son: i) pigmentos, como colorantes, evitando el dificultoso pintado posterior de los objetos; ii) sustancias de relleno, como sales inorgánicas, para reducir el costo final de los productos; iii) reforzantes, o rellenos que mejoran las propiedades mecánicas del material final, como son las fibras de vidrio en materiales compuestos de matriz polimérica o el negro de humo en los cauchos; iv) estabilizantes, para evitar (o reducir) los efectos degradantes que pueden ejercer la luz, el oxígeno y el calor; y para retardar la inflamabilidad intrínseca de mucho polímeros (derivados del fósforo, hidróxido de aluminio, entre otros); v) agentes de espumado (PS y poliuretanos de baja densidad, usados por ejemplo como aislantes) y antiestáticos.

1.6.6. Morfologías autoensambladas en copolímeros de bloques, con bloques termodinámicamente incompatibles entre sí

Los copolímeros en bloque o de injerto con secuencias largas termodinámicamente incompatibles entre sí generan sistemas heterogéneos de 2 o más fases. En la figura siguiente se muestran algunas estructuras moleculares posibles:

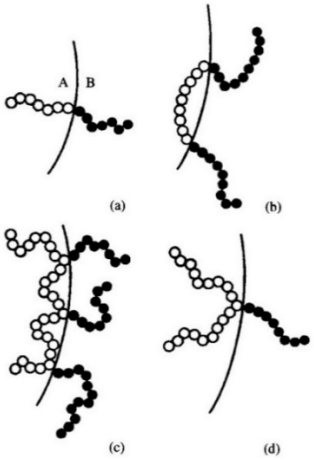
1) dibloque AB
2) tribloque ABA
3) tribloque ABC
4) estrella dibloque



Copolímeros en bloque como compatibilizantes de homopolímeros incompatibles entre sí

El mezclado en fundido de homopolímeros termodinámicamente incompatibles (PA y PB) genera materiales heterogéneos de baja resistencia mecánica debido a las discontinuidades interfaciales. La baja resistencia mecánica de mezclas de homopolímeros incompatibles puede mejorarse con el agregado de pequeñas cantidades de los correspondientes copolímeros de bloques o de injerto, que al ubicarse preferentemente en las interfaces, las compatibilizan, generando interfaces virtuales de uniones químicas. Ello se ilustra a continuación.

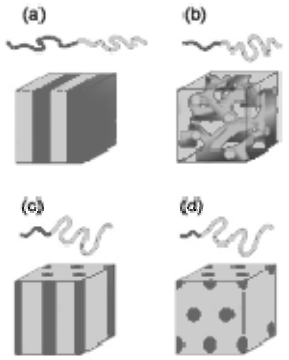
En la figura adjunta, las fases A y B representan a los dos homopolímeros termodinámicamente incompatibles entre sí; y los círculos blancos y negros representan a las correspondientes unidades repetitivas en los distintos tipos de copolímeros compatibilizantes. Sirve como compatibilizante cualquier copolímero de secuencias largas, a saber: a) dibloque; b) tribloque; c) de múltiples injertos; o d) de simple injerto.



Morfologías de copolímeros dibloque

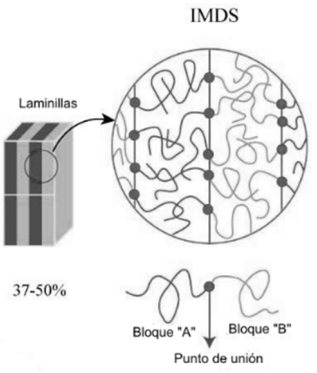
Analicemos por ejemplo el caso de un copolímero dibloque de estireno (S) y butadieno (B), o poli(S-*b*-B). Con alto S, el material resulta un plástico vítreo de alto impacto por poseer partículas dispersas de goma; mientras que con alto B resulta una goma no elastomérica endurecida por esferas vítreas rígidas.

La figura adjunta muestra las distintas morfologías autoensambladas que se generan en un co- (o bipolímero) dibloque AB cuando se reduce la composición de la fase más oscura entre 50% y 10%. Se muestran las siguientes estructuras: a) lamelar; b) de doble giroide (bicontinua); c) de cilíndros dispersos; y d) de esferas dispersas.

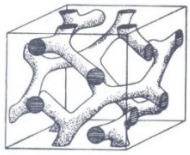


Para copolímeros dibloque de composiciones cercanas al 50%, la figura de la derecha muestra la disposición molecular en una morfología lamelar.

Las interfaces que están constituidas por uniones químicas se denominan *supeficies divisorias intermaterial*es (*inter-material dividing surface* o IMDS).

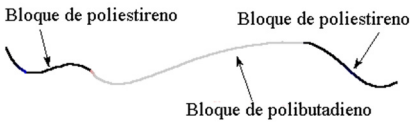


Nótese que las estructuras giroidales generan fases bi- o cocontinuas (cada una de las partes del copolímero genera una fase continua).



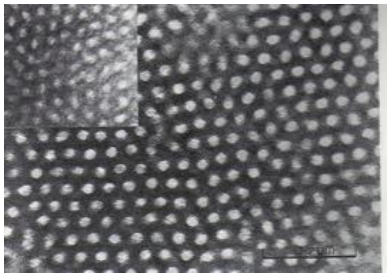
Elastómero termoplástico SBS

Analicemos ahora el importante caso tecnológico de copolímero tribloque SBS o poli(S-*b*-B-*b*-S) con 70% en peso de polibutadieno (PB), cuya estructura molecular se muestra en la figura adjunta.

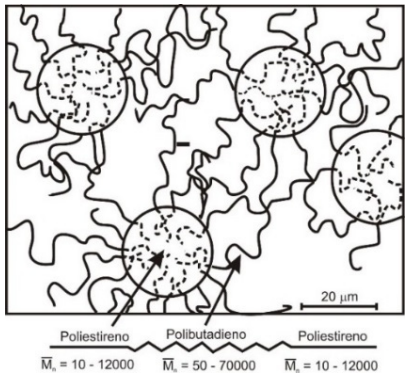


La goma SBS es un elastómero termoplástico que se obtiene por síntesis aniónica secuencial, y las cadenas de PB son de alto contenido del isómero 1,4 *cis*. La morfología heterogénea del material se ilustra e interpreta en las figuras siguientes.

La figura adjunta es la micrografía de un elastómero termoplástico SBS con aproximadamente 30% en peso de PS. Se observan las fases vítreas dispersas (blancas) en una matriz gomosa (negra).



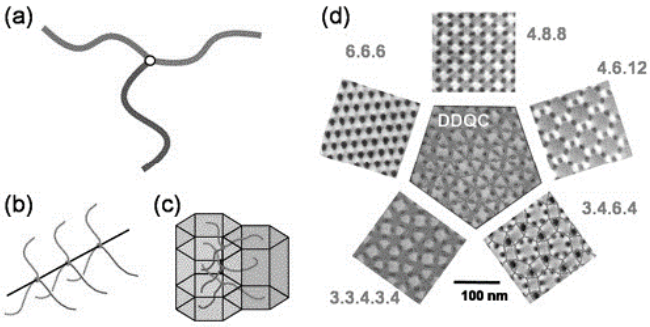
La figura adjunta es una interpretación molecular de la morfología del copolímero tribloque de la figura anterior. Las líneas sólidas centrales representan a los bloques de polibutadieno y los extremos de PS están representados por líneas punteadas.



Un *elastómero termoplástico* posee una fase gomosa continua y fases vítreas duras dispersas que actúan como puntos de entrecruzamiento físico supramolecular. Los elastómeros termoplásticos generan materiales auto-ensamblados que operan como elastómeros sin requerir de un proceso de vulcanización. Además (y a diferencia de las gomas vulcanizadas) pueden reutilizarse reversiblemente calentándolos por encima de 100 ºC ($\approx Tg_{PS}$).

Morfología de un terpolímero estrella tribloque ABC con cadenas de longitudes similares pero incompatibles

Supongamos un conjunto de moléculas todas iguales tipo estrella de 3 ramas incompatibles entre sí (fig. a). Cualquier combinación entre dos bloques de cadenas distintas es repulsiva cuando están empacadas en un volumen reducido, y por ello, los centros de unión de las distintas moléculas deben alinearse como en la fig. b). La fig. c) representa una morfología autoensamblada en estructuras de agregación cilíndrica hexagonal, donde los puntos de ramificación se ubican sobre la línea formada por la unión de los tres cilindros hexagonales. Las figuras d) representan a las distintas estructuras cuasi-cristalinas que se pueden generar.



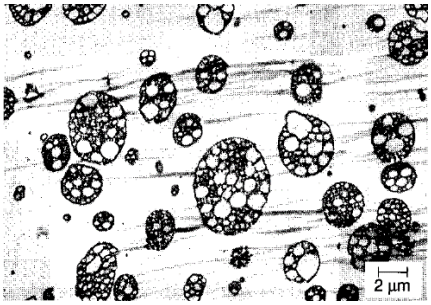
1.6.7. Plásticos de ingeniería (polímeros vítreos tenaces)

Es posible aumentar la tenacidad y resistencia al impacto de plásticos frágiles como el PS o SAN, mediante el agregado de partículas gomosas (p.ej., de PB) dispersas en la matriz vítrea.

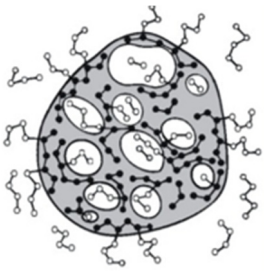
Poliestireno de alto impacto

Las mezclas físicas de PS atáctico con pequeñas cantidades de PB son poco útiles por la incompatibilidad termodinámica entre los distintos homopolímeros. Este problema se resuelve en el poliestireno de alto impacto (*high impact polystyrene* o HIPS) transformando al PB inicial en un copolímero de injerto de PS sobre PB. El HIPS se obtiene en polimerizaciones en masa de estireno (un líquido) en presencia de hasta 6% en peso de PB (una goma que se predisuelve en el estireno).

La micrografía TEM adjunta muestra un HIPS de morfología "salame". Globalmente, el material es un *blend*, donde la fase continua es de PS, y la fase dispersa está constituida por partículas gomosas (negras) con oclusiones blancas de PS.



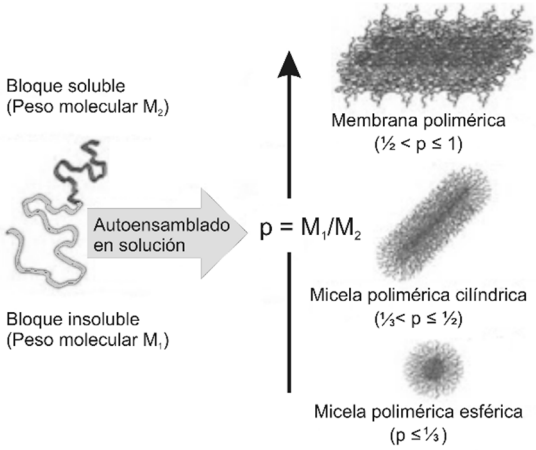
La figura adjunta ofrece una interpretación molecular para la partícula de goma en un HIPS de morfología "salame". Los círculos blancos representan a las unidades repetitivas de estireno, y los círculos negros representan a las unidades repetitivas de butadieno.



En la última figura, se observa que el copolímero de injerto compatibiliza a las fases incompatibles y mejora las características mecánicas del material con respecto a las de un simple *blend* de PS y PB. El ABS se produce de forma similar, pero copolimerizando St y acrilonitrilo en presencia de PB. Y en este último caso, la fase vítrea está constituida por un copolímero aleatorio de estireno y acrilonitrilo (SAN), en lugar del PS.

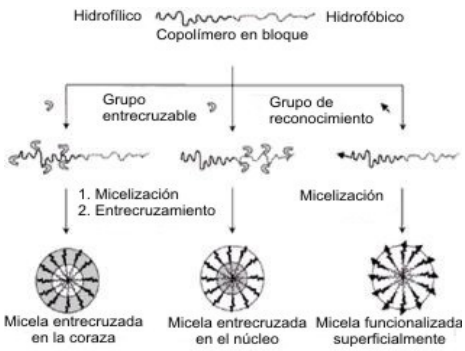
1.6.8. Dispersiones acuosas de copolímeros dibloque amfifílicos

Supongamos disponer de copolímeros dibloque *anfifílicos* con concentraciones crecientes del bloque hidrofóbico (p). Dispersados en agua, dichos copolímeros generan estructuras autoensambladas del tipo micelas esféricas, cilindros, y membranas.



Cuando la concentración del bloque insoluble es menor a 1/3; se generan micelas esféricas del tipo núcleo-coraza (*core-shell*), con núcleo hidrofóbico y coraza hidrofílica. En las micelas de núcleo-coraza, es posible además agregar agentes entrecruzantes en cada uno de los distintos bloques y/o "grupos de reconocimiento" en los extremos hidrofílicos.

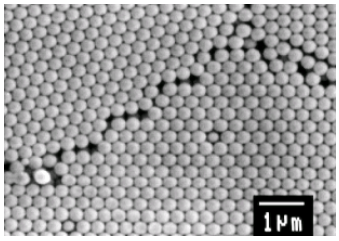
Así, se obtienen micelas entrecruzadas en la coraza, en el núcleo, o funcionalizadas con grupos externos de reconocimiento.



1.6.9. Pinturas y látex poliméricos

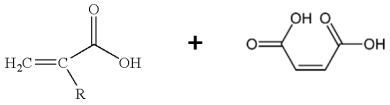
Los látex poliméricos son dispersiones coloidales (o emulsiones) relativamente estables de partículas de polímero en medio acuoso. Los látex pueden ser tanto naturales (el exudado de *hevea Brasiliensis*), como sintéticos (una emulsión de caucho SBR o una pintura de poliacetato de vinilo).

La figura adjunta muestra una micrografía SEM de partículas secas y cuasi-monodispersas (de diámetro 250 nm), obtenidas por liofilización de un látex acrílico.

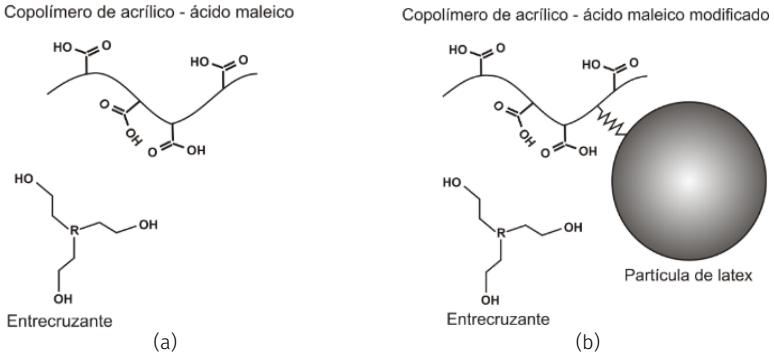


Las pinturas se aplican a temperatura ambiente y debe formarse un *film* resistente por evaporación del agua y coalescencia de las partículas.

Las pinturas de base agua se basan en polielectrolitos acrílicos que son normalmente copolímeros del ácido acrílico y el ácido maleico. La siguiente reacción muestra la síntesis de dichos copolímeros polielectrolitos de baja masa molar.



Las figuras siguientes muestran dos tipos de pinturas de base acuosa. La fig. (a) representa la solución acuosa de un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico con un alcohol entrecruzante. La fig. (b) muestra un látex tipo núcleo-coraza donde el núcleo es una partícula hidrofóbica y la coraza está compuesta por moléculas injertadas del polielectrolito acrílico. Los látex de partículas de núcleo hidrofóbico y coraza hidrofílica de la fig. (b) se obtienen por copolimerización en emulsión en 2 etapas. Primero, se sintetiza el núcleo hidrofóbico (látex semilla o *seed*); y luego se agregan los comonómeros hidrofílicos que copolimerizan con el comonómero hidrofóbico remanente inicial.

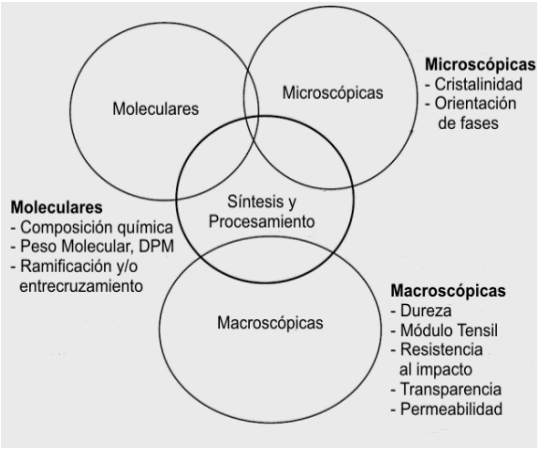


Los *films* formados a partir de látex poliméricos pueden contener tanto partículas blandas (de Tg ≅ 25 ºC) como duras (de Tg ≅ 100 ºC). Luego de aplicado, el *film* puede requerir ser curado a alta temperatura (p.ej. a 180 ºC durante 30 s), para obtener un recubrimiento entrecruzado resistente al agua y con un apropiado compromiso entre rigidez y flexibilidad.

1.7. La calidad de los materiales poliméricos queda determinada en las etapas de síntesis, formulación y procesamiento

La calidad de un material polimérico queda definida por los conjuntos de variables que se indican a continuación: a) características *moleculares* como la distribución de las masas molares y la distribución de la composición química en copolímeros; b) características *microscópicas* como cristalinidad, y c) características *macroscópicas* como las propiedades *mecánicas* como la resistencia al impacto y otras propiedades *físicas* como la temperatura de ablandamiento, la transparencia y la conductividad eléctrica.

La figura adjunta sugiere que la calidad de un material polimérico queda determinada en las etapas de la síntesis del polímero base y de su posterior formulación y procesamiento.



2. PROCESAMIENTO DE TERMOPLÁSTICOS, TERMORRÍGIDOS, FIBRAS Y ELASTÓMEROS

Se denomina procesamiento de polímeros a la obtención de objetos útiles o productos de interés a partir de materiales poliméricos. En lo que sigue, se revisarán las más importantes tecnologías para el procesamiento de polímeros.

Los termoplásticos constituyen aproximadamente el 90% de todos los materiales poliméricos producidos en el mundo; y durante su procesamiento en general no cambia la estructura molecular del polímero, salvo que ocurra degradación por elevadas temperaturas o por esfuerzos de corte. En cambio, los termoestables se fabrican por curado *in situ* y no pueden recuperarse para posteriores procesos de transformación, debido a la existencia de uniones químicas de reticulación sobre las cadenas poliméricas originales.

2.1. Procesamiento de termoplásticos

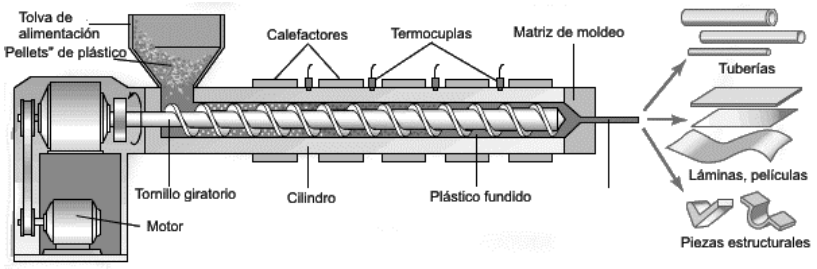
El alto volumen de producción de termoplásticos se debe a los bajos costos de los polímeros base, a sus bajas densidades, a sus capacidades aislantes del calor y la electricidad, y a la facilidad y bajo costo de la producción de objetos útiles por calentamiento/ enfriamiento reversible.

La transformación o procesamiento de polímeros tiene por objeto obtener objetos y piezas de formas predeterminadas y estables que exhiban los comportamientos requeridos, y que permitan el agregado de pigmentos, cargas y aditivos. Se obtienen tanto productos terminados (aplicación mayoritaria), como semiterminados (aquellos que requieren un mecanizado posterior).

Los procesamientos pueden ser continuos para la obtención de láminas o tuberías, o discontinuos para la obtención de piezas terminadas. Comencemos por analizar los procesos continuos.

2.1.1. Extrusión por empuje

La extrusión es un proceso continuo que da lugar a productos de muy variadas secciones transversales y longitudes, permitiendo obtener tubos, mangueras, filamentos, perfiles, películas, láminas, recubrimientos de cables, etcétera. En un proceso de compresión, el material se fuerza al a fluir a través del orificio de una matriz, y la sección transversal del producto queda determinada por la forma de dicho orificio. Se emplea principalmente en el procesamiento de termoplásticos. El material se alimenta en forma de *pellets* (o granza) a través de una tolva hacia el cilindro de extrusión, donde se lo calienta y se lo hace fluir a través del orificio de una matriz por medio de un tornillo giratorio (o husillo), como se muestra en la siguiente figura, tomada de *Encyclopaedia Britannica Inc.* (1997)



Los componentes principales del extrusor son el cilindro y el tornillo. La relación longitud/diámetro (L/D) del cilindro varía entre 10 y 30, empleándose las mayores relaciones para el procesamiento de termoplásticos y las menores para el procesamiento de elastómeros. El calentamiento para la fusión inicial del polímero se hace a través de resistencias eléctricas, generándose calor por mezclado y fricción dentro del tubo, que a veces requiere de enfriamiento externo para evitar el sobrecalentamiento del material. El material fundido y homogeneizado se transporta hasta la boquilla (salida) y luego se enfría para lograr un producto con la estabilidad dimensional deseada. Las boquillas varían según se quieran producir varillas, fibras, películas, tuberías, perfiles, láminas, etcétera. Finalmente, en la tecnología de la coextrusión, dos o más extrusores convergen en una salida común, y esto permite procesar en simultáneo a materiales diferentes; p.ej. un material vítreo en un extrusor y un elastómero en el otro.

2.1.2. Extrusión por estirado (*die-drawing*)

A pesar de tratarse de procesos similares, el estirado de boquilla (*die drawing*) es diferente a la extrusión normal, en el sentido que en el estirado se estira en lugar de empujar al material a través de la boquilla. El estirado se realiza normalmente a temperatura ambiente, pero a veces también a temperaturas elevadas.

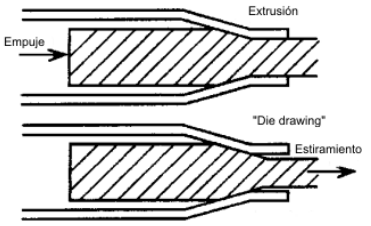
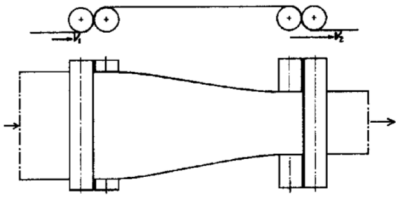


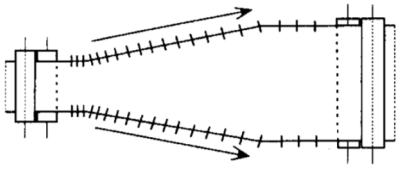
Diagrama esquemático que compara los procesos de extrusión convencional por empuje y por estirado (*die drawing*).

La extrusión por estirado puede generar láminas con orientación uniaxial o biaxial. Las siguientes figuras ilustran los procesos de *die drawing* para la producción de láminas con orientación uniaxial (a) y biaxial (b).

a) En el estirado *uniaxial* los rollos de alimentación impulsan la lámina a una velocidad V_1, y los rollos de estirado la impulsan a una velocidad mayor, V_2.



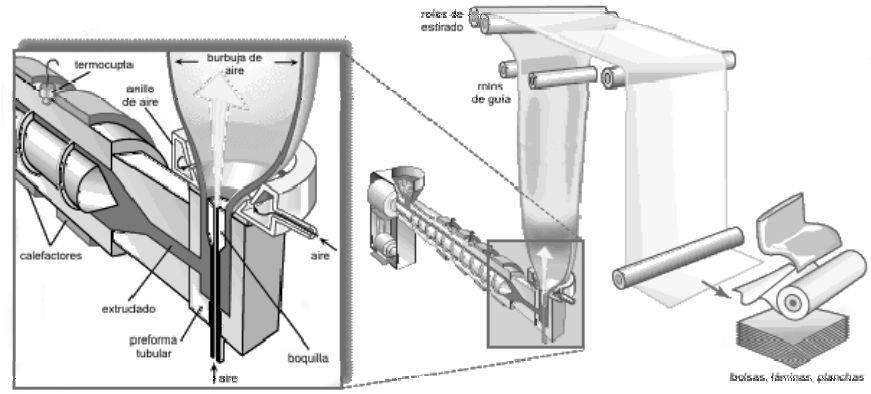
b) En el *die drawing* con orientación *biaxial*, se emplean clips (o mordazas) que se muestran en el dibujo como líneas cortas. Las mordazas estiran la lámina como indican las flechas, en forma longitudinal y lateral. No se muestra el mecanismo que arrastra a los clips.



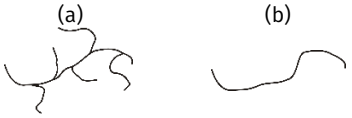
El estirado tanto uniaxial como biaxial orienta a las cadenas moleculares y mejora ciertas propiedades mecánicas como el módulo y la resistencia tensil con respecto al material isotrópico original del pellet. El *die drawing* con orientación uniaxial se emplea p.ej. para producir tuberías; y esto puede resultar en propiedades mecánicas mejoradas en la dirección del estiramiento pero pobres en la dirección perpendicular al mismo. Esto se mejora introduciendo orientación molecular en dos direcciones (o biaxial). La implementación del *die drawing* biorientado es compleja en los polímeros semicristalinos, porque las cadenas poliméricas deben reorientarse según dos direcciones en el estado sólido, a temperaturas cercanas pero por debajo del punto de fusión del material.

2.1.3. Soplado

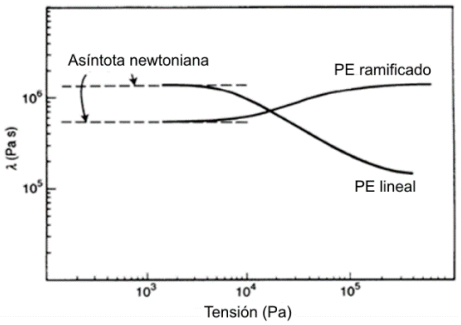
El soplado se emplea para obtener tanto películas (*films*) como botellas. La figura siguiente muestra el proceso continuo para la obtención de películas de PE. El proceso comienza con una extrusión del fundido a través de un anillo, con soplados con aire (interno y externo) a ambos lados del extrudado. Y el estirado de la lámina desde arriba induce primero un flujo elongacional en el fundido inicialmente transparente, que luego cristaliza.



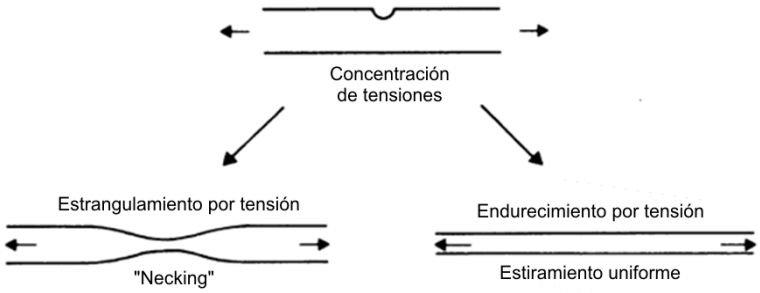
Para producir películas de PE por soplado, se prefiere emplear PE con ramas largas (fig. a) y no PE lineal (fig. b).



La figura adjunta compara la variación de la viscosidad elongacional con la tensión de tracción de un PE lineal y un PE ramificado. Se observa que el PE ramificado aumenta la viscosidad elongacional con la tensión de tracción, mientras que el PE lineal exhibe el clásico comportamiento de pseudoplasticidad.

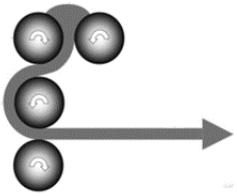


En la película, las tensiones se concentran en los puntos de angostamiento (*necking*); ver dibujo superior siguiente. En dichos puntos, el PE lineal tiende disminuir su viscosidad y a aumentar la zona de angostamiento (dibujo inferior izquierdo). En cambio, el PE ramificado tiende a endurecerse y a generar un estiramiento uniforme (dibujo inferior derecho).



2.1.4. Calandrado

El calandrado se emplea en la industria del papel y en la fabricación de neumáticos antes de la vulcanización, para mezclar la goma base con el resto de la formulación (negro de humo, azufre, etc.)



Una calandra consta de una serie de rodillos calientes, girando en direcciones opuestas unos con respecto a otros. El espesor de la lámina a producir queda definido por la distancia entre las superficies externas de los rodillos.

La alimentación a la calandra puede hacerse en forma de fundido, o como masa ablandada por plastificantes. La ventaja de esta técnica es que permite fabricar láminas de materiales muy viscosos que requieren tiempos de permanencia muy cortos a altas temperaturas porque se degradan fácilmente por tensión. El material que más se procesa mediante calandrado es el PVC plastificado flexible, semirrígido y rígido. También, se calandran otros termoplásticos, como el ABS, el PP, y las gomas.

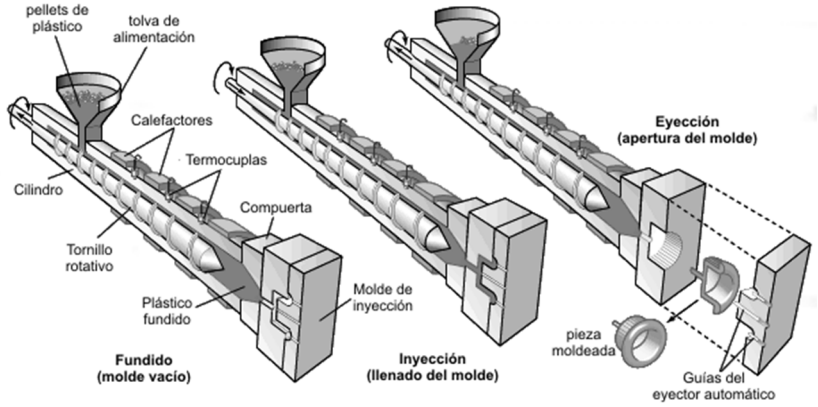
* * *

A continuación, analicemos los procesos discontinuos para la producción de piezas sólidas.

2.1.5. Moldeo por inyección

Una inyectora consta de una primera sección que es muy similar a una extrusora, con una tolva de alimentación y un cilindro con un tornillo sin fin o husillo que calienta, mezcla, homogeniza y empuja al material fundido. Pero en lugar de fluir continuamente por la boquilla, el material se inyecta cíclicamente en un molde.

La figura siguiente muestra un proceso de moldeo por inyección con tornillo reciprocante de paso variable. La matriz donde se moldea el producto no es un componente de la extrusora, sino un accesorio que debe fabricarse especialmente para cada tipo de producto. Una vez cerrado el molde, se inyecta el fundido, y este se mantiene a presión mientras se enfría, para que no se generen huecos derivados de la contracción del fundido al enfriarse. Luego, se abre el molde, se expulsa el objeto frío, se cierra el molde y se reinicia al ciclo. La siguiente figura fue modificada de *Encyclopaedia Britannica Inc.*



Pueden verse los siguientes videos sobre moldeo por inyección:

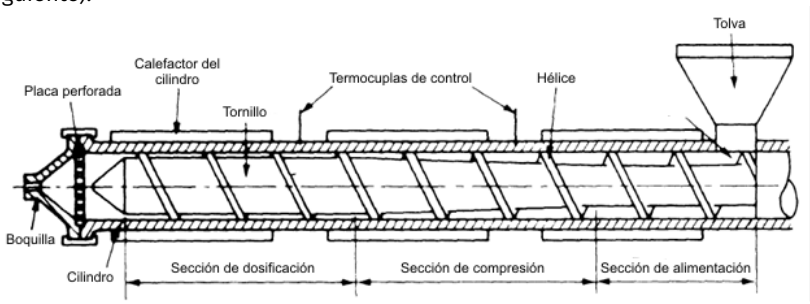
De la *Society of Manufacturing Engineers*:

http://www.youtube.com/watch?v=eUthHS3MTdA

De *Tronicarts-Multimedia-Agentur*:

https://www.youtube.com/watch?v=b1U9W4iNDiQ

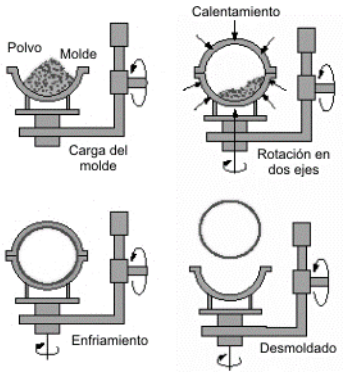
Como alternativa al tornillo de paso variable, se emplean también tornillos reciprocantes de paso constante y diámetro interno variable (ver figura siguiente).



La temperatura se incrementa a lo largo del tornillo, y se distinguen tres secciones. En la sección de *alimentación*, el polímero se funde, avanza a velocidad constante y se elimina el aire. En la sección de *compresión*, se aumenta la presión y la temperatura. En la sección de *dosificación* se genera la masa de fundido necesaria para producir la siguiente pieza por acción reciprocante del tornillo.

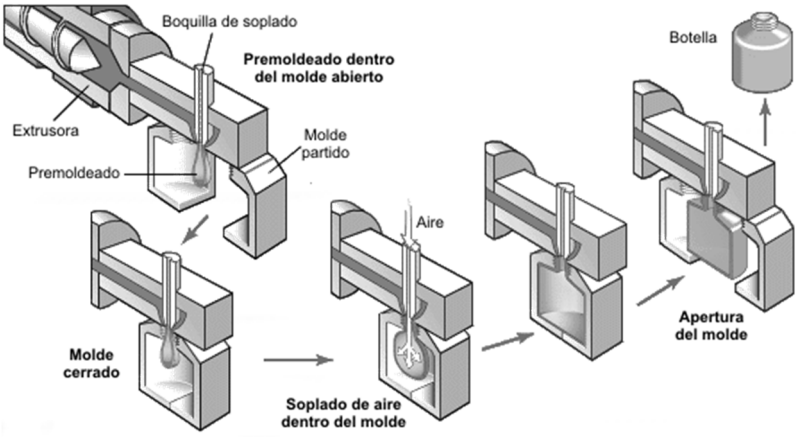
2.1.6. Moldeo rotacional

En el moldeo rotacional o *rotomoldeo*, se introduce un polímero en estado de polvo (o líquido) dentro de un molde. El molde se calienta y se lo hace girar en dos ejes perpendiculares entre sí. El polímero se adhiere a la superficie del molde, se funde y se crean piezas huecas de tamaños entre medianos y muy grandes, con relativamente poca pérdida de material y buena estabilidad.



2.1.7. Termoformado por soplado (para producción de botellas)

El moldeo o termoformado por soplado se encuentra muy extendido en el mercado, debido a la gran cantidad y variedad de botellas que pueden producirse empleando termoplásticos. La figura siguiente muestra un proceso directo para la obtención de botellas.

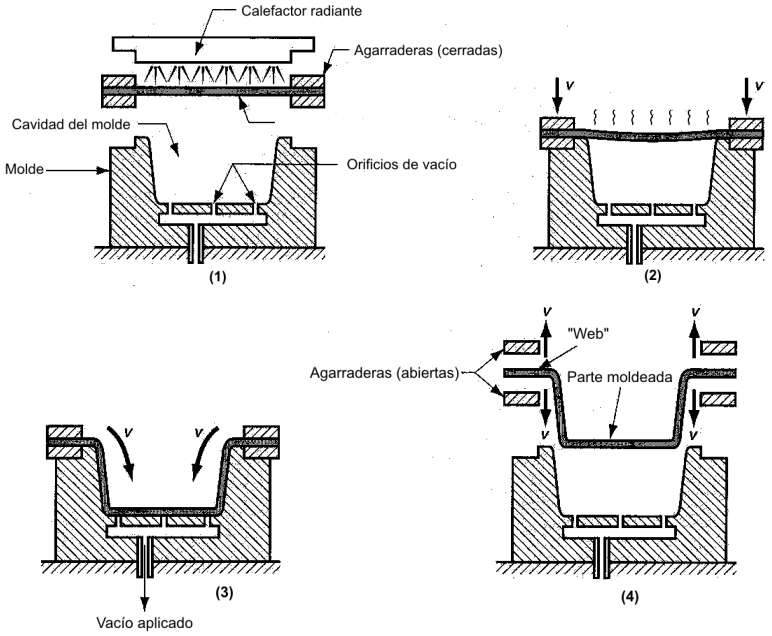


Ver video sobre producción de botellas de PET en:
http://www.youtube.com/watch?v=4O4Y2dnL1h4

Alternativamente, se emplean procesos en dos etapas. En la primera etapa, se extruda primero el polímero para formar un cilindro hueco de espesor relativamente ancho (*parison*, preforma o macarrón). En la segunda etapa, la preforma se calienta, y se la introduce en un molde aprisionada por uno de sus extremos. Luego, se cierra el molde y se insufla aire internamente hasta que el material se adapte a las paredes del molde. Por último, la botella se desmolda una vez fría.

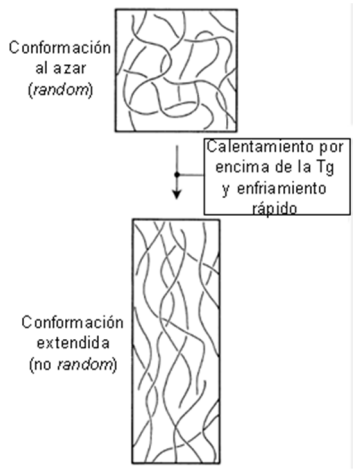
2.1.8. Termoformado por vacío

El termoformado por vacío permite fabricar vasitos a partir de láminas planas u otras preformas, de manera discontinua. Las figuras siguientes ilustran los cuatro pasos del proceso. Primero, se calienta una plancha o lámina de un termoplástico para que se ablande (fig. 1). Luego, se cierra el molde y se aplica vacío para que la lámina adopte la forma del molde (figs 2 y 3). Por último, la pieza se enfría y se retira (fig. 4).

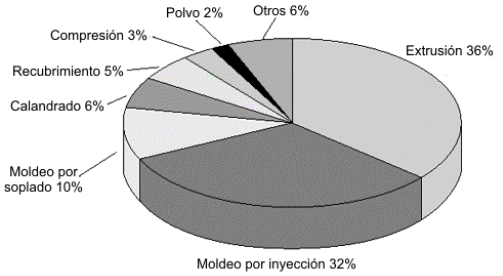


Los espesores más comunes de las láminas varían entre 0,2 mm (para envases descartables) y 6 mm o más (para carcasas de equipos).

El termoformado por vacío orienta a las moléculas en el sentido longitudinal del vaso, y por esa razón el producto es lateralmente frágil. Si el vasito frío se recalienta por encima de la Tg, entonces ocurre un encogimiento térmico del material termo-retráctil, por reovillamiento de las moléculas estiradas y "congeladas" por enfriamiento (memoria térmica).



Por último, la figura adjunta compara la importancia relativa de las distintas técnicas de procesamiento de termoplásticos.

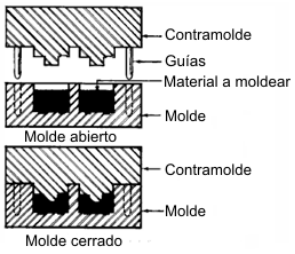


2.2. Producción de termorrígidos

En el caso de los termorrígidos, el polímero entrecruzado se genera generalmente en moldes cóncavos o convexos. También, se producen láminas o tuberías por la técnica de *pultrusión*.

2.2.1. Moldeo por compresión

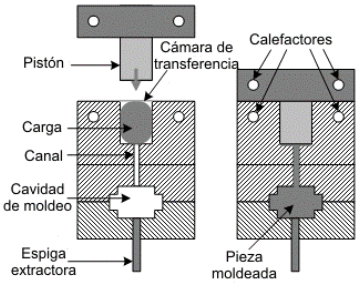
El moldeo por compresión se puede aplicar tanto a termoestables como a termoplásticos. Sin embargo, en el último caso este procedimiento es de poca utilidad (frente a los descriptos anteriormente) por la necesidad del enfriamiento posterior del molde. En cambio, en los termoestables el ciclo de enfriamiento no se requiere porque la forma queda definida por las reacciones de entrecruzamiento que impiden que el material caliente fluya.



2.2.2. Moldeo por transferencia (*transfer moulding*)

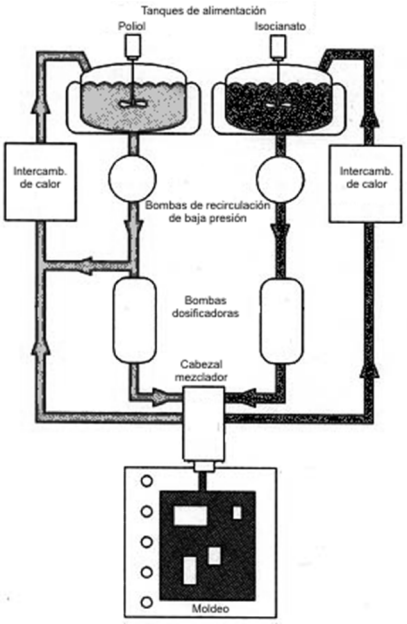
El moldeo por transferencia es un proceso en el que se carga y mide la cantidad de material a emplear, antes que tenga lugar el proceso de moldeo.

El material se precalienta y carga en una cámara y luego se emplea un émbolo (o pistón) para forzarlo hacia las cavidades del molde. A diferencia del moldeo por compresión, el llenado del molde a través del émbolo permite obtener mayores tolerancias dimensionales con menor impacto ambiental. Además, pueden emplearse mayores presiones que en el moldeo por inyección para el llenado del molde, y por lo tanto se puede partir de un material más sólido.



2.2.3. Moldeo por inyección reactiva (*reaction injection moulding* o RIM)

El RIM es una técnica que permite obtener (por inyección a baja presión) piezas de reactivos que polimerizan en un molde. La técnica permite por ejemplo producir piezas rígidas como paragolpes de coche o espumas de poliuretano mediante el curado de polioles con isocianatos. La producción de piezas requiere de tiempos del procesamiento relativamente cortos, del orden del minuto.

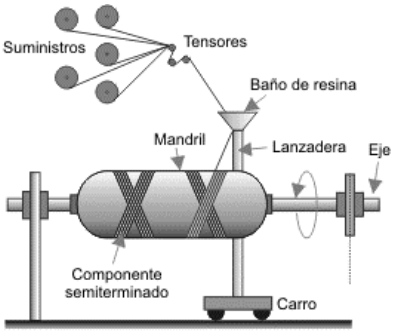


A continuación, analicemos los procesos de producción de *composites* de termorrígidos cargados con fibras.

2.2.4. Devanado de filamentos (*filament winding*)

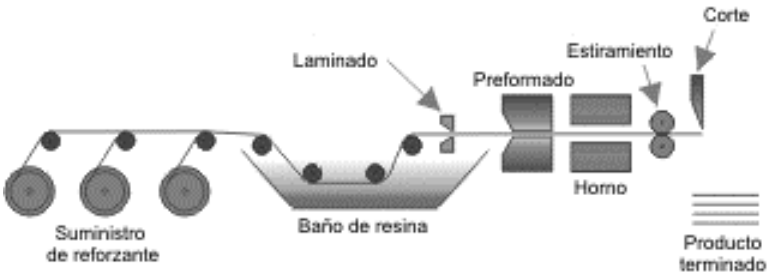
El devanado de filamentos, enrollado o bobinado, es una técnica de producción de materiales compuestos de formas cilíndricas. El proceso consiste en enrollar filamentos sometidos a diversas tensiones sobre un molde o mandril. El mandril gira mientras que un carro se mueve horizontalmente, depositando las fibras según el patrón deseado. Las fibras más comunes son de carbono o de vidrio y se embeben en alguna resina sintética. Una vez cubierto y del espesor requerido, el mandril se coloca en un horno para curar la resina. Luego, se retira el mandril, dejando el producto final con su hueco interno.

En este proceso, se puede controlar la tensión de los filamentos y su orientación (ángulo) en capas sucesivas, y permite por ejemplo la fabricación de tanques. Primero, se forma un *precomposite* por devanado de fibras de vidrio impregnadas en una resina base de poliéster no saturado, y luego la pieza se cura en horno.



2.2.5. Pultrusión

La pultrusión es un proceso continuo para la fabricación de materiales compuestos de sección transversal constante. El término combina las palabras *pull* y *extrusion*. A diferencia del proceso de extrusión donde se empuja el material, en la pultrusión se lo estira, y las materias primas se someten a un arrastre y parado para las operaciones de impregnado, conformado, curado y corte. Este proceso se caracteriza por lograr un buen acabado superficial.

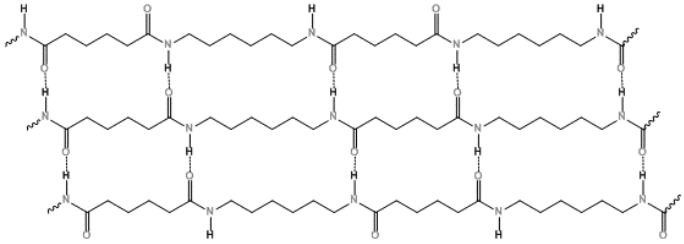


Los materiales de refuerzo (fibras, hebras tejidas o trenzadas) se impregnan primero con resina. Luego, sigue un proceso de preformado por arrastre a través de una matriz estacionaria calentada. Por último la preforma se cura en horno. Se utilizan diversos tipos de resinas, incluyendo poliéster, poliuretano y epoxi. La resina proporciona resistencia al medio ambiente (corrosión, luz UV, impacto); y las fibras de vidrio proporcionan resistencia mecánica y seguridad frente al fuego. Esta tecnología no está limitada a los termorrígidos, y se ha extendido también a termoplásticos como el PET y el polibutilén tereftalato o PBT.

2.3. Producción de fibras

Las *fibras* son materiales que contienen microcristales alineados en la dirección del hilado, por lo que son *anisotrópicos* en sus propiedades ópticas y mecánicas. Así p. ej., Las fibras orientadas son resistentes en la dirección de la fibra, pero débiles a ángulos rectos a las mismas. Además, las fibras exhiben una elevada resistencia tensil (o al estiramiento), pero una baja resistencia a la compresión.

La Tm de los cristales se incrementa al aumentar las fuerzas de atracción intermoleculares. Así p.ej., en el Nylon 6,6 la Tm es relativamente alta, por los puentes de H intermoleculares que se forman entre los átomos de oxígeno de los carbonilos y los hidrógenos de las amidas de las moléculas contiguas, ver figura siguiente.

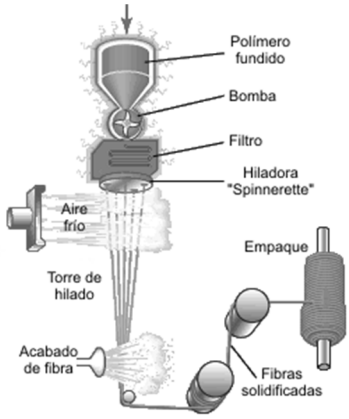


La elevada atracción intermolecular hace que las cadenas prácticamente no se deslizan una sobre otra. Por esto, las fibras de nylon no pueden estirarse mucho sin romperse, y son ideales para emplearlas en tanzas y sogas. Las fibras poliméricas pueden ser hiladas y empleadas como textiles. A continuación, se describen las principales técnicas de fabricación de hilados.

2.3.1. Hilado en seco desde fundido (*melt dry spinning*) para PET o Nylon 6,6

El hilado en seco es la principal técnica de obtención de hilados. El proceso se llama así porque no requiere emplear solventes.

La figura adjunta muestra un esquema del proceso de hilado en seco (fuente: *Encyclopaedia Britannica Inc.*) El polímero fundido se extruda a través de los orificios pequeños de un dispositivo llamado *spinnerette*, hilera o hilador. Estos dispositivos se parecen a los cabezales de ducha del baño, y pueden tener hasta varios cientos de orificios. La alimentación debe ser cuidadosamente filtrada porque los orificios son muy sensibles a impurezas y a la corrosión.



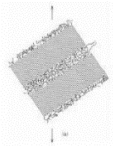
El polímero fundido procesado a través de una hilera genera filamentos fundidos continuos y amorfos, pero con las moléculas parcialmente alineadas en la dirección del flujo. Si dichos filamentos se enfrían por debajo de Tm, se forman primero microcristales planos (lamelares) por plegamiento molecular; pero luego dichos microcristales son reorientados en la dirección de la fibra por estiramiento y retorcimiento en frío (*cold drawing*); a una temperatura un poco por debajo de la Tg.

Se define la relación de estiramiento (*draw ratio*, λ) como:

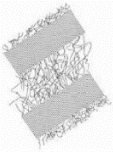
$$\lambda = \frac{\text{área transversal inicial}}{\text{área transversal material estirado}} = \frac{\text{velocidad giro 2a. rueda}}{\text{velocidad giro 1a. rueda}}$$

En el proceso del Nylon 6,6, el filamento se estira unas 4 veces con respecto a su dimensión original. Las lamelas microcristalinas iniciales giran y recristalizan en forma de cadenas paralelas a la dirección del estiramiento. Los microcristales reorientados se mantienen unidos entre sí por las secciones amorfas. Las figuras siguientes ilustran las etapas del proceso de reorientación de microcristales lamelares durante el estiramiento en frío.

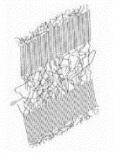
Supongamos que antes del estiramiento vertical, partimos de dos regiones lamelares separadas entre sí por una región amorfa. Las moléculas amorfas que interconectan a las lamelas se denominan cadenas de unión (*tie chains*).



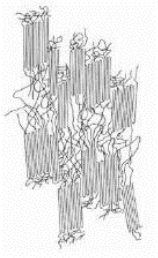
En una primera etapa del estiramiento, se estiran las moléculas amorfas que interconectan a las lamelas.



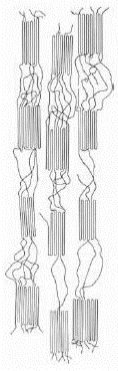
En una segunda etapa, las lamelas se inclinan retuercen, y la fase cristalina se reorienta en la dirección del estiramiento.



En una tercera etapa, se separan los distintos segmentos del bloque cristalino.



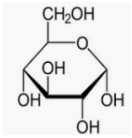
Por último, en la fibra final las lamelas resultan perpendiculares al estiramiento, y con las moléculas cristalinas alineadas en la dirección de la fibra. Se logra un grado de cristalinidad que es mayor que el inicial, y las regiones cristalino-amorfas adquieren estructuras que se denominan “brochette de carne” (*shish kebab*).



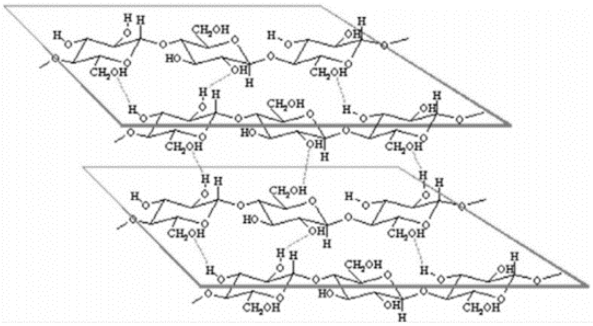
2.3.2. Hilado húmedo (*wet spinning*) para obtención de celulosa regenerada o *rayon*™

La celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza, y constituye un 33% de toda la materia orgánica vegetal. La madera y el algodón contienen respectivamente un 50% y un 90% de celulosa. La celulosa sirve como material estructural de las plantas superiores, y es insoluble en agua.

La celulosa se obtiene por "polimerización" de la D-glucosa (ver estructuras en esquemas siguientes). Una molécula de celulosa contiene entre 10.000 y 15.000 unidades de D-glucosa.

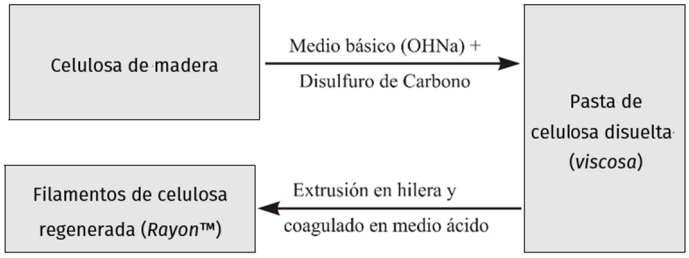


Las cadenas de la celulosa son lineales y rectas. Y se generan estructuras cristalinas laminares por asociación de las cadenas mediante puentes H.



Obtención del *Rayon*

El proceso del *rayon* emula el proceso natural de los gusanos de seda, que transforman la celulosa de las plantas en fibras semicristalinas. El proceso requiere de dos etapas principales. En la primera etapa, se obtiene la *viscosa* (una celulosa modificada químicamente disuelta en medio acuoso); y en la segunda se regenera la celulosa cristalina por coagulación e hilado húmedo de la viscosa:



La etapa de *obtención de la viscosa* involucra a su vez a los pasos que se listan a continuación.

Paso 1. Se procesan “chips” de madera o fibras de algodón para generar láminas de celulosa purificada que semejan a grandes papeles secantes. Estas láminas se sumergen en hidróxido de Na (soda cáustica) para generar grumos de álcali-celulosa mediante la reacción:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\ NaOH \rightarrow (C_6H_9O_4ONa)_n + n\ H_2O$$

Paso 2. Se adiciona disulfuro de C líquido, para transformar los grumos de álcali-celulosa en grumos de xantato de celulosa:

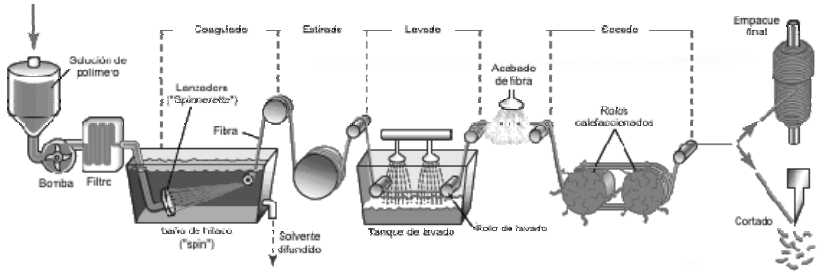
$$(C_6H_9O_4ONa)_n + n\ CS_2 \rightarrow (C_6H_9O_4O\text{-}SC\text{-}SNa)_n$$

Paso 3. Se obtiene una solución de moléculas de celulosa llamada viscosa por disolución de los grumos de xantato de celulosa en una solución débil de soda cáustica, mediante:

$$(C_6H_9O_4O\text{-}SC\text{-}SNa)_n + n\ H_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + n\ CS_2 + n\ NaOH$$

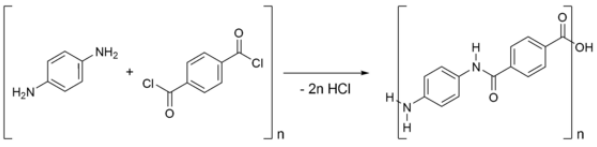
La viscosa obtenida exhibe el color y la consistencia de una miel.

La segunda etapa del *hilado húmedo de la viscosa* se describe a continuación. La solución polimérica (viscosa) es forzada a través de una *spinnerette* hacia un baño de ácido sulfúrico donde el xantato de celulosa se coagula y genera entre 1 y 20000 filamentos de *celulosa regenerada*. Dichos filamentos se combinan y retuercen para producir un hilo de rayon del diámetro requerido. Por último, el hilo se lava y seca. La siguiente figura ilustra el proceso de hilado húmedo del *rayon* (fuente: *Encyclopaedia Britannica Inc.*)

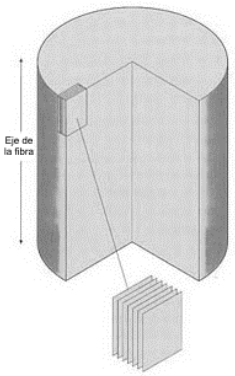


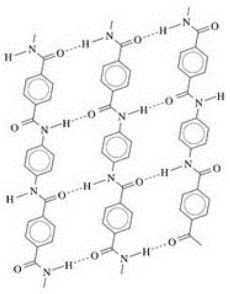
2.3.3. Hilado húmedo con chorro seco (*dry-jet wet-spinning*) para fibras de Kevlar

Algunos polímeros no pueden fundirse porque se degradan antes. Tal es el caso de las poliamidas aromáticas de moléculas rígidas y regulares como la polipara-fenilén tereftalamida o Kevlar™. El Kevlar es una poliamida aromática que se obtiene en una policondensación entre la 1,4 fenilén diamina y el cloruro de tereftaloílo:



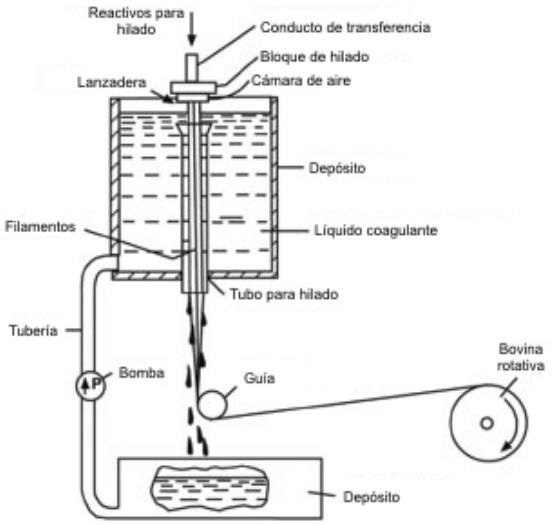
Las fibras de Kevlar son 5 veces más resistentes que alambres de acero del mismo peso. Están constituidas por estructuras cristalinas planares rígidas, con uniones intermoleculares del tipo puente de H.





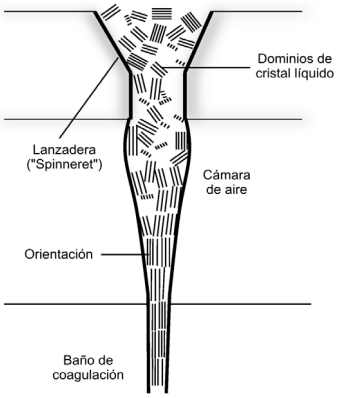
Las fibras de Kevlar se procesan mediante la técnica denominada de "hilado húmedo con chorro seco" (*dry-jet wet-spinning*). Se parte de un cristal líquido de Kevlar en ácido sulfúrico concentrado; y dicho cristal líquido se procesa en el equipo que se ilustra en la figura siguiente.

En la parte superior, se muestra el *spinnerette* que genera un "chorro seco" del cristal líquido al aire. En seguida, dicho chorro se sumerge en un tubo de agua fría para lavar el ácido y coagular el polímero en forma de fibra.



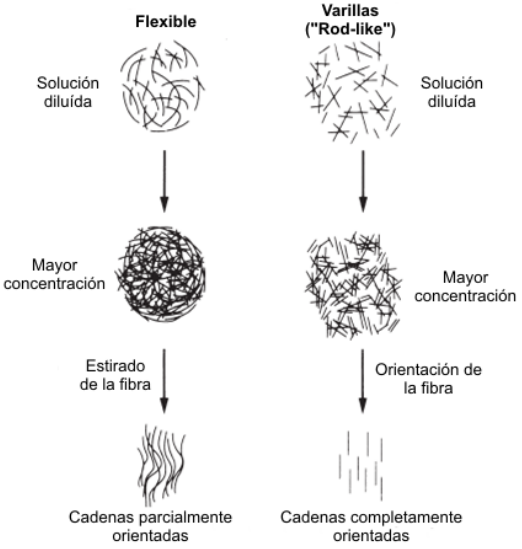
La fibra se retira y seca hacia un costado, mientras que el líquido coagulante (el agua) es recolectada en el recipiente inferior y recirculada.

La figura adjunta ilustra la orientación molecular de las moléculas rígidas del cristal líquido de Kevlar durante su extrusión en el *spinnerette* y en la cámara de aire intermedia, previa a su introducción al baño de coagulación. En el baño, las moléculas ya están perfectamente orientadas en el sentido de la fibra.



La figura siguiente compara el comportamiento de soluciones diluidas y concentradas de moléculas flexibles como las del PE, el *iso*-PP o el PET con el comportamiento de moléculas tipo varillas rígidas como las del Kevlar.

En el caso de las moléculas flexibles, es imposible lograr un alto nivel de orientación molecular durante el estirado de la fibra. En cambio, la rigidez molecular y las atracciones intermoleculares del Kevlar contribuyen a generar moléculas perfectamente orientadas en la dirección de la fibra.



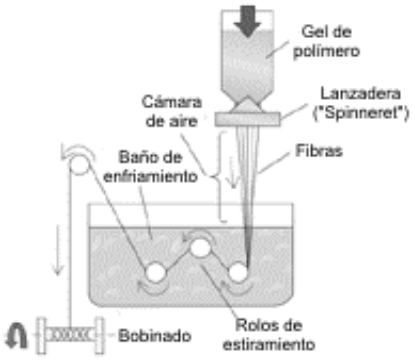
2.3.4. Hilado de gel (*gel spinning*) para la obtención de fibras de PE de masa molar ultra-alta (UHMWPE)

Las moléculas de un PE normal contienen entre 700 y 1800 unidades monoméricas. En cambio, en el PE de alto módulo (*high modulus polyethylene* o HMPE), también llamado PE de alta performance (o HPPE), las moléculas son muy largas, con masas molares entre 2 y 6 MDa (o conteniendo entre 100.000 y 250.000 unidades monoméricas, aproximadamente).

Las fibras de HMPE son altamente resistentes, y se emplean en protección balística y en medicina. Se obtienen por la técnica de hilado de gel (o *gel spinning*),

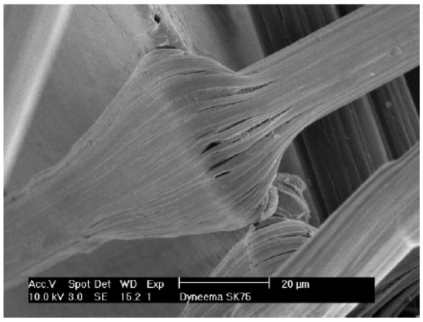
que se basa en minimizar los enredamientos moleculares aislando a las moléculas individuales en una solución diluida. Cuando se forma la fibra, las moléculas exhiben una orientación paralela mayor al 95% y grados de cristalinidad de hasta 85%. (En cambio, en una fibra de Kevlar, la resistencia se basa en atracciones intermoleculares grandes entre cadenas relativamente cortas.)

La figura adjunta muestra un equipo de hilado de gel. El UHMWPE se extruda a través del aire a una temperatura muy controlada, para luego enfriarlo en un baño de agua.



Se obtiene una fibra con un muy alto grado de orientación molecular y con una resistencia tensil excepcionalmente alta.

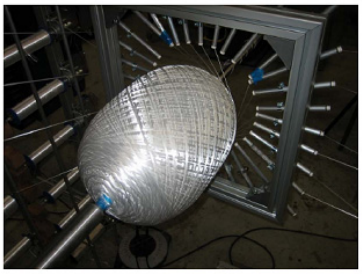
En la micrografía SEM adjunta, se observa que un filamento de UHMWPE no se corta cuando es estirado sobre el filo de una hoja de afeitar.



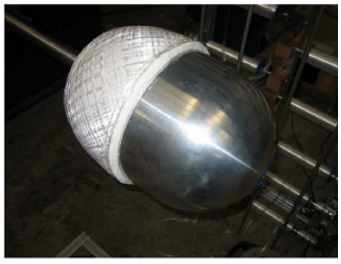
Los distintos hilados se caracterizan por una propiedad denominada “tex”, que se define como el peso en gramos de 1 km de hilado. Así p. ej., una fibra de UHMWPE Dyneema® SK de 75 hilos y tex = 176 g/km exhibe las siguientes propiedades: resistencia tensil = 3,4 GPa; módulo de Young = 110 GPa; y densidad = 975 Kg/m^3.

La figura adjunta muestra cascos de combate ultrarresistentes producidos a partir de fibras de HMPE. Los cascos se obtienen por devanado de múltiples capas de fibras de UHMWPE perpendiculares entre sí, como se ilustra a continuación.

La fig. (a) siguiente muestra el proceso de devanado de filamentos con múltiples hilos; y la fig. (b) muestra el preformado obtenido por corte y soldadura.

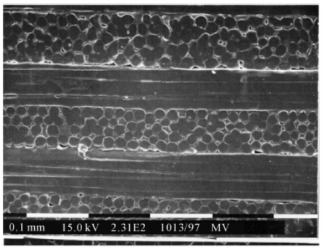


(a)



(b)

La micrografía SEM adjunta muestra una sección transversal del casco de combate; donde se observan las múltiples capas de filamentos en direcciones perpendiculares entre sí.



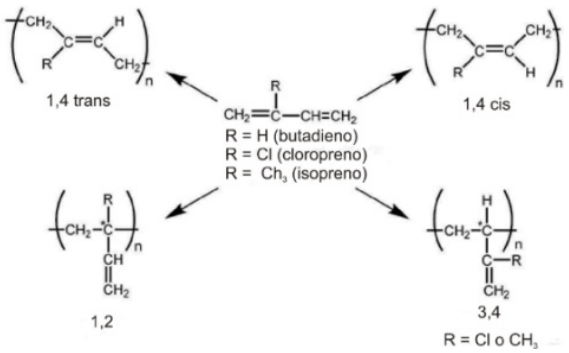
2.4. Síntesis de las gomas base y producción de neumáticos

Los elastómeros son materiales que permiten grandes deformaciones (de hasta 1000%), con recuperación elástica rápida y reversible. Una goma se comporta en forma elastomérica si se encuentra *entrecruzada*, *curada* o *vulcanizada*. Este proceso evita el deslizamiento molecular irreversible, como el que ocurre por ejemplo cuando se estira una goma de mascar. Los objetos elastoméricos se producen normalmente en dos etapas. Primero, se *sintetiza la goma base* y luego se dicha goma *se vulcaniza en presencia de cargas.*

2.4.1. Síntesis de cauchos base comerciales (no entrecruzados)

Los elastómeros más importantes del punto de vista de su volumen de producción son los derivados de los *monómeros diénicos* como el *butadieno*, el *isopreno* y el *cloropreno*.

La figura adjunta muestra los Isómeros de las unidades repetitivas de los distintos *polímeros lineales* que se obtienen a partir de *monómeros diénicos puros*. Nótese que las dobles ligaduras residuales pueden estar o no en la cadena principal.

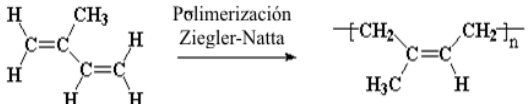


Caucho natural de Hevea brasiliensis (*natural rubber* o NR)

Este material es un poliisopreno con 100% de unidades 1,4-*cis*, que cristaliza reversiblemente bajo tensión.

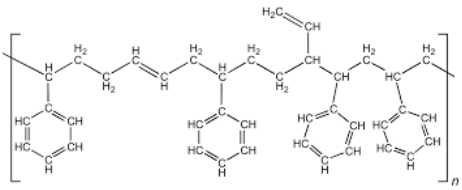
Caucho natural "sintético" (un oxímoron?)

Este material es un poliisopreno con 95% de unidades 1,4 *cis*, que se obtiene por polimerización Ziegler-Natta en reactores agitados:

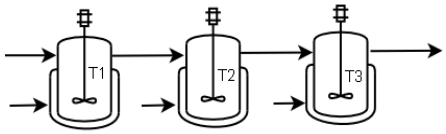


Copolímero aleatorio de estireno y butadieno (*styrene-butadiene rubber* o caucho SBR)

El caucho SBR es un copolímero aleatorio de estireno y butadieno, ver esquema adjunto. Se obtiene por copolimerización radicalaria en emulsión de estireno y 1,4 butadieno.



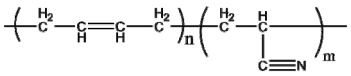
Los procesos continuos en frío se llevan a cabo entre 5 y 10 °C en trenes de hasta 15 reactores agitados continuos.



Se alimenta una emulsión acuosa de estireno, butadieno e iniciador y se obtiene un *latex* de caucho SBR. El látex producido debe coagularse y secarse; obteniéndose finalmente una goma blanca no elastomérica en forma de migas compactadas que se vende a los fabricantes de neumáticos y suelas. El caucho SBR más común contiene 24% en masa de PS y 76% de PB; y en el proceso frío las unidades repetitivas del butadieno exhiben la siguiente microestructura típica: 59% en peso de 1,4-*trans*, 23% en peso de 1,2-vinilo y 18% en peso de 1,4-*cis*

Copolímero aleatorio de acrilonitrilo y butadieno (*acrylonitrile-butadiene rubber*, caucho NBR o caucho "nitrilo")

La figura muestra la estructura del caucho "nitrilo".



Esta goma exhibe un grupo ciano que es altamente polar, y por ello el elastómero entrecruzado resultante exhibe una alta resistencia a ser hinchado por hidrocarburos. Y esto permite que el material sea empleado p.ej. en mangueras de carga de combustibles.

La tabla siguiente ilustra la evolución del consumo mundial (en toneladas) de caucho sintético y caucho natural a lo largo del siglo XX.

Año	Cauchos Sintéticos	Caucho Natural	Total
1900	—	50.000	50.000
1920	—	300.000	300.000
1940	100.000	1.100.000	1.200.000
1950	700.000	1.600.000	2.300.000
1960	1.700.000	2.100.000	3.800.000
1970	4.600.000	2.300.000	6.900.000
1980	8.600.000	3.200.000	11.800.000
1996	9.560.000	6.120.000	15.680.000
2000	10.976.000	7.070.000	18.046.000

La tabla siguiente muestra los porcentajes de los distintos tipos de cauchos sintéticos consumidos en los Estados Unidos (1985).

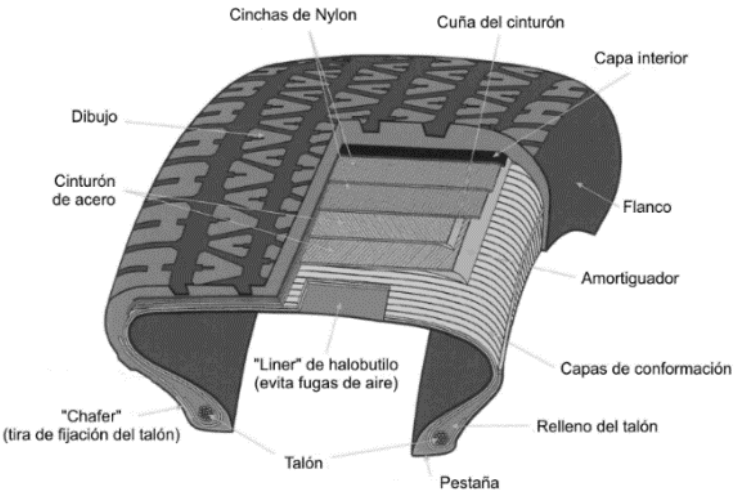
Tipo	Toneladas métricas	% del total
SBR	1.960.000	59
Polibutadieno	560.000	17
Policloropreno	175.000	5
Caucho nitrilo	95.000	3
Caucho butilo	190.000	6
EPDM	190.000	6
Poliisopreno	90.000	3
Otros	40.000	1
Total	3.300.000	100

En el proceso de vulcanización con azufre, las cadenas de la goma base se entrecruzan entre sí mediante puentes de azufre, por ataque a las dobles ligaduras residuales de los cauchos base. Se genera en principio una única molécula de masa molar “infinita” que pueden envolver a cargas sólidas, fibras, etcétera.

2.4.2. Producción de neumáticos

Los neumáticos son *productos compuestos* que se basan en cauchos vulcanizados naturales y sintéticos, pero que también incluyen a un gran número de cargas como negro de humo, y materiales como telas y alambres.

La figura siguiente muestra la sección transversal de un neumático radial.



La masa de un neumático de 21 lbs de peso, se desglosa aproximadamente como sigue:

a) 5 lbs corresponden a 30 tipos distintos de cauchos sintéticos;

b) 4 lbs corresponden a 8 tipos distintos de cauchos naturales;

c) 5 lbs corresponden a 8 tipos de negro de humo;

d) 1 lb corresponde a cuerdas de acero para mallas;

e) 1 lb corresponde a fibras poliéster y nylon;

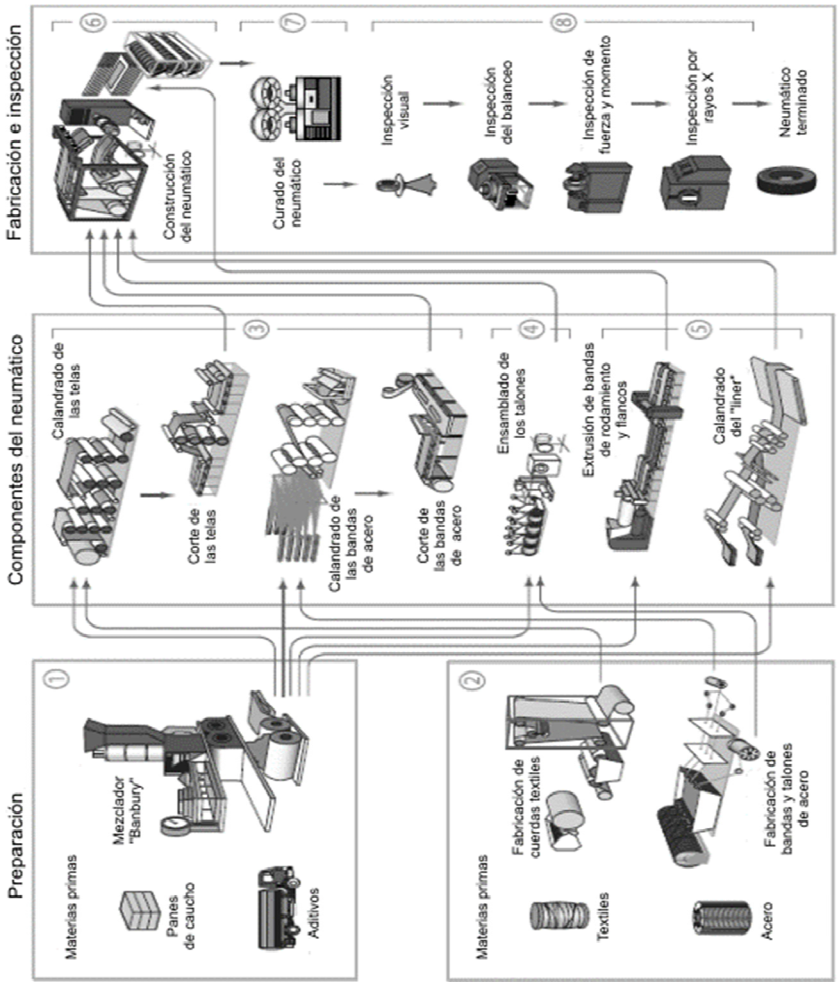
f) 1 lb corresponde al alambre de acero para el zócalo; y

g) 3 lbs corresponden a 40 compuestos químicos como ceras, aceites, y pigmentos.

Etapas del proceso de fabricación de un neumático

La figura siguiente ilustra las etapas de un proceso de fabricación de neumáticos. Corresponden a información de la empresa Michelin, ver el video correspondiente en:

http://www.youtube.com/watch?v=K474RYse9P8



Etapas 1 y 2 de preparación

1) Formulación de las gomas base por calandrado (en equipo *Banbury*) de los fardos de SBR, NR, goma butílica, etcétera con cargas como el S, negro de humo, etcétera.

2) Producción de las fibras textiles, mallas de acero, alambres de acero, etcétera.

Etapas 3 a 5 de producción de los componentes

3) Obtención de telas y mallas metálicas.

4) Armado del talón de alambres de acero (*tire bead*).

5) Calandrado de las gomas formuladas para la banda de rodamiento (*tread*), para las paredes laterales (*sidewalls*) y para la capa interna (*innerliner*).

Etapas 6 a 8 de construcción del neumático e inspección

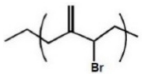
6) Armado del neumático sin vulcanizar desde "adentro hacia afuera", es decir, comenzando por la capa interna impermeable a los gases de *caucho halobutilo*

(ver estructura molecular más abajo) y terminando con el agregado de la banda de rodamiento.

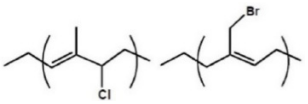
7) Vulcanización en molde caliente, con inyección de agua interna a presión y generación de la forma externa de la banda de rodamiento.

8) Inspección y control de calidad.

Nota. El *caucho halobutilo* es un terpolímero. La fig. a) muestra el isómero más importante, y la fig. b) los isómeros minoritarios.



(a)



(b)

Capítulo 2.
Estructura molecular y cristalinidad

1. MACROESTRUCTURA MOLECULAR (O ESTRUCTURA INTERMOLECULAR)

La *macroestructura* molecular de un polímero queda definida por una o más de las siguientes *distribuciones*:

a) de las *masas molares* (es el caso de todos los polímeros sintéticos);

b) de la *composición química en los copolímeros*; y

c) del número de ramas largas por molécula (en polímeros con ramas laterales largas).

Nótese lo siguiente:

1) para la macroestructura molecular, no interesan ni el orden, ni la distribución de las distintas unidades repetitivas a lo largo de las moléculas;

2) cuando se habla de la "distribución de una variable genérica z", dicha variable z siempre se representa en abscisas; y

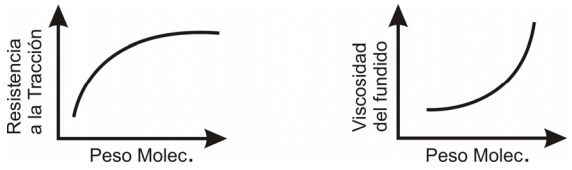
3) las distribuciones se denominan *en base al número* o *en base al peso* (*o la masa*) si en ordenadas se representan respectivamente, a variables proporcionales al *número de moléculas* o a variables proporcionales a las *masas* de cada variedad molecular en que fueron clasificadas las moléculas de la muestra.

Todos los polímeros sintéticos y muchos de los naturales como los hidratos de carbono exhiben *distribuciones de sus masas molares*.

1.1. Masas molares medias y propiedades de los termoplásticos

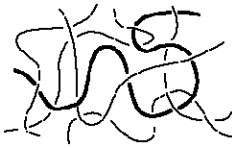
¿Por qué importan las masas molares medias?

En la mayoría de los termoplásticos, las masas molares medias en peso se encuentran en el rango (20.000 g/mol < $\overline{M}_w$ < 300.000 g/mol); y este rango resulta de una solución de compromiso entre las propiedades termo–mecánicas del sólido (que mejoran al aumentar $\overline{M}_w$) y la facilidad de procesamiento del fundido (que empeoran al aumentar $\overline{M}_w$), ver las figuras siguientes:



Para comprender las formas de las figuras anteriores, analicemos un material amorfo típico de alta masa molar, cuya estructura molecular se representa esquemáticamente en la figura siguiente.

En un termoplástico, las propiedades del sólido y del fundido dependen fuertemente de la masa molar media entre puntos de enredamiento ($M_{enr.}$); y dicha media depende a su vez de varios factores como la temperatura, la flexibilidad molecular y las atracciones intermoleculares.



En muchos termoplásticos amorfos de cadenas flexibles, se ha observado que la *masa molar media entre puntos de enredamiento* es de alrededor de 25.000 g/mol.

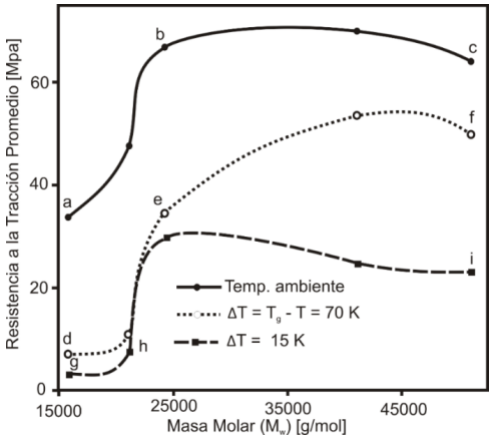
Las siguientes figuras ilustran la variación con la masa molar de: a) la resistencia tensil de un termoplástico sólido y b) las viscosidades de una serie de termoplásticos fundidos.

Ej. 1. Efecto de $\bar{M}_w$ sobre la resistencia tensil de un termoplástico a varias temperaturas por debajo de la Tg

Las curvas de la figura adjunta muestran como varía la resistencia tensil con la masa molar media y con la temperatura.

La curva superior fue obtenida a temperatura ambiente, y las inferiores a mayores temperaturas (a 70 y a 15 ºK por debajo de la Tg).

Se observa que la resistencia tensil: a) aumenta con la masa molar hasta $\bar{M}_w \cong 25000$ g/mol; y b) se reduce con la temperatura.



Ej. 2. Efecto de $\bar{M}_w$ sobre la viscosidad de una serie de termoplásticos fundidos

El peso molecular tiene una gran importancia en la transformación de los fundidos poliméricos en objetos útiles.

Si un termoplástico se calienta por encima de la Tm en el caso de los semicristalinos y por encima de la Tg en los amorfos, muchos de los fundidos obtenidos exhiben pendientes similares si se representa a la viscosidad a velocidad de corte nula *vs.* $\bar{M}_w$ en un gráfico doble logarítmico. En el gráfico siguiente, las distintas curvas se muestran apiladas y sin mostrar los valores absolutos. Esto, a efectos de ilustrar los valores similares de las pendientes tanto por encima como por debajo de una cierta masa molar media crítica que se asocia a la masa molar media entre puntos de enredamiento, y vale aproximadamente: $M_{\text{enr}} \cong 25000$ g/mol.

En el gráfico, se observan dos zonas claramente diferenciadas:

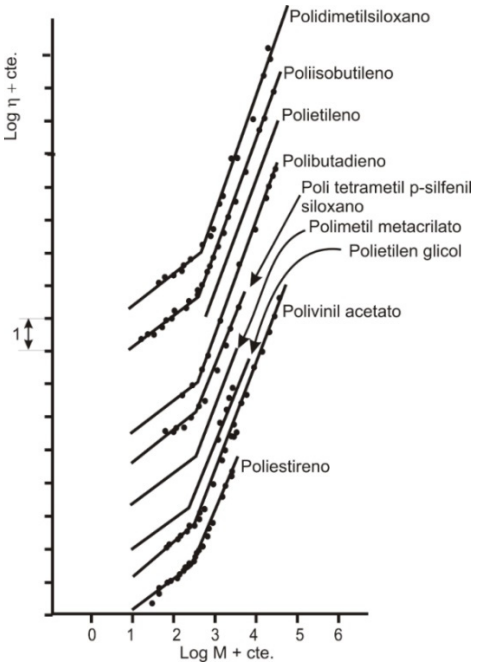
1) Para $\bar{M}_w < M_{\text{enr.}}$ es:

$$\eta_0 \propto \bar{M}_w$$

2) Para $\bar{M}_w > M_{\text{enr.}}$ es:

$$\eta_0 \propto (\bar{M}_w)^{3,4}$$

Notar la enorme velocidad de crecimiento de la viscosidad cuando $\bar{M}_w$ excede el valor crítico $M_{\text{enr.}}$. A bajas masas molares, los enredamientos afectan poco, y las deformaciones resultan proporcionales a los esfuerzos aplicados.



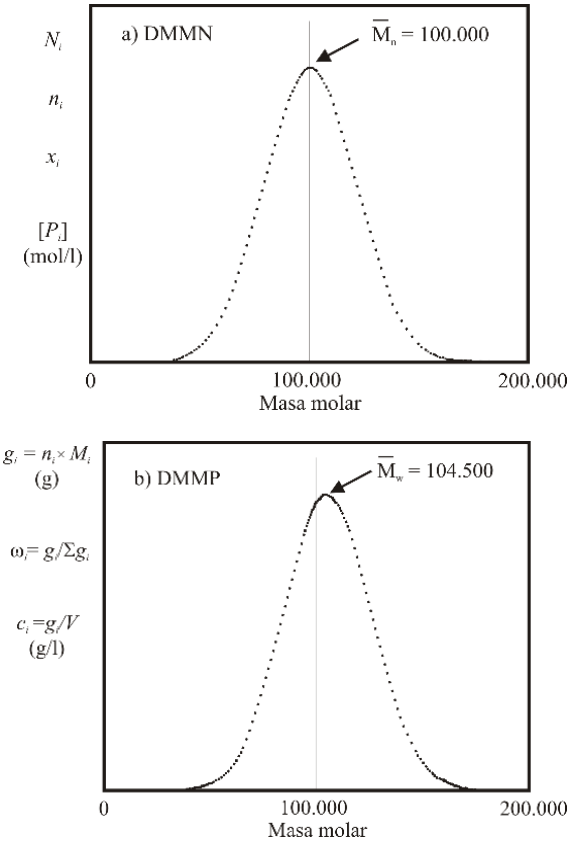
Pero por encima de una longitud de cadena crítica, los enredamientos empiezan a jugar un papel muy importante sobre la viscosidad. Así p.ej. al duplicar la $\bar{M}_w$ de un alto polímero, se incrementa la viscosidad del fundido por un factor de ($2^{3,4} \cong$ 10!). Sin embargo, en la práctica esa influencia es menor porque en la región de altas velocidades de corte que se observan en el procesamiento de polímeros (en la extrusión o en la inyección), el exponente de 3,4 se ve reducido, y entonces afecta menos el aumento de la $\bar{M}_w$.

1.2. Distribuciones de masas molares, medias, varianza y dispersidad

1.2.1. Distribución de masas molares

Las siguientes figuras representan a una distribución de masas molares (DMM) relativamente angosta. Dicha distribución se muestra de dos formas distintas: con ordenadas proporcionales al número de moléculas (gráfico superior), y con ordenadas proporcionales a la masa de moléculas (gráfico inferior). Para cada una de los *i* tipos de masas molares distintas, en las *distribuciones en base al número* (DMMN), se representan en ordenadas variables proporcionales entre sí como el número de moléculas N_i, el número de moles n_i, la fracción molar x_i, y la concentración molar $[P_i]$ en mol/L. En cambio, en las *distribuciones en base al peso* (o la *masa*, DMMP), en ordenadas se representan variables como la masa g_i en g, la fracción másica ω_i, y la concentración másica c_i en g/L.

Nótese que la transformación de una DMMN a una DMMP equivale a multiplicar los valores de las ordenadas por las abscisas; y por esto la media aritmética de la DMMP ($\bar{M}_w$) resulta siempre mayor que la media aritmética de la DMMN ($\bar{M}_n$).



Estrictamente, las distribuciones de masas molares son siempre *discretas* en *M*; y además en los homopolímeros los puntos se encuentran a múltiplos de la masa molar de la unidad repetitiva. En altos polímeros, es imposible medir las cantidades de cada una de las cientos o miles de especies moleculares distintas, y resulta más conveniente representar a dichas distribuciones como funciones *continuas* en *M* o en log *M*. Pero nótese que en las distribuciones continuas, en ordenadas debemos representar en ordenadas a las derivadas de la masa o los moles. Así p.ej., representamos a (d*g*/d*M vs. M*) en lugar de (*g vs. M*), para que la integral bajo la curva represente a la masa del polímero analizado.

Alternativamente, en abscisas también puede representarse a la *longitud de cadena* (o *grado de polimerización*) r_i, con (r_i = 1, 2, 3, ...). En *homopolímeros lineales*, y exceptuando la pequeña contribución de los extremos de cadena, se verifica que:

$$r_i \cong \frac{M_i}{\mathrm{M}_{\text{unidad repetitiva}}}; \qquad (r_i = 1, 2, 3, \dots)$$

En cambio, la ecuación anterior no es válida para los *copolímeros* porque la masa molar de cada especie molecular depende de su composición química y vale:

$$M_i = r_{i,\mathrm{A}}\, M_{\mathrm{u.r.,A}} + r_{i,\mathrm{B}}\, M_{\mathrm{u.r.,B}} + \dots$$

donde $r_{i,j}$ es el número de unidades repetitivas del tipo *j; y* $M_{\text{u.r.},j}$ es la masa molar de la unidad repetitiva *j*. Por esta razón, las DMM de copolímeros se representan únicamente como funciones continuas de las masas molares.

2.4.3. Masas molares medias

A partir de una distribución discreta de masas molares (en masa o en número), pueden calcularse las masas molares medias que se definen a continuación.

Masa molar media en número

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i = \frac{g}{n° \; moles} = \frac{\sum g_i}{\sum \frac{g_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{\omega_i}{M_i}}$$

Masa molar media en peso

$$\bar{M}_w = \frac{\sum g_i M_i}{\sum g_i} = \sum \omega_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Masa molar promedio z

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum (g_i M_i) M_i}{\sum g_i M_i}$$

Momentos de orden k (= 0, 1, 2,...) de una DMM en base al número

Definimos a los *momentos de orden k* (= 0, 1, 2,...) como:

$$\lambda_k \equiv \sum_i N_i \; M_i^k$$

Entonces, resultan:

$$\bar{M}_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \quad ; \quad \bar{M}_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad ; \quad \bar{M}_z = \frac{\lambda_3}{\lambda_2}$$

Las masas molares medias definidas anteriormente son absolutas, en el sentido que solo dependen de la muestra en sí. En cambio, la masa molar media viscosa que se define a continuación depende también de las condiciones de la medición.

Masa molar media viscosa

Esta media se relaciona con la viscosidad de soluciones poliméricas diluidas, y su valor depende de la interacción solvente–polímero a través del exponente *a*.

$$\bar{M}_v \equiv \sum_i \left(\omega_i M_i^a\right)^{1/a}$$

donde $\bar{M}_v$ es la *masa molar media viscosa*, y el exponente *a* depende de la temperatura, de la naturaleza del polímero y de la naturaleza del solvente. Para *polímeros lineales en buenos solventes*, *a* varía entre 0,5 y 1, y se estima mediante la siguiente ecuación de Mark–Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = \mathrm{K}\,(\bar{M}_v)^a \; ; \qquad (0{,}5 < a < 1)$$

donde $[\eta]$ es una variable que se denomina *viscosidad intrínseca*.

En base a las definiciones anteriores, y para el rango mencionado del exponente *a*, se verifican las siguientes desigualdades:

$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_w \leq \bar{M}_z$$

Nótese que con (0,5 < a < 1), la masa molar media viscosa resulta intermedia entre $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$.

Longitudes medias de cadena (o grados de polimerización medios)

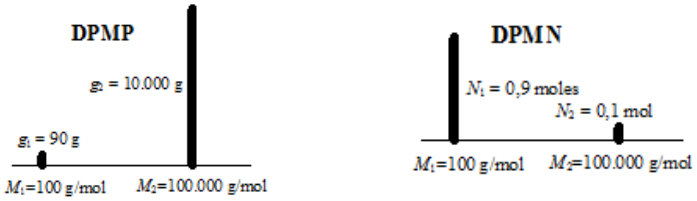
En el caso de los homopolímeros, podemos reemplazar a M_i por r_i y calcular las correspondientes longitudes medias de cadena (o grados medios de polimerización), que también se ordenan como sigue:

$$\bar{r}_n \leq \bar{r}_v \leq \bar{r}_w \leq \bar{r}_z$$

Nótese que las últimas desigualdades no se verifican en el caso de copolímeros de composición variable.

Ej. 1: masas molares medias de una DMM estrictamente bimodal

Supongamos una hipotética distribución constituida por g_1 = 90 g de moléculas de M_1 = 100 g/mol; y g_2 = 10.000 g de moléculas de M_2 = 100.000 g/mol. Las distribuciones de pesos moleculares en base al peso (DPMP) y en base al número (DPMN) se ilustran a continuación:



Las masas molares medias en número y en peso valen:

$$\bar{M}_w = \frac{g_1 M_1 + g_2 M_2}{g_1 + g_2} = \frac{90\times100 + 10.000\times100.000}{90 + 10.000} = \frac{1.000.009.000}{10.090}$$

$$= 99.109 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_n = \frac{g_1 + g_2}{g_1/M_1 + g_2/M_2} = \frac{90 + 10.000}{90/100 + \frac{10.000}{100.000}} = \frac{10.090}{1}$$

$$= 10.090 \text{ g/mol}$$

Del ejemplo anterior, se concluye que: a) pequeños agregados de fracciones de baja masa molar reducen fuertemente a $\bar{M}_n$ pero afectan poco a $\bar{M}_w$; y b) pequeños agregados de fracciones de alta masa molar elevan fuertemente a $\bar{M}_w$; pero afectan poco a $\bar{M}_n$.

1.2.2. Dispersidad de las masas molares

La *dispersidad* en base al número o dispersidad a secas (D_n) es una variable adimensional ≥ 1, que se define como:

$$D_n \equiv \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

El nombre dispersidad (*dispersity*) es el preferido por la IUPAC. Sin embargo, la misma variable también se la conoce como *polidispersidad*, *índice de dispersión* y *polidispersión*. Antes del desarrollo de la técnica de la cromatografía líquida de exclusión (SEC), era también común llamar a la dispersidad "distribución de pesos moleculares", porque hasta ese entonces era posible medir las medias $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$, pero no la DMM completa. Sin embargo, hoy día esa última denominación resulta claramente inaceptable: un cociente de medias no puede ser nunca una distribución (!).

Nótese que en homopolímeros, también se verifica que:

$$D_n = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n}$$

pero la última expresión es inválida para los copolímeros.

Aunque resulta muy poco usada, también se ha definido una dispersidad en base al peso como:

$$D_w \equiv \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$$

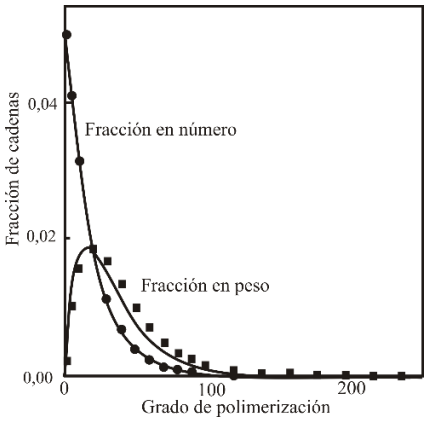
Valores típicos de la dispersidad y distribución "más probable"

En la siguiente tabla, se muestran valores típicos de las dipersidades obtenidas en los distintos mecanismos de la polimerización.

Tipo de DMM	D_n
DMM uniforme o "monodispersa" (caso de algunas proteínas)	1
Polimerizaciones aniónicas "vivientes"	1,01-1,1
Poliadiciones c/terminación por combinación y baja conversión	1,5
Poliadiciones c/terminación por transferencia y baja conversión	2*
Poliadiciones radicalarias a alta conversión	2-6
Policondensaciones lineales	2*
Polimerizaciones Ziegler–Natta (o por coordinación)	10-100

*corresponde a una distribución "más probable" (o de Schulz–Flory), ver figura siguiente.

La distribución *más probable* se llama así porque aparece en varios procesos de polimerización (ver tabla anterior). Los gráficos de la figura adjunta muestran una distribución más probable de: $\bar{r}_n \cong 30$ y $\bar{r}_w \cong 60$, en sus formas en base al número y en base al peso.



1.2.3. Índice de inhomogeneidad, varianza y asimetría de una DMMN

El *índice de inhomogeneidad* (*I*) se define como la dispersidad menos 1:

$$I = D_n - 1 = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1$$

Por otra parte, la *varianza* de una DPMN es una medida del *ancho absoluto* de dicha distribución con respecto a $\overline{M}_n$, y se define como:

$$\sigma_n^2 = \frac{\sum N_i (M_i - \bar{M}_n)^2}{\sum N_i}$$

Analicemos la relación entre el índice de inhomogeneidad (o la dispersidad) y la varianza. De la definición de varianza resulta:

$$\sigma_n^2 = \frac{\sum N_i (M_i^2 - 2\, M_i \overline{M}_n + \overline{M}_n^2)}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i\, M_i^2}{\sum N_i} - 2\,\overline{M}_n^2 + \overline{M}_n^2 = \frac{\sum N_i\, M_i^2}{\sum N_i}\left(\frac{\sum N_i\, M_i}{\sum N_i\, M_i}\right) - \overline{M}_n^2$$

$$\sigma_n^2 = \overline{M}_w\, \overline{M}_n - \overline{M}_n^2 = \overline{M}_n^2 \left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1\right)$$

$$D_n = \frac{\sigma_n^2}{\overline{M}_n^2} + 1$$

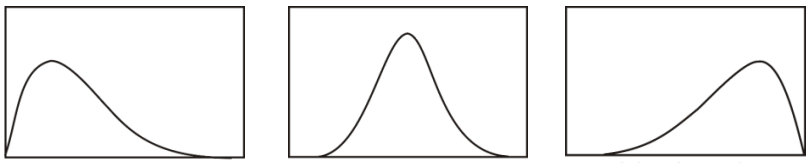
$$D_n - 1 = I = \left(\frac{\sigma_n}{\overline{M}_n}\right)^2$$

Esta última igualdad indica que el índice de inhomogeneidad (o dispersidad – 1) es el cuadrado del cociente entre la desviación estándar y la media en número. Por tal motivo, el índice de inhomogeneidad y la dispersidad se mantienen constantes en distribuciones distintas donde se mantiene constante la relación entre la varianza y $\overline{M}_n$.

Por último, la *asimetría* (*skeweness*) de una DMM se define como:

$$g_n = \frac{\sum (M_i - \bar{M}_n)^3 N_i}{(\sigma_n^2)^{3/2}}$$

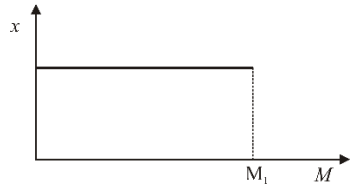
Las siguientes figuras ilustran los valores de la asimetría en DMMNs simétricas y asimétricas, cuando se emplean ejes lineales de *M*.

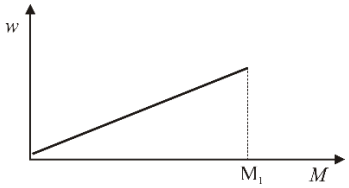


1.2.4. Ejemplos ilustrativos

Ej. 2: DPM de ancho absoluto infinito y dispersidad constante

Supongamos una DPMN horizontal cuyo límite máximo M_1 crece indefinidamente. Resultan las siguientes distribuciones y medias:





$$\lim_{M_1 \to \infty} \overline{M}_n = \frac{M_1}{2} \qquad \lim_{M_1 \to \infty} \overline{M}_w = \frac{2}{3} M_1$$

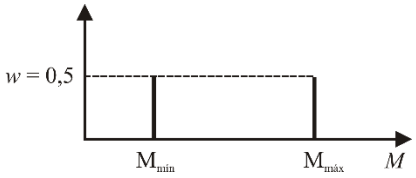
Por lo tanto, nótese que si bien la varianza tiende a infinito, en cambio:

$$\lim_{M_i \to \infty} D_n = \frac{4}{3} = 1{,}333$$

Nótese que una dispersidad de 1,33 se considera baja para los polímeros sintéticos (!). Este ejemplo demuestra que la dispersidad no representa para nada el ancho absoluto de una distribución de masas molares.

Ej. 3: hallar la DMM que maximice la dispersidad si la distribución se encuentra acotada entre las masas molares M_{min} y M_{max}

Si una DMM se encuentra acotada entre M_{min} y M_{max}, entonces puede demostrarse que la dispersidad se maximiza si la distribución en peso es bimodal y de la forma:



Ej. 4: calcular las medias globales en mezclas de 2 polímeros A y B cuyas medias y composiciones másicas son conocidas

Un polímero global está constituido por la mezcla de un polímero A (de fracción másica w_A, y medias $\overline{M}_{n,A}$ y $\overline{M}_{w,A}$), y un polímero B (de fracción másica w_B (= 1 – w_A), y medias $\overline{M}_{n,B}$ y $\overline{M}_{w,B}$). Calcular las masas molares medias en peso y en número de la mezcla resultante.

a) $\overline{M}_{w,\text{mezcla}}$:

$$\overline{M}_{w,\text{mezcla}} = \sum (\omega_i \cdot M_i) = \sum (\omega_{i\,A,m} \cdot M_{i,A}) + \sum (\omega_{i\,B,m} \cdot M_{i,B})$$

Reemplazando: $\left(\omega_{i\,A,m} = w_A \times \omega_{iA}\right)$ y $\left(\omega_{i\,B,m} = w_B \times \omega_{iB}\right)$

$$\overline{M}_w = \sum (w_A \cdot \omega_{i\,A} \cdot M_{i,A}) + \sum (w_B \cdot \omega_{i\,B} \cdot M_{i,B})$$

Pero como w_A y w_B son constantes, entonces:

$$\overline{M}_w = w_A \sum \left(\omega_{iA} \cdot M_{i,A}\right) + w_B \sum \left(\omega_{iB} \cdot M_{i,B}\right)$$

$$\overline{M}_w = w_A \overline{M}_{w,A} + w_B \overline{M}_{w,B}$$

b) $\bar{M}_{n,\text{mezcla}}$:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum g_i}{\sum n_i} = \frac{\text{g mezcla}}{\text{Nº cadenas}/N_{Av}}$$

$$\frac{N_{Av}}{\bar{M}_n} = \frac{\text{Nº cadenas}}{\text{g mezcla}} = \frac{\text{N° cadenas A}}{\text{g mezcla}} + \frac{\text{N° cadenas B}}{\text{g mezcla}}$$

Además, como (g mezcla = $g_A/w_A = g_B/w_B$), entonces:

$$\frac{\text{N° cadenas}}{\text{g mezcla}} = w_A \frac{\text{N° cadenas A}}{g_A} + w_B \frac{\text{N° cadenas B}}{g_B} = w_A \frac{N_{Av}}{\bar{M}_{n,A}} + w_B \frac{N_{Av}}{\bar{M}_{n,B}}$$

Y reemplazando arriba, resulta:

$$\frac{N_{Av}}{\bar{M}_n} = w_A \frac{N_{Av}}{\bar{M}_{n,A}} + w_B \frac{N_{Av}}{\bar{M}_{n,B}}$$

$$\frac{1}{\bar{M}_n} = \frac{w_A}{\bar{M}_{n,A}} + \frac{w_B}{\bar{M}_{n,B}}$$

1.3. Distribución de la composición química en copolímeros

Además de la DMM, los copolímeros exhiben distribuciones (en masa o en número) de la composición química de sus comonómeros.

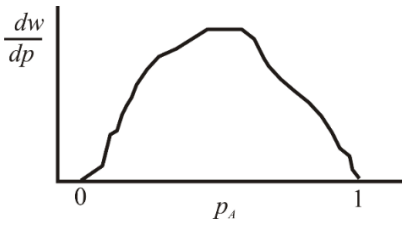
Ej.: distribución en base al peso de la composición química de A en un poli(A-*co*-B)

Para un copolímero, e Independientemente de sus masas molares, llamemos $p_{A,i}$ (= 1 – $p_{B,i}$) a la *fracción másica del comonómero A en las distintas posibles composiciones químicas i*. Estrictamente, $p_{A,i}$ es una variable discreta que varía entre 0 y 1, y la distribución discreta de la composición química en base al peso se representaría como $w_i(p_{A,i})$. Sin embargo, es más común considerar a p_A como una *variable continua*; y en tal caso la distribución de composición química de A adopta la forma $\frac{dw}{dp_A}(p_A)$, y debe cumplir con la condición:

$$\int_0^1 \frac{dw}{dp_A} dp_A = W$$

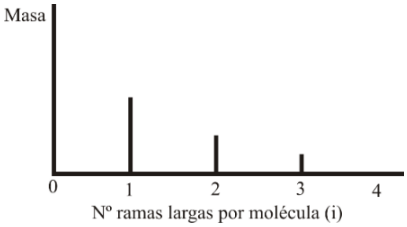
donde *W* es la masa total de la muestra.

La figura adjunta es un ejemplo de una distribución de la composición química en un copolímero. Nótese que dicha distribución es totalmente independiente de la distribución de masas molares de la misma muestra de copolímero.



1.4. Distribución del número de ramas por molécula en homopolímeros ramificados

Sea un homopolímero ramificado aleatorio con unas pocas ramas largas por molécula. El gráfico adjunto muestra una típica distribución (en masa) del Nº de ramas/molécula (*long chain branching distribution* o LCBD). En el ejemplo mostrado, nótese que la topología molecular mayoritaria es la sin ramas (o lineal).

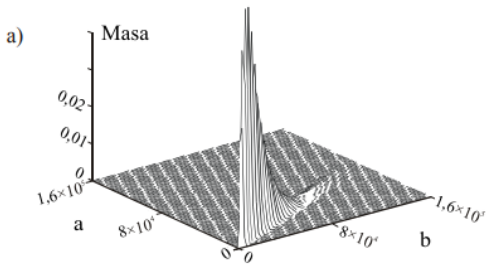


Los polímeros ramificados exhiben generalmente unas pocas ramas largas por molécula; y por eso las distribuciones de ramas largas por molécula son estrictamente discretas.

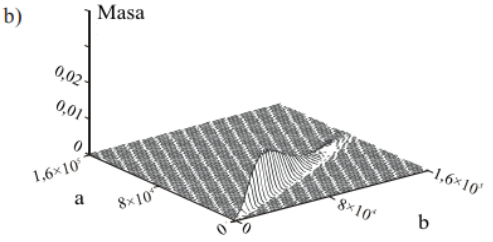
1.5. Un ejemplo simulado: distribuciones bivariables de longitudes de cadena en las distintas topologías de ramas largas en un caucho NBR

Las figuras siguientes fueron tomadas de Rodríguez *et al*. (2002); y muestran unas predicciones teóricas sobre la macroestructura molecular de un poli(acrilonitrilo-*co*-butadieno) o caucho NBR, obtenido mediante una copolimerización radicalaria en emulsión de acrilonitrilo y butadieno. En las figuras, se clasifican a las moléculas de la mezcla según su topología molecular en: lineales, con una rama larga, con 2 ramas largas, etc. Y a su vez, cada topología exhibe una distribución bivariable de longitudes de cadena de unidades acrilonitrilo (a) y butadieno (b).

La figura a) representa la distribución bivariable de longitudes de cadena (a y b) para la topología principal de *moléculas lineales o sin ramas*.



La figura b) representa la distribución bivariable de longitudes de cadena de la segunda topología más importante, que exhibe *una sola rama larga por molécula*.



Para el copolímero total, la distribución bivariable de longitudes de cadena resulta de sumar las distribuciones bivariables de todas las topologías presentes en la mezcla. Finalmente, a partir de la distribución bivariable del copolímero global, pueden calcularse las siguientes distribuciones univariables: a) de las masas molares (M_i); y b) de la composición química ($p_{A,i}$). A tales efectos, primero las especies moleculares deben clasificarse según los distintos tipos de masas molares y composiciones químicas mediante:

$$M_i = aM_A + bM_B$$

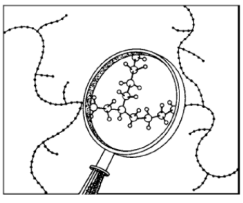
$$p_{A,i} = \frac{a\,M_A}{M_i}$$

donde M_A y M_B son las masas molares de las unidades repetitivas de A y B, respectivamente. Y luego, se calculan las distribuciones univariables en base al peso $g_i(M_i)$ y $g_i(p_{A,i})$ sumando las masas de cada una de los distintos tipos de masas molares y de composiciones químicas en la muestra.

2. Microestructura molecular (o estructura intramolecular)

La *microestructura molecular* de un polímero define la conectividad y uniones entre los átomos y grupos de átomos que conforman tanto la cadena principal (*backbone*) como las cadenas laterales. En la microestructura, interesan los detalles químicos más finos como las distribuciones de longitudes de secuencias en copolímeros, los tipos de puntos de ramificación, o la longitud de secuencias de los distintos isómeros en homopolímeros.

Así p.ej., en un PE ramificado de baja densidad, interesa conocer el número de ramas largas y el número de ramas laterales cortas.



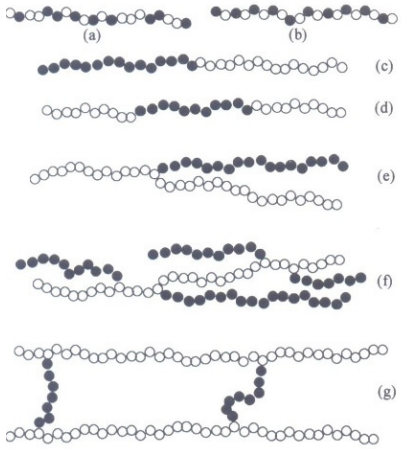
Las *ramas largas* son pocas, pero importan porque afectan el comportamiento *reológico del fundido*.

Las *ramas cortas* son más numerosas y también son importantes porque afectan el *grado de cristalinidad del sólido*.

En monómeros vinílicos con grupos laterales, la cristalinidad también requiere de *secuencias largas de isómeros regulares*, como ocurre p.ej. en el *PP isotáctico*.

Se denominan *bipolímeros* a los copolímeros con dos tipos de unidades repetitivas. En los bipolímeros existen varias combinaciones posibles de distribuciones de secuencias y de topologías; ver figura siguiente.

Las figuras adjuntas muestran los distintos tipos de bipolímeros, que se denominan:
a) al azar,
b) alternante,
c) dibloque,
d) tribloque, e) con un injerto,
f) con múltiples injertos, y
g) con injertos entrecruzantes.



2.1.1. Propiedades que son afectadas por la presencia de microcristales

Con respecto al amorfo correspondiente, la microcristalinidad induce en general los siguientes cambios en las propiedades físicas:
a) pérdida de transparencia (o aumento de la opacidad);
b) aumento de la densidad;
c) mejores propiedades termomecánicas (rigidez, tenacidad y resistencia tensil); y
d) mayor resistencia a los solventes, y por esta última razón el PE no se disuelve en hidrocarburos livianos.

La tabla siguiente compara las propiedades de un polímero semicristalino isotáctico con su homólogo amorfo atáctico. El material amorfo presenta la ventaja de ser más transparente, pero en general se ablanda antes y exhibe peores propiedades termo–mecánicas que el semicristalino correspondiente.

Isotáctico	Atáctico
Mayor densidad	Menor brillo
Mayor temperatura de ablandamiento	Menor resistencia al impacto
Translúcido, opaco	Transparente
Más rígido	
Menos soluble en solventes orgánicos	
Capacidad potencial para producir fibras	

Densidades y grados de cristalinidad

La siguiente tabla muestra las densidades de las regiones amorfas y cristalinas de varios importantes polímeros sintéticos.

Polímero	Densidad (kg/dm³)		
	Global	Fracc. cristalina	Fracc. amorfa
Polietileno (LDPE)	0,91-0,93	1,00	0,855
Polietileno (LLDPE)	0,93-0,94		
Polietileno (HDPE)	0,95-0,96		
Polietileno (VLDPE)	0,90-0,905		
Polietiléntereftalato	1,41	1,455	1,335
Politetrafluoretileno	2,19	2,302	2,000

Se define como *grado de cristalinidad* (ϕ) a la fracción volumétrica de fase cristalina, es decir:

$$\phi = \frac{\text{volumen de fase cristalina}}{\text{volumen total}}$$

Suponiendo que una propiedad genérica media (P_m) exhibe contribuciones independientes de las fases cristalinas y amorfas, entonces se puede escribir:

$$P_m = \phi\ P_c + (1 - \phi)\ P_a$$

donde P_c y P_a son, respectivamente, los valores de la propiedad genérica P en la fase cristalina y en la fase amorfa. La ecuación anterior permite p.ej. estimar en forma indirecta el grado de cristalinidad mediante:

$$\phi = \frac{\delta_a - \delta_m}{\delta_a - \delta_c}$$

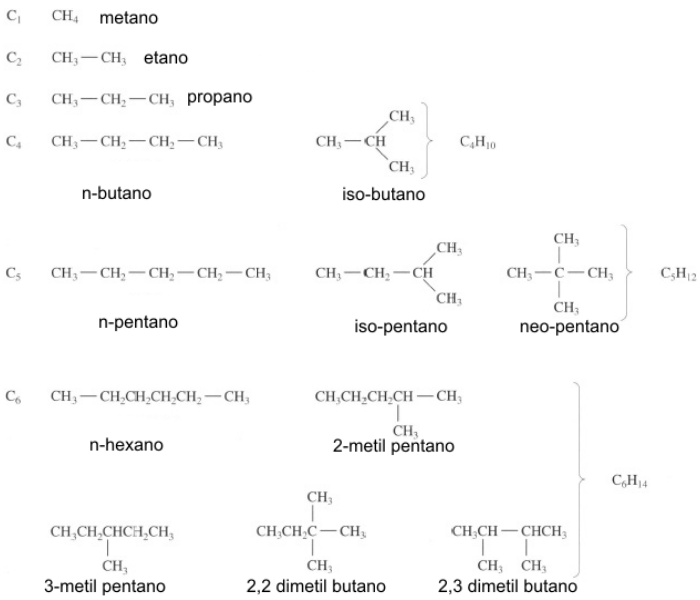
donde δ_m es la densidad media medida; y δ_a, δ_c, son respectivamente, las densidades (conocidas) de las fases amorfa y cristalina.

2.2. Isomerismo químico

En un homopolímero, la regularidad molecular y el isomerismo de las unidades repetitivas no pueden modificarse mediante tratamientos termomecánicos; y quedan determinados durante la etapa de polimerización, por la forma cómo se adicionan los sucesivos monómeros (vinílicos o diénicos) a los extremos reactivos de las cadenas crecientes.

Isomerismos configuracionales de hidrocarburos saturados

La tabla siguiente muestra los isómeros configuracionales de los hidrocarburos saturados que contienen entre 1 y 6 átomos de carbono. Se observa que si bien los primeros tres alcanos no poseen isómeros; a partir del butano, el número de isómeros configuraciones posibles aumenta en forma explosiva con el número de átomos de C.



El etano y el propano no poseen isómeros configuracionales, y tampoco los poseen los alquenos correspondientes: el etileno y el propileno. Sin embargo, veremos más abajo que las unidades repetitivas del propileno presentan tacticidad por la naturaleza asimétrica o quiral de uno de los C presentes en el doble enlace del monómero. Los polímeros y copolímeros del etileno y el propileno son básicamente lineales, y contienen pocos puntos de ramificación en carbonos terciarios o cuaternarios.

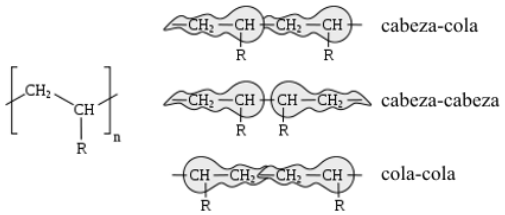
2.4.4. Regioisomerismo y tacticidad en polímeros de monómeros vinílicos mono- o disustituidos

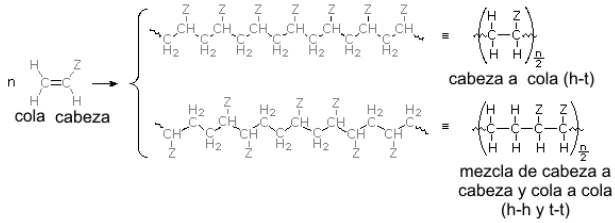
Analicemos los polímeros obtenidos a partir de monómeros vinílicos: a) monosustituidos (CH_2=CRH); b) 1-disustituidos (CH_2=CR_1R_2); y c) 1,2-disustituidos (CHR_1=CHR_2).

Isomerismo secuencial o regioisomerismo

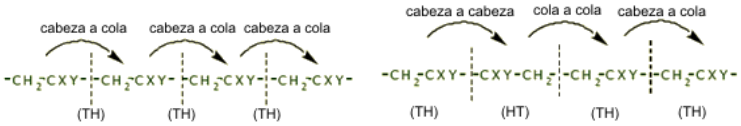
Las siguientes figuras muestran los distintos tipos de isomerismo secuencial obtenidos a partir de *monómeros vinílicos monosustituidos*.

El C más reactivo es normalmente el no sustituido. Por ello, lo normal es que se generen uniones del tipo cabeza–a–cola, y el polímero resultante se denomina *regiorregular*. Pero si además ocurren algunas adiciones cabeza–a–cabeza seguidas de uniones cabeza–a–cola, entonces el polímero se denomina *regioirregular*.





Partiendo de *monómeros vinílicos 1-disustituidos*, las figuras siguientes muestran los posibles casos de: a) regiorregularidad; y b) regioirregularidad.



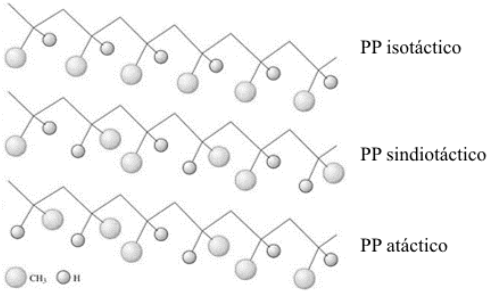
(a) (b)

Ej. El policloruro de vinilideno es un polímero *regioirregular* obtenido a partir de un monómero vinílico 1-disustituido.

Isomerismo estereoquímico (o tacticidad)

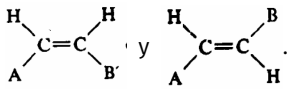
Analicemos primero los polímeros de *monómeros vinílicos monosustituidos*.

Ej. 1. La figura siguiente muestra los tres estereoisómeros del polipropileno.



Ej. 2. El poliestireno (PS) más común se obtiene por polimerización radicalaria, y es atáctico y amorfo. Sin embargo, también existe un PS sindiotáctico cristalino, que se obtiene *via* catalizadores metalocénicos.

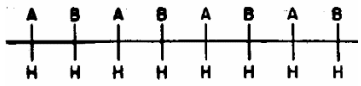
A continuación, se muestran los dos tipos posibles de *monómeros vinílicos 1,2 disustituidos*:



A partir de estos, se generan los siguientes tres posibles isómeros regulares: dos diisotácticos y uno disindiotáctico:

*Eritro*diisotáctico:

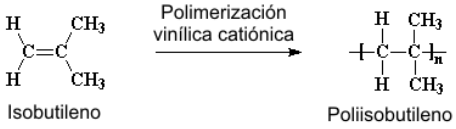
*Treo*diisotáctico:



*Di*sindiotáctico:

Nótese que si bien las simples ligaduras permiten rotaciones de la cadena principal, es imposible cambiar la tacticidad de un polímero mediante métodos físicos. Por ello, la tacticidad queda definida en la etapa de la polimerización.

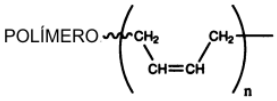
Nótese también que los polímeros obtenidos a partir de monómeros *vinílicos 1-disustituidos con grupos idénticos* como el policloruro de vinilideno o el poliisobutileno presentan una estructura molecular simétrica y por lo tanto no pueden exhibir tacticidad. El poliisobutileno se sintetiza vía polimerización catiónica, y es una goma poco cristalina pero no vulcanizable por no presentar dobles ligaduras internas:



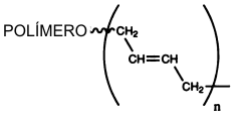
2.2.1. Isomerismo estructural o geométrico en homopolímeros diénicos

Los monómeros diénicos disponen de dobles enlaces conjugados que al polimerizar generan polidienos o cauchos sintéticos. Los *monómeros diénicos monosustituidos* pueden generar dos isómeros estructurales o geométricos (el *trans*-1,4 y el *cis*-1,4), y dos isómeros vinílicos (el 1,2 vinilo y el 3,4 vinilo). Según sea el mecanismo de la polimerización, se sintetizan desde isómeros casi puros hasta mezclas de todos ellos. Nótese que en el PB no existe el isómero 3,4 vinilo.

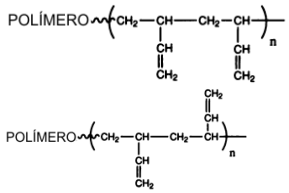
Ej. 1: polibutadienos con isómeros de unidades repetitivas 100% puras



El PB *cis*-1,4 es una goma blanda muy poco cristalina, de Tg = –100 ºC y Tm ≅ 0 ºC.



El PB *trans*-1,4 es una goma dura muy cristalina de Tg = –80 ºC y Tm ≈ 140 ºC.



El PB 1,2 isotáctico es un plástico de Tm = 125 ºC que es poco útil porque se oxida rápidamente.

El PB 1,2 sindiotáctico tiene una Tm = 156 ºC. (Y el PB 1,2 atáctico tiene una Tg = 0 ºC.)

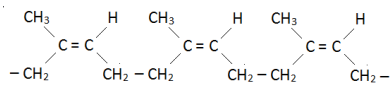
Ej. 2: isómeros de un policloropreno radicalario

La tabla siguiente muestra las microestructuras determinadas por RMN, de un policloropreno obtenido en polimerizaciones radicalarias a distintas temperaturas. Si bien en todos los casos se producen mezclas de los 4 isómeros geométricos posibles, el *trans*-1,4 es el más abundante y alcanza cerca del 90% del total. Nótese además que: a) en cada fila los porcentajes totales (másicos o molares) suman 100%; b) los isómeros 1,4-*trans* también exhiben regioirregularidad; y c) los isómeros 1,2 vinilo exhiben una fracción atáctica y otra isotáctica.

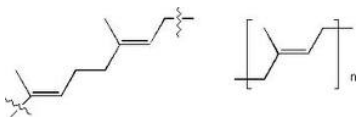
Temp. (ºC)	1,4-*trans* (TH) (%)	1,4-*trans* (HT) (%)	1,4-*cis* (%)	1,2 vinilo (%)	1,2-*iso* (%)	3,4 vinilo (%)
+40	76,1	13,4	5,2	2,1	1,7	1,5
+20	79,2	11,8	4,1	1,9	1,6	1,4
0	83,6	10,3	3,1	1,2	0,7	1,1
-20	86,4	9,6	1,7	1,1	0,5	0,7
-40	87,7	8,7	1,7	0,8	0,6	0,5

Ej. 3: poliisoprenos naturales

Los látex de *Hevea brasiliensis* y de *Gutta percha* son emulsiones naturales de poliisoprenos preferentemente *cis* y *trans*, respectivamente. Y mientras que el *cis*-PI es una goma blanda que no cristaliza espontáneamente, el *trans*-PI es una goma rígida semicristalina.



Caucho natural de *Hevea brasiliensis*: un *cis*-PI con: Tg = -73 ºC y Tm $_{\text{bajo tensión}}$ = 35 ºC.



Goma dura de *Gutta percha:* un *trans*-PI con: Tg = -68 ºC y Tm = 67 ºC.

Ej. 4: estructura del caucho SBR

El caucho SBR es un copolímero aleatorio de estireno y 1,4-butadieno que se produce principalmente en copolimerizaciones radicalarias en emulsión de dichos monómeros. La tabla siguiente muestra las estructuras moleculares del polímero obtenido en un proceso en frío (entre 5 y 10 ºC), y en caliente (a 70 ºC).

		Proceso en frío	Proceso en caliente
Pesos moleculares medios	$\bar{M}_n$	110-260 kDa	30-100 kDa
	$\bar{M}_v$	≈280 kDa	150-400 kDa
	$\bar{M}_w$	≈500 kDa	250-450 kDa
Isómeros del butadieno (%)	1,4-*cis*	18%	15%
	1,4-*trans*	59%	58%
	1,2-vinilo	23%	27%

La temperatura de reacción afecta tanto a los pesos moleculares medios (que son relativamente altos) como a la microestructura de las unidades de butadieno en el copolímero aleatorio.

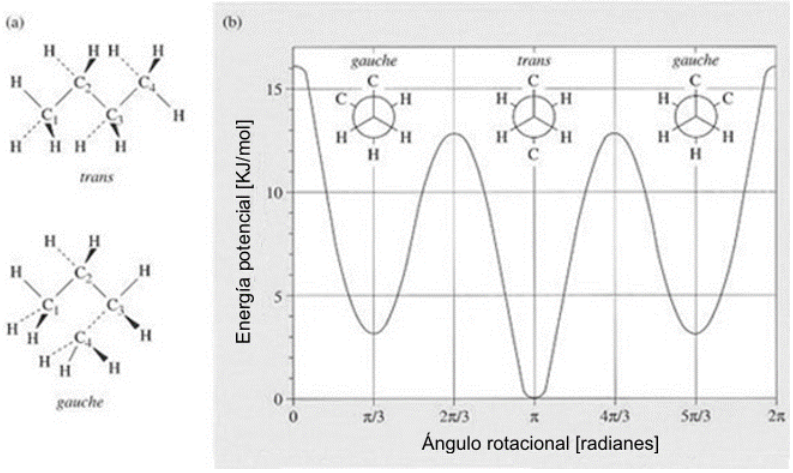
2.3. Regularidad molecular y cristalinidad

2.3.1. Conformaciones de mínima energía en cadenas regulares

Isomerismo rotacional en el *n*-butano y conformaciones estables de mínima energía

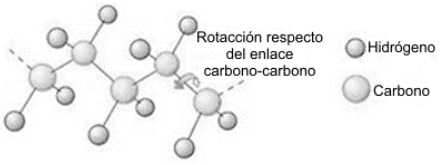
Los isómeros conformacionales o *confórmeros* son estereoisómeros que se caracterizan por poder interconvertirse, es decir modificar su orientación espacial, transformándose en otro isómero de la misma molécula a temperatura ambiente, por rotación en torno a enlaces simples. Generalmente, tales conformaciones no pueden aislarse físicamente, por su facilidad de interconversión. El análisis conformacional es la exploración de todos los confórmeros que se pueden obtener de una molécula dada, cuando ocurren torsiones alrededor de enlaces simples, y analizando los cambios energéticos asociados a dichas torsiones.

En el *n*-butano, existen tres conformaciones estables de mínima energía: una *trans* y dos *gauche*. Los isómeros *gauche* son enantiómeros, es decir, son isómeros ópticos donde uno de ellos es la imagen especular de la molécula del otro. Para pasar del estado estable *trans* de mínima energía a los estables *gauche* de mayor mínima energía, se requieren unas 15 kJ/mol. En la siguiente figura, se muestran tales conformaciones estables con sus representaciones denominadas laterales o en caballete y como proyecciones de Newman. (En estas últimas, se intercala un disco imaginario entre dos carbonos, de manera que las valencias próximas al observador ubicado en un extremo se ven enteras, mientras que en las más alejadas se ve solo en la parte que sobresale del disco.)



Conformación de mínima energía en una cadena de polietileno

Extendiendo la cadena del *n*-butano, en un PE, la conformación de mínima energía es una estructura regular todo *trans* o zig–zag planar, con todos los átomos de C ubicados en un mismo plano.



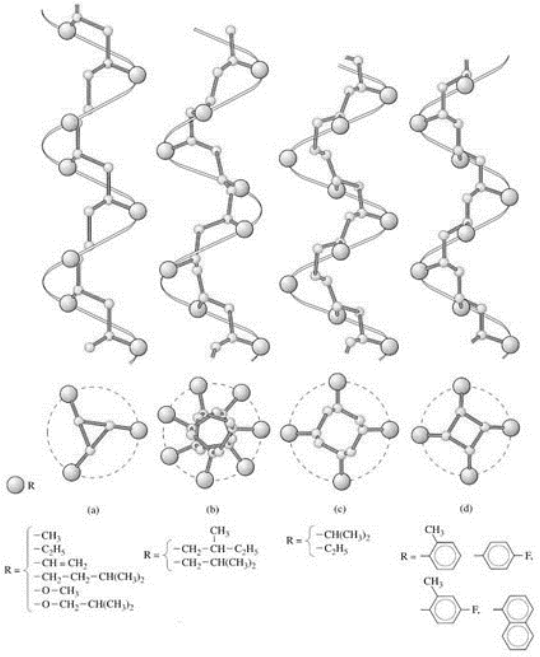
Analicemos ahora las conformaciones de mínima energía de otros polímeros vinílicos sintéticos.

Conformaciones helicoidales de mínima energía en polímeros vinílicos monosustituidos isotácticos

Las formas helicoidales permiten acomodar mejor a los grupos laterales voluminosos R; y el tipo de hélice depende del tamaño del sustituyente. Los esquemas siguientes ilustran las conformaciones de mínima energía de moléculas con sustituyentes de tamaños crecientes.

Se muestran sólo los átomos de C (como esferas pequeñas) y los grupos sustituyentes R (como esferas grandes). Por la claridad del dibujo, se han eliminado los átomos de H y otros.

En las proyecciones que muestran a las cadenas desde arriba, se observa que los grupos R se alejan tanto como pueden.

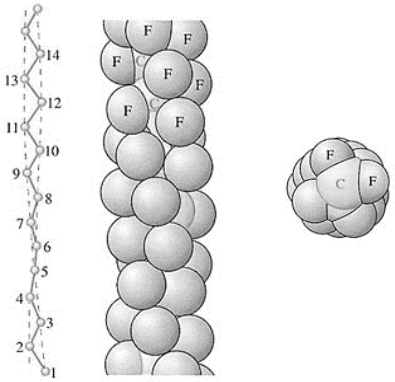


Conformación de mínima energía en una cadena de politetraflúoretileno (PTFE o Teflon™)

En el Teflon, los átomos de hidrógeno del PE están reemplazados por átomos de flúor. Y como estos últimos son relativamente grandes, la condición de mínima

energía se alcanza también con una conformación helicoidal de la cadena principal (ver figura).

En el PTFE, las atracciones intermoleculares son relativamente bajas. Sin embargo, las moléculas resultan muy rígidas, y esto genera altos valores de Tg (= 126 ºC) y de Tm (= 327 ºC). Por estos altos valores, el PTFE no puede fundirse por calentamiento sin que ocurra degradación; y para recubrir con Teflón superficies de aluminio de sartenes es necesario aplicarlo pulverizado y con descargas eléctricas.



2.3.2. Cristalinidad y niveles de regularidad

La condición necesaria para la semicristalinidad es la regularidad molecular, con repetición de segmentos de cadena idénticos en su naturaleza química y estructura molecular. Inversamente, se generan materiales amorfos en: a) homopolímeros de isomerías irregulares; y b) en copolímeros aleatorios con secuencias cortas.

Un caso especial de seudo–cristalinidad ocurre en el poliacrilonitrilo (PAN) de origen radicalario. En este caso, si bien se trata de un homopolímero atáctico, se considera que posee una Tm debido al ordenamiento semicristalino que se genera en el sólido por las fuertes atracciones y repulsiones entre los grupos laterales ciano (–C≡N), altamente polares.

El polietileno (PE) es cristalino porque posee cadenas simétricas y regulares, con relativamente pocas ramificaciones. El PE lineal de alta densidad (HDPE) es muy cristalino porque exhibe relativamente pocos puntos de ramificación. En cambio, el polietileno lineal de baja densidad (LDPE) es poco cristalino por el gran número de ramificaciones cortas que rompen la regularidad molecular.

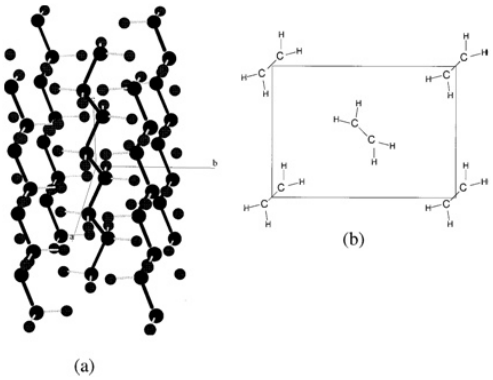
HDPE

LDPE:

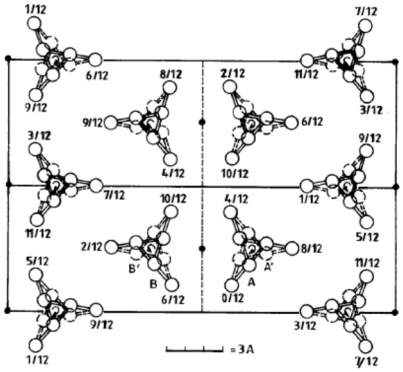
Cuando se generan microcristales por enfriamiento de un fundido, se distinguen tres niveles de regularidades cristalinas: un nivel primario de cubo cristalino, un nivel secundario de estructura lamelar, y un nivel terciario de morfología esferulítica. Analicemos cada uno de dichos niveles.

Estructura cristalina primaria

En el PE, las cadenas zig–zag planares se alinean en cubos cristalinos ortorrómbicos que minimizan las distancias entre los átomos. La fig. (a) muestra las cadenas en vista lateral; y la fig. b muestra la celda unitaria vista desde arriba, y proyectada sobre el plano horizontal ab.



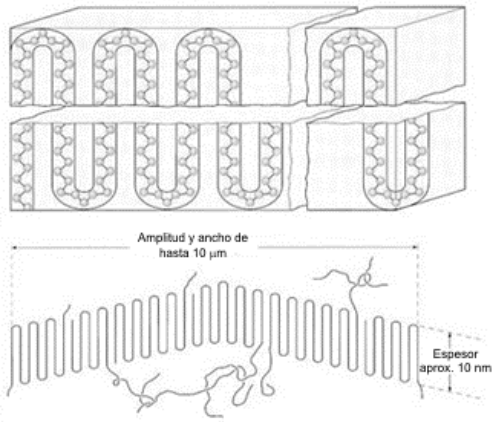
En el *iso*-PP, las cadenas helicoidales de mínima energía se ordenan generando celdas cristalinas monoclínicas.



Estructura cristalina secundaria o de laminillas planares

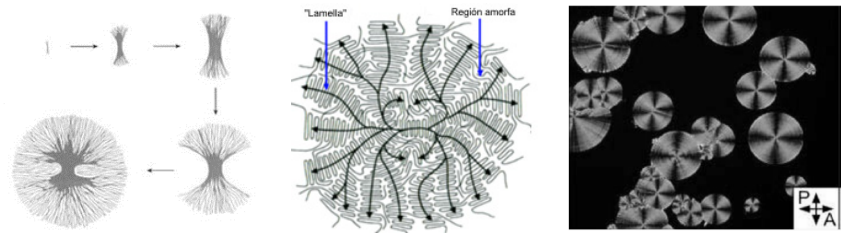
En lugar de generar cristales de cadenas totalmente extendidas, las cadenas poliméricas tienden a plegarse sobre sí mismas, generando laminillas planares (*lamellas*).

Las figuras adjuntas muestran *lamellas* formadas por plegamiento de cadenas sobre sí mismas. Muchas moléculas exhiben secciones cristalinas paralelas y secciones amorfas.



Estructura cristalina terciaria o esferulítica

Entre Tg y Tm, las lamelas crecen radialmente y en forma divergente a partir de centros de cristalización; ver fig. (a). Esto genera finalmente esferas semicristalinas o *esferulitas* que crecen y chocan entre sí. Las esferulitas son visibles en microscopios ópticos de luz polarizada; ver figs (b) y (c).



(a) (b) (c)

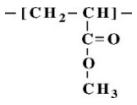
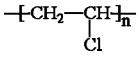
La figura (c) es una micrografía óptica de luz polarizada de esferulitas de polióxido de etileno. En cada esferulita, se observan las denominadas *cruces de Malta*, que se forman por un fenómeno de birrefringencia. (Ocurre birrefringencia cuando se iluminan sistemas cristalinos multiorientados con un haz de luz doblemente polarizado y a 90 º entre sí.)

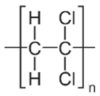
2.4. Copolímeros de secuencias cortas y efectos sobre la Tg

Supongamos que tenemos copolímeros constituidos por unidades repetitivas que son termodinámicamente incompatibles entre sí. Y si además esos copolímeros contienen secuencias largas de uno o ambos comonómeros, como ocurre p.ej. en los copolímeros dibloque, entonces se observa separación de fases y dos Tgs. En cambio, los copolímeros de secuencias aleatorias cortas de unidades incompatibles son en general homogéneos y presentan una única Tg, cuyo valor es generalmente intermedio entre las Tg de los homopolímeros correspondientes. Sin embargo, en los ejemplos que siguen se muestran importantes excepciones a este último concepto.

Tgs en copolímeros del acrilato de metilo (MA) con cloruro de vinilo (VC) y con cloruro de vinilideno (VDC)

La tabla siguiente muestra las unidades repetitivas y las Tg de los siguientes homopolímeros: poliacrilato de metilo (PMA), policloruro de vinilo (PVC) y policloruro de vinilideno (PVDC). Además, mientras que el PMA puede presentar tacticidad, el PVC es básicamente atáctico, y el PVDC no presenta tacticidad pero sí regio-irregularidad.

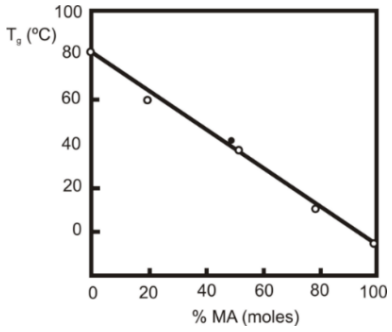
poliacrilato de metilo (PMA)		Tg = 5 ºC
policloruro de vinilo (PVC)		Tg = 80 ºC

policloruro de vinilideno (PVDC)  Tg = 2 ºC

Analicemos ahora las Tg de los copolímeros aleatorios y alternantes puros generado en copolimerizaciones del acrilato de metilo (MA) con: a) cloruro de vinilo (VC), y b) cloruro de vinilideno (VDC).

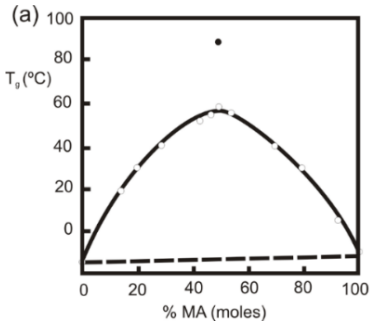
a) *Caso del poli(MA-co-VC)*

En la figura siguiente, los tres puntos blancos representan las Tg de tres polímeros aleatorios de distintas composiciones molares de MA; y el punto negro representa un copolímero alternante puro de concentración molar del 50% de MA.



Se observa que las Tg de los copolímeros aleatorios son una función lineal de la concentración molar de MA en el copolímero; y además la Tg del copolímero alternante puro coincide con la Tg del copolímero aleatorio de composición molar próxima al 50%.

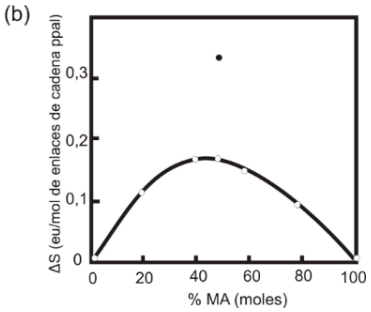
b) *Caso del poli (MA-co-VDC)*



Las Tg de los homopolímeros son similares entre sí, e inferiores a la temperatura ambiente. En cambio: a) los copolímeros de secuencias aleatorias (puntos ○) exhiben mayores valores de la Tg que los homopolímeros correspondientes; y b) el copolímero alternante puro (punto •) es duro con Tg = 90 °C, y este valor es casi 40 °C mayor que la Tg del copolímero aleatorio de composición 50%.

El comportamiento anómalo anterior se explica por el hecho de que las alternancias A–B incrementan la rigidez de cadena con respecto a las rigideces de las uniones A–A o B–B. La figura b) y tabla siguientes muestran unos resultados de simulación obtenidos mediante modelos matemáticos termodinámicos del último sistema analizado. Al acercarnos a la composición del 50%, el modelo predice una rigidización de las cadenas, que involucra una disminución en el número de conformaciones moleculares posibles y una disminución de la entropía conformacional con respecto a la del PMA homopolímero.

Para varios copolímeros de VDC-MA con 500 enlaces en la cadena principal y a 5 ºC, la figura adjunta muestra las disminuciones en las entropías conformacionales con respecto al PMA atáctico de los copolímeros aleatorios y del alternante puro atáctico. En el modelo se tuvo en cuenta que tanto el PMA como el copolímero alternante puro pueden presentar iso- o sindiotacticidades.



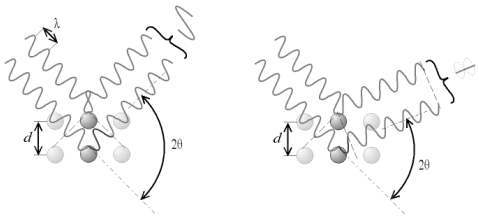
Mol % de MA	Estereoregularidad	Distrib. de secuencias	S (eu/mol)
0			0,754
20	*atáctico*	*aleatorias*	0,636
40	*atáctico*	*aleatorias*	0,579
50	*atáctico*	*aleatorias*	0,579
50	*atáctico*	*alternantes puras*	0,412
50	sindiotáctico	alternantes puras	0,404
50	isotáctico	alternantes puras	0,420
60	*atáctico*	*aleatorias*	0,591
80	*atáctico*	*aleatorias*	0,641
100	sindiotáctico		0,569
100	*atáctico*		0,732
100	isotáctico		1,012

2.5. Morfología cristalina y difracción de rayos x

Las diferencias entre las estructuras cristalinas y las amorfas se ponen de manifiesto en los ensayos de difracción de rayos x (Rx). Cuando un haz de Rx incide sobre un sólido ordenado regularmente, ocurre un fenómeno de difracción que permite estudiar las direcciones en las cuales la difracción de Rx sobre la superficie de un cristal genera interferencias constructivas.

La figura siguiente muestra un haz de Rx que incide desde la izquierda con un ángulo θ y emerge por la derecha a dos ángulos de desviación posibles distintos (2θ). La radiación dispersada por los átomos de la capa superior interfiere con radiación dispersada por los átomos de las capas adyacentes inferiores.

En la figura izquierda, el ángulo de desviación es tal que produce una *interferencia constructiva* en el haz emergente. En cambio, en la figura de la derecha, el ángulo de desviación produce una *interferencia destructiva*.



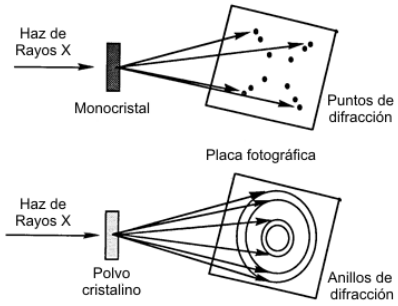
La interferencia constructiva ocurre cuando el desfasaje entre las radiaciones emitidas por las diferentes capas de átomos es un múltiplo de 2π. Esta condición se expresa en la denominada ley de Bragg:

$$n\,\lambda = 2\,d\,\mathrm{sen}(\theta)$$

donde *n* es es un número entero, λ es la longitud de onda incidente, *d* es la distancia entre los planos cristalinos implicados en la difracción, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión, y (2θ) es el ángulo entre el rayo incidente y el rayo difractado.

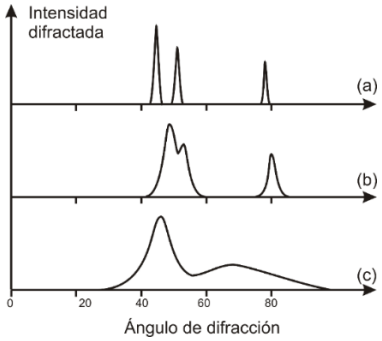
La imagen de difracción de Rx de un monocristal grande permite reconstruir su estructura cristalina. En cambio, dicha reconstrucción se hace imposible cuando se analiza un polvo del mismo monocristal; y la razón es que microcristales orientados en todas direcciones no generan puntos de difracción sino anillos. Lo anterior se ilustra en la figura siguiente. En un monocristal, la cristalinidad es anisotrópica porque la señal de difracción depende de la dirección de la medición.

En cambio, en un polvo cristalino la cristalinidad es isotrópica, porque la respuesta es independiente de la dirección de la medición. Y ese mismo fenómeno de anisotropía se observa cuando se analizan polímeros semicristalinos esferulíticos.



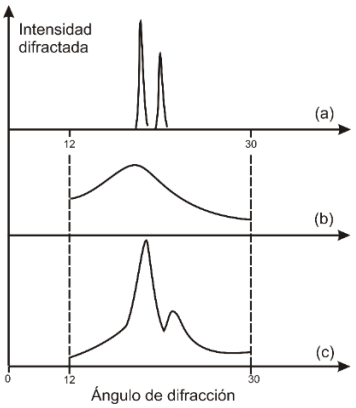
Los microcristales al azar más grandes generan anillos de difracción más agudos.

Para un mismo material, las figuras adjuntas muestran la intensidad de los anillos de difracción cuando se analizan: (a) cristales grandes de 1 μm de diámetro; (b) cristales pequeños de 5 nm; y (c) el mismo material, pero en estado amorfo, donde se sigue observando un cierto ordenamiento entre los átomos.



Los polímeros semicristalinos exhiben diagramas de difracción con picos cristalinos más anchos que las sustancias equivalentes de baja masa molar, indicando menores grados de cristalinidad. Además, dichos picos anchos aparecen superpuestos a otros aún más anchos que son similares a los observados en los correspondientes materiales amorfos.

Las figuras adjuntas muestran la intensidad de los anillos de difracción de: a) una parafina 100% cristalina; b) una parafina amorfa; y c) un PE semicristalino. La imagen de difracción del PE resulta intermedia entre las imágenes de una parafina 100% cristalina y una parafina 100% amorfa.



2.6. Microestructura molecular por técnicas espectroscópicas

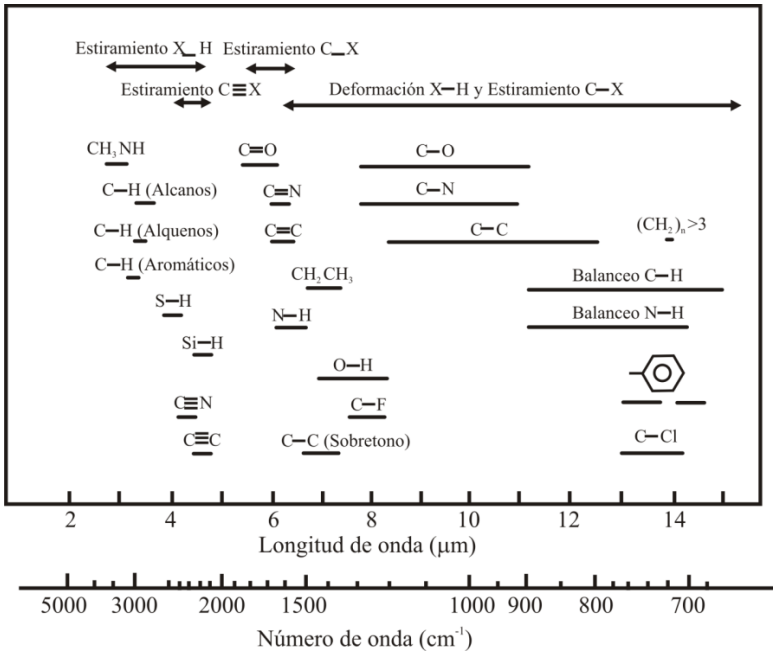
Los polímeros son moléculas orgánicas de altas masas molares, y su naturaleza química se identifica aplicando muchas de las técnicas analíticas convencionales.

Las espectroscopías de polímeros (IR, Raman, y RMN de ^{1}H y ^{13}C) permiten determinar: a) en homopolímeros: su naturaleza química y microestructura global de los distintos grupos químicos que los integran, y b) en copolímeros: su naturaleza química y composición química media. Además, en el caso de homopolímeros de unidades repetitivas cortas como el PP, veremos que la RMN de ^{13}C permite determinar la distribución de secuencias de hasta 12 unidades repetitivas de estereoisómeros en la cadena principal.

2.6.1. Naturaleza química por espectroscopía IR

La espectroscopía IR es la técnica más simple y eficaz para identificar la naturaleza química de homo- o copolímeros. Las diversas bandas de absorción presentes en el espectro IR constituyen una “huella dactilar” del material. Y la naturaleza química se identifica comparando los espectros medidos con los espectros de polímeros comerciales contenidos en bases de datos.

La tabla siguiente muestra las principales bandas de interés en espectroscopia IR. Interesan p.ej. las bandas de frecuencias correspondientes a: a) grupos carbonilo a 1700 cm^{-1}; b) estiramientos C–C entre 900 y 1000 cm^{-1}; c) metilos terminales a 1375 cm^{-1}, etcétera.



La siguiente ley de Beer permite cuantificar la concentración de un grupo químico presente en el polímero analizado:

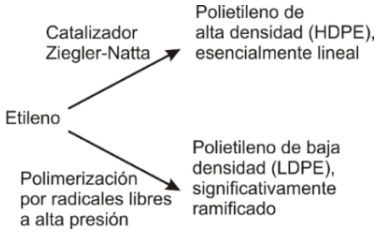
$$A(\lambda) = -\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = a' \cdot b \cdot c$$

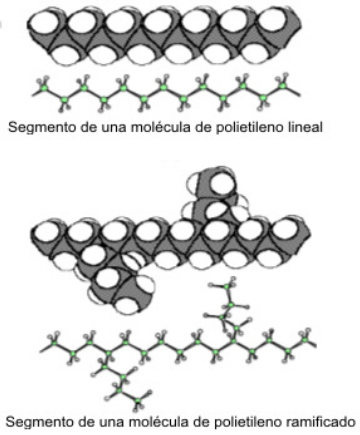
donde A(λ) es la absorbancia o densidad óptica de un determinado grupo químico a la longitud de onda (λ), *a'* es el coeficiente de extinción o absortividad característica de la banda observada; *b* es la longitud del camino óptico; y *c* es la concentración másica en g/cm³.

Ej.: polietilenos de alta y baja densidad

La molécula de PE es muy regular (de estructura planar zig-zag). Si bien no posee esteroisómeros, sí posee ramificaciones trifuncionales que disminuyen el grado de cristalinidad.

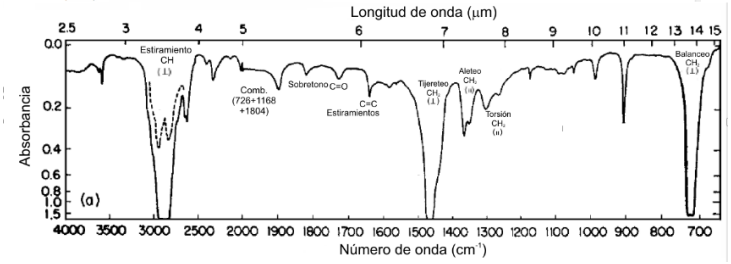
El PE de baja densidad (LDPE) es poco cristalino comparado con el de alta densidad (HDPE), porque el LDPE presenta un gran número de cadenas laterales cortas que rompen la regularidad. Dichas cadenas cortas son generadas por *backbiting* de las cadenas crecientes durante los procesos de polimerización radicalaria de alta presión. La figura siguiente ilustra los métodos de polimerización del etileno y las estructuras poliméricas obtenidas.



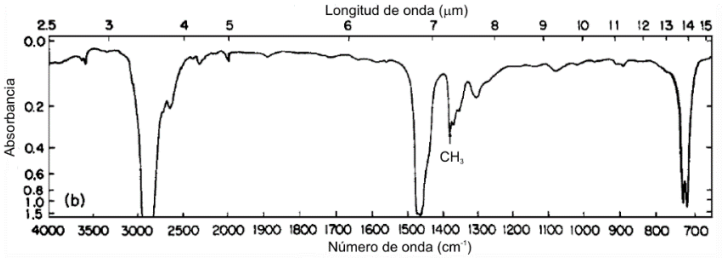


Las figuras siguientes comparan los espectros IR de los PE de alta y baja densidad. Ambos tipos de PE se diferencian por la mayor concentración de extremos metilo en el LDPE, determinada a través del pico de absorción a 1375 cm^{-1}. Las concentraciones de grupos metilo totales se estiman comparando la intensidad de los picos a 1375 cm^{-1} con la intensidad de grupos metilo terminales de un PE lineal de masa molar media en número conocida (que en principio contiene sólo dos grupos metilo terminales por molécula).

HDPE



LDPE

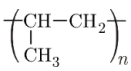


Por último, nótese que el espectro del HDPE muestra un pico a 1700 cm^{-1} que corresponde al grupo carbonilo, y sugiere una degradación por oxidación del hidrocarburo.

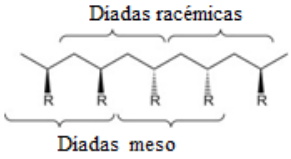
2.6.2. Naturaleza química y distribución de secuencias en el PP por ^{13}C NMR

La técnica de NMR (tanto de ^{13}C como de ^{1}H) es una herramienta fundamental en el análisis de la estructura molecular de homo y copolímeros, y compite con la espectroscopía IR en cuanto a la determinación de la naturaleza y estructura química, o "huella dactilar".

La cristalinidad del PP está determinada por las distribuciones de secuencias de los distintos estereoisómeros a lo largo de las cadenas. En los espectros de ^{13}C NMR del PP, se analizan los corrimientos producidos por los tres tipos de átomos de carbono que contiene cada unidad repetitiva de dicho polímero, es decir: los metilénicos y terciarios en la cadena principal, y los metílicos en las cadenas laterales, ver fig. (a). Se distinguen 2 tipos de díadas de unidades repetitivas: las *racémicas* (cuando los metilos laterales se ubican en lados opuestos) y las *meso* (cuando los metilos laterales se ubican del mismo lado), ver fig. (b). Y los corrimientos por los carbonos metilénicos en dichas díadas son influenciados por la naturaleza meso o racémica de las díadas contiguas y cercanas, lo que permite determinar la distribuciones de secuencias de hasta 6 díadas.



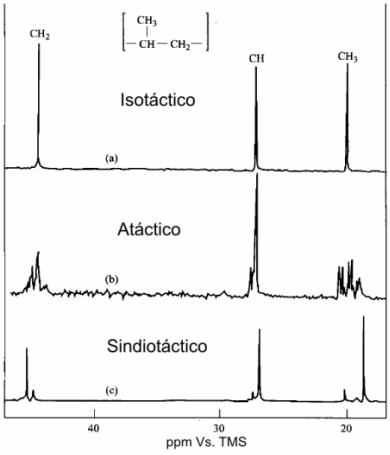
(a)



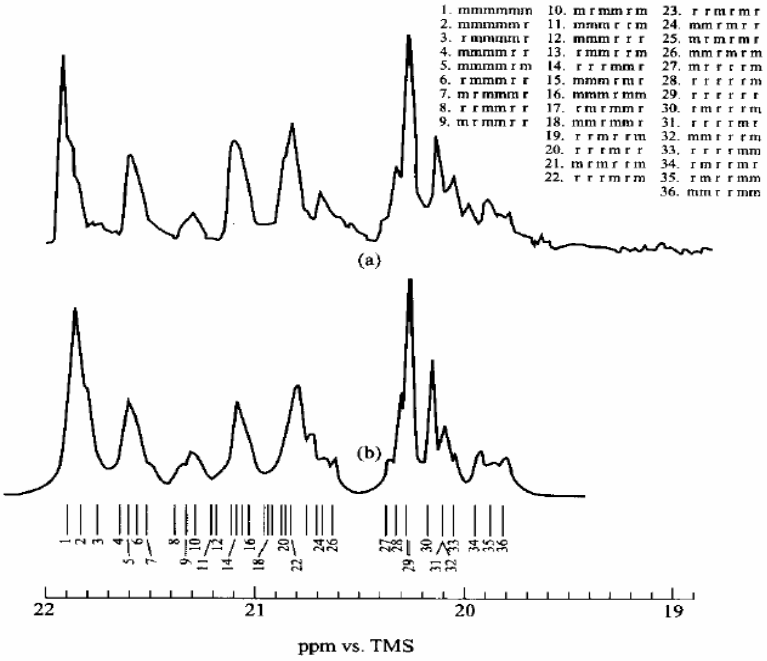
(b)

La figura siguiente muestra los espectros de ^{13}C NMR de polipropilenos isotáctico, atáctico y sindiotáctico, en soluciones de *n*-heptano a 67 °C. Los espectros de los PP estereo regulares (iso- y sindiotácticos) muestran picos muy definidos con cada uno de los tres tipos átomos de C presentes en la unidad repetitiva, ver figuras a) y c) siguientes.

En cambio, el PP atáctico de fig. b) muestra un espectro mucho más rico en señales. Y como veremos a continuación, el sector del espectro correspondiente a los grupos metilo alrededor de los 21 ppm permite determinar las longitudes de secuencias de los distintos tipos de díadas a lo largo de las cadenas.



La fig. (a) siguiente muestra en forma ampliada la región del espectro de NMR ^{13}C en la zona de corrimientos de los carbonos metílicos alrededor de 21 ppm con respecto al tetrametilsilano (TMS). El espectro fue obtenido en un equipo de 90,52 MHz, y corresponde a los átomos de carbono en grupos metilo de un PP atáctico en solución de *n*-heptano (20% p/v), a 67 ºC.

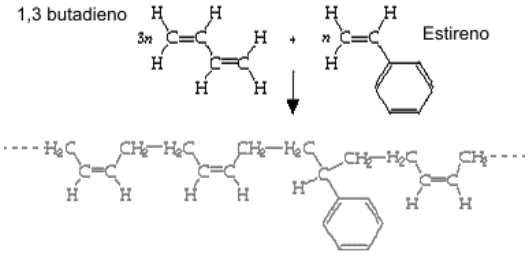


En la fig. (b) anterior, se muestra el espectro simulado correspondiente. El espectro de la fig. (b) fue calculado por simulación molecular y asociando a cada uno de los picos del espectro de la fig. (a) con las distintas combinaciones de secuencias (de díadas racémicas y meso) en 36 tipos distintos de hexámeros. El modelo adopta picos Laurencianos de menos de 0,1 ppm de ancho a media altura. Y una adecuada cuantificación de dichos picos, permite calcular las distribuciones esperables de longitudes de secuencias de unidades iso- y sindiotácticas con valores entre 1 y 12.

Nótese que el método descripto para la determinación de longitudes de secuencias mediante C^{13} NMR no es aplicable a polímeros como el PET o el Nylon 6,6, porque contienen unidades repetitivas con muchos átomos en sus cadenas principales. Y entonces, en estos casos sólo será posible determinar las concentraciones globales de los distintos grupos químicos presentes en la molécula polimérica.

2.6.3. Distribución de secuencias de unidades repetitivas de estireno en un caucho SBR por ozonólisis y posterior análisis por cromatografía líquida de exclusión

Los copolímeros de secuencias aleatorias cortas son generalmente amorfos. Y puede demostrarse que las copolimerizaciones estadísticas de comonómeros A y B con modelo terminal, generan distribuciones discretas de longitudes de secuencias de cada uno de los comonómeros del tipo Schulz–Flory o *más probable*. Este es el caso del caucho SBR obtenido por copolimerización radicalaria de 1,3 butadieno y estireno mediante:



El copolímero estadístico de estireno–butadieno (St–Bd) obtenido es levemente ramificado y puede ser luego vulcanizado. Las unidades de Bd en el copolímero adoptan tres posibles isomerías: 1,4-*cis*, 1,4-*trans* y 1,2-vinilo.

Las secuencias del St son cortas, y luego de aisladas de las moléculas del polímero, pueden ser medidas por cromatografía de exclusión (SEC/GPC). Las secuencias de estireno se aislan destruyendo por ozonólisis a todas las dobles ligaduras de los distintos isómeros del Bd. Las muestras ozonolizadas resultantes son mezclas de oligómeros que internamente contienen una secuencia corta de unidades repetitivas de St, y en los extremos contienen residuos del tipo: $Res_{1,4}$= (-CH_2-CH_2OH), generados por ataque a las dobles ligaduras de las uniones 1,4-*cis* o 1,4-*trans*. Así p.ej., una secuencia de 3 unidades de St y extremos $Res_{1,4}$ resulta:

$$Res_{1,4}\text{-St-St-St-}Res_{1,4}$$

Pero además, algunas de las secuencias podrán también incluir a una o más uniones repetitivas internas de isómeros 1,2 vinilo, del tipo:

$$Res_{1,2} = \left(CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2OH}{CH} \right)_m$$

y la siguiente secuencia contiene a 4 unidades de St, 2 extremos $Res_{1,4}$ y una unidad repetitiva del isómero 1,2 vinilo:

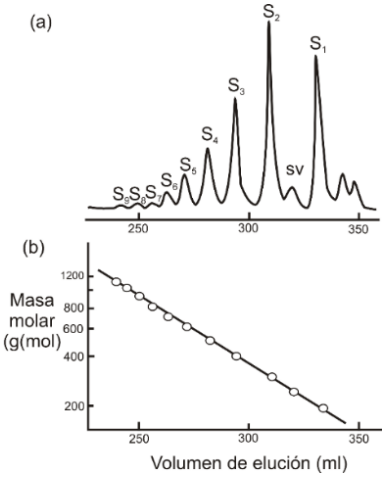
$$Res_{1,4}\text{- }Res_{1,2}\text{-St-St-St-St-}Res_{1,4}$$

En SEC/GPC, las moléculas emergen en orden inverso a sus masas molares. Consideremos el análisis por SEC de una muestra ozonizada. Se emplea un cromatógrafo con sensor de la concentración del efluente; y se dispone de varios patrones

angostos de PS de masa molar conocida. La figura (a) siguiente muestra el cromatograma másico de una muestra ozonizada de un caucho SBR. Se representa en ordenadas la concentración másica a la salida del cromatógrafo, y en abscisas el volumen de retención (o de elución), en ml. La figura (b) muestra la curva de calibración obtenida a partir de los patrones angostos de PS.

En el cromatograma de la figura, los picos indicados como S_1, S_2, S_3, ... representan las masas de secuencias de 1, 2, 3, ... unidades de St, lo que determina la distribución de secuencias de unidades estireno.

Por último, nótese que el pico denominado SV (intermedio entre S_1 y S_2) corresponde a una secuencia de una unidad de St y una unidad repetitiva de butadieno 1,2 vinilo.



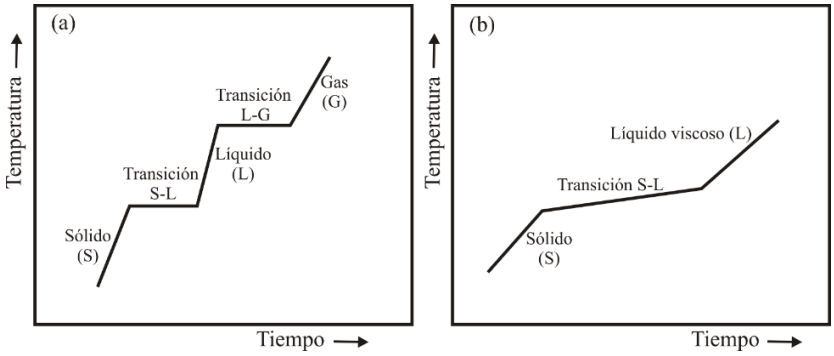
3. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

Rodríguez, V.I.; Estenoz, D.A.; Gugliotta L.M. y Meira, G.R. (2002), *Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile and Butadiene. Calculation of the Detailed Macromolecular Structure,* International Journal of Polymeric Materials, 51(6), 511–527.

Capítulo 3.
Propiedades térmicas

1. Cambios de estado, temperaturas de transición vítrea y de fusión

Las figuras siguientes muestran las variaciones de la temperatura con el tiempo cuando se aporta calor a velocidad constante hacia: a) sustancias puras de baja masa molar (fig. a); y b) polímeros semicristalinos (fig. b).



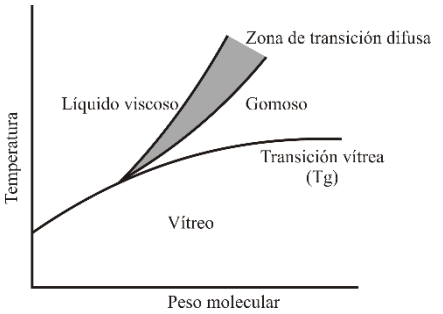
En las sustancias puras de baja masa molar, la temperatura se mantiene constante durante las transiciones sólido–líquido y líquido–vapor. En cambio, los polímeros: a) no se volatilizan al estado gaseoso porque se degradan antes; y b) debido al enredamiento de las cadenas, los altos polímeros blandos como las gomas no fluyen espontáneamente y mantienen su forma como "sólidos" a temperatura ambiente. Sin embargo, se ablandan con la temperatura, y (si no están entrecruzados y no se degradan antes) fluyen como líquidos viscosos a altas temperaturas.

La fig. b) muestra que por calentamiento los polímeros semicristalinos se ablandan en dos rangos de temperaturas de aproximadamente 20 ºC cada una: primero alrededor de la temperatura de transición vítrea (Tg) y luego alrededor de la temperatura de fusión de los microcristales (Tm). En cambio, los polímeros amorfos (homogéneos) no exhiben Tm y se ablandan rápidamente a partir de la Tg. Nótese que con valores altos de la Tg o de la Tm puede ocurrir la degradación del material antes del ablandamiento.

1.1. Estados poliméricos ante variaciones de la masa molar y la temperatura

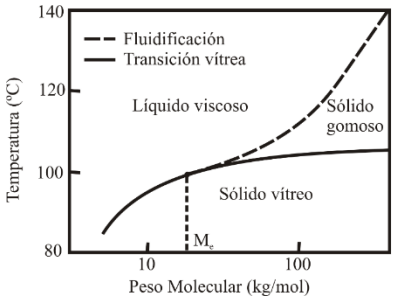
1.1.1. Polímeros amorfos

Los polímeros amorfos solo exhiben una Tg, y sus valores aumentan con la masa molar hasta alcanzar una meseta por encima de una cierta masa molar. Por debajo de la Tg, el material se comporta como un vidrio, es decir, es duro y quebradizo.

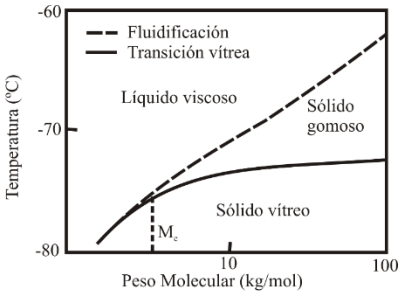


En el estado gomoso, y a pesar de las altas masas molares, secciones relativamente largas de las cadenas pueden moverse y resbalar con respecto a las cadenas cercanas. Por esto, el estado gomoso puede ser considerado como el estado líquido de los polímeros que, sin embargo, no fluyen espontáneamente debido a los enredamientos moleculares. Las figuras que siguen muestran los casos de: a) un plástico amorfo de alta Tg: el poliestireno atáctico; y b) una goma blanda de Tg subatmosférica (el caucho natural).

a) PS ATÁCTICO (UN PLÁSTICO)



b) CAUCHO NATURAL (UNA GOMA)



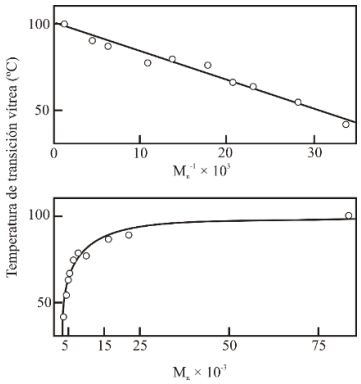
Se ha demostrado que la Tg alcanza su máximo valor a masas molares mayores a M_e, donde M_e representa una masa molar media entre puntos de enredamiento.

La siguiente ecuación de Flory–Fox relaciona a la Tg [ºC] con la inversa de $\bar{M}_n$ [g/mol]:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{J}{M_n}$$

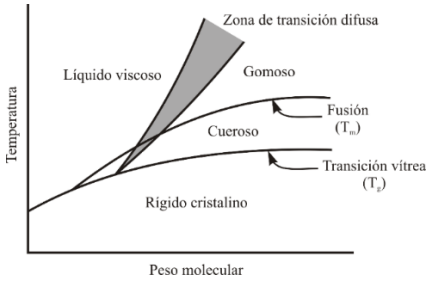
donde Tg_∞ es la Tg de un alto polímero, y J es una constante que depende de la naturaleza del polímero.

La figura adjunta ilustra el caso del PS, donde $Tg_\infty \cong 100$ ºC; y el parámetro de la ecuación anterior vale $J = 210000$ ºC mol/g. El gráfico superior resulta lineal porque se representa en abscisas a la inversa de $\bar{M}_n$. Se observa que por encima de $\bar{M}_n \cong 25.000$ g/mol, la Tg se aproxima a Tg_∞, como se muestra en el gráfico inferior que es lineal en $\bar{M}_n$.

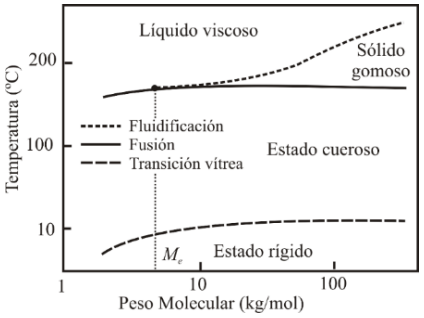


1.1.2. Polímeros semicristalinos

Los polímeros semicristalinos muestran aumentos con la masa molar tanto de Tg como de Tm. Entre Tg y Tm, el material se comporta como "cueroso". Esta última condición se observa a temperatura ambiente tanto en el PE como en el *iso*–PP.



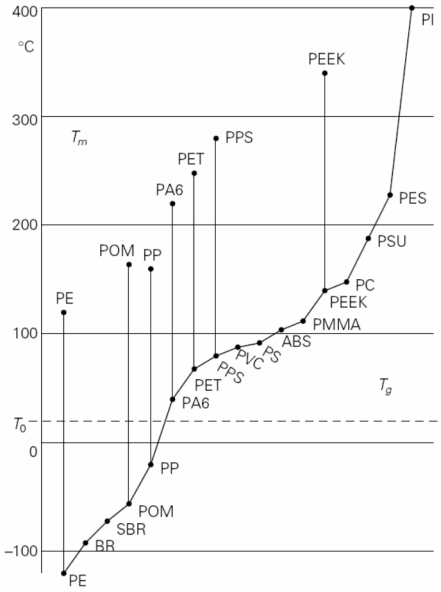
El gráfico adjunto corresponde a un *iso*–PP. Se observa que luce *cueroso* a temperatura ambiente.



1.1.3. Valores de Tg (puntos inferiores) y de Tm (puntos superiores) de importantes polímeros sintéticos

En el gráfico siguiente, se observa que a temperatura ambiente ($T_0 \cong 20$ ºC) ocurre que: a) los cauchos BR y SBR son gomas típicas; b) las poliolefinas PE y PP son termoplásticos semicristalinos cuerosos; c) el PVC, PS, ABS y PMMA son termoplásticos rígidos amorfos; d) el PA6, PET y PPS son termoplásticos semicristalinos con alta resistencia a la deformación con la temperatura; y e) PI se degrada antes de ablandarse.

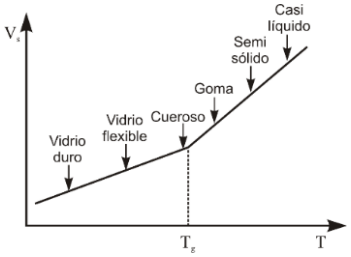
PE: polietileno
BR: polibutadieno
SBR: caucho de estireno–butadieno
POM: polióxido de metileno
PP: polipropileno
PA6: poliamida 6 o Nylon 6
PET: polietilén tereftalato
PPS: polisulfuro de fenileno
PVC: policloruro de vinilo
PS: poliestireno
ABS: copolímero de acrilonitrilo–butadieno–estireno
PMMA: polimetacrilato de metilo
PEEK: poliéter–éter cetona
PC: policarbonato
PSU: polisulfona
PES: poliéter sulfona
PI: poliimida



1.2. Volumen específico y transiciones térmicas

1.2.1. Polímeros amorfos

Un polímero amorfo homogéneo sólo exhibe una Tg. En la siguiente figura, se representa el aumento del volumen específico con la temperatura, y se indican las características mecánicas del material. En la Tg ocurre una transición de segundo orden, con aumentos del tipo escalón en la velocidad de expansión y en el coeficiente de dilatación térmica.

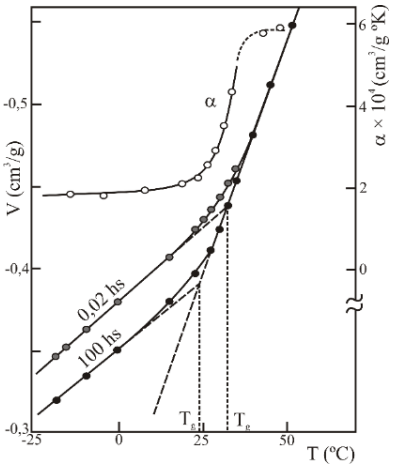


Efecto sobre la Tg de la velocidad del enfriamiento/ calentamiento

La Tg se considera una transición termodinámica de segundo orden, sin saltos escalón en el volumen libre. Además, la Tg muestra un efecto cinético, porque su valor depende de la velocidad de calentamiento o enfriamiento.

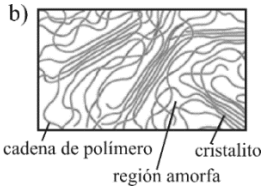
Para un poliacetato de vinilo, la figura adjunta muestra las variaciones con la temperatura de: a) el volumen específico V (cm^3/g) a dos velocidades de enfriamiento distintas (ver las dos curvas inferiores de puntos llenos), y b) el coeficiente de expansión térmica α con el enfriamiento rápido (curva superior de puntos blancos).

Las duraciones de los experimentos rápido y lento fueron de 0,02 y 100 hs, respectivamente. En el experimento rápido, las moléculas no alcanzan a poder relajarse, y la Tg resulta unos 10 ºC más alta que en el experimento lento.

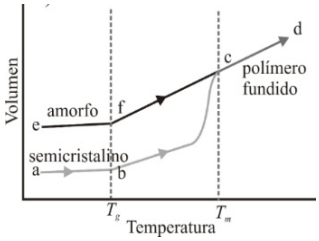


1.2.2. Polímeros semicristalinos

La figura adjunta muestra que los materiales semicristalinos exhiben regiones cristalinas u ordenadas y regiones amorfas o desordenadas.

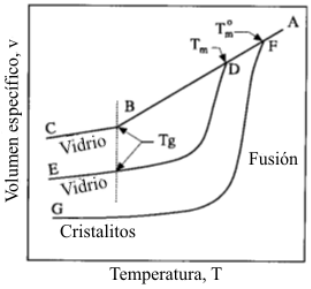


Al calentar un material semicristalino (curva gris, tramos a-b-c-d), se observan dos transiciones: primero una Tg como respuesta de la fase amorfa continua; y luego otra en Tm, donde ocurre un rápido incremento del volumen por fusión de los cristales. Nótese el menor cambio de pendiente en Tg en un semicristalino con respecto al amorfo puro (curva negra, tramos e-f-c-d) obtenido por enfriamiento rápido del material fundido.



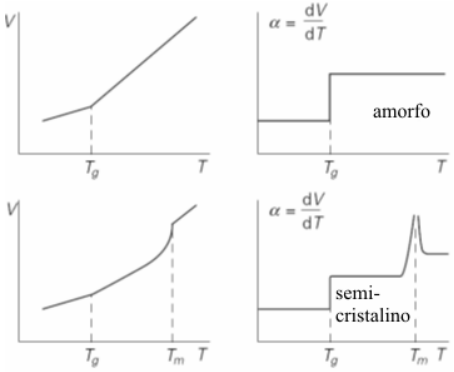
Variaciones del volumen específico con la temperatura en materiales amorfos, semicristalinos y 100% cristalinos

La figura adjunta representa esquemáticamente los cambios en el volumen específico con la temperatura (en enfriamiento) de: a) un polímero amorfo (tramos A–B–C); b) un polímero semicristalino (tramos A–D–E); y c) un material perfectamente cristalino no polimérico (tramos A–F–G). Nótese que los cristales puros no exhiben Tg.



Las figuras siguientes comparan los materiales amorfos (en gráficos superiores) con los semicristalinos (en gráficos inferiores).

En Tg, el coeficiente de expansión térmica (α) presenta un salto escalón (que es más reducido en el caso de los semicristalinos); y dicho salto se corresponde con un salto escalón en la capacidad calorífica del material. Además, cuando se funden los cristales en Tm, α exhibe un máximo.



1.3. La transición vítrea y el concepto del volumen libre

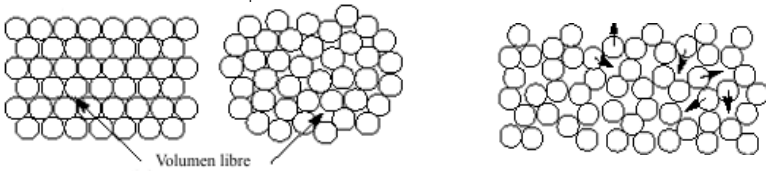
Supongamos un material compuesto por moléculas pequeñas y esféricas. La fig. a) muestra un sistema cristalino ordenado, donde el "volumen no ocupado" es mínimo y aumenta muy poco con T. Las figs b) y c) muestran a un material amorfo por debajo y por encima de la Tg. En la fig. b), nótese que, si bien el volumen no ocupado es algo mayor que en la fig. a), las moléculas sólo pueden oscilar alrededor de puntos fijos. En cambio, en la fig. c), el aumento en el volumen libre ya permite que las moléculas se desplacen y que el material eventualmente comience a fluir.

REPRESENTACIONES BIDIMENSIONALES DE DISTINTOS EMPAQUETADOS DE ESFERAS

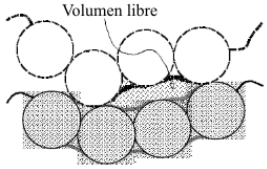
a) Empaquetado ordenado

b) Empaquetado al azar con poco volumen libre

c) Empaquetado al azar con más volumen libre



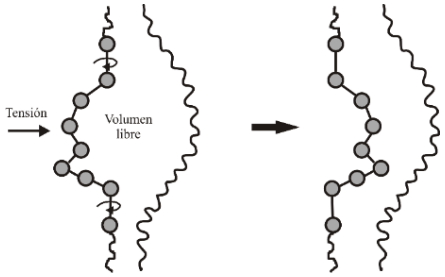
En los polímeros blandos, los enredamientos moleculares hacen imposibles las translaciones o rotaciones de moléculas completas como en la fig. (c), y resultan solo viables los movimientos de segmentos cortos de la cadena por rotaciones de simples ligaduras. Además, los extremos de cadena exhiben más configuraciones posibles que las secciones centrales de la misma cadena; y esto explica el incremento del volumen libre al disminuir M. En las figuras siguientes, se ilustran los volúmenes libres en secciones centrales de cadena y en extremos de cadena.



A T < Tg, los altos polímeros no pueden fluir por los enredamientos moleculares y las atracciones intermoleculares. En un termoplástico amorfo típico a Tg, la fracción volumétrica de volumen libre es sólo alrededor de 2,3 %. Por encima de Tg aumenta la velocidad del incremento del volumen libre. Esto permite primero movimientos locales de varios átomos y luego movimientos de varias unidades repetitivas completas.

Fox y Flory sugirieron que la Tg corresponde a la temperatura por encima de la cual el volumen libre intermolecular es lo suficientemente grande como para permitir rotaciones de grandes trozos de las moléculas poliméricas alrededor de simples ligaduras (ver figuras siguientes).

Por encima de la Tg, el material se expande más rápidamente por dos motivos: la mayor energía cinética de los átomos y el incremento en la flexibilidad molecular.

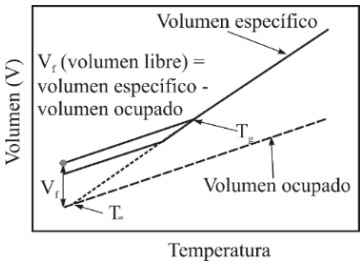


En cambio, por debajo de Tg, se encuentran impedidas las grandes rotaciones segmentales laterales, permaneciendo sólo las rotaciones de grupos laterales y las vibraciones de los átomos individuales alrededor de puntos esencialmente fijos en el espacio.

Definimos como *volumen ocupado* (V_o) al volumen que ocupan los átomos más los espacios mínimos entre moléculas, cuando p.ej., se ordenan en un cristal. El volumen ocupado aumenta linealmente con T (ver recta punteada en figura adjunta).

En sistemas de moléculas pequeñas, el volumen específico medido (V) es siempre mayor que el volumen ocupado, y también aumenta linealmente con T.

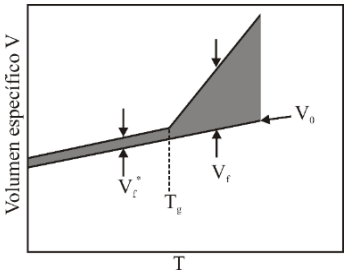
Denominamos *volumen libre* (V_f) a la diferencia entre el volumen específico medido (V) y el volumen ocupado a una misma temperatura, es decir:



$$V_f = V - V_0$$

En los polímeros, la variación del volumen libre con la temperatura depende del tratamiento térmico del material; y por debajo de Tg, la rigidez molecular "congela" el volumen libre.

En la figura adjunta, la región sombreada ilustra la variación del volumen libre con T. Para T < Tg, el volumen libre V_f permanece constante en V_f^*; y con T > Tg, aumenta linealmente con T según:



$$V_f = V_f^* + (T - Tg)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$$

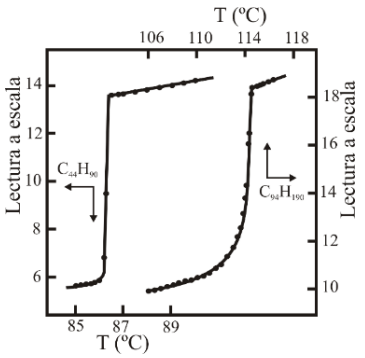
1.4. Temperaturas de fusión, grados de cristalinidad y masas molares

La fusión de los cristales se considera una transición termodinámica de primer orden porque se observa una discontinuidad del tipo escalón en el volumen libre.

1.4.1. Efectos sobre la Tm de las masas molares y de las DMMs

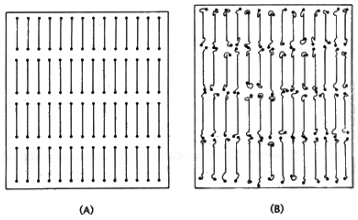
En polímeros de baja masa molar, Tm aumenta rápidamente con la masa molar y el salto en el volumen específico es más nítido al angostar la distribución de masas molares. Analicemos primero el caso de dos hidrocarburos saturados de masas molares uniformes.

La figura adjunta muestra la variación del volumen específico con la temperatura para los siguientes *n*–hidrocarburos puros: $C_{44}H_{90}$ y $C_{94}H_{190}$. Al duplicar la masa molar, se observa que la Tm aumenta unos 28 °C; con un salto muy nítido a 86,3 °C y con otro menos definido 114 °C.



El salto menos nítido de la mayor masa molar se explica por el incremento de las fases amorfas. En las figuras (A) y (B) siguientes, se representan esquemáticamente con rectas verticales a los cristalitos generados en cadenas extendidas.

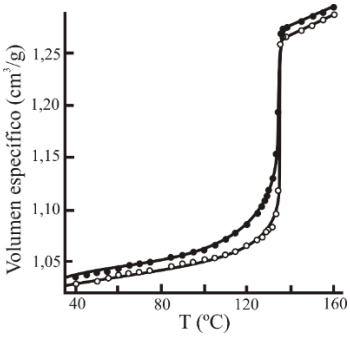
En (A), las moléculas más cortas exhiben sus grupos terminales perfectamente apareados. En las moléculas más largas de la fig. (B), se observan secuencias terminales de conformaciones desordenadas o amorfas.



Volumen específico *vs.* T de dos polietilenos de alta masa molar y distintas dispersidades

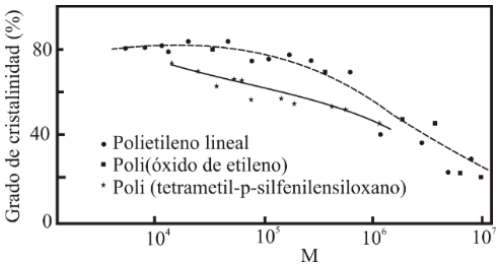
En un alto PE, la Tm (≈ 135 ºC) es sólo unos 20 ºC mayor que la Tm del $C_{94}H_{190}$ del punto anterior. La siguiente figura muestra la variación con la temperatura del volumen específico de dos altos polietilenos de masas molares medias similares pero de distintas dispersidades en sus DMMs.

La curva de puntos negros corresponde a un PE de DMM ancha, mientras que la de puntos blancos corresponde a un PE de DMM más angosta obtenida a partir de la primera por eliminación de las colas de altas y bajas masas molares. Se observa que la muestra más angosta exhibe una transición cristal–líquido más definida que la más ancha de similar masa molar media.



1.4.2. Efecto de las masas molares sobre el grado de cristalinidad

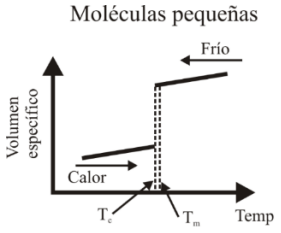
La figura adjunta muestra la variación del grado de cristalinidad con la masa molar de varios polímeros bajo condiciones isotérmicas.



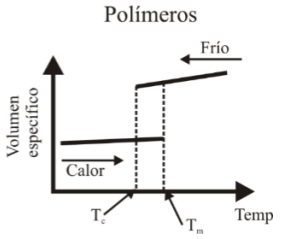
Se observa que al aumentar M, disminuye el grado de cristalinidad. Esto se explica por la mayor flexibilidad y movilidad de los extremos de cadena con respecto a tramos internos de la cadena. Los extremos de cadena son capaces de generar un mayor número de configuraciones moleculares, y de ese modo aumentar la fracción cristalina.

1.4.3. Temperaturas de fusión (Tm) y de cristalización (Tc)

Por tratarse de transiciones termodinámicas de primer orden, sería de esperar que la Tm coincida con la temperatura de cristalización (Tc). Sin embargo, aún en sustancias simples de baja masa molar se observan ciclos de histéresis de subenfriamiento/ sobrecalentamiento.



En los polímeros, los ciclos de histéresis se amplían considerablemente con respecto a las sustancias de baja masa molar, especialmente con rápidas velocidades de enfriamiento o calentamiento.

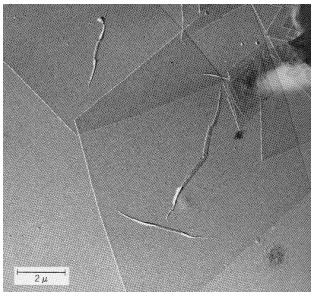


1.5. El proceso de cristalización

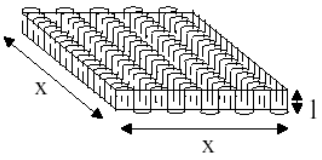
Del punto de vista de la minimización de la energía libre, se esperaría que los polímeros cristalizaran en forma de cadenas extendidas. Sin embargo, esto no ocurre por las (generalmente altas) flexibilidades moleculares y por el efecto cinético. El núcleo cristalino inicial es de cadena plegada, y está gobernado por factores cinéticos como la velocidad de formación de núcleos y la velocidad del plegamiento cristalino. Luego, puede continuar un crecimiento cristalino secundario mediante un templado a temperaturas entre Tg y Tm, con aumento del grado de cristalización por incrementos en los espesores de los pliegues lamelares.

1.5.1. Cristalización en monocristales

En cristalizaciones inducidas por evaporación del solvente (*casting*) a partir de soluciones muy diluidas, pueden generarse *monocristales planares* de laminillas constituidas por moléculas individuales.



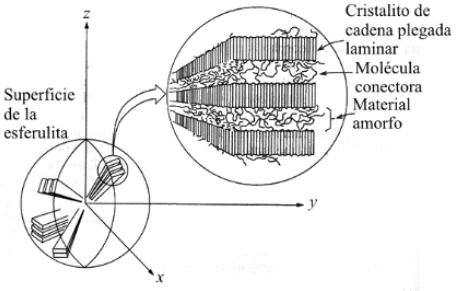
En la micrografía adjunta, se observan monocristales de PE obtenidos por *casting* de soluciones diluidas y en condiciones muy controladas.



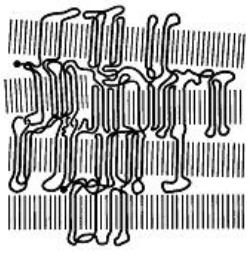
La figura adjunta ofrece una interpretación de cómo podría generarse un cristal polimérico monomolecular, notando que la fase cristalina sólo involucra a los tramos verticales de la macromolécula.

1.5.2. Cristalización en masa

En fundidos sin agitación, los núcleos de cristalización generan lamelas planas que crecen en todas direcciones, y generan *esferulitas* de diámetros ≅ 0,1 mm.

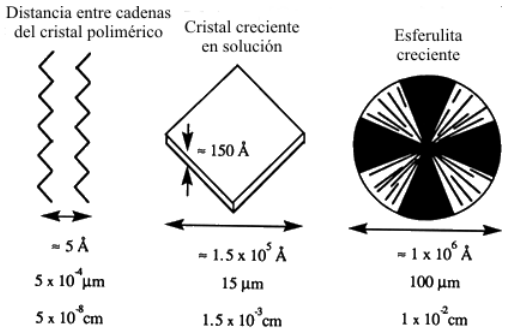


La figura adjunta es una interpretación molecular de la generación de una esferulita a partir de laminillas planas.



En cada lamela plana convergen muchas moléculas, y lo normal es que una misma molécula participe de varias lamelas. Nótese que los espesores de las lamelas (del orden de los 150 Å) son pequeños comparados con las longitudes de las cadenas poliméricas (una cadena totalmente extendida de PE de 10000 unidades repetitivas tiene una longitud de 12000 Å = 1,2 μm.)

La figura siguiente compara las distancias intermoleculares con dimensiones típicas de las lamelas y las esferulitas.



Si se expresan todas las dimensiones en nm, resultan:

5 Å = 0,5 nm;
150 Å = 15 nm;
15 μm = 15.000 nm; y
0,1 mm = 100.000 nm.

1.6. Resumen de las técnicas para la determinación de Tg y Tm

Aparte de las mediciones dilatométricas antes mencionadas, las técnicas más importantes para la determinación de Tg y Tm son la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis mecánico–térmico dinámico (DMTA o DMA). A continuación, se presenta una pequeña introducción a cada una de ellas. Las técnicas de DSC y DMA serán luego analizadas en detalle en la sección 2.5 de este Capítulo y en los Capítulos 4 y 5, respectivamente.

1.6.1. Calorimetría diferencial de barrido (d*ifferential scanning calorimetry* o DSC)

El análisis se realiza incrementando simultáneamente y a velocidad constante las temperaturas de la celda con la muestra y de una celda vacía de referencia; y midiendo el calor entregado o absorbido por la muestra durante dicho calentamiento.

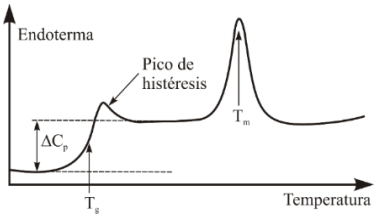
En T ≈ Tg, el coeficiente de expansión térmica α aproximadamente se duplica, es decir:

$$\alpha_{T>Tg} \approx 2\ \alpha_{T<Tg}$$

Esto a su vez genera un salto escalón en la capacidad calorífica, que se registra en las corridas calorimétricas. En Tg, ocurre un cambio en la capacidad calorífica del material (ΔCp) pero sin intercambio de calor asociado. En cambio, para fundir los cristales se requiere aportar calor a una temperatura aproximadamente constante (Tm).

La figura siguiente muestra el *termograma* de DSC de un material semicristalino ideal, donde se representa a la velocidad de absorción del calor en función de la temperatura.

El termograma ideal de la figura muestra un salto escalón en Tg debido al cambio en el calor específico (ΔC_p), y un pico endotérmico en Tm debido a la fusión de los cristales.

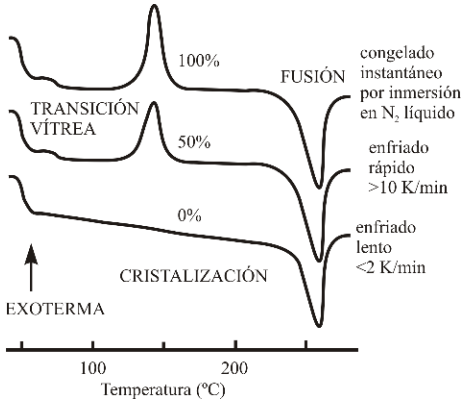


Ej. 1: Termogramas de una muestra de PET obtenidos a velocidad de calentamiento constante pero con distintos tratamientos térmicos previos

La formación de microcristales ocurre espontáneamente entre Tg y Tm. Si enfriamos lentamente a un fundido por debajo de Tm, o bien calentamos un polímero completamente amorfo (pero cristalizable) por encima de Tg, entonces son posibles los movimientos rotacionales de grandes segmentos de las cadenas necesarios para generar los microcristales.

La figura siguiente muestra las curvas de DSC de una muestra de 5,25 mg de polietilentereftalato (PET) con diferentes pretratamientos térmicos previos a las mediciones, según se detalla a la derecha de cada termograma. En el termograma superior, el material fue enfriado rápidamente antes de su análisis. En el mismo se observa primero la transición vítrea del PET.

Aparece luego un pico exotérmico de cristalización (se cede calor al medio) por la disminución de entropía asociada al generar el ordenamiento cristalino; y luego un pico endotérmico en Tm, donde se requiere entregar la misma cantidad de calor para fundir los cristales generados.

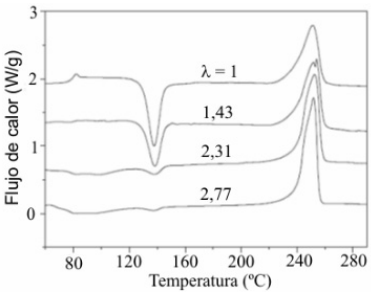


En el termograma inferior no se observa el pico de cristalización porque el material analizado ya contenía la máxima fracción semicristalina posible, siendo indetectable la transición vítrea por la pequeña fracción amorfa existente. (Nótese que en este ejemplo, y a diferencia de la figura anterior, se ha elegido representar los picos endotérmicos por debajo de la línea base).

Ej. 2: DSC de fibras de PET generadas por "estiramiento en frío" (*cold drawing*) a T algo menor que Tg (≈ 80 ºC)

Si un termoplástico amorfo o parcialmente cristalino de estructura molecular regular es estirado y retorcido a T < Tg (*cold drawing*), se genera una fibra por recristalización y reorientación de los microcristales en la dirección del estiramiento. La cristalinidad obtenida resulta *anisotrópica*, con las moléculas orientadas en la dirección del estiramiento.

La siguiente figura presenta a varios termogramas de fibras de PET de estructuras amorfas y semicristalinas obtenidas por estirado en frío a 40 °C con distintas relaciones de estiramiento, luego de haber enfriado rápidamente el fundido.



El parámetro de las curvas es la relación de estiramiento (*draw ratio*, λ), que se define como:

$$\lambda = \frac{\text{Área transversal inicial}}{\text{Área transversal del material estirado}} = \frac{\text{Velocidad de giro de la segunda rueda}}{\text{Velocidad de giro de la primera rueda}}$$

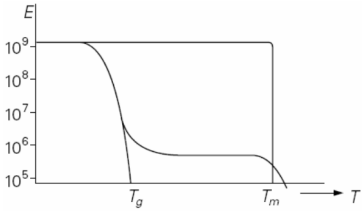
En el caso sin estiramiento (λ = 1), el material resulta totalmente amorfo, exhibe una Tg a 80 ºC, y cristaliza durante el análisis (en calentamiento) a 140 ºC. En cambio, con alto estiramiento (λ = 2,77), el material ya se encuentra altamente cristalizado antes del análisis, y por ello sólo se observa el pico de fusión a Tm ≈ 250 ºC.

1.6.2. Análisis dinámico termomecánico (DMTA)

La calorimetría diferencial es poco sensible a la Tg, especialmente en materiales semicristalinos. En cambio, la dureza del material medido por el módulo elástico (*E*) se reduce en varios órdenes de magnitud cuando se pasa del estado vítreo duro al gomoso mucho más blando. Los polímeros semicristalinos exhiben dos grandes caídas en el módulo: una en Tg y otra en Tm.

Para tres materiales distintos, el gráfico siguiente muestra la disminución del módulo elástico con la temperatura.

La caída tipo escalón corresponde a un cristal puro ideal no polimérico. La curva de la izquierda corresponde a un polímero amorfo de baja masa molar; y la curva intermedia con meseta gomosa, corresponde a un polímero semicristalino.



1.7. Factores que afectan a la Tg

Las fuerzas intermoleculares se oponen a la agitación térmica, que induce movimientos de vibración, traslación y rotación. Pero si las energías vibracionales superan a las uniones químicas entre los átomos, entonces ocurre la degradación térmica.

A T < Tg, los átomos solo pueden vibrar alrededor de posiciones fijas, las cadenas se rigidizan tendiendo a su configuración de mínima energía, y el volumen libre entre las cadenas se mantiene fijo.

A T ≈ Tg, comienzan los movimientos cooperativos entre átomos adyacentes, que propician las rotaciones y traslaciones de tramos de cadena conteniendo entre 20 y 30 átomos de C. Estos movimientos absorben energía, lo que explica la mayor tenacidad del material a T > Tg. Pero a T un poco mayor que Tg, los deslizamientos de cadenas completas todavía se encuentran impedidos por los enredamientos moleculares.

En el estado gomoso de T > Tg, se produce un enorme aumento en el número de conformaciones moleculares posibles. Y con T >> Tg, el mayor volumen libre incrementa mucho el número de configuraciones moleculares, comienza el flujo por resbalamiento molecular irreversible y desaparece la elasticidad de la meseta gomosa.

En Tg, se observan importantes movimientos cooperativos entre moléculas adyacentes. Por ello, la Tg se ve influenciada por numerosos factores: la flexibilidad o rigidez molecular, los impedimentos estéricos y la polaridad; los factores geométricos (simetría, isomerías); las fuerzas atractivas intermoleculares; la distribución de secuencias en copolímeros; el peso molecular; la presencia de ramas; el entrecruzamiento molecular; la cristalinidad; la plastificación; la presión, etcétera. Analicemos ahora a cada uno de dichos factores.

1.7.1. Flexibilidad/ rigidez de cadena

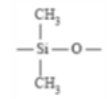
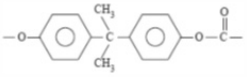
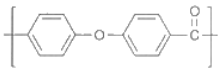
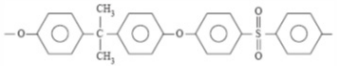
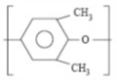
La movilidad de las cadenas poliméricas se ve afectada principalmente por las barreras de rotación en torno a los *enlaces simples de la cadena principal*. Y las barreras que dificultan la rotación dependen del tamaño de los grupos en la cadena principal y de los sustituyentes laterales que penden de dicha cadena.

Al aumentar la flexibilidad de la cadena, aumenta el número de configuraciones moleculares posibles. Esto facilita los movimientos cooperativos entre moléculas adyacentes, lo que reduce el valor de la Tg. La flexibilidad de cadena depende de: a) la rigidez de la cadena principal, y b) la dureza o blandura de los grupos laterales. Analicemos cada uno de estos efectos.

a) Disminución de la flexibilidad molecular por mayor impedimento estérico en la cadena principal

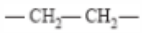
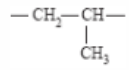
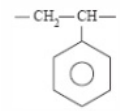
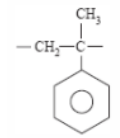
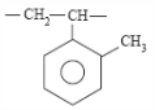
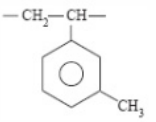
Los ejemplos de la tabla que sigue demuestran que al disminuir la flexibilidad de la cadena principal, aumenta la Tg. En ella se observa, por ejemplo, que el PE y el polióxido de etileno tienen facilidad de rotación alrededor de los enlaces de la cadena principal; y que la introducción de grupos voluminosos, como el fenilo, restan flexibilidad a la cadena.

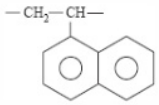
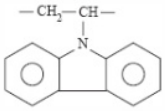
Polímero	Unidad repetitiva	Tg (ºC)
Polietileno	$-CH_2-CH_2-$	-130 a -30
polióxido de etileno (POE)	$+CH_2-CH_2-O+$	-67

Polidimetilsiloxano		-123
Policarbonato		150
Policarbonato		161
Polisulfona		190
poli(2,6 dimetil-1,4 óxido de fenileno)		220

b) Disminución de la flexibilidad molecular por mayores impedimentos estéricos en la cadena principal inducidos por cadenas laterales duras

La Tg aumenta al incrementar el volumen de los grupos sustituyentes laterales rígidos, porque dichos grupos dificultan la rotación de la cadena principal y aumentan su rigidez disminuyendo entonces su flexibilidad. Esto se demuestra en los ejemplos de la tabla siguiente, observándose por ejemplo como la Tg aumenta al pasar de un sustituyente de tipo metilo, a otros como el fenilo o naftilo.

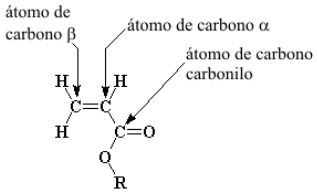
Polímero	Unidad repetitiva	Tg (ºC)
Polietileno		-120
Polipropileno		-10
Poliestireno		100
poli α–metilestireno		192
poli *o*–metilestireno		119
poli *m*–metilestireno		72

poli α–metilnaftaleno		135
polivinilcarbazol		208

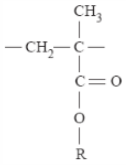
c) Aumento de la flexibilidad molecular por la presencia de cadenas laterales flexibles

Cuando el grupo sustituyente R que pende de la cadena principal es un grupo flexible, entonces la Tg baja al *aumentar la longitud de dicho sustituyente*.

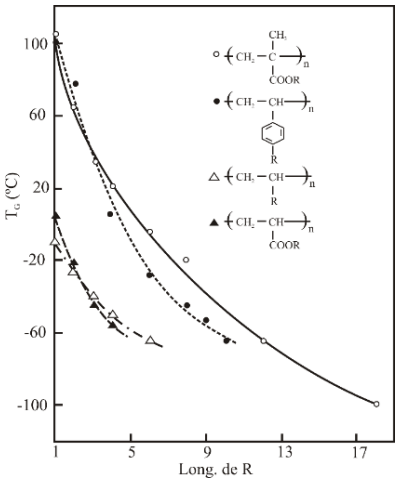
La figura adjunta muestra que los monómeros *acrílicos* contienen una doble ligadura unida a un grupo éster alquílico; y en los *metacrílicos*, el H del C_α se sustituye por un grupo metilo.



La siguiente tabla muestra las Tg de polimetacrilatos de *n*–alquilo, con *n* creciente. En este caso, las cadenas laterales flexibles aumentan la flexibilidad de todo el sistema y hacen descender la Tg. Sólo el primer eslabón de la cadena que pende de la principal provoca un aumento de la Tg; mientras que los demás, al ser flexibles y tener facilidad de rotación, dificultan el empaquetamiento de las cadenas aumentando el volumen libre y disminuyendo la Tg.

Fórmula generalizada	R	Tg (ºC)
	metilo	105
	etilo	65
	n–propilo	35
	n–butilo	21
	n–hexilo	-5
	n–octilo	-20
	n–dodecilo	-65

En la figura adjunta, el caso anterior de los polimetacrilatos de *n*–alquilos (círculos blancos) se compara con los poliacrilatos de *r*–alquilos (triángulos negros) y con distintos hidrocarburos: de cadenas laterales crecientes blandas (triángulos blancos) y de cadenas laterales con un grupo fenilo sustituido, que pende de la cadena principal (círculos negros).



1.7.2. Factores geométricos

Analicemos los efectos de la simetría molecular y de las estructuras *cis*–*trans*– en polímeros de monómeros diénicos.

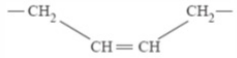
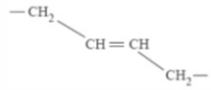
a) Simetría molecular

Las moléculas simétricas con dos sustituyentes iguales presentan menores Tgs que las asimétricas con un solo sustituyente, a pesar del aumento de los grupos laterales. Y la razón es que dicho aumento está más que compensado por el desarrollo de una estructura más abierta y flexible de la cadena principal. Este fenómeno de disminución de la Tg por simetría molecular se ilustra en la tabla siguiente.

Polímero	Unidad repetitiva	Tg (ºC)
Polipropileno	$-CH_2-CH(CH_3)-$	-10
Poliisobutileno	$-CH_2-C(CH_3)_2-$	-70
policloruro de vinilo	$-CH_2-CH(Cl)-$	87
policloruro de vinilideno	$-CH-C(Cl)_2-$	-17

b) Presencia de configuraciones cis–trans con dobles enlaces en la cadena principal

Análogamente al caso anterior, las configuraciones 1,4–*cis* producen estructuras más abiertas que las 1,4–*trans*, y por lo tanto exhiben menores Tgs.

Polímero	Unidad repetitiva	Tg (ºC)
polibutadieno 1,4 *cis*		-108
polibutadieno 1,4 *trans*		-83

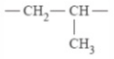
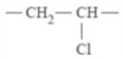
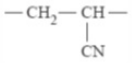
Nótese que si bien las dobles ligaduras impiden la rotación molecular, los átomos de carbono con dobles ligaduras contienen un solo átomo de H, y esto flexibiliza las simples ligaduras con los grupos metilenos. (Comparativamente, las simples ligaduras entre grupos metilenos contiguos exhiben un mayor impedimento estérico, porque cada grupo metileno posee 2 átomos de hidrógeno por átomo de carbono.)

1.7.3. Fuerzas atractivas intermoleculares

Si se incrementan las atracciones intermoleculares (debidas, por ejemplo, a la inclusión de grupos polares, grupos iónicos o por puentes de H) entonces disminuyen los volúmenes libres, y se incrementa la Tg.

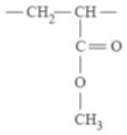
a) Presencia de grupos polares en cadenas laterales de polímeros vinílicos

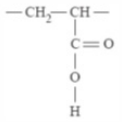
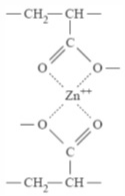
La presencia de grupos laterales rígidos de volúmenes similares pero de polaridades crecientes incrementa la Tg. Esto se observa en la tabla siguiente.

Polímero	Unidad repetitiva	Constante dieléctrica a 1 kHz	Tg (ºC)
polipropileno		2.2 - 2.3	-10
policloruro de vinilo		3.39	87
poliacrilonitrilo		5.5	103

b) Presencia de grupos iónicos en cadenas laterales de polímeros de monómeros acrílicos

Los grupos iónicos aumentan las atracciones intermoleculares con respecto a los grupos polares.

Polímero	Unidad repetitiva	Tg (ºC)
poliacrilato de metilo		3

poliácido acrílico		106
poliacrilato de zinc		>400

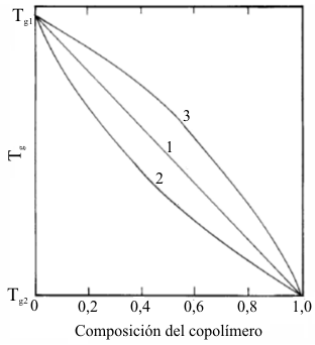
1.7.4. Copolímeros

Se presentan dos casos muy distintos según que los copolímeros posean: a) secuencias aleatorias cortas, en cuyo caso hay una única fase y una única Tg; o b) secuencias largas incompatibles entre sí, en cuyo caso habrá tantas Tg como fases incompatibles.

a) Copolímeros de secuencias aleatorias cortas y composición constante

Los copolímeros de dos monómeros de secuencias cortas al azar o aleatorias exhiben una única Tg que normalmente es intermedia entre las Tg de los homopolímeros correspondientes.

La figura adjunta compara las Tg de los homopolímeros con las Tg de copolímeros de distintas composiciones químicas. Los sistemas se clasifican en:
a) isomorfos (curva 1);
b) no isomorfos por aumento del volumen libre, es el caso más común (curva 2); y
c) no isomorfos por rigidización de las cadenas, es un caso poco común (curva 3).



Analicemos cada uno de dichos casos.

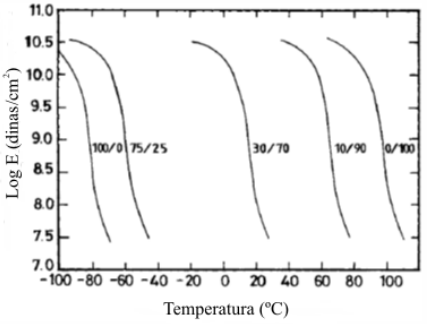
En los sistemas *isomorfos* de la curva 1, las distintas unidades repetitivas ocupan volúmenes similares y pueden reemplazarse entre sí sin modificación de las propiedades. Y en tal caso, se verifica que:

$$T_g = \phi_1 T_{g1} + \phi_2 T_{g2} \qquad (1)$$

donde ϕ_i es la fracción volumétrica del comonómero *i* en el copolímero ($\phi_2 = 1 - \phi_1$) y (T_{g1}, T_{g2}) son las transiciones vítreas de los homopolímeros expresadas como temperaturas absolutas. (En los polímeros, las fracciones volumétricas son muchas veces más representativas que las fracciones molares o las fracciones másicas; pero son estas últimas las que se miden en la práctica). Un ejemplo de sistema isomorfo es el caso antes analizado de los copolímeros aleatorios o alternantes puros de acrilato de metilo y cloruro de vinilo.

Analicemos ahora el caso más común de los sistemas *no isomorfos por aumento del volumen libre*. Este es caso de los copolímeros aleatorios de estireno–butadieno o caucho SBR. Para este copolímero y correspondientes homopolímeros, la figura siguiente muestra las variaciones de los módulos elásticos (E) con la temperatura. Se comparan los casos de los homopolímeros PB (100/0) y PS (0/100) con los de tres copolímeros aleatorios cuyas fracciones másicas están expresadas como (%butadieno/%estireno). Se observa que las Tg de los homopolímeros correspondientes valen aproximadamente -80 y 100 ºC.

Si el sistema fuera isomórfico, cabría esperar que un copolímero (50/50) exhibiera una Tg de alrededor de 10 ºC. Sin embargo, las Tg de los copolímeros (75/25) y (30/70), sugieren que la Tg del copolímero (50/50) valdrá aproximadamente –20 °C; es decir, un valor menor que el esperado en el caso isomorfo.



En sistemas no isomorfos por aumento del volumen libre como el analizado, el desorden que introduce la copolimerización aumenta el volumen libre y reduce la Tg con respecto al caso isomorfo; y en estos casos la Tg responde aproximadamente a la siguiente ecuación de *Flory–Fox*:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} \qquad (2)$$

donde ω_i es la fracción másica del comonómero *i* en el copolímero con ($\omega_2 = 1 - \omega_1$); y (T_{g1}, T_{g2}) son las transiciones vítreas de los homopolímeros expresadas como temperaturas absolutas. Otros ejemplos de comportamientos no isomorfos por aumento del volumen libre son los copolímeros aleatorios de metacrilato de metilo y acrilonitrilo, de estireno y metacrilato de metilo, y de acrilonitrilo y acrilamida.

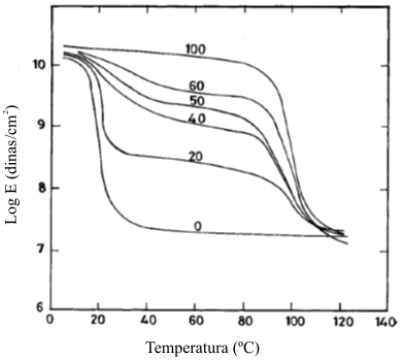
En los *sistemas no isomorfos por rigidización de cadenas*, la rigidización disminuye el número de configuraciones moleculares posibles del copolímero con respecto a sus homopolímeros. Esto disminuye la entropía conformacional del sistema y eleva la Tg con respecto al caso isomorfo ideal. Un ejemplo de este caso corresponde al copolímero aleatorio de cloruro de vinilideno y acrilato de metilo analizado en el capítulo anterior.

b) Copolímeros de secuencias largas (o mezclas de homopolímeros) con cadenas incompatibles entre sí

Las secuencias de cadenas largas termodinámicamente incompatibles entre sí, generan separación de fases, y cada fase exhibirá su Tg correspondiente. Este es el caso de los copolímeros dibloques o de las mezclas de homopolímeros incompatibles. La figura siguiente muestra la variación del módulo elástico *vs* T en cuatro

mezclas (*blends*) que involucran a un PS (de Tg ≅ 100 ºC) y a un caucho SBR aleatorio con 70 % en peso de estireno (de Tg ≅ 20 ºC).

Los números sobre las curvas representan el porciento en peso de PS en una mezcla de PS y un SBR 70/30. Nótese que a pesar que el SBR contiene un alto contenido de estireno, el copolímero separa en fases con respecto al PS puro; y dicha incompatibilidad queda evidenciada por la presencia de dos transiciones vítreas.



Similarmente, en los copolímeros en bloques (AB o ABA) con bloques incompatibles (o inmiscibles entre sí), normalmente aparecen dos transiciones en las regiones correspondientes a las T_g de los homopolímeros.

1.7.5. Pesos moleculares

En los polímeros lineales, la Tg aumenta con el peso molecular, y alcanza un valor límite Tg_∞ para pesos moleculares superiores a 10^4–10^5 g/mol. Al disminuir la masa molar, aumentan los extremos de cadena, disminuyen los enredamientos y esto equivale a aumentar el volumen libre y a disminuir la Tg. La *ecuación de Flory–Fox* es la relación más simple que describe esa variación:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{J}{M_n} \tag{3a}$$

con:

$$J = \frac{2\theta \rho N_A}{\alpha_f} \tag{3b}$$

donde *J* es una constante para un polímero dado; θ es el exceso de volumen libre por extremo de cadena; (2θ) es el exceso por cadena; ($2\theta N_A$) es el exceso por mol; ρ es la densidad del polímero; y α_f es el coeficiente de expansión lineal de la fracción de volumen libre con la temperatura.

1.7.6. Grado de entrecruzamiento en elastómeros y termorrígidos

Cuando el grado de entrecruzamiento se mantiene bajo como en las gomas vulcanizadas, entonces la Tg del elastómero entrecruzado resulta solo un poco mayor que la Tg de la goma virgen no curada. En cambio, la Tg se hace virtualmente ∞ en polímeros altamente entrecruzados como las resinas del fenol–formaldehído. En la sección 2 de este capítulo, se verán ejemplos de las variaciones de la Tg con el grado de entrecruzamiento.

1.7.7. Cristalinidad

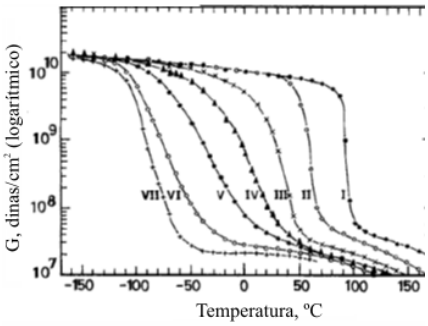
Los microcristales estiran y rigidizan las cadenas de la fase amorfa; y por ello, la Tg aumenta con el grado de cristalinidad.

1.7.8. Plastificación

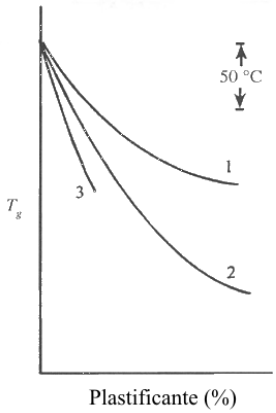
Los plastificantes líquidos son sustancias no macromoleculares de amplia utilización en la industria, que adicionadas a los polímeros reducen la T_g.

En las figuras siguientes, se muestran las disminuciones de Tg en: a) PVC por el agregado de dietil hexil succinato; y b) PS por el agregado de tres plastificantes diferentes.

En la figura adjunta se representa el módulo de corte *vs* T para un PVC puro (curva I) y para varios PVCs plastificados con fracciones másicas crecientes de polímero con respecto al dietil hexil succinato según: curva VII: 40,8% de PVC; curva VI: 51,8%; curva V: 60,7%; curva IV: 70,5%; curva III: 79 %; y curva II: 91% de PVC.



La figura adjunta muestra las reducciones de la Tg en un poliestireno plastificado con distintas concentraciones másicas de los siguientes plastificantes: 1) β–naftilsalicilato; 2) nitrobenceno; y 3) sulfuro de carbono.



1.7.9. Presión

Un aumento de la presión disminuye el volumen libre de un polímero y aumenta su Tg. En promedio, el aumento es de 20 °C/1000 atm; por lo que este efecto debe tenerse en cuenta en materiales que operan a grandes profundidades marinas.

1.8. Factores que afectan a Tm

1.8.1. Minimización de la energía libre y equilibrio en el punto de fusión

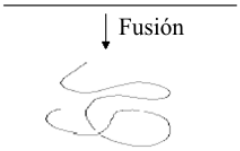
Idealmente, la energía libre se minimizaría minimizando el área superficial, y esto implicaría cristales de cadenas totalmente extendidas:

Sin embargo, las cadenas poliméricas se pliegan antes sobre sí mismas, generando estructuras de laminillas, como se muestra en la figura adjunta y se discutió previamente.

El proceso de formación de microcristales lamelares de cadenas plegadas está controlado cinéticamente. Pero luego, mediante operaciones de *templado* a temperatura constante entre Tg y Tm, las lamelas pueden variar su espesor y aumentar el grado de cristalinidad hasta alcanzar un cierto equilibrio termodinámico que depende de la temperatura de templado.

Hemos visto que la fusión es una transición termodinámica de 1er orden, con discontinuidades en propiedades como la capacidad calorífica, el volumen específico, el índice de refracción y la transparencia.

En el estado cristalino, una cadena polimérica se encuentra en una conformación única y ordenada. Pero en la fusión, la cadena escapa de la red cristalina y adquiere la libertad de adoptar muchísimas conformaciones posibles.



En compuestos no poliméricos de baja masa molar, en el equilibrio entre el estado cristalino y el fundido (*melt*), el cambio de energía libre de Gibbs es nulo, es decir:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$$

Y por lo tanto:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \qquad (4)$$

donde ΔH_m es la variación de entalpía durante el proceso de fusión de cristales (o diferencia negativa entre la menor energía de cohesión del estado líquido final y la mayor energía de cohesión del estado cristalino inicial); y ΔS_m es la variación de entropía durante la fusión (o diferencia positiva entre la mayor entropía de la molécula fundida y la menor entropía de la molécula en el cristal).

En una primera aproximación, la ecuación anterior se extiende al caso de las cadenas poliméricas suponiendo que: a) ΔH_m mide la diferencia de fuerzas intermoleculares entre el estado fundido final y el estado cristalino inicial; y b) ΔS_m mide la diferencia en el número de configuraciones de la cadena en el cristal con respecto al número de configuraciones en la cadena amorfa.

En un sistema de moléculas rígidas, la *ecuación de Boltzmann* indica que la entropía (S) es proporcional al logaritmo del número de sus posibles configuraciones moleculares (Ω):

$$S = k \ln\Omega$$

donde k es la constante de Boltzmann.

La ecuación anterior se extiende al caso de una molécula de polímero que pasa del estado cristalino al fundido, y en tal caso la variación de entropía resulta:

$$\Delta S_m = k (\ln\Omega_{fundido} - \ln\Omega_{cristal}) = k \ln\Omega_{fundido}$$

porque ($\Omega_{cristal} = 1$).

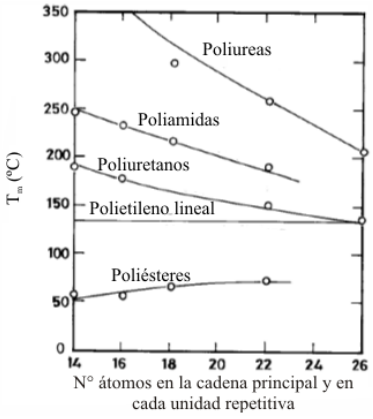
En definitiva, la ec. (4) indica que los aumentos de T_m pueden deberse a: a) incrementos en las fuerzas intermoleculares (que en general aumentan ΔH_m), y/o b) disminuciones en el número de configuraciones moleculares del fundido (que disminuyen ΔS_m). Analicemos cada uno de estos efectos.

1.8.2. Efectos sobre Tm de las atracciones intermoleculares

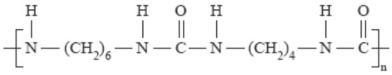
Mayores atracciones intermoleculares aumentan ΔH_m y por lo tanto también aumentan T_m.

Ej. 1: Temperaturas de fusión de series homólogas de polímeros alifáticos con un número creciente de grupos metileno en sus unidades repetitivas.

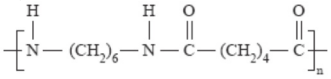
En la figura siguiente, se muestran las T_m de varios polímeros alifáticos con números crecientes de átomos de carbono en sus unidades repetitivas; y adjunto a la figura se representan las estructuras químicas de las unidades repetitivas de los polímeros analizados. Las curvas resultantes se comparan con la Tm de un PE de alta masa molar (= 135 °C). Las poliureas, las poliamidas y los poliuretanos, exhiben puentes de H intermoleculares entre los grupos amina y los grupos carbonilo. Pero para un mismo número de átomos en la cadena principal de la unidad repetitiva, el número de puentes H (y por lo tanto las T_m) aumentan en el siguiente orden: poliureas (4) > poliamidas (2) = poliuretanos (2). Los poliuretanos tienen menores T_m que las poliamidas equivalentes porque incluyen átomos de oxígeno sin sustituyentes en la cadena principal, lo que las tornan más flexibles. Se observa además que a medida que aumenta el número de grupos metileno, se reduce la Tm; y ello ocurre tanto en poliureas como en poliamidas y poliuretanos como consecuencia de la reducción de las fuerzas intermoleculares.



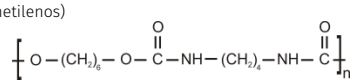
Poliurea con 16 átomos en cadena principal por u. rep. (10 metilenos):



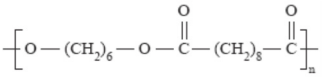
Poliamida con 14 átomos en cadena principal por u. rep. (10 metilenos):



Poliuretano con 16 átomos en cadena principal por u. rep. (10 metilenos)



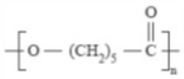
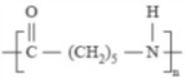
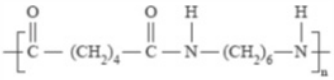
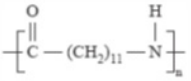
Poliéster con 18 átomos en cadena principal por u. rep. (14 metilenos)



Los poliésteres alifáticos, en cambio, exhiben T_m menores que la T_m del PE, porque el aumento en ΔH_m por la mayor polaridad de los grupos carbonilo se ve más que compensado por el incremento en ΔS_m generado por la introducción de átomos de O sin sustituyentes en la cadena principal. Además, la T_m de dichos poliésteres aumenta con el contenido de grupos metileno porque se reduce la ΔS_m, lo que hará que la Tm se vaya aproximando a la del PE con el aumento de grupos CH_2.

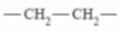
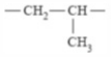
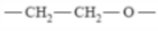
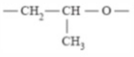
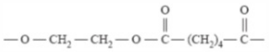
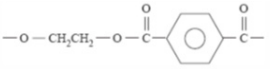
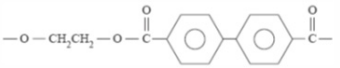
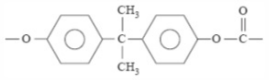
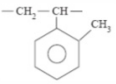
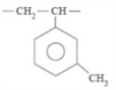
Ej. 2: Presencia de puentes H en poliamidas alifáticas

En la tabla siguiente, se comparan las Tm de tres poliamidas alifáticas con la Tm de un poliéster (la policaprolactona) que no presenta puentes de H.

Polímero	Unidad repetitiva	Tm (ºC)
Policaprolactona		61
policaprolactama (Nylon 6)		226
polihexametilén adipamida (Nylon 6,6)		265
Nylon 12		179

1.8.3. Efecto de la flexibilidad molecular

La mayor flexibilidad molecular incrementa ΔS_m, y por lo tanto reduce Tm.

Polímero	Unidad repetitiva	T_m (ºC)
Polietileno		135
iso–polipropileno		165
polióxido de etileno		66
polióxido de propileno		75
polietilén adipato		50
polietilén tereftalato		265
polidifenil 4,4 dietilén carboxilato		355
Policarbonato		270
poli p–xileno		380
poliestireno (isotáctico)		240
Poli(o–metilestireno)		>360
poli(m–metilestireno)		215

Los grupos voluminosos rígidos en la cadena principal tienen un doble efecto. Por un lado limitan el empaquetamiento entre las cadenas disminuyendo las fuerzas de atracción y por lo tanto ΔH_m. Por otro lado, dichos grupos aumentan la rigidez y por tanto disminuyen ΔS_m. Este último efecto es el más importante en los ejemplos mostrados en la tabla anterior.

En el caso de los sustituyentes laterales, cuando ellos son voluminosos y rígidos (p.ej. el fenilo), producen un aumento de la Tm; pero si las cadenas laterales son flexibles (p.ej. etilo o propilo, no mostrados en la tabla anterior), el efecto de pérdida de empaquetamiento es mayor y Tm disminuye por reducción de ΔH_m.

1.9. Relación entre Tg y Tm

Los factores que afectan a la Tg como la flexibilidad molecular, las fuerzas intermoleculares y la presencia de grupos sustituyentes, también afectan cualitativamente y en el mismo sentido a la Tm, pero por distintos motivos. Por ello, existe una cierta proporcionalidad entre Tg y Tm (en ºK). Se distinguen 2 casos, según la

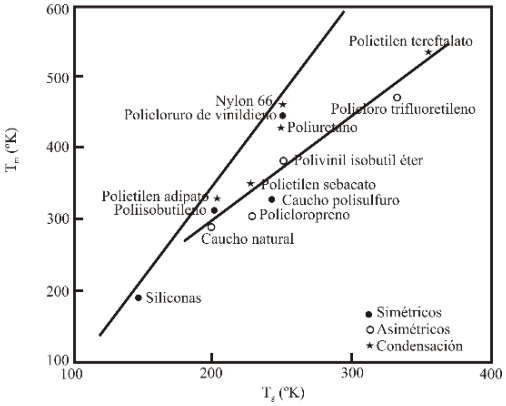
simetría o asimetría de los polímeros vinílicos o diénicos. Para polímeros de cadenas asimétricas (puntos blancos de la figura siguiente), resulta aproximadamente:

$$Tm \cong 1{,}5\ Tg \tag{5}$$

En cambio, para polímeros de cadenas simétricas (puntos negros de la figura siguiente), resulta aproximadamente:

$$Tm \cong 2\ Tg \tag{6}$$

El coeficiente más alto de la ec. (6) con respecto al de la (5) se explica por el hecho de que la regularidad estructural afecta más a Tm que a Tg. Los polímeros obtenidos por pasos como el PET o el Nylon 6,6 exhiben propiedades intermedias entre los casos anteriores.



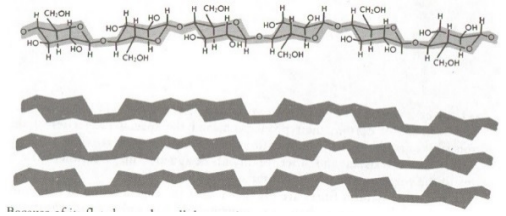
Hasta aquí hemos analizado las propiedades térmicas de materiales amorfos homogéneos, y de materiales compuestos (*composites*) de 2 o más fases como los plásticos semicristalinos o los copolímeros dibloque. Consideremos ahora las propiedades de las fibras de algodón: un polímero semicristalino natural estructuralmente mucho más complejo que los polímeros sintéticos analizados previamente.

1.10. La fibra de algodón: un material complejo

Las fibras de termoplásticos sintéticos como el PET o el Nylon 6,6 funden a Tm y se vuelven quebradizas y pierden elasticidad por debajo de Tg. En cambio, la fibra de algodón casi no posee fases amorfas y por su particular estructura microcristalina y supramolecular no se comporta como un típico termoplástico. Así, por ejemplo, la fibra de algodón mantiene su flexiblidad aún a temperaturas muy bajas, y además no se funde, porque se descompone lentamente por encima de los 149 ºC y muy rápidamente por encima de 246 ºC.

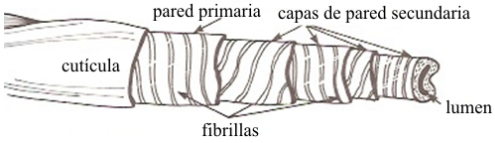
La fibra de algodón es el resto seco de una célula vegetal. Luego de las operaciones de descuticulado y blanqueado, dichas fibras se componen, en un 99 %, de moléculas de celulosa.

La molécula de celulosa posee una estructura lineal, sus unidades repetitivas son dímeros denominados celobiosa, y forma estructuras cristalinas

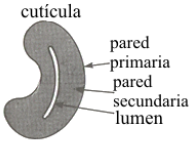


con fuertes atracciones intermoleculares del tipo puente de hidrógeno.

Observada *microscópicamente*, una fibra de algodón está constituida por varias capas: una cutícula externa, una pared primaria de fibrillas celulósicas, una pared secundaria más gruesa de varias capas de fibrillas y un lumen interno hueco. Las figuras siguientes muestran la estructura de capas (a); y una sección transversal de la fibra de algodón (b).



(a)



(b)

La cutícula recubre a la fibra externamente, y es un film ceroso que contiene pectinas y proteínas. La cutícula es resistente al agua y su objetivo es la protección de la fibra. Se elimina por desengrasado o depilado (*scouring*).

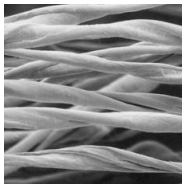
La pared primaria es una fina capa celulósica de unos 200 nm de espesor, y está ubicada inmediatamente debajo de la cutícula. Se compone de finos hilos de celulosa llamados fibrillas dispuestos en forma de espiral y a 70 º con respecto al eje de la fibra. Las fibrillas actúan como capilares que absorben el agua muy rápidamente y le otorgan a la tela de algodón una gran capacidad de secado.

La pared secundaria es la parte principal de la fibra. Está compuesta por varias capas de fibrillas que se van generando de afuera hacia adentro, hasta que la estructura celulósica adquiere su espesor máximo. Las fibrillas cambian de orientación de a tramos con respecto al eje de la fibra y se disponen a ángulos crecientes conforme se avanza hacia el centro.

El lumen es un canal hueco que recorre el centro de la fibra. Durante el crecimiento de la célula está lleno de protoplasma, pero al madurar la fibra el protoplasma muere y el lumen colapsa dejando un vacío central.

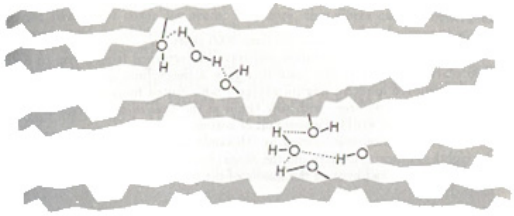
Por lo antedicho, la fibra de algodón puede pensarse como una esponja microscópica de estructura porosa compleja que permite, por ejemplo, fabricar pabilos o mechas de velas o antorchas, ya que se queman y absorben la cera fundida por capilaridad.

Observada *macroscópicamente* (ver micrografía adjunta), una fibra de algodón es una banda chata de entre 1 y 6 cm de longitud, y diámetro entre 11 y 22 micrones. Uno de sus extremos es puntiagudo y el otro es fibrilado, lo que hace que estas fibras se sientan suaves al tacto, a diferencia de las fibras sintéticas que terminan más abruptamente.



En las fibras de algodón, las cadenas de celulosa se mantienen unidas entre sí por puentes hidrógeno entre hidroxilos de moléculas adyacentes; y dichos enlaces

son más frecuentes en las zonas cristalinas. Las figuras siguientes muestran: (a) la quimiadsorción de agua mediante puentes hidrógeno; y (b) el hinchamiento de la fibra por absorción de agua en corte transversal.



(a)

(b)

Cada unidad repetitiva de la glucosa contiene tres grupos hidroxilos químicamente reactivos: uno primario y dos secundarios. Dichos grupos pueden sufrir reacciones de sustitución que permiten la aplicación de tintes y acabados; y también reacciones de reticulado. Además, los grupos hidroxilo son los principales sitios de adsorción de moléculas de agua.

A partir de la madera, se obtienen 3 importantes derivados celulósicos: la pulpa de madera, el rayón y el celofán. Comparada con el rayon y la pulpa de la madera, la celulosa del algodón exhibe mayores grados de polimerización y de cristalinidad, como se muestra en la siguiente tabla:

Fibra	Grado de polimerización	Cristalinidad
Algodón	9000–15000	73 %
Rayon de viscosa	250–450	60 %
Pulpa de madera	600–1500	35 %

La tabla que se incluye a continuación muestra el efecto del contenido de humedad sobre la resistencia tensil de fibras de algodón, rayon y poliéster. (Los valores de la tabla representan la fuerza necesaria para romper la fibra y están expresados en gramos fuerza por unidad de tex: gf/tex, definiéndose el tex de un haz de fibras como el peso en gramos de 1000 metros de dicho haz). Nótese que debido a la quimiadsorción del agua, la resistencia de la fibra de algodón aumenta con el contenido de humedad. En cambio, ocurre lo opuesto con la fibra de rayon, mientras que la fibra de poliéster no se ve afectada por la humedad.

Fibra	Seca	Húmeda
Algodón	27–45	30–54
Rayon	22–27	10–14
Poliéster	27–54	27–54

Esta sección está basada en información tomada de Internet en:

http://www.cottoninc.com/product/NonWovens/Nonwoven-Technical-Guide/Cotton-Morphology-And-Chemistry/ ; y https://artquill.blogspot.com.ar/2014/02/cellulosic-fibers-natural-cotton-1-3.html

Planchado de telas por calentamiento, humidificación, presión y enfriamiento

En el planchado, la tela se ablanda a temperaturas entre 180 y 220 ºC, según el tipo de tela. Mientras las cadenas de polímero están blandas y calientes, las fibras se estiran por el peso de la plancha, y luego mantienen su forma al enfriarse y endurecerse. En las fibras de algodón, se aplica además un rociado previo con agua para aflojar las uniones intermoleculares.

Las prendas denominadas de "planchado permanente" emplean hilados que combinan las fibras de algodón (de buena sensación sobre la piel) con fibras de poliéster (de alta resistencia antiarrugas).

2. ANÁLISIS TÉRMICO DE POLÍMEROS

Según la *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC), el análisis térmico incluye a todas aquellas técnicas en las cuales se miden propiedades físicas de una sustancia (o de sus productos de reacción) en función de la temperatura (o del tiempo), mientras la misma es sometida a un programa de temperatura controlada (en realidad se programa la temperatura del horno o de los alrededores de la muestra), y bajo una atmósfera definida. Es decir, i) programa isotérmico: medición a temperatura T constante; ii) programa dinámico: medición con incremento lineal de la T (calentando o enfriando a velocidad constante); iii) combinación de los dos programas anteriores. Además, la muestra se somete a una atmósfera i) estática o bajo flujo de gas; y con ii) gas inerte o reactivo, o en cápsula herméticamente cerrada.

A pesar que la definición es muy general, el análisis térmico se restringe, en la práctica, a un campo más limitado: a) solo a sistemas de "fase condensada", es decir sólidos, vidrios, líquidos, soluciones, y b) a unas pocas técnicas; y son de aplicación en el control de calidad de materiales metálicos, cerámicos y poliméricos; productos de la industria farmacéutica (pureza) y alimenticia, entre otros.

2.1. Técnicas de análisis térmico

Se pueden utilizar los siguientes tipos de técnicas de análisis térmico:

2.1.1. Métodos estáticos asociados a cambios de masa

a) Determinación isobárica del cambio de masa: se mide la masa en función de T (a presión parcial constante de los productos volátiles).
b) Determinación isotérmica del cambio de masa: se mide la masa en función del tiempo t (a T constante).

2.1.2. Métodos dinámicos asociados a cambios de masa

a) Termogravimetría (TG o TGA).
b) Termogravimetría derivativa (DTG).

2.1.3. Métodos asociados a cambios de energía

a) Análisis de curvas de calentamiento: se mide T en función de t (calentamiento a velocidad controlada).
b) Análisis de curvas de velocidad de calentamiento: se mide dT/dt en función de t (o T).
c) Análisis térmico diferencial (DTA).
d) Análisis térmico diferencial derivativo (DDTA).
e) Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
Existen 2 tipos de DSC: i) de *compensación de potencia*; y ii) de *flujo calórico*.

2.1.4. Métodos asociados a la emanación de volátiles

a) Detección de gases emanados (EGD): se detecta si se forma algún producto volátil durante el análisis térmico.
b) Análisis de gases emanados (EGA): se determina la naturaleza y cantidad de productos volátiles formados durante el análisis térmico e involucra a una familia de técnicas (por ejemplo, espectroscopías de masas MS, e infrarroja IR). (EGA se suele usar en combinación con TGA.)

2.1.5. Otros

Siguen cambios en propiedades mecánicas, acústicas, eléctricas, magnéticas y ópticas. En la siguiente tabla se listan las principales técnicas de análisis térmico, indicándose la propiedad medida en cada caso.

Técnica	Propiedad medida
Termogravimetría	Masa
Análisis térmico diferencial	Temperatura
Calorimetría diferencial de barrido	Entalpía
Análisis termomecánico	Módulo
Análisis termomecánico dinámico	Módulo
Relajación dieléctrica	Constante dieléctrica
Termooptometría	Propiedad óptica
Análisis electrotérmico	Conductividad eléctrica
Termomagnetometría	Propiedad magnética

Otras técnicas no listadas en la tabla anterior se denominan: termodifractometría, termomicroscopía, análisis termoparticulado, termoluminiscencia, termosonimetría y termoacoustimetría; y los diferentes métodos se distinguen de acuerdo a la propiedad que miden.

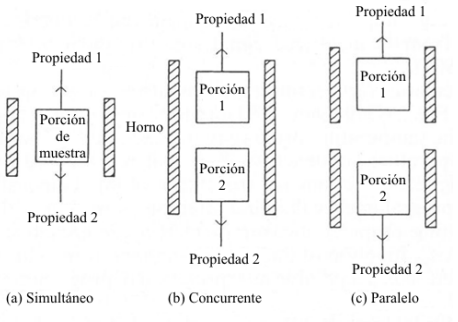
Probablemente las técnicas de análisis térmico más conocidas sean las primeras cinco del listado anterior, es decir: TGA; DSC (Perkin Elmer Co., 1964); DTA (Roberts–

Austin, 1889); Análisis Termomecánico: TMA, donde se mide la deformación (o cambios de dimensión) de una muestra sometida a un esfuerzo a carga constante (tensión, compresión, flexión o torsión) en función de la temperatura; y TMA de Carga Dinámica (DMTA o DLTMA: *Dynamic Load TMA*, o DMA), en la que la carga varía periódicamente, obteniéndose información relacionada al comportamiento viscoelástico de los polímeros. De ellas, las más comúnmente usadas son TGA y DSC, y en general se las considera como una herramienta más para la identificación y caracterización de materiales.

2.2. Tipos de mediciones termoanalíticas

Cuando se requiere determinar más de una propiedad, las mediciones termoanalíticas se pueden hacer en forma: a) *simultánea* (STA), donde se utiliza una única muestra en un solo horno (misma atmósfera, velocidad de calentamiento, flujo de gas, presión de vapor), y son especialmente útiles cuando ocurren cambios simultáneos (masa y energía); b) *concurrente* (o combinada), donde se utilizan muestras diferentes en un medio térmico común y bajo una atmósfera común; o c) *paralela*, en la que se las mide en forma separada.

En la figura adjunta se muestran esquemáticamente los 3 tipos de mediciones termoanalíticas (Turi, 1997).



Ejemplos de medición simultánea son TGA/DTA (DSC) – EGA (FTIR / espectroscopía de masas: MS); y DSC/EGA/XRD (difracción de rayos X).

Los "efectos térmicos" o cambios notables en los diagramas de las técnicas de análisis térmico se deben a i) cambios físicos; o a ii) reacciones o cambios químicos.

Los cambios físicos se clasifican en: transiciones de 1er orden (fusión/recristalización, evaporación/ condensación); y transiciones de 2do orden (temperatura de transición vítrea de sustancias amorfas o transiciones tipo lambda).

Además de los efectos térmicos, el análisis térmico permite cuantificar, por ejemplo, la evolución de los calores específicos y entalpías en función de la temperatura (en DSC) y los coeficientes de expansión lineal en función de la temperatura (TMA).

Hay un gran número de científicos que consideran al análisis térmico como su principal disciplina de trabajo. La *North American Thermal Analysis Society* (NATAS) es la sociedad que agrupa a los especialistas del análisis térmico en Norteamérica

(la mayoría de ellos trabaja en materiales poliméricos). Publicaciones específicas son, por ejemplo: i) *Journal of Thermal Analysis*; y ii) *Thermochimica Acta*.

La mayor parte de los métodos utilizados en análisis térmico, son igualmente aplicables a materiales inorgánicos, orgánicos o poliméricos. Sin embargo, como consecuencia de la estructura molecular compleja de los polímeros, los cambios físicos en ellos ocurren más lentamente y en un rango de temperatura más amplio, que en el caso de compuestos de bajo peso molecular.

Las técnicas de análisis térmico son muy utilizadas para el estudio de: a) procesos de corrosión y catálisis; b) propiedades térmicas y mecánicas de materiales (expansión térmica, ablandamiento, temperatura y cambio térmico de fusión); y c) equilibrios de fases y transformaciones. Se las emplea en las industrias farmacéutica, metalúrgica, alimenticia, y petroquímica, entre otras.

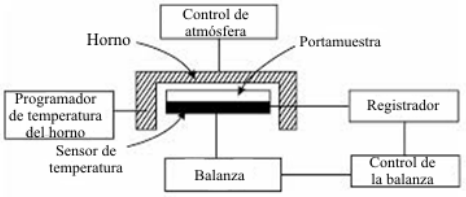
2.3. Termogravimetría

La *termogravimetría* es un método dinámico en el que se determina la evolución (variación) de la masa de una muestra, en una atmósfera controlada, en función de:

i) la T (a velocidad de calentamiento o enfriamiento constante); o

ii) el tiempo a T= constante (termogravimetría estática o isotérmica).

La termogravimetría se puede utilizar para seguir cualquier reacción en la que se produzcan cambios en la masa (pérdidas o ganancias por descomposición o reacción con otras especies). La termobalanza es el instrumento utilizado porque permite medir la evolución de la masa. La muestra se enfría o se calienta a una velocidad preestablecida, o bien se mantiene a una temperatura fija. Además, en DTG se mide la derivada de la masa con respecto al tiempo. En la siguiente figura se muestra un esquema de un equipo de TGA/DTG (Turi, 1997) y una imagen de un instrumento comercial.

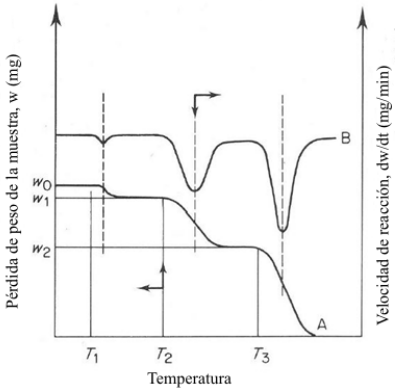


Los componentes principales de una termobalanza son la microbalanza, el horno, el sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva), el sistema programador/controlador de la temperatura del horno y el sistema de registro de masa y temperatura. La programación de los experimentos y la adquisición/tratamiento de datos, o su registro, se realizan desde una computadora.

Los hornos pueden operar hasta temperaturas de 2400 °C y trabajar en atmósferas de aire, gases inertes, hidrógeno, nitrógeno, vacío o aún en atmósferas corrosivas.

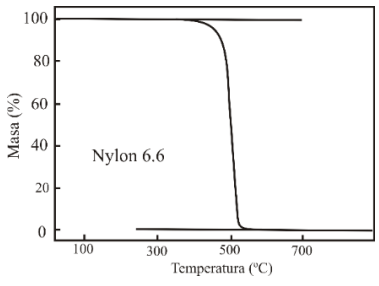
Como se dijo antes, la salida de los equipos de TGA se puede conectar con un MS para identificar y cuantificar los vapores generados durante la corrida.

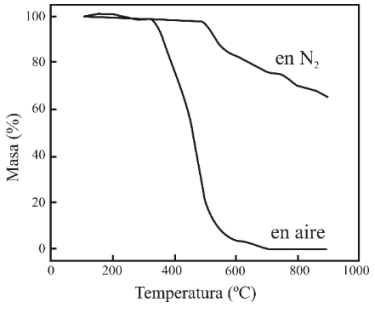
El gráfico de la pérdida de masa en función de la temperatura se conoce con el nombre de *termograma* (o curva de descomposición térmica). En la figura adjunta, se muestra un termograma típico, observándose como curva A a la primaria o convencional de TGA y como curva B a la derivada o de DTG (Rabek, 1980).



Se debe notar que la diferenciación en DTG amplifica los ruidos y por lo tanto los datos se deben "suavizar" para obtener una curva como la mostrada, lo que normalmente se efectúa con los *softwares* comerciales. Debe resaltarse que la curva de DTG no contiene más información que la curva de TGA obtenida en un experimento dado. En la figura del primer termograma mostrado se comparan las curvas de TGA y de DTG. Las áreas bajo los picos de DTG son proporcionales a los cambios de masa de la muestra. En la curva de TGA se observa 1) una pequeña pérdida de peso ($w_0 - w_1$) que puede atribuirse a la desorción de un solvente (si ocurriera cerca de 100°C podría asignarse a una pérdida de agua); 2) una segunda pérdida ($w_1 - w_2$) y a veces una tercera ($w_2 - w_3$) que resultan de la descomposición térmica de la muestra.

Los temogramas de las figuras siguientes muestran la degradación térmica del Nylon 6,6 y de un polímero desconocido estable hasta más de 300 °C, que fue analizado en atmósfera de aire y de N_2.

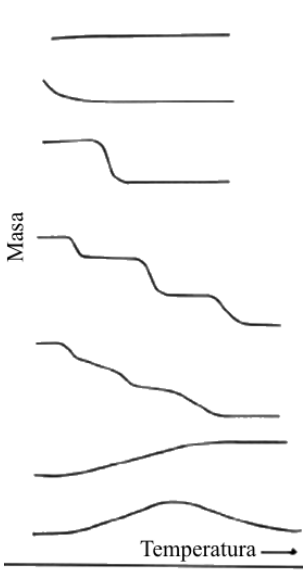




En general, las causas del cambio de peso (o masa) son: a) reacciones de descomposición, b) reacciones de oxidación, c) vaporización, d) sublimación, e) desorción.

2.3.1. Termogramas típicos

En la siguiente figura, se representan termogramas con perfiles típicos de la masa en función de la temperatura, incluyéndose una interpretación de las curvas.

Curvas Típicas	Interpretación
	La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles (en el rango de temperaturas mostrado). Una rápida pérdida de masa inicial es característica de los procesos de desorción y secado. Representa la descomposición de una muestra en un proceso simple. Se indica una descomposición multietapa, con productos intermedios relativamente estables. Se muestra una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables (es más difícil obtener información cinética). Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea. En una reacción de oxidación, el producto se descompone a temperaturas más elevadas; ej.: $2\ Ag + ½\ O_2 \rightarrow Ag_2O + ½\ O_2$

2.3.2. Análisis de cinéticas de descomposición

La principal aplicación de la termogravimetría es el estudio de cinéticas de descomposición térmica. Para reacciones del tipo:

$$A_{(sólido)} \longrightarrow B_{(sólido)} + C_{(gas)}$$

La velocidad de pérdida de peso *k* viene dada por la ecn. de Arrhenius

$$k = \frac{dW}{dt} = A\,W^{n}\,\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

donde *A* es el factor preexponencial, *W* la masa de la muestra, *n* el orden de reacción, *E* la energía de activación, *R* la constante de los gases y *T* la temperatura absoluta. Si se aplican logaritmos:

$$\ln k = \ln\left(\frac{dW}{dt}\right) = \ln A + n \ln W - \frac{E}{RT}$$

Existen varios métodos para la determinación de *A*, *E* y *n*.

Método diferencial

Consiste en aplicar la ecuación anterior a dos *T* diferentes y luego hacer la diferencia entre ambas, según

$$\Delta \ln\left(\frac{dW}{dt}\right) = n\,\Delta \ln W - \frac{E}{R}\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$$

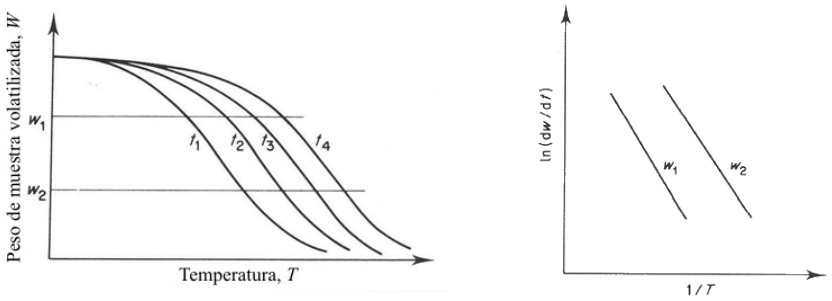
De esta forma, se pueden estimar *n* y *E*/*R* a partir de una sola curva de TGA. Para ello, si se divide la ecuación anterior por $\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$, resulta:

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{dW}{dt}\right)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} = n\left[\frac{\Delta \ln W}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}\right] - \frac{E}{R}$$

Luego, si se grafica (para distintas *T*) el miembro izquierdo *vs.* $\left[\frac{\Delta \ln W}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}\right]$ se puede obtener *n* de la pendiente y *E*/*R* de la ordenada al origen.

Método de las velocidades de calentamiento múltiples

El método consiste en modificar las velocidades de calentamiento en corridas sucesivas, manteniendo el resto de las condiciones fijas; y permite determinar *A*, *n* y *E*. En la siguiente figura izquierda, se muestran los termogramas de una muestra de polímero sometida a varias velocidades de calentamiento; y a la derecha se muestra una representación gráfica que permite estimar los parámetros cinéticos (Rabek, 1980).



Para ello, se grafica a distintos W_i, ln(d*W*/d*t*) *vs.* 1/*T*. Recordemos que:

$$\ln\left(\frac{dW}{dt}\right) = \ln A + n \ln W - \frac{E}{RT}$$

Por lo tanto, de las pendientes (que deberían ser iguales) se puede determinar *E*/*R*. Luego, a partir de las ordenadas al origen (a las que llamaremos O_1 y O_2) se pueden determinar *A* y *n*, resolviendo un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, según:

$$\ln A + n \ln W_1 = O_1$$

$$\ln A + n \ln W_2 = O_2$$

Existen otras alternativas para determinar parámetros cinéticos (métodos de la maximización de la velocidad, de velocidad de calentamiento variable para un único termograma, isoconversional, etcétera), que no vamos a considerar aquí.

Utilizando procedimientos como los anteriores, se han determinado órdenes de reacción, energías de activación y factores preexponenciales para una gran variedad de materiales. En Peterson y otros (2001), se estudió la degradación térmica y termooxidativa de PE, PP y PS, y se compararon datos de *E* de la literatura. Se indicó también que bajo atmósfera de N_2, la degradación térmica sigue un mecanismo de escisión aleatoria; mientras que bajo atmósfera de aire la degradación termooxidativa involucra la descomposición de peróxidos poliméricos.

Se debe tener en cuenta que, en todo lo antes mostrado, no se ha considerado la posibilidad de que ocurran simultáneamente dos o más reacciones independientes, solo se considera una. Además, los datos cinéticos de *A*, *n* y *E* no tienen ningún significado mecanístico, sino que son valores *aparentes*. Sin embargo, altos valores de *E* se asocian a materiales térmicamente estables.

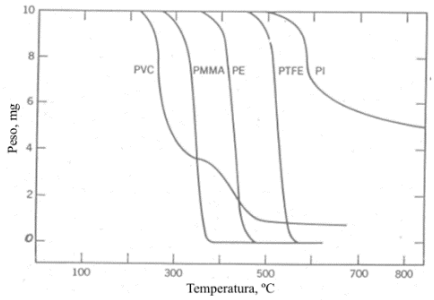
2.3.3. Aplicación de la TGA al análisis de polímeros

En el área de la ciencia y tecnología de polímeros, la termogravimetría se aplica al estudio de a) degradación térmica de muestras de polímeros (cinética y mecanismo); b) estabilidad térmica de muestras de polímeros; c) degradación oxidativa; d) reacciones de estado sólido; e) determinación de humedad, volátiles, cenizas; f) procesos de absorción, adsorción y desorción; g) composición de plásticos y materiales compuestos; y h) identificación de polímeros (por análisis de sus termogramas).

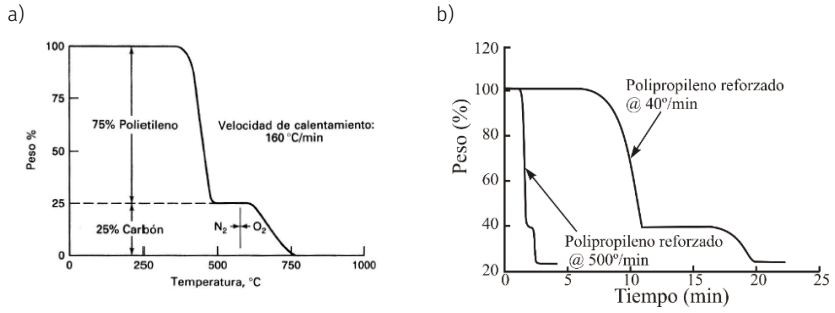
Para determinar la degradación térmica de polímeros, la TGA se ha utilizado tradicionalmente en condiciones de vacío o bajo atmósferas inertes o reactivas (por ejemplo O_2). (La atmósfera de gas que rodea a la muestra juega un rol muy importante en el análisis de TGA). A veces se la suele usar en forma combinada con otras técnicas (por ejemplo, los productos volátiles de TGA se identifican y miden por cromatografía de gases y/o espectroscopía de masas).

En lo que sigue, se muestran curvas de TGA de cinco polímeros: PVC, PMMA, PE, PTFE: poli(tetrafluoroetileno) y PI: poli(imida). Tanto el PMMA, como el PTFE se descomponen por depolimerización dando lugar a los monómeros (volátiles en esas condiciones). Al igual que el PE, no dejan residuo. El PVC muestra varios pasos de pérdidas de masa (HCl) y deja residuo. La PI (muy resistente al calor y a los agentes químicos) pierde solo la mitad de su masa (CO y CO_2) a 800°C.

En la figura adjunta se muestran los termogramas correspondientes a la descomposición térmica de los 5 polímeros antedichos en las siguientes condiciones: calentamiento de 10 mg de muestra a 5°C/min en atmósfera de N_2 (Kroschwitz, 1990).

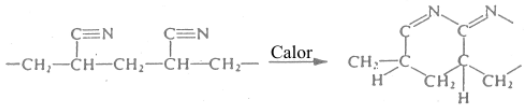


La parte a) de la siguiente figura muestra un ejemplo de utilización de TGA para el análisis cuantitativo de un material polimérico. La muestra que se analiza corresponde a un PE dopado con partículas finas de carbón, que inhiben la degradación ocasionada por exposición a la luz solar.



La parte b) de la figura anterior muestra el efecto de la velocidad de calentamiento (40 °C/min vs. 500 °C/min) en la degradación de una muestra de PP cargado con 40 % de $CaCO_3$. Con la mayor velocidad, el tiempo de análisis fue 7 veces menor con poca pérdida de resolución. La capacidad de los hornos para producir velocidades de calentamiento muy altas son particularmente útiles para simular procesos de combustión (por ej. en propelentes, tabaco y pirotecnia).

Debe resaltarse que la termogravimetría es útil para determinar la estabilidad, y degradación de materiales poliméricos, siempre que estas reacciones vayan acompañadas de una variación de la masa total. Hay reacciones que ocurren durante el calentamiento de los polímeros que pueden alterar drásticamente las propiedades físicas del material, pero que se producen sin cambio de masa. Un ejemplo de esta última situación es la condensación de cadena del poliacrilonitrilo PAN dada por:



Respecto de la preparación de la muestra para termogravimetría, a efectos que los resultados del análisis sean representativos del comportamiento del *polímero puro*, se deben eliminar aditivos, residuos de catalizador y otras impurezas del material a analizar. Estas suelen ser la causa de las discrepancias encontradas cuando se analiza un mismo material polimérico producido por procesos diferentes, pero la separación de dichas *impurezas* es normalmente muy difícil.

Los valores de las energías de activación para la descomposición térmica del PS dados por seis laboratorios diferentes varían entre 164 y 250 KJ/mol, lo que indica que, o bien que el método de análisis no ha sido el adecuado, o bien que las muestras variaron de laboratorio a laboratorio. En cualquier caso se puede concluir que se debe ser muy cuidadoso con la interpretación del significado del valor de *E* o de la comparación de sus valores cuando se los obtiene a partir de muestras, equipamiento y/o condiciones diferentes.

Por otra parte, cuando se lleva a cabo el calentamiento de un polímero, la descomposición se produce en un medio altamente viscoso y por lo tanto se debe considerar la posibilidad de que no exista un control químico de las reacciones de degradación, que entonces pueden estar controladas por difusión.

2.3.4. Ejemplo sobre identificación y análisis de elastómeros

En la industria, las gomas se suelen mezclar a altas temperaturas con una serie de aditivos (antioxidantes, plastificantes, aceites, etcétera). Estos materiales son luego procesados, curados térmicamente y vulcanizados. Una indicación de la complejidad de los compuestos elastoméricos puede verse en la siguiente tabla donde se muestran formulaciones típicas para cubiertas (Menis y Rook, 1980).

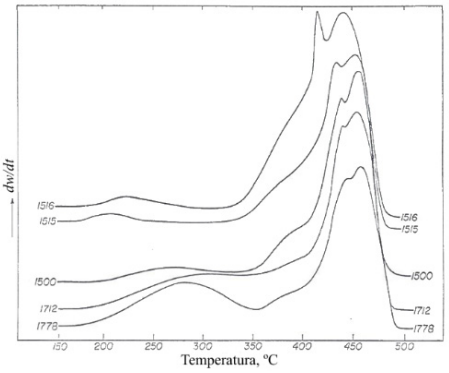
Compuesto	A	B	C
	(Partes por ciento de caucho)		
Caucho natural	80	80	60
Polibutadieno	20	20	40
Negro de carbono	50[a]	50[a]	55[b]
Ácido esteárico	3	1,8	2,5
Óxido de cinc	3	3	3
Antioxidante	3	-	2,25
Aceite/Plastificante	17	11,5	16
Agente enlazante	-	2,7	-
Azufre	2,2[c]	2,2[c]	1,5
Acelerador (MOR)	1,2	1,2	1,0
Inhibidor	-	-	0,3

[a]Negro de carbono N326 (HAF–LS)
[b]Negro de carbono N339
[c]Agregado como 2,75 phr de Crystex aceitado (80 % de azufre en aceite)

En la producción de neumáticos, se emplean normalmente numerosos tipos de cauchos. Por ejemplo, hay más de 200 tipos de SBR comercialmente disponibles; con distintas composiciones químicas, longitudes de secuencia (copolímeros *random*, en bloque), provenientes de diferentes procesos (en solución, en emulsión), que utilizan distintos aceites, que aparecen mezclados con otros elastómeros, etcétera.

Debido a la complejidad de los compuestos elastoméricos, su identificación es muy difícil. Se suelen utilizar métodos de pirólisis + espectroscopía IR o de pirólisis + GC. La TGA o la DTG se pueden usar como un método de *fingerprinting* de los distintos tipos de elastómeros. Para ello, se determina el perfil de degradación de DTG en nitrógeno y/o oxígeno (o aire) y se lo compara con los obtenidos con otras muestras bajo condiciones experimentales idénticas (tamaño de muestra, velocidad de calentamiento, caudal de gas, etcétera). Se obtiene muy buena reproducibilidad y confiabilidad con los instrumentos comerciales. Así, comparando las curvas de DTG, se pueden observar pequeños cambios que ayudan a diferenciar (e identificar) a los distintos elastómeros.

En la figura adjunta, se muestran curvas de DTG de copolímeros de SBR comerciales, analizados en la siguientes condiciones: velocidad de calentamiento: 10 °C/min en nitrógeno (Menis y Rook, 1980); y en la siguiente tabla se presentan las principales características de dichos cauchos.



Grado de SBR	Tmax (°C)	Composición másica de St (%)
1516	429; 405; 230	40
1515	442; 424; 220	28
1500	449; 261	23,5
1712	445; 309	23,5
1778	445; 285	23,5

T_{max}: temperaturas a las que se observan mayores velocidades de degradación (y se producen máximos en DTG).

Los SBR 1500, 1712 y 1778 son todos copolímeros aleatorios, con una composición másica de estireno ligado del 23,5 %. El 1712 tiene 37,5 partes de *aceite aromático* por cada 100 partes de goma y el 1778 contiene 37,5 partes de *aceite nafténico*. La mayor volatilidad del aceite nafténico se nota en su menor T_{max}.

Los SBR *sin aceites* (1500, 1515, 1516) también muestran una pérdida de peso a temperaturas entre 200 y 270 °C, debidas a los *emulsificantes residuales* en el copolímero (jabones de ácidos resinoso para el 1500, de ácidos grasos para el 1515 y mezclas de ambos para el 1516). Otras diferencias importantes en estos SBR son los contenidos de estireno ligado (28% para el 1515 y 40% para el 1516).

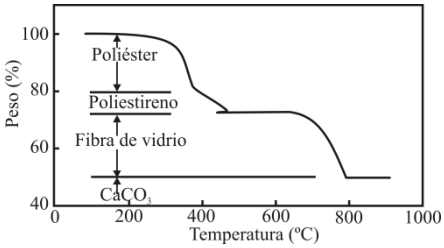
En conclusión, para propósitos de control de calidad, la DTG provee una *fingerprint* que se puede comparar directamente a la *curva maestra* obtenida para una muestra dada. (En los laboratorios del Centro de Investigación de la Dunlop, Ontario, Canadá, existe una biblioteca completa de termogramas–DTG de todos los materiales utilizados en la industria del caucho). El tratamiento de datos en DTG permite determinar la composición de un compuesto elastomérico (es decir la que mejor ajusta los datos experimentales de DTG).

Para determinar el contenido de negro de humo en un compuesto elastomérico se puede cambiar la atmósfera de N_2 a O_2 a 600 °C. De esa manera, el *filler* se quema (entre 600 y 700 °C), pudiéndose cuantificar su masa, así como la del residuo final (cenizas y otros residuos inorgánicos).

2.3.5. Ejemplo de determinación de la fracción en peso de los componentes de un material compuesto

El análisis de composición de un dado material compuesto se realiza frecuentemente por TGA, permitiéndose separar los *fillers*, de la resina polimérica y de otros aditivos. En lo que sigue, se muestra la utilización de TGA como técnica complementaria para la identificación de un material compuesto polimérico desconocido. La microscopía reveló la presencia de fibras de vidrio. La XPS (espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X) identificó la composición de las fibras de vidrio y reveló la presencia de $CaCO_3$. La FTIR identificó un polímero de poliéster y poliestireno. Se realizó una corrida de TGA del material compuesto para hallar el porcentaje en peso de cada componente. La muestra se calentó desde T ambiente hasta 900 °C a una velocidad de 4 °C/min (en aire).

En la figura adjunta muestra la determinación por TGA de las composiciones másicas de un material compuesto (muestra de 127 mg).

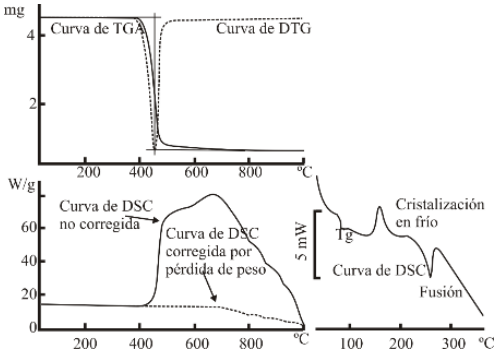


El poliéster (71% del polímero), el poliestireno (29% del polímero), la fibra de vidrio (22,9% del total) y el $CaCO_3$ (49,3% del total) fueron fácilmente identificados por sus diferentes temperaturas de degradación. (La combustión del poliestireno produjo suficiente energía como para incrementar momentáneamente la temperatura por encima de la programada, lo que dio lugar a una forma inusual de la curva). Además, se confirmó por XPS que el material remanente de la corrida de TGA era $CaCO_3$. (Los resultados obtenidos para la matriz polimérica concuerdan con los de preparación de la muestra: 70% poliéster, 30% poliestireno).

2.3.6. Ejemplo de medición simultánea TGA/DSC de una muestra de PET

La parte superior de la siguiente figura muestra las curvas de TGA y DTG de una muestra de PET medida en una atmósfera de N_2. La parte inferior corresponde a curvas de DSC para la misma muestra. En esta última se presentan: i) en forma ampliada a la derecha las transiciones entre temperatura ambiente y 350 °C; y ii) los resultados de la corrida completa (hasta 1000 °C) a la izquierda, sin corrección de la masa (línea llena) y con corrección de la masa (línea discontinua) a través de la curva de TGA.

Las condiciones de la corrida de TGA/DSC de la muestra de PET fueron: rango de T: 30 – 1000 °C; velocidad de calentamiento: 20 °C/min.



2.4. Métodos de análisis térmico diferencial

Análisis térmico diferencial (DTA)

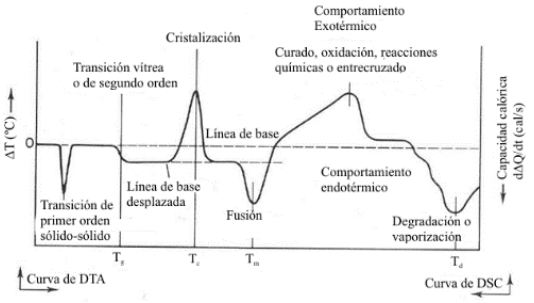
En esta técnica, se mide la diferencia de temperaturas entre una muestra y un material de referencia en función del tiempo o de la temperatura, cuando ambos son sometidos a idénticas condiciones de temperatura en un ambiente que se calienta o enfría a velocidad controlada.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En esta técnica, se mide la energía necesaria para hacer nula la diferencia de temperaturas entre una muestra y un material de referencia en función del tiempo o de la temperatura, cuando ambos son sometidos a idénticas condiciones de temperatura en un ambiente que se calienta o enfría a velocidad controlada.

En las curvas típicas de DTA, la ordenada es ΔT, es decir la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia. En las de DSC, la ordenada es $d\Delta Q/dt$, es decir la diferencia de potencias entre las aplicadas a las celdas de la muestra y de la referencia.

La figura adjunta compara un termograma de DTA (ordenada izquierda) con uno de DSC (ordenada derecha, Rabek, 1980).



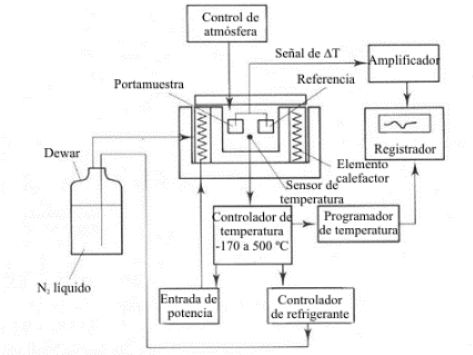
El área de un pico entre la curva y la línea de base es proporcional al cambio de entalpía de la muestra. Una variación de la línea de base se produce debido a un cambio en la capacidad calorífica o en la masa de la muestra.

Como regla general se puede decir que i) las transiciones de primer orden deberían dar picos angostos; pero en polímeros, las transiciones físicas dan lugar a picos más anchos que las correspondientes a compuestos de bajo peso molecular; ii) las transiciones de segundo orden o transiciones vítreas dan lugar a cambios

abruptos en la forma de la curva; la muestra absorbe más calor debido a su mayor capacidad calorífica; y iii) las reacciones químicas tales como las de polimerización, curado, oxidación o entrecruzamiento dan lugar a picos anchos.

2.4.1. Instrumentos de DTA

Los instrumentos para análisis térmico diferencial (termógrafos) miden la diferencia de temperaturas (ΔT) entre la muestra y el material de referencia. En la siguiente figura se muestra un esquema de un termógrafo para DTA (Rabek, 1980).

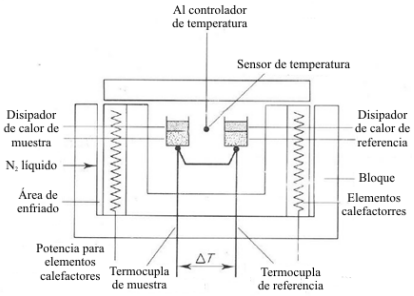


Estos equipos constan de los componentes básicos que se comentan a continuación.

Celda de medición

Hay dos tipos. En la celda de DTA *clásica*, las termocuplas están ubicadas en los centros de la muestra y del material de referencia, y miden las temperaturas de cada una de ellas así como su diferencia. La principal desventaja es que ΔT depende de las densidades, conductividades térmicas, calores específicos, de la muestra y de la referencia y de la geometría del sistema. Por lo tanto se observa poca concordancia entre las mediciones provenientes de distintos equipos. No se la utiliza en los equipos comerciales actuales.

En la celda de DTA *calorimétrica*, la muestra y la referencia están aisladas entre sí y las termocuplas están ubicadas en la trayectoria del flujo de calor, como se indica en la figura adjunta.



Programador de temperatura

Para evaluar calores de transición o descomposición se requiere una variación (lineal) de la temperatura. La velocidad de calentamiento (o enfriamiento) es un parámetro de la medición muy importante. Con velocidades de calentamiento altas, la temperatura de transición vítrea tiende a aumentar levemente, las temperaturas de cristalización y de descomposición de la muestra varían significativamente; en

cambio la temperatura de fusión se ve poco influenciada. También se pueden hacer series de determinaciones a diferentes temperaturas: mediciones isotérmicas paso a paso. Los instrumentos más avanzados usan perfiles de temperatura oscilantes (*modulated temperature thermal analysis*), o modifican las velocidades de calentamiento en respuesta a cambios en las propiedades del sistema (*sample controlled thermal analysis*).

Sistema de enfriamiento/calentamiento

Los termógrafos diferenciales más modernos permiten trabajar en el rango de -170°C a +1500°C.

Sistema de adquisición y tratamiento de datos

Incluye un amplificador de señal de ΔT y una PC.

Sistema de control de la atmósfera

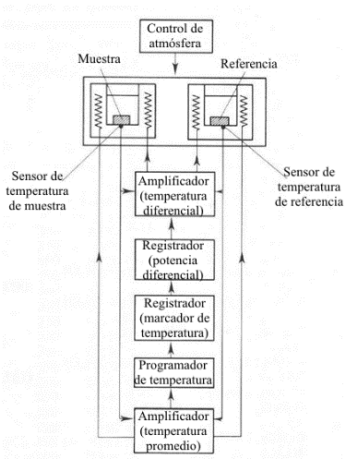
Las mediciones de baja temperatura se hacen pasando N_2 o He a través de la muestra para prevenir la condensación de vapor de agua (rango de -170 °C a 20°C). Por encima de 600°C se usa N_2 como *carrier* (o gas de arrastre) para eliminar de la región de los sensores de temperatura, gases tales como vapor de agua, CO_2, entre otros, que pueden producirse durante las transiciones.

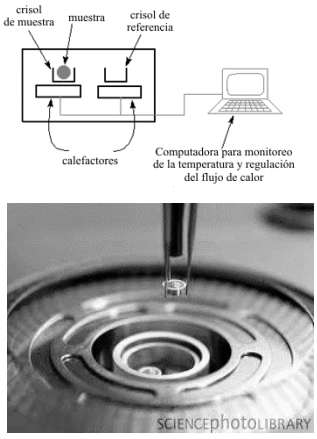
2.4.2. Calorímetros diferenciales de barrido

Los equipos de DSC más precisos utilizan el método de medición del flujo de calor basado en la *compensación de potencia* (desarrollado por Perkin Elmer Co. en 1964: DSC–1, DSC–2, DSC–4, DSC–7, Pyris 1, y versiones más recientes).

La muestra y la referencia se calientan separadamente a través de elementos calefactores que son controlados individualmente. La potencia que se entrega a dichos calefactores se ajusta continuamente (en respuesta a cualquier efecto térmico en la muestra), de manera de mantener la muestra y la referencia a temperaturas idénticas. La diferencia de potencias requerida para lograr esta condición se grafica en función de la temperatura del sistema, dando lugar a una gráfica típica de DSC.

En la siguiente figura se muestra, a la izquierda, un diagrama de bloques de un equipo de DSC típico; y a la derecha un esquema de medición de DSC y una imagen de un instrumento comercial en la región de los sensores.





Finalmente, se destaca que la masa de las muestras utilizadas en DSC (0,5 – 10 mg) suele ser más pequeña que la usada en DTA (20 – 50 mg).

2.4.3. Factores que afectan las curvas de DTA y DSC

Los siguientes factores tienen influencia sobre las evoluciones observadas en las curvas de DTA y DSC: construcción, respuesta de los sensores, atmósfera, tipo de reacciones o transiciones, cápsulas o portamuestras, conductividad térmica, tamaño de la muestra, tamaño de partícula, velocidad de calentamiento (o enfriamiento).

Por otra parte, la optimización de un sistema de análisis térmico (DTA o DSC) requiere de soluciones de compromiso para el diseño (y construcción) del instrumento y para la determinación de los parámetros de operación a seleccionar para una dada medición. La siguiente tabla muestra el efecto de dichos parámetros sobre la resolución y sensibilidad de la medición.

Parámetro	Máxima Resolución	Máxima Sensibilidad
Tamaño de muestra	Pequeño	Grande
Velocidad de calentamiento (*)	Baja	Alta
Tamaño de partícula	Pequeño	Grande
Atmósfera	Alta conductividad	Baja conductividad

(*) Los equipos más modernos trabajan entre 0 °C/min (isotérmico) y 200 °C/min.

Como ocurre en TGA, cuanto mayor es la velocidad de calentamiento, mayor es el *retardo de temperatura* entre la muestra y el sensor; y peor es la resolución de los cambios térmicos. En cambio, la amplitud de la señal de ΔT (en DTA) aumenta cuando se incrementa la velocidad de calentamiento, porque los cambios térmicos ocurren en un período de tiempo más corto; y por ello la señal resulta mayor.

Una forma sugerida para llevar a cabo los ensayos es la siguiente: a) realizar un primer experimento con una muestra grande y una velocidad de calentamiento alta, para maximizar la posibilidad de detectar los cambios térmicos menores; y b) efectuar un segundo experimento con una muestra más pequeña y una velocidad

de calentamiento menor, para mejorar la resolución de los cambios térmicos antes detectados y determinar con mayor precisión las temperaturas asociadas a dichos cambios.

En el caso particular de DTA, para obtener resultados adecuados es importante conseguir: a) la uniformidad de temperaturas tanto en la muestra (de mayor volumen que en DSC) como en la referencia, y b) la operación del sistema bajo condiciones de estado estacionario. Idealmente, la muestra y sus alrededores deberían estar en equilibrio a todos los tiempos para evitar desviaciones en las líneas de base de ΔT y asimetrías en los picos. (Se debe buscar que haya una transferencia de calor uniforme tanto a la muestra como a la referencia.) Respecto de las cantidades de muestra a emplear, se debe tener en cuenta que la sensibilidad de la técnica aumenta con el tamaño de muestra, pero en cambio la resolución disminuye. En la práctica, 25–50 mg de muestra son suficientes para la medición de calores de transición grandes, pero resulta una muestra demasiado pequeña para la observación de transiciones vítreas. La máxima resolución se obtiene minimizando el tamaño de la muestra e incrementando la eficiencia de transferencia de calor desde la muestra hacia su sensor de temperatura.

2.4.4. Aplicación de las técnicas de DTA/DSC al análisis de polímeros

Se utilizan para medir las siguientes temperaturas características: a) Temperatura de transición vítrea (Tg); b) Temperatura de fusión (Tm); c) Temperatura de descomposición (Td).

Se usan también para la medición de la energía absorbida o liberada en ciertos procesos, como por ejemplo: a) calores de fusión, b) calores de vaporización, c) calores de cristalización, d) calores de reacción (polimerización, oxidación, combustión), e) calores de descomposición, f) calores de solución, g) calores de adsorción y desorción, h) calores específicos, i) energías de activación.

Se emplean además para la determinación de las fracciones cristalina y amorfa, tiempo de inducción de oxidación, cinéticas de reacción y de descomposición, entre otras características.

Métodos de determinación de Tg por DTA/DSC

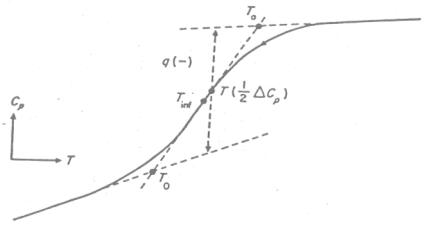
Recordemos que la temperatura de transición vítrea (Tg) en polímeros amorfos y semicristalinos se refiere a la transición isofásica que marca la temperatura por debajo de la cual el polímero es vítreo y por encima de la cual el polímero es gomoso. La Tg marca el comienzo de los movimientos coordinados de largos segmentos de la cadena polimérica, y está definida según la norma ASTM D–3418 (también entalpías de fusión y cristalización por DSC). A temperaturas superiores a Tg, las cadenas de polímero pueden efectuar movimientos rotacionales, traslacionales y difusionales; y si la temperatura se aumenta suficientemente (100° C por sobre Tg), el material se comporta como un líquido (de viscosidad muy alta).

Así por ejemplo, el poliestireno es frágil por estar en estado vítreo a T ambiente. Si se lo calienta por encima de Tg (100°C) deja de ser vítreo, adquiriendo propiedades elastoméricas (aunque pobres).

En cambio, el *cis*–poliisopreno (goma natural) es gomoso a T ambiente; pero cuando se lo enfría por debajo de Tg (- 72° C) se torna rígido y bastante frágil.

Cuando ocurre una transición vítrea, se produce un cambio abrupto en la capacidad calorífica de la muestra (al variar la temperatura).

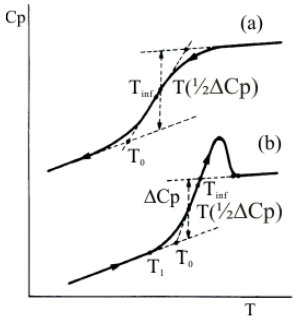
En la figura adjunta se observa una curva típica de enfriamiento obtenida por DSC en la región de Tg (Richardson, 1989).



Existe una gran variedad de definiciones de Tg, estas son T_0, T_a, $T(1/2\Delta C_p)$, T_{inf}. El ancho de la región de transición ($T_a - T_0$) es una información útil para establecer compatibilidad en mezclas de polímeros y grado de homogeneidad de copolímeros, entre otras. Turi (1997) indica que la determinación más precisa de Tg se consigue enfriando un *fundido* en equilibrio.

La definición de Tg no es única y además su valor depende de si se la obtuvo a partir de una curva de enfriamiento o de calentamiento, y de la velocidad de calentamiento o enfriamiento (a veces se suele utilizar el valor extrapolado a velocidad de calentamiento/enfriamiento cero). Esto muestra que la transición vítrea no es una propiedad del equilibrio, sino que es de naturaleza cinética, dependiendo de la historia termomecánica del material (cuando se utiliza una menor velocidad de enfriamiento, se obtiene una menor Tg en la siguiente corrida).

En la figura adjunta, se comparan dos termogramas típicos obtenidos por enfriamiento (a) y por calentamiento posterior (b), en la región de la transición vítrea, en un equipo de DSC.



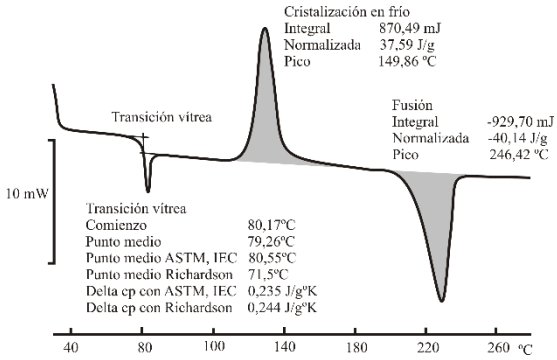
Durante el enfriamiento, normalmente se obtiene una curva simple, mientras que durante el posterior calentamiento pueden aparecer picos (superpuestos con el cambio de línea base) cuando por ejemplo el estado amorfo se ve perturbado por factores tales como cristalinidad, presencia de diluyentes, o de otros políme-

ros (mezclas). Un caso típico es cuando un polímero semicristalino se enfría bruscamente hasta temperaturas por debajo de la Tg. Esos picos suelen atribuirse a calores puestos en juego debidos a relajación molecular.

Dado que las dos curvas de la figura anterior se refieren al mismo estado vítreo, deberían dar los mismos valores de Tg. Sin embargo esto no ocurre, pudiéndose obtener valores muy diferentes, dependiendo de las condiciones de medición. Para muchas aplicaciones industriales: rango de temperaturas de uso del material, control de calidad, estas diferencias no son muy importantes, pero para otros estudios se hace necesario el empleo de un método más preciso (e idealmente independiente de las condiciones de medición).

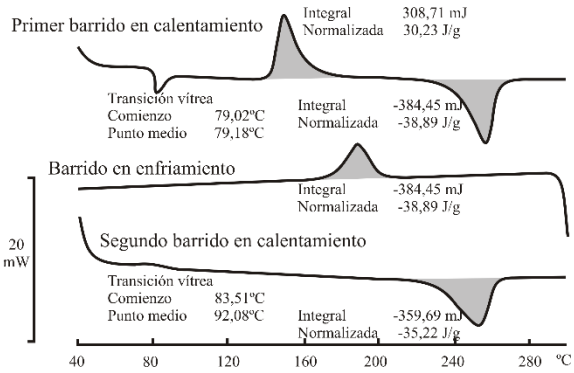
En lo que sigue se considera una medición típica para una muestra de PET de un *primer calentamiento*, en la que se observa la transición vítrea, la cristalización y la fusión. Como en el caso anterior, la transición vítrea muestra un pico superpuesto de relajación entálpica (endotérmica). Esta última depende de la historia termomecánica de la muestra y suele ocurrir cuando ha sido almacenada por debajo de la transición vítrea por un tiempo largo.

Rango de temperaturas: 30–300 °C;
Velocidad de calentamiento: 20 °C/min;
Gas de purga: N_2 a 50 mL/min.



En la siguiente figura, se muestra tres termogramas de PET correspondientes a dos corridas de calentamiento con un enfriamiento controlado intermedio. En ellas se nota claramente las diferencias de relajación entálpica en la transición vítrea y la desaparición del pico de cristalización.

Rango de temperaturas: 40 – 300 °C;
Velocidad de calentamiento: 20 °C/min.



Como ya se lo ha dicho, la Tg de un dado material cambia con las condiciones de procesamiento, con el peso molecular, con el grado de entrecruzamiento, con la composición (en el caso de co– o ter–polímeros). Además de la naturaleza química del material polimérico, la Tg depende de la presión, de la presencia de diluyentes o plastificantes, entre otros factores.

2.4.5. Medición de entalpías por DTA/DSC

Los calores de transición o reacción (entalpías) de una muestra de polímero (ΔH) se pueden determinar a partir de las áreas (A) bajo las curvas correspondientes, según:

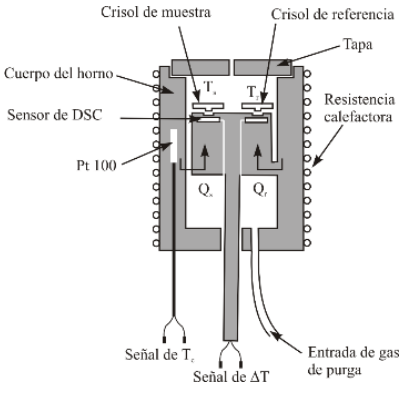
$$\Delta H = KA / m$$

donde ΔH es el calor de transición o reacción por unidad de masa, m es la masa de la muestra de polímero y K es el coeficiente de calibración del equipo [se determina a través de la medición de compuestos cuyos calores de reacción o transición son conocidos; normalmente se usa un material (metal: indio, zinc) de calor de fusión conocido que se emplea como muestra patrón]. K depende de la geometría y conductividad térmica del portamuestras. Mientras en DSC K tiene un valor único independiente de la temperatura (para un dado instrumento); en DTA K no tiene un valor único. Esta es la principal ventaja de DSC frente a DTA para análisis de tipo cuantitativo.

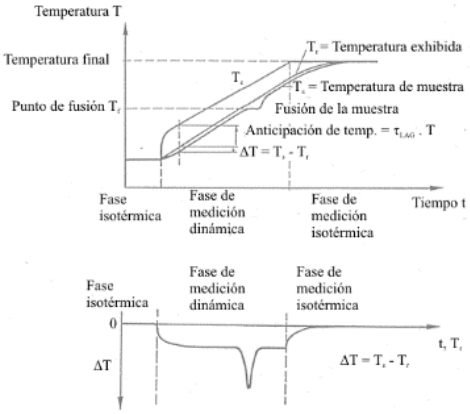
2.4.6. DSC de flujo calórico

La mayor parte de los calorímetros comerciales están basados en este principio. En la siguiente figura se muestra la configuración de un viejo DSC30 del sistema TA3000, fabricado por Mettler.

Durante la operación, se pretende que la temperatura de la referencia T_r evolucione según un programa predeterminado (constante, lineal). Esto se consigue utilizando una cápsula vacía como referencia. En el caso de un programa dinámico de temperatura (variación lineal), la temperatura de la referencia se encuentra «retrasada» respecto de la temperatura del horno T_c, y el flujo de calor a la referencia resulta proporcional a la diferencia ($T_c - T_r$).



La figura adjunta muestra las evoluciones temporales de las temperaturas medidas durante las distintas fases de operación (gráfica superior) y el cambio térmico asociado ΔT (gráfica inferior) que permite calcular la energía puesta en juego en la transición como se describe a continuación.



El cambio de entalpía en la muestra ΔH es igual a la diferencia entre los flujos de calor a la muestra y a la referencia, es decir:

$$\Delta H = Q_s - Q_r$$

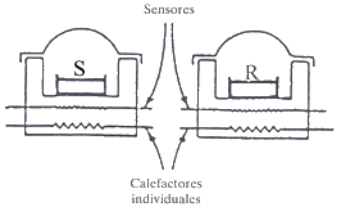
Si se tiene en cuenta que el flujo de calor se puede expresar como el cociente de una diferencia de temperaturas y de una resistencia a la transferencia de calor *R*, resulta:

$$\Delta H = \frac{T_c - T_s}{R} - \frac{T_c - T_r}{R} = \frac{T_r - T_s}{R}$$

donde se ha considerado que la resistencia a la transferencia de calor entre el horno y la muestra es igual a la correspondiente entre el horno y la referencia.

DSC de compensación de potencia *vs*. DSC de flujo calórico

Los instrumentos basados en compensación de potencia (ver figura adjunta), que están comercialmente disponibles, trabajan hasta temperaturas máximas inferiores, que los de flujo calórico (estos últimos llegan hasta los 1500 °C.)



Ambos tipos de DSC muestran una precisión en el cálculo de ΔH de 1 – 2 %; y dicho error se debe fundamentalmente a la selección de la línea base. Es por ello que la mayor parte de los equipos disponibles utilizan el principio de flujo calórico.

Integración de los picos de DSC

La integración de la curva del flujo de calor en una corrida dinámica o isotérmica, permite obtener el cambio de energía producido en una dada transición. La curva debe integrarse sobre una línea base, que debe ser adecuadamente elegida. En los equipos más modernos, las variaciones de la línea base son menores, lo que facilita la integración.

2.4.7. DSC modulado (MDSC)

Una modificación (de la pasada década del ´90) del análisis térmico convencional es el denominado MDSC. El concepto se originó en los laboratorios de la ICI y fue luego patentado y comercializado por TA Instruments, Inc. (Otras denominaciones: i) MTDSC: DSC de temperatura modulada; ii) ODSC: DSC oscilatorio, introducido por Seiko Instruments; iii) *Dynamic* DSC.)

La idea es imponer una *onda senoidal* (o cuadrada) sobre la rampa de calentamiento (o enfriamiento) normal, en la misma celda de flujo calórico habitual, ajustándose la amplitud y el período de la onda; lo que permite la separación de la señal de flujo total de calor en sus componentes (termodinámica: reversible y cinética: irreversible). El efecto neto de este tipo de operación es como si se efectuaran simultáneamente dos experimentos: a) uno con la velocidad de calentamiento lineal (rampa de T promedio de un experimento de DSC convencional); y b) otro con una variación senoidal (o cuadrada) instantánea de la T.

El rango típico de las condiciones de operación es: i) velocidades de calentamiento: < 5 °C/min (menores que en DSC convencional); ii) período: 10 – 100 segundos; iii) amplitud: 0,01 – 3 °C (mayores amplitudes aumentan la sensibilidad). Amplitudes muy grandes pueden hacer que el material no pueda seguir la modulación.

La forma más simple de verificar si la amplitud es aceptable, es examinar la señal cruda del flujo de calor modulado. Distorsiones de la onda senoidal esperada, son indicativas de una amplitud demasiado grande.

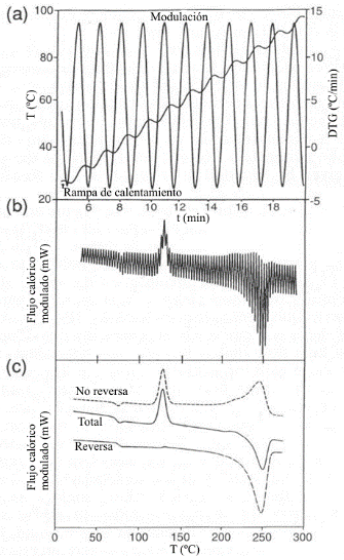
A pesar que la T del sistema varía de manera senoidal (con calentamientos y también enfriamientos durante parte de la modulación), las señales resultantes se representan en función de la T temperatura promedio (lineal).

Se considera importante que haya varios ciclos completos (al menos 5) en el rango de temperatura correspondiente a la característica que se desea analizar, para que la deconvolución posterior de resultados adecuados.

La técnica de MDSC presenta la ventaja de mejorar la sensibilidad. (Recordar que la sensibilidad en DTA y DSC baja cuando disminuye la velocidad de enfriamiento o calentamiento).

En MDSC, se pueden usar bajas velocidades de calentamiento (promedios) y aún tener buena sensibilidad. Esta es ahora casi independiente de la velocidad de calentamiento promedio, dependiendo básicamente del período y de la amplitud de la oscilación.

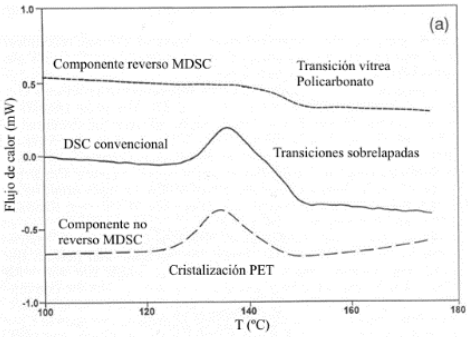
En la figura adjunta se muestra un ejemplo de MDSC (Turi, 1997), indicándose en a) el perfil de temperatura (y su derivada) *vs.* el tiempo de aplicación; en b) los resultados de flujo de calor para el caso de PET bruscamente enfriado; y en c) los resultados de deconvolución de señales y análisis de datos.



La ventaja de esta técnica se debe a que la velocidad de flujo de calor total se puede separar en dos señales adicionales (por deconvolución de los datos originales mediante transformada de Fourier discreta), además de la curva que se obtendría por DSC convencional, con las siguientes características: a) una de las curvas (que surge de la descomposición) representa la componente de la velocidad total de flujo de calor que es dependiente de la velocidad de calentamiento, es decir que está en fase con el calentamiento modulado (reversa); ejemplos en polímeros: transición vítrea y fusión; y b) la segunda curva depende solo de la temperatura absoluta, es decir que está fuera de fase con el calentamiento modulado (no reversa); ejemplos de eventos asociados con polímeros, que son no reversos en el período de oscilación, son relajaciones moleculares, cristalización fría, curado de termorígidos, descomposición.

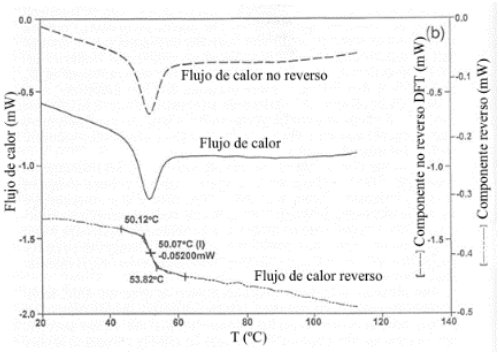
En el ejemplo del PET: i) el cambio de C_p en la transición vítrea y la endoterma debida a fusión se ven en fase reversa; ii) la relajación molecular endotérmica producida a la Tg y la cristalización exotérmica se ven en fase no reversa.

Para un film bicapa de PC–PET, en la figura adjunta a) se observa como el MDSC es capaz de resolver la transición vítrea del film de PC, de la cristalización del film de PET, las que aparecerían solapados en una corrida de DSC convencional.



Cuando en DSC convencional se acopla un período de calentamiento a otro de enfriamiento (efectuados ambos a la misma velocidad) se obtiene el comportamiento de transición vítrea normal.

Si en cambio se acopla un enfriamiento lento a un calentamiento rápido (o viceversa), se observa un máximo en C_p (Fig. b). Este comportamiento se denomina *histéresis o relajación térmica*, la que contiene información sobre la historia térmica (o termomecánica) del material.



2.4.8. Evaluación de ΔH, ΔS y ΔG a partir de medición de $C_p(T)$

La determinación de $C_p(T)$ por DSC es la base de la evaluación de propiedades termodinámicas. Así, por ejemplo:

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^{T} C_p(T)\, dT$$

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p(T)}{T} dT$$

$$G(T) = H(T) - T\,S(T)$$

Además, en la fusión $\Delta G = 0$ y entonces:

$$T_m = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f}$$

2.4.9. Conversión de monómero en base a datos de DSC

Cuando se trata de reacciones de homopolimerización, la conversión puede calcularse por via calorimétrica según:

$$x_c(t) = \frac{\Delta H_{par}(t)}{\Delta H_{tot}}$$

donde $x_c(t)$ es la conversión de monómero, y $\Delta H_{par}(t)$ y ΔH_{tot} son las variaciones de entalpía al tiempo t y al final de la reacción, respectivamente.

La ecuación anterior es válida siempre que a $t = t_f$ se verifique que $x_f = 1$. De lo contrario, la misma debe corregirse según:

$$x_c(t) = \frac{\Delta H_{par}(t)}{\Delta H_{tot}} x_f$$

La conversión determinada de esta manera se denomina conversión calorimétrica. En una homopolimerización dicha conversión coincide con la determinada gravimétricamente (conversión gravimétrica: x_g) y con la conversión molar: x_M. (es decir $x_c = x_g = x_M$).

$$x_c(t) = \frac{N_M^0 \Delta H_M - N_M(t)\Delta H_M}{N_M^0 \Delta H_M} = \frac{N_M^0 - N_M(t)}{N_M^0} = x_M(t)$$

$$x_g(t) = \frac{N_M^0 M_w - N_M(t) M_w}{N_M^0 M_w} = \frac{N_M^0 - N_M(t)}{N_M^0} = x_M(t)$$

donde N_M representa el número de moles de monómero, M_w su peso molecular y ΔH_M su calor de polimerización.

En copolimerizaciones en cambio, la conversión calorimétrica difiere de las conversiones gravimétrica y molar (es decir $x_c \neq x_g \neq x_M$), debido a que normalmente son distintos los pesos moleculares y los calores de polimerización de los diferentes comonómeros.

2.4.10. Determinación de la fusión y del grado de cristalinidad en polímeros semicristalinos

En los polímeros semicristalinos, las macromoléculas se encuentran parcialmente orientadas en dominios cristalinos, conocidos como cristalitos. Entre dichos dominios la estructura es desordenada como en los polímeros amorfos.

El fenómeno de la fusión (transición bifásica) de un polímero semicristalino es un proceso termodinámico similar al que tiene lugar en sustancias de baja masa molar. Sin embargo, para la mayoría de los *polímeros cristalinos*, este hecho no es tan obvio debido a que experimentalmente se obtienen amplios intervalos de fusión y temperaturas que son aparentemente de no equilibrio. La temperatura de fusión Tm se puede definir como la correspondiente al máximo del pico de fusión, mientras que el incremento de entalpía del proceso puede calcularse a partir del área del mismo. Los principales factores que afectan a Tm son i) las fuerzas intermoleculares responsables de la agregación molecular (energía cohesiva); y ii) la rigidez o flexibilidad de la cadena, ligada a la facilidad de rotación alrededor de sus enlaces covalentes.

Además de los factores experimentales antes mencionados (por ejemplo, tamaño de muestra, velocidad de calentamiento) que afectan a los termogramas, la fusión se ve influenciada por fenómenos tales como el *sobrecalentamiento* de la muestra y su *reorganización* durante el mismo. En el primer caso, porciones de la muestra todavía sin fundir, pueden sobrecalentarse y fundir a temperaturas más altas. También es posible que una muestra de polímero, parcial o totalmente fundida, recristalice en una forma cristalina más estable que la anterior, fundiendo posteriormente a mayor temperatura.

La cristalinidad, es una medida del contenido de cristalitos. A medida que ella aumenta, los plásticos aumentan su dureza. Tanto el contenido o grado de cristalinidad, como el rango de temperaturas de fusión de los cristalitos, son características importantes relacionadas a la calidad de los polímeros, y que por ende pueden utilizarse para la identificación de los mismos.

El grado de cristalinidad *K* se define como:

$$K = \frac{\Delta H}{\Delta H_K} \cdot 100$$

donde ΔH es el área bajo el pico de la curva de fusión (obtenida por ej. por DSC en un experimento dinámico), y ΔH_K es el calor de fusión de los cristalitos en ausencia de la fracción amorfa. Debido a la dificultad de obtener muestras totalmente cristalinas, la determinación experimental de ΔH_K no es simple. En el caso del polietileno, se suele utilizar el valor correspondiente a la parafina $C_{32}H_{66}$ porque su cristal puede considerarse idéntico a los cristales del polietileno. (Como en todos los casos donde se evalúan transiciones físicas de primer orden, el valor de *K* está sujeto a los errores que se cometan en ΔH debidos a incertidumbres en el trazado de la línea base; y a errores en la medición de la masa de la muestra).

En el análisis de las curvas de cristalización (o fusión), además del ΔH y de la temperatura de pico, suele reportarse el rango de temperaturas (o ancho del pico) y la curva de fracción cristalizada (o fundida: % de cristales que se han fundido) hasta una dada T. Dicha fracción expresa un valor relativo y no requiere del conocimiento de la masa de la muestra. En cambio, se requiere conocer la masa de la muestra para determinar los calores puestos en juego en dichas transiciones (porque se expresan por unidad de masa) y el grado de cristalinidad. Lo mismo ocurre con todas las transiciones de primer orden.

2.4.11. Estabilidad a la oxidación en polímeros

Muchos polímeros se ven alterados por el oxígeno aún en condiciones de temperatura ambiente. Es por eso que suelen adicionarse antioxidantes o estabilizantes.

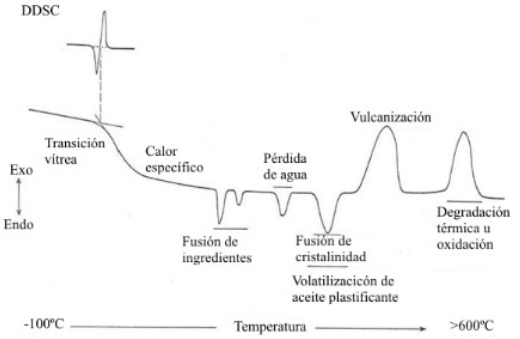
La estabilidad al oxígeno de un plástico, por ejemplo, se puede estimar a partir del conocimiento del *período de inducción* necesario para que la oxidación comience. Las mediciones normalmente se efectúan a altas temperaturas (y en forma isotérmica) de manera de reducir el tiempo del análisis.

Cualquier oxidación que tenga lugar en la muestra es observada como desviación de la línea base. Tales análisis pueden ser utilizados para determinar la estabilidad y las condiciones de almacenamiento óptimo de un material dado.

2.4.12. Ejemplos sobre elastómeros

a) Compuesto elastomérico no vulcanizado

En la figura adjunta, se muestra un diagrama de DSC de un elastómero con una formulación como las presentadas en la sección de termogravimetría. Se trata de un compuesto elastomérico no vulcanizado (azufre como sistema de curado; velocidad de calentamiento: 20 °C/min).



A bajas temperaturas se observa la transición vítrea como un cambio en la línea de base (que corresponde a la diferencia entre las capacidades caloríficas de la muestra antes y después de la transición).

Cuando se eleva la temperatura por encima del rango de la transición vítrea, la línea de base sigue bajando, como consecuencia de la variación del calor específico del compuesto elastomérico con la temperatura. (Estos cambios en la línea base, si bien son útiles para la determinación de $C_p(T)$, generan problemas para la evaluación de los picos posteriores, sobre todo cuando estos son pequeños).

Para muestras no vulcanizadas, se observan picos correspondientes a la fusión de varios ingredientes en el rango de 80–100 °C. Se puede ver también la pérdida endotérmica de agua alrededor de 100 °C.

A mayores temperaturas pueden aparecer picos correspondientes a la *fusión* de alguna fase cristalina (por ejemplo polipropileno, polietileno, etcétera).

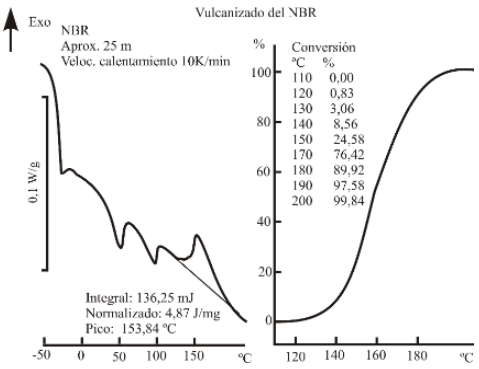
A aproximadamente 180 °C, se observa el pico correspondiente a la vulcanización exotérmica. (Del valor del calor de vulcanización ΔH_v se puede determinar la fracción de S en la muestra usando una curva de calibración para un compuesto elastomérico dado.)

El pico final corresponde a la degradación térmica del sistema.

b) Vulcanización de NBR

En la siguiente figura se muestra un diagrama de una medición de DSC de un compuesto elastomérico de NBR (no vulcanizado), con evaluación de la curva de la reacción de vulcanización y de la conversión asociada a la derecha.

La transición vítrea se encuentra en alrededor de -30 °C y a ella le siguen dos procesos de fusión a 50 °C y 95 °C, aproximadamente. La reacción de vulcanización es exotérmica y tiene lugar con un pico máximo a 153,8 °C.



La entalpía de vulcanización depende del entrecruzante empleado (en este caso S) y del contenido del mismo. La evolución de la reacción se puede determinar a partir de la curva de conversión. En este caso, la reacción comienza en forma relativamente lenta y alcanza un máximo a temperaturas entre 150 y 160 °C.

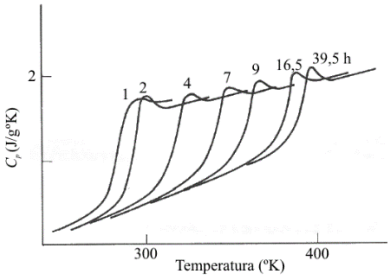
El conocimiento de las curvas de conversión puede ayudar no solo al conocimiento de la cinética involucrada, sino también a la optimización de dicho proceso por variación de los contenidos de agentes de vulcanización, aceleradores, retardadores y/o activadores.

2.4.13. Ejemplos sobre influencia del entrecruzamiento

En general, la reticulación o formación de redes tridimensionales restringe la capacidad de movimiento de las cadenas, disminuyendo el volumen libre y aumentando la Tg. Cuando un polímero se entrecruza se produce un aumento en Tg y una reducción en ΔC_p, pero la disminución en esta última variable es mucho más pronunciada (tanto que a veces no se detecta la transición por DSC), y entonces ΔC_p Tg $\neq$ cte.

a) Entrecruzamiento de una resina epoxi

En la figura adjunta, se observa el efecto del entrecruzamiento de una resina epoxi sobre la Tg, mostrándose las curvas de DSC, para el caso de resinas curadas entre 1 y 39,5 h a 125 °C.



b) Entrecruzamiento de poliestireno con divinilbenceno

El entrecruzamiento en muchos casos supone la adición de un agente reticulante, que puede considerarse un comonómero. Ueberreiter y Kanig (*J. Chem. Phys*., 1980:18, 399) fueron los primeros en observar un aumento de Tg por efecto del entrecruzamiento. Para un copolímero de St entrecruzado con divinilbenceno (DVB) propusieron la siguiente ecuación empírica:

$$\Delta T = T_g\,(n) - T_g\,(n=0) = 586\ n$$

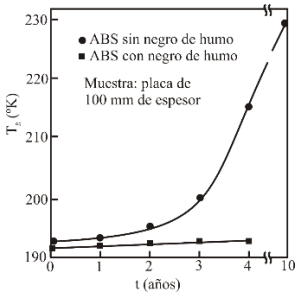
donde n es la fracción molar de DVB.

Como se dijo antes, cuando se emplea un agente entrecruzante, este se puede considerar como un comonómero y entonces se superponen dos fenómenos: el efecto del comonómero (o del *copolímero*) y el de la reticulación. Por eso, Glans y Turner (*Polymer*, 1981:22, 1540) mostraron aumentos de Tg en PS, PMMA y caucho natural con el grado entrecruzamiento, pero advirtieron sobre la necesidad de corregir por efecto del copolímero.

c) Entrecruzamiento de ABS

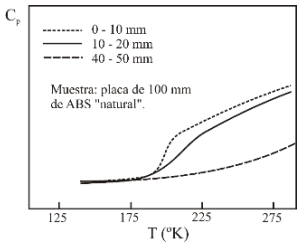
Bair *et al.* (*Polym. Eng. Sci.*, 1980:20, 995) efectuaron *estudios de envejecimiento* de ABS, exponiendo películas a la intemperie (más de 10 años) o acelerando la degradación oxidativa (por aumento de T o de la irradiación). Observaron que se produce un aumento de Tg *y una reducción de* ΔC_p por oxidación del B del ABS e indicaron la posibilidad de cuantificar el B sin oxidar comparando los valores de ΔC_p a lo largo del proceso de envejecimiento. Mostraron también que la oxidación del B produce una serie de compuestos con Tg entre 37 y 102 °C.

Observaron también que el negro de humo actúa como una *pantalla* de la radiación UV, que evita la degradación. Esto es lo que se muestra en la figura adjunta donde se grafica la temperatura de transición vítrea en función del tiempo de envejecimiento para el ABS.

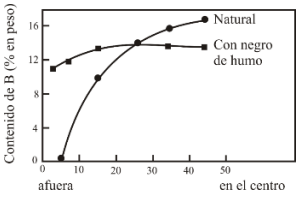


Se produce también un ensanchamiento de la transición de 10 °C a 30 °C y una disminución del contenido de B de 15 a 7 % en peso.

En la figura adjunta, se muestra, para una película de 100 mm de espesor de ABS envejecida a la intemperie durante 3 años y en ausencia de negro de humo (por eso lo de natural), las curvas de DSC que resultan en función de la posición en la película (0 – 10 corresponde al centro y 40 – 50 a la superficie de la película, más efectada por el proceso de oxidación).



Finalmente, en la figura adjunta se compara el efecto de la oxidación en películas con y sin negro de humo, sobre el contenido de B en función de la posición. En la posición 0–10 (afuera), el B ha sido totalmente oxidado en la película sin negro de humo.



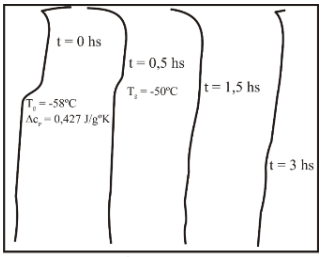
Se ha observado que un año a la intemperie produce una oxidación total en una película de 3 mm de espesor. Además, queda claro que la pérdida de resistencia

al impacto del ABS con el envejecimiento está asociada a la oxidación de la fase PB. Finalmente, se ha observado que el negro de humo también retarda la oxidación térmica.

d) Fotooxidación de un látex de SBR

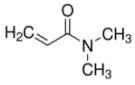
Llosent *et al.* (1996) estudiaron el efecto de la radiación UV sobre un látex industrial de SBR (cuya coagulación da lugar al caucho SBR).

La fotooxidación del mismo produjo un entrecruzamiento que se pudo seguir por DSC, como se muestra en la figura adjunta, donde se observa que con el incremento del tiempo de radiación se hace menos notable la región de transición vítrea, aumentando la Tg y reduciéndose el cambio de capacidad calorífica. Este estudio se realizó con el propósito de visualizar las partículas de caucho por microscopía electrónica, como se describirá en el Capítulo 7.

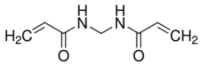


e) Síntesis de hidrogeles con grado de entrecruzamiento controlado

Los esquemas que siguen muestran al monómero (DMA) y al entrecruzante (BIS) utilizados en la síntesis de hidrogeles para la producción de parches trasdermales para la liberación controlada de fármacos.

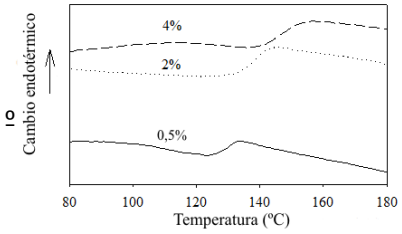


Monómero: N,N–dimetilacrilamida (DMA)



Entrecruzante: n,n–metilén–*bis*–acrilamida (BIS)

En la figura adjunta, se muestran los termogramas de DSC obtenidos para tres xerogeles (hidrogeles secos) producidos con 10 % de DMA (en agua) y diferentes concentraciones de BIS (entre 0,5 y 4 %), observándose un aumento de Tg con la reticulación.



Si a diferencia de los casos anteriores, se tiene entrecruzamientos escasos, la Tg prácticamente no cambia. Este es el caso de los cauchos sometidos a vulcanización para su uso en cubiertas.

Se ha observado también que los cristales no tienen movimiento en la región de la Tg. Actúan como *puntos de sujeción* similares a un retículo y disminuyen el movimiento de las cadenas de la zona amorfa. Por eso, la Tg crece con el grado de cristalinidad. Así por ejemplo, para el PET Tg = 81 °C (para 2 % de cristalinidad); y Tg = 125 °C (para 65 % de cristalinidad).

En lo antedicho, solo se han mostrado algunas aplicaciones del uso de técnicas calorimétricas al análisis de polímeros. Sin embargo, existen muchas más que pue-

den consultarse en la literatura abierta. A manera de ejemplo, recientemente Córdoba (2018) estudió el curado de películas provenientes de látex acrílicos/melamina, para su potencial aplicación en el desarrollo de recubrimientos para la industria automotriz. Las técnicas calorimétricas permitieron determinar la temperatura de inicio del curado y de su finalización, identificándose el pico exotérmico característico de la reacción de reticulación y las temperaturas asociadas al mismo. Estas observaciones, se complementaron con las obtenidas por la técnica de DMTA, que se abordará en los capítulos siguientes, y que permitió obtener un conocimiento más acabado de este tipo de reacciones y de las propiedades mecánicas del material, conjuntamente con los resultados de DSC y de los productos volátiles detectados por TGA, provenientes de las reacciones de entrecruzamiento.

3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bair, H.E.; Boyle, D.J. y Kelleher, P.G. (1980), *Polym. Eng. Sci.*, 20, 995.

Córdoba, C.A. (2018), *Látex Acuosos Acrílicos/Melamina para su Aplicación en Recubrimientos Reticulables de Bajo Impacto Medioambiental,* Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.

Glans, J.H. y Turner, *D.T.* *(1981), Polymer, 22, 1540.*

Kroschwitz, J.I. (1990)*, Polymers: Polymer Characterization and Analysis,* Encyclopedia Reprint Series, J. Wiley & Sons, N. York.

Llosent, M.A.; Gugliotta, L.M. y Meira G.R. (1996), *Lat. Am. Appl. Res.*, Vol. 26/S, 39-43.

Menis, O. y Rook, H.L., Eds. (1980)*, The State-of-the-Art of Thermal Analysis,* NBS Special Publication 580, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington.

Perkin Elmer & Co. GMBH (1964), *Anal. Chem.*, 36 (4), pp 95A–95A.

Peterson, J.D.; Vyazovkin, S. y Wight, C.A. (2001)*, Macromol. Chem. Phys.*, 202, No. 6, 775–784.

Rabek, J.F. (1980), *Experimental Methods in Polymer Chemistry,* J. Wiley & Sons, Chichester.

Richardson M.J. (1989)*, Thermal Analysis, en Comprehensive Polymer Science,* Ed. por S.G. Allen y J.C. Bevington, Vol. 1, Cap. 36, p.867, Pergamon Press, Oxford.

Roberts-Austin, W.E. (1889), *Metallographist*, 2:189.

Turi, E.A. (1997)*, Thermal Characterization of Polymeric Materials,* Academic Press, N. York, Estados Unidos.

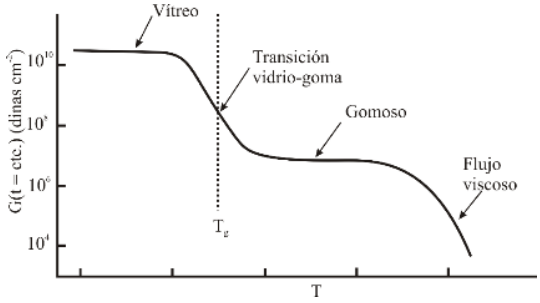
Capítulo 4.
Ensayos mecánicos: primera parte

1. GENERALIDADES

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen fuertemente tanto de la temperatura como de la escala temporal de la deformación. Por los diferentes procesos de relajación molecular, los polímeros se comportan en general como materiales viscoelásticos, con propiedades intermedias entre los sólidos elásticos y los líquidos viscosos.

A bajas temperaturas, los *polímeros amorfos* son como sólidos rígidos, con módulos elásticos (o de Young) relativamente altos, entre 10^9 y 10^{10} Pa (o entre 1 y 10 GPa). La elasticidad es reversible sólo ante estiramientos muy pequeños, pero ante estiramientos de unos pocos puntos porcentuales, estos materiales primero ceden con deslizamiento irreversible (*yield*), y luego se rompen. A altas temperaturas, los amorfos con altas masas molares o vulcanizados son gomas elásticas, con módulos elásticos bajos (entre 10^5 y 10^6 Pa); pudiendo soportar estiramientos reversibles de 100 % o más sin deformación permanente luego de retirada la fuerza. A temperaturas intermedias (en el rango de la transición vítrea, Tg), el polímero no es ni totalmente vítreo ni totalmente gomoso, sino que exhibe características viscoelásticas, con módulos intermedios entre los observados a bajas y altas temperaturas.

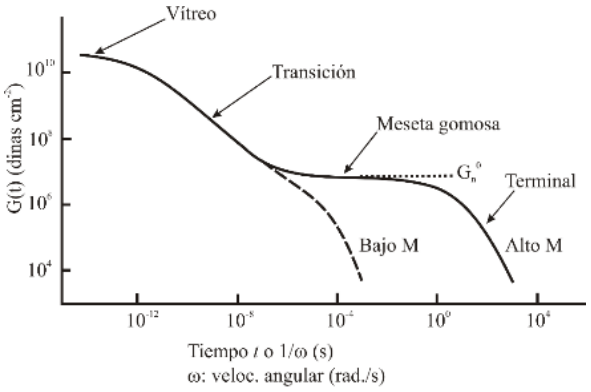
Para un típico *polímero amorfo*, el gráfico adjunto muestra cómo varía la dureza o módulo de Young (G) con la temperatura (T). (Nótese que 10 dyn/cm² = 1 Pa).



En los polímeros *semicristalinos*, ocurre una menor caída del módulo alrededor de la Tg porque aparece una meseta intermedia, con valores entre los módulos vítreo y gomoso.

En la figura anterior, el tiempo no aparece explícitamente. Sin embargo, existen gráficos equivalentes al de dicha figura, donde el eje de abscisas se reemplaza por: a) el logaritmo del tiempo (log *t*) en ensayos de relajación a la tensión a temperatura constante; o b) por el logaritmo de la inversa de la velocidad angular (ω) en ensayos oscilatorios. La equivalencia temperatura–tiempo se ilustra en la figura que sigue.

La figura adjunta muestra el módulo elástico *vs*. log *t* (o log $1/\omega$) a (T > Tg), para polímeros amorfos de alta masa molar, de baja masa molar y polímeros entrecruzados. (G_n^0 es el módulo de un material entrecruzado que no fluye.)



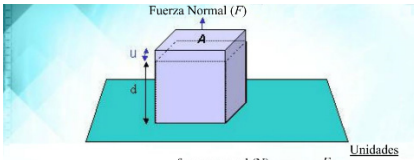
La *equivalencia temperatura–tiempo* se explica como sigue. El comportamiento elástico de materiales rígidos a bajas *T* (donde no ocurren relajaciones moleculares importantes) es similar al comportamiento elástico de materiales blandos en tiempos muy cortos (o frecuencias muy altas) porque en tiempos muy cortos las moléculas no alcanzan a relajarse y se comportan como si fueran rígidas. Inversamente, si se aplican tensiones sostenidas durante tiempos muy largos, aun los materiales vítreos se deforman muy lentamente de un modo similar al de las gomas, y hasta comienzan a «fluir» muy lentamente, deformándose como si fueran líquidos.

1.1. Ensayos de tensión–deformación en sólidos y en fluidos

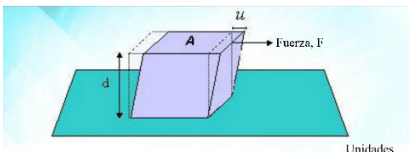
1.1.1. Ensayos extensionales y de corte en sólidos

Se desea analizar la deformación de una pieza ante la aplicación de fuerzas. Para caracterizar al material independientemente de las dimensiones de la probeta y de las fuerzas aplicadas, se representa a la tensión aplicada *vs*. la deformación adimensional. Los ensayos más comunes son extensionales y de corte (ver Tabla siguiente). Otro ensayo importante de tensión–deformación (que no analizaremos) es el volumétrico o hidrostático.

Tensiones y deformaciones *extensionales o longitudinales*	Tensiones y deformaciones *de corte o tangenciales*



		Unidades
Esfuerzo extensional (σ) = fuerza normal (N) / area superficial (m^2)	$\sigma_e = \frac{F}{A}$	Pa
Deformación extensional (ε) = deformación / altura	$\varepsilon = \frac{u}{d}$	——
Velocidad extensional ($\dot{\varepsilon}$) = cambio de deformación / incremento de tiempo	$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}$	1/s



		Unidades
Esfuerzo de corte (τ) = fuerza (N) / area superficial (m^2)	$\tau = \frac{F_{tan}}{A}$	Pa
Deformación de corte (γ) = deformación / altura	$\gamma = \frac{u}{d}$	——
Velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) = cambio de deformación / incremento de tiempo	$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$	1/s

Tensión (o esfuerzo) *extensional*	→	Deformación adimensional *extensional*	Tensión (o esfuerzo) *de corte*	→	Deformación adimensional *de corte*

$$\sigma_e = \frac{F_{long.}}{A_{transv.}} \qquad \varepsilon_e = \frac{u}{d} = \frac{\Delta l}{l_0} \qquad \tau_s = \frac{F_{tangencial}}{A_{tangencial}} \qquad \gamma = \frac{u}{d} = \tan\theta$$

Por razones prácticas, se calculan tensiones ingenieriles o de área constante, y estudiaremos la siguiente relación causa–efecto:

Tensión ingenieril (*stress*)	→	Deformación adimensional (*strain*)
$\left(\equiv \frac{\text{Fuerza de Deformación}}{\text{Área inicial de Aplicación}}\right)$ [N/m² = Pa]		$\left(\equiv \frac{\text{Cambio de Dimensión}}{\text{Dimensión inicial}}\right)$ [—]

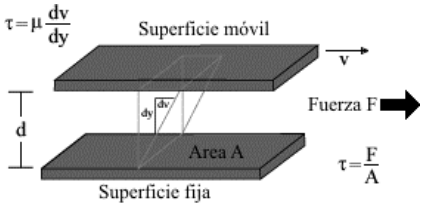
Existen deformaciones elásticas y plásticas. En las primeras, al eliminar la tensión aparece una fuerza restauradora que elimina la deformación. En las segundas, el sistema permanece deformado irreversiblemente y la energía entregada se transforma en calor por fricción molecular interna.

Ver video de *stress-strain* en: http://www.youtube.com/watch?v=S6gu7bzvMqQ

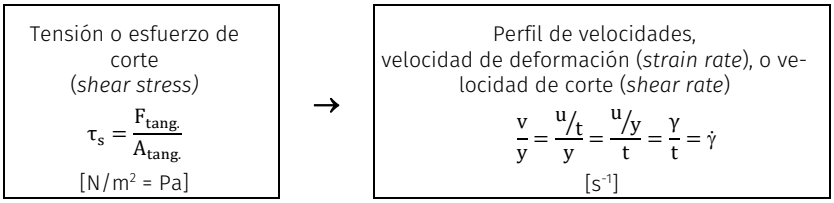
1.1.2. Ensayos de corte en líquidos

En líquidos, es imposible aplicar tensiones extensionales, por lo que se hace normalmente con tensiones de corte con el líquido ubicado entre dos superficies, como se indica en la figura siguiente.

Cuando se mueve la superficie superior a velocidad constante con respecto a la inferior, se genera un perfil de velocidades (o velocidad de deformación) y se mide la tensión tangencial que lo generó.



La relación causa–efecto real es como sigue:



1.1.3. Comportamientos límite de sólidos y líquidos ideales ante tensiones pequeñas

Los sólidos y líquidos ideales exhiben los comportamientos límite que se listan a continuación.

1) Cuando en un *sólido* se aplican fuerzas pequeñas que no excedan el límite elástico del material, entonces la deformación adimensional ε resulta proporcional a la tensión aplicada σ (ley de Hooke):

$$\sigma = E_0 \, \varepsilon \qquad (E_0\text{: módulo de Young constante})$$

2) Similarmente, aplicando fuerzas pequeñas sobre un *fluido*, el perfil de velocidades resultante $\dot{\gamma}$ resulta proporcional a la tensión de corte aplicada τ_s (Ley de Newton):

$$\tau_s = \eta_0 \, \dot{\gamma} \qquad (\eta_0\text{: viscosidad constante})$$

3) En un *sólido elástico ideal*, la deformación responde instantáneamente ante una fuerza, y su valor no depende del tiempo de aplicación de la misma. Además, al retirar la fuerza, aparece una fuerza interna de recuperación que elimina rápidamente la deformación. En cambio, un *fluido newtoniano ideal* fluye mientras se continúe aplicando una fuerza, pero deja de fluir instantáneamente (y sin recuperación elástica) en cuanto dicha fuerza se retira.

1.2. Elasticidad, plasticidad y viscoelasticidad

Elasticidad: es la tendencia de un material a deformarse temporariamente cuando se le aplica una tensión, y a recuperar su forma cuando la tensión es eliminada. Para lograrlo, primero se deforma reversiblemente para acomodar la tensión externa y luego autogenera una fuerza recuperadora de su forma.

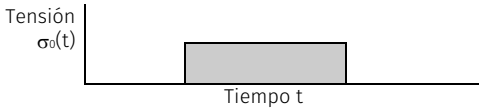
Plasticidad: es la tendencia de un material a deformarse en forma permanente ante la aplicación de una tensión externa. Se observa en una masilla o en una goma de mascar ante esfuerzos relativamente lentos.

Ver video 1. Elasticidad y plasticidad en:

http://www.youtube.com/watch?v=5iGy-cw2KCM

1.2.1. Ensayos escalón de tensión/recuperación en sistemas ideales

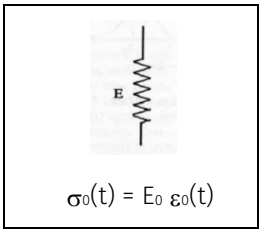
Apliquemos la siguiente función escalón de tensión/ recuperación:

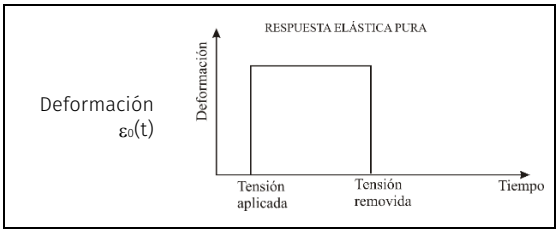


y analicemos las deformaciones resultantes en dos elementos extremos ideales (el sólido elástico ideal y el amortiguador ideal), y en varios *elementos reales intermedios o viscoelásticos*.

Sólido elástico ideal

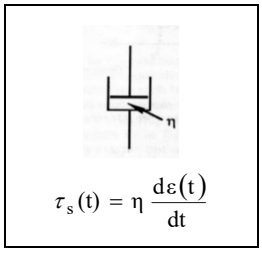
Ante un ensayo escalón de tensión/recuperación, un resorte ideal se genera una deformación instantánea que luego se recupera también instantáneamente, sin deslizamiento (*creep*).

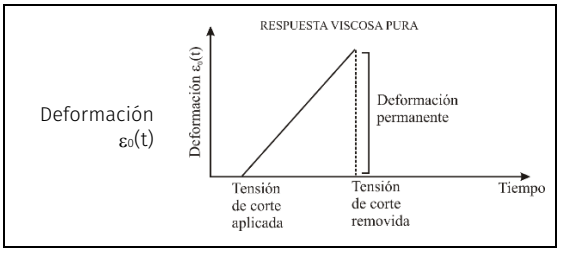




Amortiguador ideal con un fluido incompresible y newtoniano

Ante una tensión de corte constante τ_s, un amortiguador ideal se estira linealmente con t, con una velocidad de deformación constante (*creep*) constante ($d\varepsilon/dt$). Y dicha deformación se mantiene en forma permanente al eliminar la tensión. En general, se dice que ocurre deslizamiento o *creep* cuando el material se deforma a tensión constante.





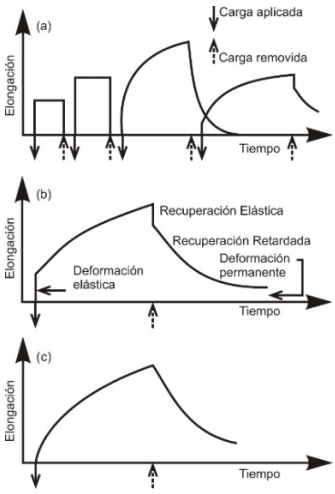
Sólido viscoelástico

Los sólidos poliméricos reales se deforman en formas intermedias (o viscoelásticas) con respecto a los sólidos o fluidos ideales; y las siguientes figuras muestran algunos ejemplos de viscoelasticidad ante ensayos de tensión/recuperación.

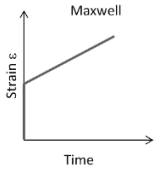
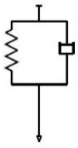
(a) *Goma vulcanizada* a temperaturas decrecientes desde la temperatura ambiente. Al acercarnos a la Tg, el material se transforma desde un elastómero (primeras dos figuras) a un material viscoelástico. La última figura muestra reacción elástica instantánea, *creep* no constante y deformación permanente.

(b) *Fibra* a temperatura ambiente. Se observa un comportamiento similar al de la última figura de (a), con deformación plástica y recuperación incompleta.

(c) *Plástico amorfo* a una temperatura cercana a Tg. Se observa ausencia de componente elástico instantáneo y deslizamiento irreversible sin recuperación.



Como veremos más adelante, es posible simular los comportamientos viscoelásticos de las figuras anteriores combinando 2 o más elementos ideales. Los elementos viscoelásticos ideales más simples combinan resortes y amortiguadores ideales en serie (elemento *de Maxwell*), o en paralelo (elemento de *Kelvin–Voigt*). Los gráficos siguientes muestran las respuestas de los elementos mencionados ante escalones en la tensión.

Elemento de Maxwell y su respuesta ante un escalón en la tensión.		
Elemento de Kelvin–Voigt y su respuesta ante un escalón en la tensión.		

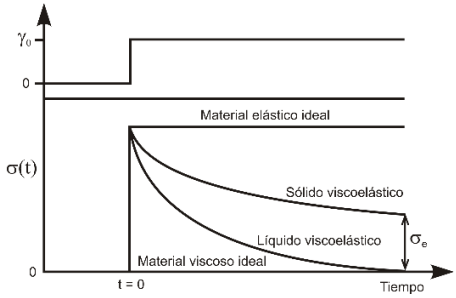
Como veremos más adelante, para emular comportamientos viscoelásticos reales como los de la figura anterior es necesario combinar 2 o más elementos de Maxwell y de Kelvin–Voigt.

1.2.2. Ensayo de relajación ante una deformación instantánea constante

En los ensayos no causales, las entradas son deformaciones, y las salidas son mediciones de la tensión. En el ensayo no causal de relajación ante una deformación instantánea constante, se estira una pieza en forma instantánea y se mide la caída de la tensión a medida que el material se relaja (ver figura). Estrictamente, este

ensayo es solo aplicable a sólidos, y las distintas respuestas posibles se muestran en la figura siguiente. Se observa que un sólido elástico puro mantiene una tensión constante mientras que un fluido ideal no se relaja.

Además, un sólido viscoelástico se relaja hasta alcanzar una tensión constante (σ_e) y un líquido viscoelástico se comporta en forma intermedia entre un sólido viscoelástico y un material viscoso ideal.



1.2.3. Desviaciones viscoelásticas del comportamiento elástico ideal

Comparado con el comportamiento de un sólido elástico ideal, se observan los tipos de comportamientos viscoelásticos que se listan a continuación.

1) Deslizamiento no instantáneo (*creep*) ante una tensión constante.

2) Respuestas no lineales por variaciones en el módulo elástico ($E = \sigma_0/\varepsilon_0$), lo que no significa recuperaciones incompletas. (Una respuesta no lineal se evidencia cuando al duplicar la tensión, no se duplica la deformación.)

3) Recuperación incompleta al retirar la tensión. Esto implica cedencia irreversible (*yield*), con falla mecánica de la pieza.

4) Grandes estiramientos sin fractura.

5) Respuestas anisotrópicas.

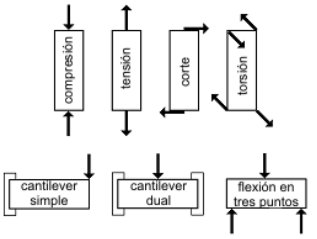
Los 5 comportamientos viscoelásticos mencionados dependen tanto de la temperatura como de la historia térmica y la fatiga (*aging*) del material.

En particular, se definen como materiales viscoelásticos lineales aquellos que sólo exhiben desviaciones del tipo 1), es decir que generan retardos temporales entre tensión y deformación, pero ninguna otra característica no ideal. Matemáticamente, eso significa que un sistema viscoelástico lineal se describe mediante ecuaciones diferenciales de variables separables. En tal caso, pueden desacoplarse los efectos del *creep* de los efectos de las cargas instantáneas y es aplicable el principio de superposición de las relaciones causa–efecto.

1.3. Tipos de ensayos mecánicos para sólidos y fluidos viscoelásticos

1.3.1. Según el tipo de solicitación

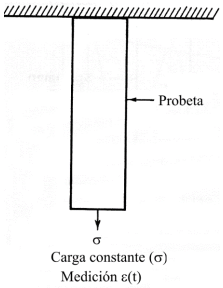
Las figuras adjuntas superiores ilustran los distintos tipos de solicitudes que se aplican en sólidos. Las figuras inferiores muestran: a) un ensayo de corte con una unión Cantilever (o fija); b) un ensayo de "triple flexión" con dos uniones Cantilever; y c) un ensayo de flexión en 3 puntos.



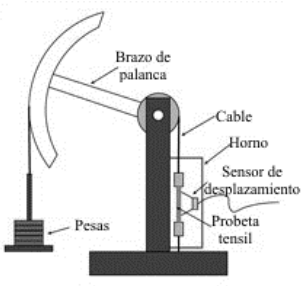
1.3.2. Según las funciones temporales aplicadas

a) Escalones en la tensión (o ensayo de deslizamiento/recuperación)

Se aplica una carga constante durante un tiempo, y luego se la retira (fig. a). Se representa la deformación adimensional *vs.* el tiempo *t* como variable independiente. En el equipo de la fig. b, se controla la temperatura, se emplea un brazo de palanca para reducir el peso de las pesas, y se estira la probeta desde arriba para evitar la contribución al estiramiento por su propio peso y el peso de la mordaza.



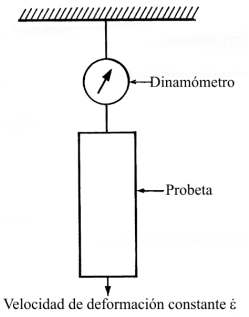
(a) Representación esquemática de un ensayo de deslizamiento/recuperación.



(b) Equipo para ensayo de deslizamiento/recuperación.

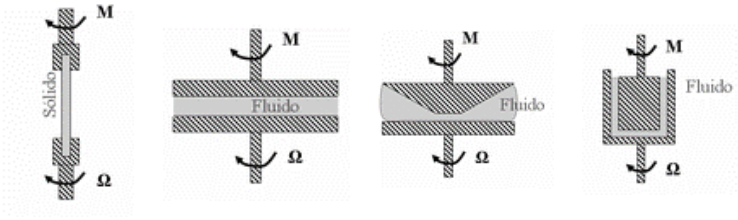
b) Ensayo a la tracción (o elongación) con velocidad de estiramiento constante

Se aplica una velocidad de estiramiento constante ($\dot{\varepsilon}$ = cte.) hasta la rotura y se mide la tensión generada (σ) a lo largo del desplazamiento. Se representa a σ *vs* ε, siendo $\dot{\varepsilon}$ el parámetro de la curva. El tiempo no aparece explícitamente.



c) Ensayos oscilatorios para sólidos y fluidos viscoelásticos

Los ensayos oscilatorios permiten analizar tanto a sólidos (a) como fluidos o pastas mediante probetas del tipo plato–plato (b), cono y plato (c) y cilindros concéntricos (d). En las figuras siguientes, Ω representa el torque aplicado y M representa a la medición.



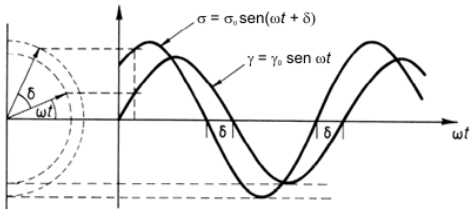
(a) (b) (c) (d)

En un ensayo oscilatorio típico introducimos una deformación sinusoidal de pequeña amplitud (γ_0) y velocidad angular variable (ω):

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{ sen } (\omega t)$$

donde (ωt) es un ángulo en rad, y γ_0 es la amplitud de la deformación.

En sistemas viscoelásticos lineales, y luego de un transitorio inicial, la tensión resulta también sinusoidal pero de amplitud σ_0 y "adelantada" en un ángulo δ variable entre 0 y $\pi/2$ con respecto a la entrada, es decir:

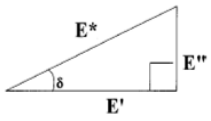


$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{ sen } (\omega t + \delta) ; \qquad (0 \leq \delta \leq \pi/2)$$

A cada par de variables de entrada (γ_0, ω), la operación periódica queda definida por el par de variables de salida (σ_0, δ). El conjunto de las operaciones periódicas medidas a distintas frecuencias se denomina «respuesta en frecuencia» y queda definida por dos funciones de la velocidad angular (ω): 1) la relación entre las amplitudes de la tensión y la deformación (σ_0/γ_0); y 2) el desfasaje δ.

Existe una forma equivalente de tratar la respuesta en frecuencia que es más representativa del material ensayado. Se define un módulo complejo **E*** como un fasor de amplitud (σ_0/γ_0) que gira a velocidad constante ω y se encuentra adelantado en δ con respecto al fasor de deformación de la entrada $\boldsymbol{\gamma_0}$. El módulo complejo puede a su vez descomponerse en dos componentes: uno en fase con la deformación (que representa el componente elástico y lo llamamos módulo de almacenaje E'), y otro adelantado en 90 º en cuanto a la deformación (que representa el componente plástico y llamamos módulo de pérdida E'').

La figura y las fórmulas adjuntas muestran las relaciones entre el módulo complejo y sus componentes.



$|E^*| = \sigma_0/\gamma_0$
$|E'| = E^* \cos \delta$
$|E''| = E^* \operatorname{sen} \delta$
$\tan \delta = |E''|/|E'|$

Por lo tanto, un sólido viscoelástico lineal queda totalmente definido por cualquiera de los dos pares de variables función de la velocidad angular ω: i) el módulo complejo ($E^* = \sigma_0/\gamma_0$) y $\tan\delta = E''/E'$; o ii) el módulo de almacenaje ($E' = E^* \cos \delta$) y el módulo de pérdida ($E'' = E^* \operatorname{sen} \delta$).

1.3.3. Según las magnitudes de las tensiones y deformaciones

a) Grandes tensiones/deformaciones

El ensayo de tracción/ elongación en máquina *Instron* típicamente involucra a grandes deformaciones hasta la rotura, y esto permite evaluar importantes características mecánicas como el módulo secante, la tenacidad, la resistencia mecánica y la tensión de rotura.

b) Pequeñas tensiones/deformaciones

En el uso normal de una pieza polimérica, las tensiones/deformaciones deben mantenerse lo suficientemente pequeñas como para no generar ni rotura ni deformaciones irreversibles. Los ensayos dinámicos–oscilatorios usan pequeñas amplitudes, son generalmente no destructivos y se emplean para caracterizar el comportamiento mecánico–dinámico normal de un material en rangos muy amplios de temperaturas y frecuencias de oscilación.

2. ELASTICIDAD EN SÓLIDOS Y ENSAYOS DE TENSIÓN/DEFORMACIÓN

2.1. Dos tipos muy distintos de elasticidad

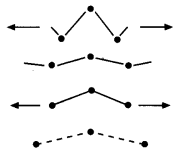
En un material elástico ideal, las deformaciones ante tensiones son rápidas y reversibles y la pieza recupera completamente su forma original luego de eliminada la tensión.

Se observan 2 formas muy distintas de elasticidad: a) en metales o plásticos rígidos y quebradizos con muy pequeñas elongaciones; y b) en elastómeros con pequeñas y grandes elongaciones. Las naturalezas de ambos fenómenos son muy distintas y prueba de ello son los comportamientos del módulo elástico ante aumentos de temperatura: mientras que en un vidrio, el módulo de Young disminuye con T, en un elastómero el módulo aumenta con T (!). Analicemos cada uno de estos comportamientos.

2.1.1. Elasticidad en metales o en sólidos vítreos por cambios en la energía interna de tensión (o resorte entálpico)

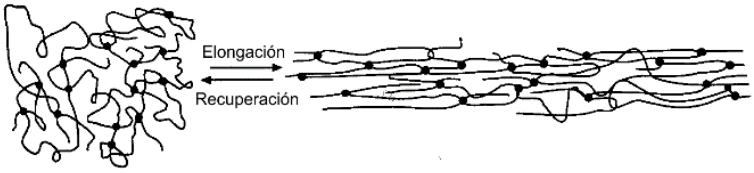
Los sólidos vítreos se comportan elásticamente solo ante muy pequeñas elongaciones alrededor de sus posiciones fijas de equilibrio. Estos pequeños estiramientos reversibles involucran a las uniones covalentes y a las (mucho más débiles) fuerzas atractivas intermoleculares.

En la figura adjunta, se observa que ante pequeñas elongaciones de un sólido vítreo, se distorsionan los ángulos, las distancias intermoleculares y las valencias. Pero retirada la fuerza, el material recupera su forma para minimizar la energía interna acumulada por el estiramiento.



2.1.2. Elasticidad en elastómeros por cambios en la entropía conformacional (o resorte entrópico)

Una goma vulcanizada a T > Tg permite elongaciones elásticas de hasta 1000 % sin rotura y los puntos de entrecruzamiento químico evitan el deslizamiento molecular irreversible.



Durante un estiramiento, el volumen de la pieza permanece prácticamente constante. Esto indica que en dicho proceso disminuye muy poco la distancia media entre cadenas, y por lo tanto ocurren muy pequeñas variaciones de energía interna por variación en las interacciones intermoleculares. En cambio, el ordenamiento molecular por elongación involucra una importante reducción en la entropía conformacional de las cadenas. Retiradas las fuerzas, el material se recupera elásticamente porque tiende a aumentar la entropía, incrementando el número de configuraciones moleculares posibles.

2.2. Los elastómeros y su comportamiento elastomérico

2.2.1. Termodinámica de las deformaciones: distancias extremo a extremo y variación de la entropía conformacional

Analicemos primero el caso de una cadena polimérica perfectamente flexible ideal disuelta en una solución ideal, es decir, suponiendo que no existe ningún tipo de interacciones entálpicas entre átomos y/o entre cadenas.

Las energías asociadas a cambios conformacionales son muy pequeñas, porque solo involucran a rotaciones alrededor de uniones químicas simples.

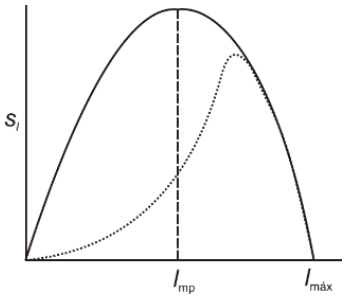
La figura adjunta muestra que la rotación alrededor de una simple ligadura puede generar cambios configuracionales que modifican fuertemente la distancia extremo a extremo:

Llamemos l a la distancia extremo a extremo de una molécula lineal. En ausencia de tensiones, existe una distribución de probabilidades de encontrar los extremos de cadena a una dada distancia l. Dichas probabilidades son mínimas a $l = 0$ y a $l = l_{máx.}$, pero alcanzan un valor máximo más probable en l_{mp}, que maximiza el número de configuraciones posibles (curva continua). A cada distancia entre extremos l, la ley de Boltzmann indica que la entropía conformacional (S_l) es proporcional al logaritmo del número de conformaciones moleculares Ω_l, es decir:

$$S_l \propto k \ln\Omega_l$$

donde k es la constante de Boltzmann.

Las curvas adjuntas muestran la variación de entropía conformacional con la distancia extremo a extremo en los casos siguientes: a) en ausencia de tensiones (curva continua); y b) con la molécula estirada, por ejemplo, en un flujo extensional (curva punteada). En ausencia de tensiones, la variación de S_l con l se representa con una curva simétrica de media l_{mp} (ver figura).

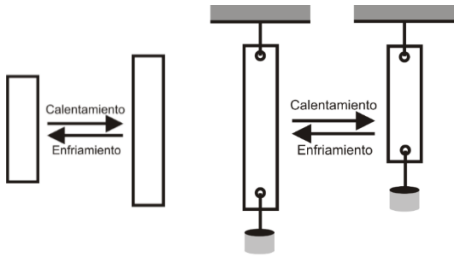


Supongamos ahora que la molécula es estirada por encima de l_{mp}. En tal caso, la entropía conformacional se reduce a bajos l pero no a altos l. Esto reduce el área total bajo la curva y corre el máximo hacia la derecha (curva punteada). Pero aumentando la temperatura también aumenta el número de configuraciones posibles de las moléculas estiradas o no, y todo el diagrama se vuelve a elevar.

En una goma vulcanizada, las atracciones intra- e intermoleculares se compensan entre sí porque cada molécula se encuentra rodeada por moléculas de la misma naturaleza química. Esta situación es esencialmente similar a la descripta antes para una única molécula flexible en solución ideal, pero ahora con muchísimas cadenas estirándose simultáneamente sin deslizamiento irreversible.

Los elastómeros exhiben comportamientos termomecánicos muy distintos con respecto a la mayoría de los materiales. En efecto, si se calienta un elastómero en ausencia de tensión, entonces el material se estira por incremento de la cinética molecular. En cambio, si el material se calienta bajo tensión constante, este se contrae por el incremento de la entropía conformacional de moléculas estiradas cuando aumenta la vibración térmica. Y esto explica el aumento del módulo elástico con T.

Las figuras adjuntas muestran los comportamientos de un elastómero ante operaciones de calentamiento–enfriamiento en dos situaciones: en ausencia de tensiones (fig. a) y bajo una tensión constante (fig. b).



(a) (b)

En resumen: ante la aplicación de fuerzas extensionales y sobre la base de mediciones y consideraciones termodinámicas, se demuestra que en metales o sólidos vítreos se estiran las uniones químicas sin resbalamiento molecular y domina el cambio en la energía libre asociada a las fuerzas intermoleculares y uniones químicas; mientras que en elastómeros bajo tensión las fuerzas intermoleculares y uniones químicas se modifican muy poco y sí se reduce enormemente el número de configuraciones moleculares posibles, por lo que el efecto dominante es un cambio en la entropía conformacional.

2.2.2. Principales gomas industriales

Se requieren las siguientes condiciones para que una goma base de baja masa molar pueda generar un elastómero entrecruzado de masa molar infinita: a) cadenas flexibles con grupos reactivos; b) bajas atracciones intermoleculares; y c) ausencia espontánea de cristalinidad, aunque sí es deseable una cristalinidad reversible inducida por estiramiento a grandes elongaciones. A tales efectos, la goma base debe ser básicamente amorfa y con una Tg muy por debajo de la temperatura ambiente. La goma base luego se transforma en un elastómero por vulcanización o curado en moldes discontinuos o (menos frecuentemente) en procesos continuos. Consideremos ahora los elastómeros más importantes desde el punto de vista técnico.

Homopolímeros diénicos

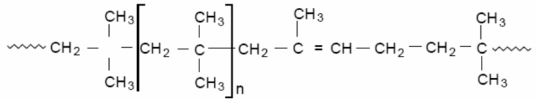
Los polímeros con dobles ligaduras en cadena principal, como el poliisopreno, polibutadieno y policloropreno (PI, PB, PCl), exhiben una alta flexibilidad molecular por el bajo impedimento estérico de las simples ligaduras contiguas a las dobles ligaduras, a las bajas atracciones intermoleculares del tipo Van del Waals, y al hecho de que solo cristalicen (reversiblemente) ante altas elongaciones.

Cauchos SBR y NBR

Los cauchos SBR y NBR son copolímeros aleatorios de butadieno con estireno y con acrilonitrilo, respectivamente. Por la aleatoriedad de las cadenas, no exhiben cristalinidad a altas elongaciones.

Poliisobutileno

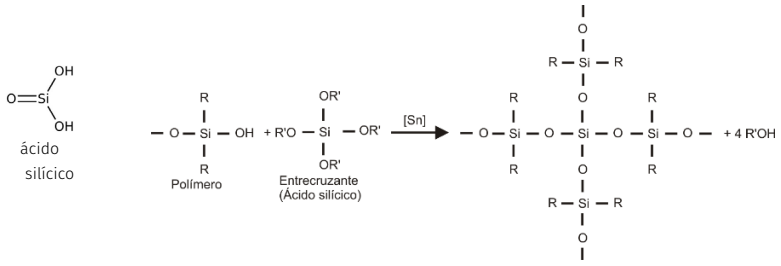
El PIB exhibe una Tg de -70° C y fuerzas intermoleculares débiles (de Van del Waals). A pesar de su simetría molecular, es poco cristalino pero cristaliza reversiblemente en elongación. Como el homopolímero no es vulcanizable, se lo copolimeriza con isopreno, generando el denominado «caucho butilo» que es un poli(isobutileno–*co*–isopreno) con 2–5 % de isopreno:



El elastómero resultante es básicamente saturado, y por ello químicamente estable. Además, como resulta impermeable a los gases, se lo usa en cámaras para neumáticos y en las capas internas de neumáticos radiales sin cámara.

Siliconas

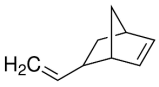
Poseen una alta flexibilidad de cadena por incluir al oxígeno en la cadena principal. Se parte de aceites siliconados hidroxiterminados que se vulcanizan con agentes entrecruzantes multifuncionales. Por ejemplo, empleando como entrecruzante un éster tetrafuncional del ácido silícico (ver figura), se generan puntos de ramificación tetrafuncionales o *en cruz* (*cross links*):



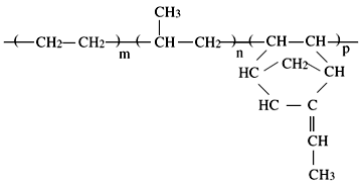
Gomas EPDM

Las gomas EPDM son terpolímeros aleatorios de etileno–propileno que incluyen un comonómero diénico como el diciclopentadieno o el 5–vinil–2–norborneno (ver figuras) para permitir la vulcanización. Las secuencias cortas del etileno y el propileno aseguran ausencia de cristalinidad.

Diciclopentadieno:

5–Vinil–2–norborneno: 

Goma EPDM base:



2.2.3. Ensayo de tracción/recuperación en un caucho natural vulcanizado

En un caucho natural vulcanizado, el módulo aumenta a altas extensiones porque el alineamiento de las cadenas promueve una cristalización reversible.

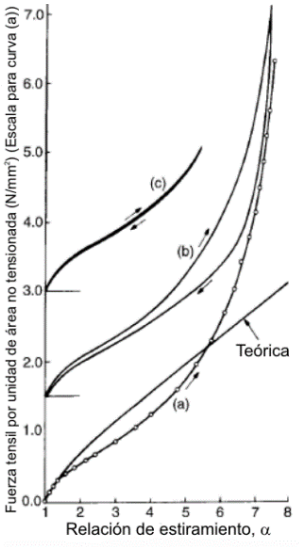
La siguiente figura muestra las curvas de tensión–elongación de un mismo elastómero ante distintas elongaciones finales. La curva a) corresponde a un ensayo hasta la rotura. Las curvas b) y c) muestran ciclos de histéresis, pero con recuperación total de la dimensión original. A efectos comparativos, las curvas b) y c) se encuentran desplazadas verticalmente. La relación de estiramiento (α) se vincula con la deformación adimensional (ε) como sigue:

$$\alpha = \frac{l_{final}}{l_0} = \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} = \varepsilon + 1$$

Curva (a): hasta relaciones de estiramiento (α) relativamente pequeñas de hasta 1,3 (o ε = 0,3), el material se comporta como un elástico lineal de módulo elástico constante. Pero la curva completa hasta la rotura es no lineal.

Ciclo (b): con $\alpha \cong 5$ (o $\varepsilon \cong 4$), el material continúa siendo elástico, pero se recupera irreversiblemente, exhibiendo histéresis mecánica.

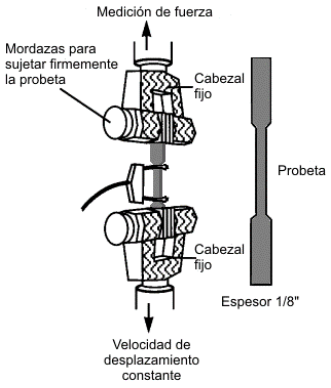
Ciclo (c): con $\alpha \cong 4$ (o $\varepsilon \cong 3$), el material se comporta como elástico no lineal y se recupera reversiblemente, sin histéresis mecánica.

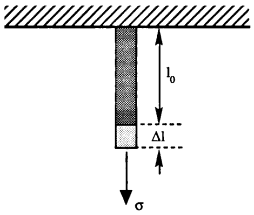


Los neumáticos contienen caucho natural vulcanizado con cargas sólidas como las partículas de negro de humo. Este material compuesto continúa siendo elástico pero con mayores ciclos de histéresis. El objetivo es que el material resista a la abrasión y sea *resiliente*, a efectos de amortiguar las oscilaciones por desniveles en el terreno y evacuar parte de la energía absorbida en forma de calor.

2.3. Ensayo de tracción–elongación de sólidos (equipo Inströn)

El ensayo más común para el comportamiento mecánico de sólidos es el ensayo a la tracción–elongación (o ensayo tensil). La probeta se estira a velocidad constante $\dot{\varepsilon}$ hasta la rotura y se mide la fuerza necesaria para lograr dicho estiramiento. Se representa a la tensión ingenieril *vs.* la deformación adimensional. El ensayo presupone disponer de una potencia infinita.



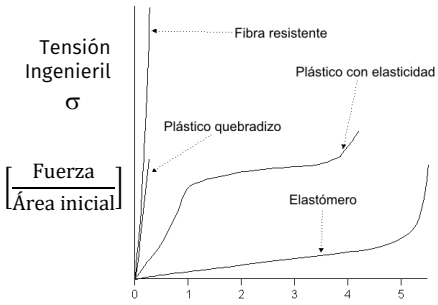


Elongación uniaxial:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Si bien el ensayo permite caracterizar al material, los resultados dependen de factores como: a) la velocidad de estiramiento aplicada, b) la temperatura, y c) la historia térmica previa de la probeta. El gráfico siguiente muestra los resultados típicos del análisis de fibras, plásticos quebradizos, plásticos tenaces y elastómeros.

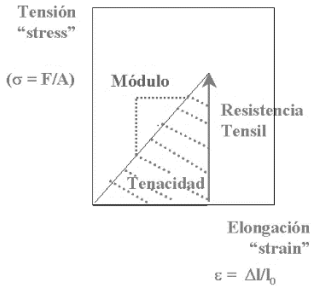
Por las grandes diferencias en los valores absolutos de las tensiones, en ordenadas no se muestran valores.



Elongación adimensional

$$\left[\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}\right]$$

En un sólido elástico ideal, la pendiente del gráfico de tensión–deformación es el *módulo de Young* (E: constante) y la probeta recupera su forma original en forma instantánea al eliminarse la tensión. Además, interesan la resistencia tensil y el área bajo la curva o tenacidad (ver figura).



Se emplean las mismas unidades para la tensión, la resistencia tensil y el módulo, y se verifican las siguientes equivalencias:

$$\left(1\ \text{Pa} = 1\,\frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 10\ \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}\right)\ ;\ \left(1\ \text{MPa} = 10^6\,\frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 145\,\frac{\text{lbf}}{\text{in}^2} = 145\ \text{psi}\right)$$

El ensayo tensil es simple y permite analizar los mecanismos de fallas y roturas. Pero como se emplean tensiones y deformaciones altas, los resultados no son demasiado útiles para caracterizar el comportamiento del material en su uso normal, es decir con tensiones/deformaciones lo suficientemente pequeñas como para que no ocurran daños irreversibles.

El encuellamiento (*necking*) es una reducción localizada del área transversal bajo carga de tracción. Se ignora al calcular la tensión ingenieril, pero debe tenerse en cuenta si se quisiera determinar la tensión verdadera en el encuellamiento. Los siguientes videos muestran ensayos Inströn de elastómeros, plásticos y fibras. Ver videos siguientes:

a) Ensayos a la tracción de gomas y elastómeros:

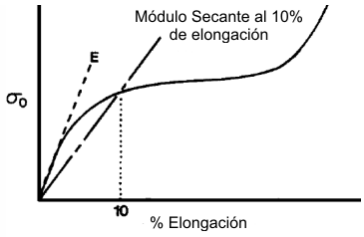
– ASTM D412 http://www.youtube.com/watch?v=9N5SS8f1aul

b) Polietileno de alta densidad: http://www.youtube.com/watch?v=I28m4FZzqro

c) Resistencia tensil de un cinturón de seguridad:

http://www.youtube.com/watch?v=bZKoDd8unPQ

En un sólido real, el módulo elástico (E) debe medirse a muy bajas tensiones y deformaciones. Y como los equipos Inströn son imprecisos a bajas deformaciones, se reportan normalmente los módulos elásticos secantes a una elongación fija finita, por ejemplo, de ε = 0,1 (10 %).



Para varios importantes termoplásticos, la siguiente tabla muestra los valores del módulo tensil, la resistencia tensil y la elongación en la rotura.

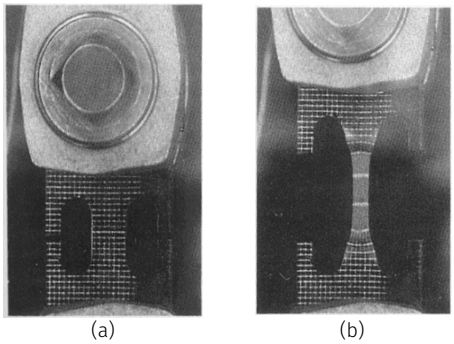
Polímero	Módulo tensil (GPa)	Resistencia a la rotura (MPa)	Elongación en la rotura (%)
ABS	2,3	40	30
ABS + 30 % fibra de vidrio	9	60	2
Polióxido de metileno (POM) copolímero	2,7	60	45
POM copolímero + 30 % fibra de vidrio	9,5	110	3
Polímero acrílico	3,2	70	5
Nylon 6	1,8	70	90
Poliamida–imida	4,5	110	6
Policarbonato	2,6	70	100
Polietileno de alta densidad, HDPE	0,8	15	500
Polietiléntereftalato (PET)	2,7	55	125
Poliimida	2,5	85	7
Poliimida + fibra de vidrio	12	150	2
Polipropileno	1,9	40	100
Poliestireno	3	40	7

Nótese que en fibras y termoplásticos los valores numéricos de los módulos son en general mayores que los valores numéricos de la resistencia tensil.

2.3.1. Elastómeros y encuellamiento uniforme y reversible

Los ensayos de tracción de elastómeros son reversibles siempre y cuando no se impongan deformaciones muy grandes. Además, en tal caso se genera un *encuellamiento uniforme* a lo largo de la probeta.

Las figuras adjuntas muestran la plancha de goma pintada sin estirar (a), y la misma plancha estirada 5 veces en su sección central (b).

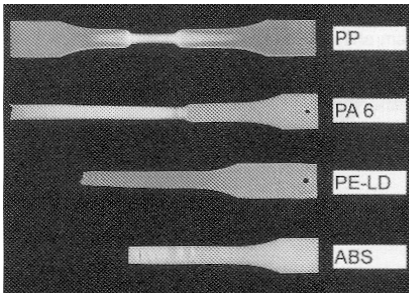


(a) (b)

2.3.2. Fallas en termoplásticos amorfos y semicristalinos

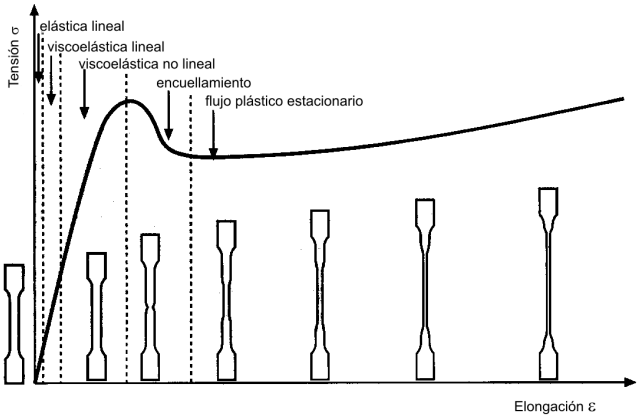
A diferencia de los elastómeros, los materiales semicristalinos como el PP y el Nylon 6 (Poliamida 6) exhiben *encuellamientos irreversibles* por reorientación de los microcristales; lo que implica la falla del material (ver sección siguiente). En cambio, los plásticos amorfos como el PE de baja densidad (PE–LD) y el ABS exhiben una baja elongación a la rotura y muy poco encuellamiento. La figura siguiente muestra fallas en probetas obtenidas en ensayos a la tracción de distintos materiales.

• polipropileno isotáctico altamente cristalino (PP);
• Nylon o poliamida 6 (PA6);
• polietileno de baja densidad poco cristalino (PE–LD);
• terpolímero amorfo de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS).



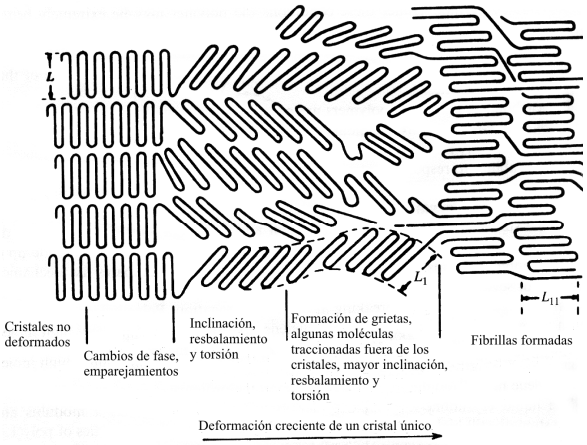
2.3.3. Termoplásticos semicristalinos: encuellamiento no uniforme e irreversible a T < Tm por estiramiento en frío (*cold drawing*)

La figura siguiente ilustra el ensayo a la tracción de un PP. Se observan las dimensiones de la probeta en cada una de las secciones en que se divide el ensayo: a) elástica lineal; b) viscoelástica lineal; c) viscoelástica no lineal; d) encuellamiento viscoelástico; e) flujo plástico estacionario.



Nótese que el mínimo en la tensión se debe al artificio matemático que resulta de representar a la tensión ingenieril en lugar de la tensión real (más alta) en el encuellamiento. En la transición al encuellamiento viscoelástico ocurre una recristalización del material en la dirección del estiramiento, generándose en el cuello un material orientado (anisotrópico) que resiste a la rotura.

La figura adjunta ilustra el mecanismo de reorientación de las estructuras cristalinas en el encuellamiento, ante un estiramiento horizontal.



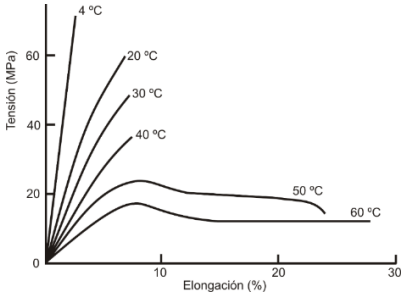
2.3.4. Ensayos de termoplásticos amorfos: efectos de la temperatura y de la velocidad de estiramiento

a) Efecto de la temperatura con velocidad de estiramiento constante

Los sólidos amorfos se ablandan rápidamente cuando partiendo de un sólido vítreo a baja temperatura, se los calienta acercándose a la Tg.

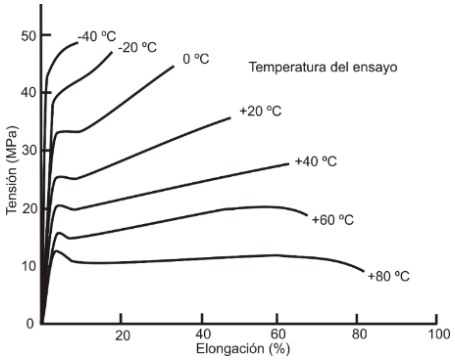
Ej. 1. Polimetacrilato de metilo (PMMA)

La figura adjunta muestra las curvas de tensión–elongación de un polímero vítreo (un PMMA) con velocidad de estiramiento constante, y a varias temperaturas entre 4 y 60 ºC; es decir, inferiores a $Tg_{PMMA} \cong 105$ ºC. Al aumentar la temperatura, el material pasa de un vidrio duro, a un vidrio blando, y a un material *cueroso* cerca de la Tg.



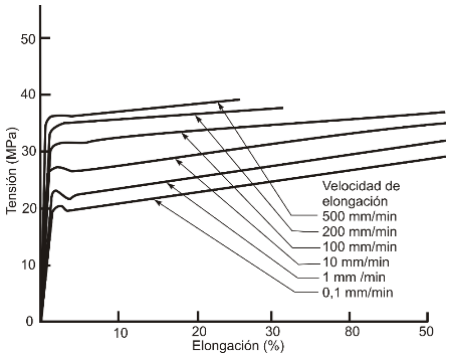
Ej. 2. Poliestireno de alto impacto (HIPS)

La figura muestra las curvas de tensión–elongación en un HIPS a velocidad de elongación de 2 mm/min. y a distintas temperaturas, acercándonos a la Tg del PS (≅ 95 ºC.) El material exhibe dos Tgs: la del PB a -80 ºC y la del PS. Los ensayos se hicieron sobre probetas moldeadas por inyección.



a) Efecto de la temperatura con velocidad de estiramiento constante

Se muestran ahora los ensayos del mismo poliestireno de alto impacto, pero a 20 ºC y con velocidades de estiramiento variables entre 0,1 y 500 mm/min.



Se observa que, a altas velocidades de estiramiento, el material no alcanza a relajarse y luce como más rígido y quebradizo. Así, las respuestas a 20 ºC y 500 mm/min. son similares a las observadas a 0 ºC y 2 mm/min.

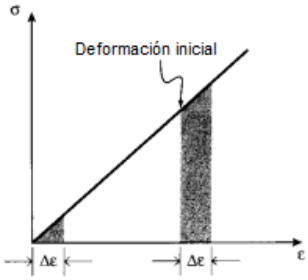
2.3.5. Energía absorbida en ensayos a la tracción

La energía mecánica total por unidad de volumen absorbida en la probeta (U*) se calcula mediante:

$$U^* = \frac{1}{V}\int F\,dL = \int_0^L \frac{F}{A_0}\frac{dL}{L_0} = \int_0^\varepsilon \sigma\,d\varepsilon$$

Es decir que el área bajo la curva de la relación tensión–deformación mide la cantidad total de energía absorbida por la probeta. Y en un material viscoelástico, una fracción de dicha energía absorbida total se almacena en forma reversible como energía de tensión y otra se disipa como calor por deslizamiento molecular irreversible.

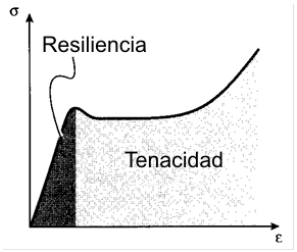
En un sólido elástico ideal, toda la energía entregada se almacena en forma reversible, y dicha energía está representada por el área bajo la recta de tensión–deformación. En este caso, nótese que el área bajo la curva aumenta con el cuadrado de la tensión.



El gráfico anterior ilustra por qué para lanzar flechas con arco es conveniente que el estiramiento aplicado $\Delta\varepsilon$ ocurra a partir del arco pretensionado. Sin embargo, nótese que el arco debe guardarse sin tensión para evitar el envejecimiento del material por relajación lenta e irreversible.

Energías (o “módulos”) de resiliencia y tenacidad

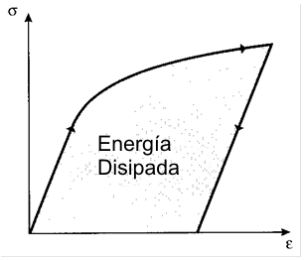
El módulo de resiliencia indica la cantidad de energía/ U. vol. que puede absorber un material sin sufrir daño permanente y se mide por el área bajo la curva hasta el punto de cedencia irreversible (*yield*) incipiente.



En cambio, el módulo de tenacidad indica la cantidad de energía/ U. vol. necesaria para romper el material y se mide por el área total hasta la fractura.

En las definiciones anteriores, los términos «módulos» no son recomendables y generan confusión. Sin embargo, son empleados porque las unidades de la energía absorbida por unidad de volumen (m N/m^3 = N/m^2), coinciden con las unidades del módulo elástico.

Si en un material viscoelástico con cedencia se elimina la tensión, este devolverá solo una parte de la energía absorbida y permanecerá deformado en forma permanente. La diferencia entre las energías absorbida y entregada se disipa en forma de calor, lo que se muestra en la figura adjunta.



2.3.6. Parámetros característicos de un ensayo de tensión–deformación

Las características mecánicas de los materiales quedan definidas por los parámetros que se listan a continuación.

• *Dureza o rigidez (stiffness).* Representa la habilidad de un material para soportar esfuerzos sin generar grandes cambios en sus dimensiones. Se cuantifica mediante el módulo elástico a bajas deformaciones.

• *Elasticidad*. Es la habilidad de un material para sufrir deformaciones reversibles sin generar deformación permanente luego de retirada la carga. Está determinada por el límite elástico.

• *Resistencia tensil (tensile strength).* Es la máxima tensión que puede soportar un material.

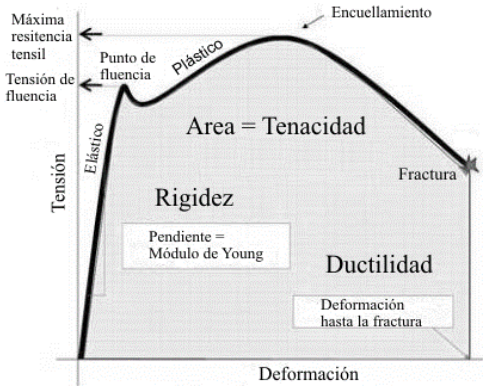
• *Ductilidad.* Se mide por lo que puede estirarse un material antes de romperse.

• *Tenacidad (toughness).* Indica la habilidad del material para absorber energía y deformarse plásticamente sin fractura. Queda definida por la cantidad de energía por unidad de volumen que puede absorber un material antes de romperse. La tenacidad está relacionada con la resistencia al impacto y resulta de un balance entre una alta resistencia tensil y una alta ductilidad.

• *Cedencia o fluencia (yield).* Proceso irreversible de deformación plástica a tensión constante que determina la falla del material ante tensiones mucho mayores que las esperadas en el uso normal.

• *Resiliencia*. Habilidad para absorber energía sin sufrir deformación permanente. Cuando el material exhibe cedencia o *yield* irreversible, se mide por el área bajo la curva antes del máximo.

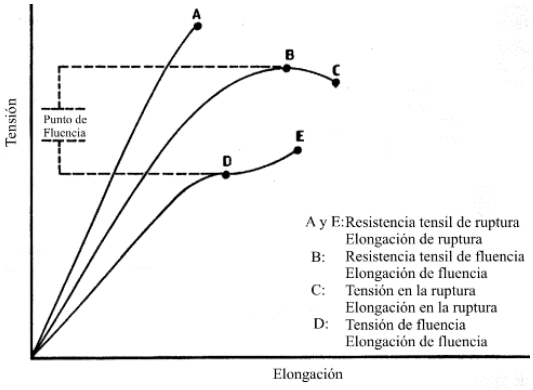
El gráfico adjunto ilustra los parámetros mencionados en el ensayo de un termoplástico.



En las curvas de la figura adjunta, se observan:

i) puntos de *cedencia* (*yield*) en B y D; y

ii) valores de la *resistencia tensil en* la rotura (A y E) y en el punto B de cedencia.



La tabla siguiente clasifica a los materiales según los valores de los parámetros del ensayo tensil. Además, se muestran los efectos de aumentar la velocidad de estiramiento sobre los parámetros básicos.

Parámetro	Valor alto	↔	Valor bajo	Aumentando la velocidad de estiramiento:
Módulo	duro/rígido (*hard*)	↔	blando (*soft*)	Aumenta
Resistencia tensil	fuerte (*strong*)	↔	débil (*weak*)	Aumenta
Tenacidad	tenaz (*tough*)	↔	quebradizo (*brittle*)	¿?
Elong. a la rotura	dúctil	↔	quebradizo	baja

La figura adjunta clasifica a los distintos materiales según los criterios de la tabla anterior.

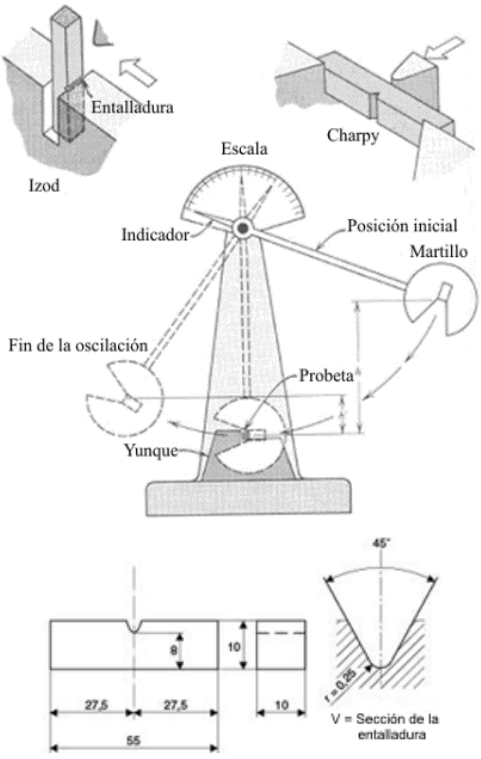
2.3.7. Resistencia al impacto de muestras con entalladura

La resistencia al impacto mide la energía necesaria para romper una pieza en un golpe casi instantáneo. Dichas energías se expresan normalmente en J/m^2 y representan la energía necesaria para generar la superficie fracturada.

Equipo Charpy

La resistencia al impacto de una pieza con entalladura se define como la energía por unidad de área necesaria para romperla. Se determina midiendo la energía potencial entregada por el martillo como diferencia entre la altura inicial y la altura final (= $h - h'$), y dividiendo dicha energía por la superficie generada.

Las figuras siguientes muestran un equipo Charpy en sus dos modos operativos y las dimensiones estandarizadas de una probeta típica. La resistencia al impacto en principio no depende del tamaño de la probeta, pero sí de la temperatura y (fuertemente) del radio del semicírculo que define el vértice de la entalladura (ver figura).

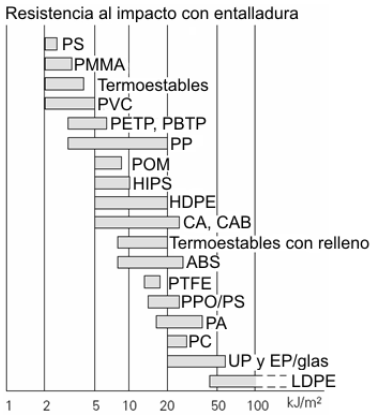


Se definen dos resistencias al impacto. Por un lado, la *resistencia Charpy* mide la energía necesaria para generar la rotura en una pieza con entalladura sometida a un golpe por flexión en 3 puntos desde el lado opuesto a la entalladura. Por otro lado, en el ensayo de *resistencia Izod*, la entalladura se encuentra del lado del golpe y la probeta se monta como viga Cantilever (ver figuras anteriores).

Energías al impacto en termoplásticos

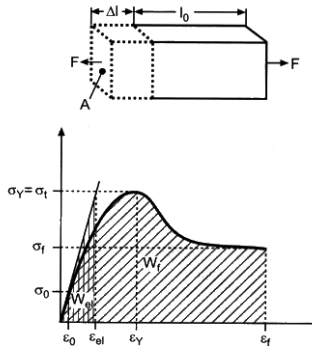
Las tablas siguientes muestran las energías al impacto de varios polímeros empleando equipo Charpy y probetas de dimensiones estándar.

Polímero	Grado	Energía al Impacto (J)
Poliestireno	Propósito general	0,34–0,54
Poliestireno	Impacto	0,68–10,80
Policloruro de vinilo	Rápido	0,54–4,07
Policloruro de vinilo	Plastificado	1,36–20,33
Polipropileno	No modificado	0,68–2,71
Polimetacrilato de metilo	Moldeo	0,41–0,68
Polimetacrilato de metilo	Alto impacto	1,90
Polioximetileno		1,90–3,12
Nylon 6,6		1,36–3,39
Nylon 6		1,36–4,07
Polioxido de propileno		6,78
Policarbonato		16,26–24,39
Polietileno	Baja densidad	21,70
Polietileno	Alta densidad	0,68–27,10
Politetrafluoretileno		4,07
Polipropileno		0,68–2,71



2.4. Tracción–elongación en plásticos y plásticos de ingeniería y sus mecanismos de rotura

En la figura siguiente se definen los parámetros de interés. Nótese que, si bien el módulo elástico se calcula sobre el primer tramo lineal como σ_0/ε_0, el material se comporta como elástico no lineal hasta ε_{el}. Los materiales muy tenaces en general también exhiben una buena resistencia al impacto. La tenacidad a secas se asocia con la energía de rotura (W_f). Pero también puede definirse la tenacidad elástica, que mide la energía absorbida que puede devolverse en forma elástica (W_e).



Ensayo tensil uniaxial con velocidad de elongación constante, v

Elongación $\varepsilon = \Delta l/l_0$

$\dot{\varepsilon} = {}^{d\varepsilon}/_{dt}$

Tensión $\sigma = F/A$

Elasticidad

Módulo E $E = {}^{\sigma_0}/_{\varepsilon_0}$

Resistencias

Resistencia a la fluencia σ_Y

Resistencia tensil σ_t

Resistencia a la ruptura σ_f

Extensibilidades

Elongación de fluencia ε_Y

Elongación de ruptura ε_F

Tenacidades

Energía de rotura $W_f = \int \sigma d\varepsilon$

Energía elástica $W_{el} = \frac{\sigma_Y \cdot \varepsilon_{el}}{2}$

A continuación, compararemos los comportamientos mecánicos de 2 plásticos vítreos (el PS y el SAN) con sus correspondientes termoplásticos de ingeniería o de alto impacto (el HIPS y el ABS). Analicemos primero los casos de los polímeros vítreos.

Poliestireno (PS)

Tipo: amorfo

Características: rigidez, fragilidad, buena estabilidad dimensional, económico, superficies lisas, susceptible a fractura por tensión, limitada resistencia química.

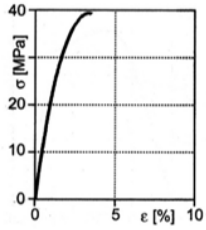
Identificado por: transparencia, olor a estireno al quemarse, llama amarilla, formación de hollín.

Estructura:

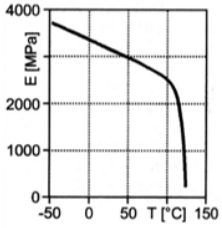
Propiedades:

ρ = 1,05 g/cm3
E = 3100 – 3300 MPa
σF = 30 – 55 MPa
εY = –
εF = 1,5 – 3 %
Tg = 90 – 100 ºC
Límites térmicos:
Tiempos cortos ~ 90 ºC
Tiempos largos ~ 80 ºC

Tensión – Deformación



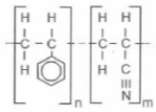
Módulo elástico *vs* temperatura



Poli(estireno–co–acrilonitrilo) (SAN)

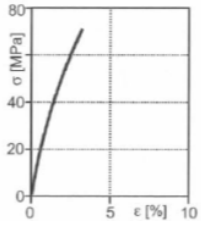
Tipo: amorfo
Características: alta resistencia, rigidez, buena estabilidad dimensional, buena resistencia química, menor resistencia a la fractura por tensión que el PS.
Identificado por: color amarillento, transparencia, olor a estireno al quemarse, llama brillante, formación de hollín.

Estructura:

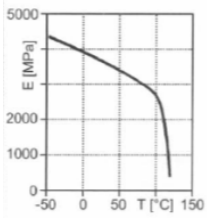


Propiedades:
ρ = 1,08 g/cm^3
E = 3500 – 3700 MPa
σ_F = 65 – 85 MPa
ε_Y = –
ε_F = 2,5 – 5 %
T_g = 95 – 105 ºC
Límites térmicos:
Tiempo corto ~ 95 ºC
Tiempo largo ~ 85 ºC

Tensión–deformación



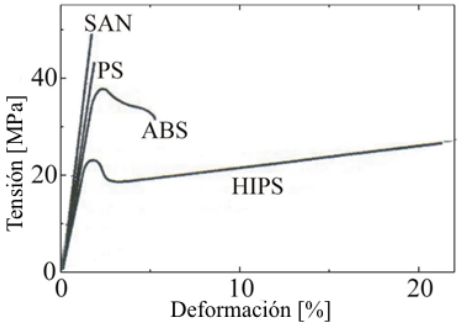
Módulo elástico *vs.* temperatura



HIPS y ABS

El HIPS y el ABS son «plásticos de ingeniería» porque incluyen partículas dispersas elastoméricas que aumentan la tenacidad y resistencia al impacto de dichos materiales con respecto al PS y al ABS pero a costa de disminuir sus módulos elásticos y resistencias tensiles.

La figura adjunta compara los ensayos a la tracción en PS, HIPS, SAN y ABS.

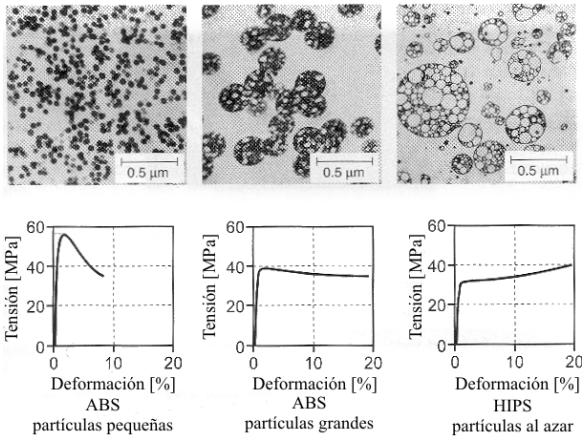


ABS y HIPS: efectos de los tamaños de las partículas gomosas

En la próxima figura se comparan dos muestras de ABS y una muestra de HIPS, presentándose sus micrografías TEM y los ensayos de tensión–deformación.

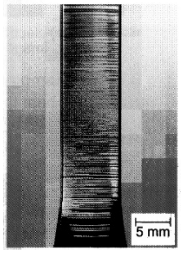
El ABS de micropartículas es transparente. El ABS de partículas mayores exhibe una mayor tenacidad pero una menor resistencia tensil.

En el caso del HIPS, se muestra una típica morfología *salame*, con una gran dispersión de tamaños de partícula.

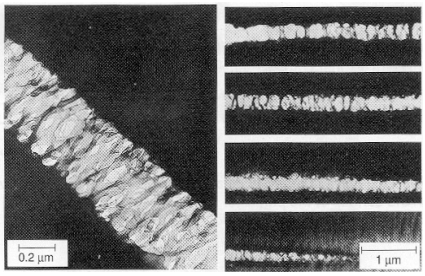


Tenacidad en polímeros vítreos por cedencia con microfisurado (*crazing*)

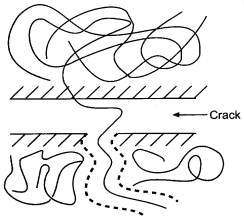
Los termoplásticos amorfos presentan valores no tan bajos de tenacidad y de la elongación a la rotura debido al mecanismo de microfisurado (*crazing*) que, sin embargo, implica la falla irreversible del material. La figura adjunta muestra una probeta de PS con microfisuras pero aún sin romper a 115 MPa (rompió a 145 MPa).



La micrografías adjuntas muestran las microfisuras en un PS. Se observan moléculas o fibrillas extraídas en la dirección del estiramiento, y a 90° con respecto a la microfisura.

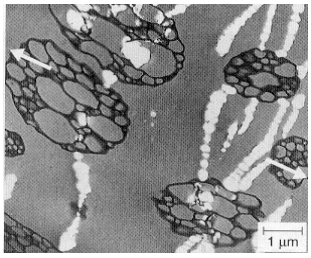


El proceso de desenredamiento (*disentanglement*) molecular generado en las microfisuras le proporciona al material un mecanismo último de absorción de energía antes de romperse.



Tenacidad en el HIPS

La micrografía TEM siguiente muestra el microfisurado masivo que se genera en un HIPS. La dirección del estiramiento está indicada por las flechas blancas. Se observan microfisuras en el ecuador de las partículas, y a 90 º con respecto al estiramiento.



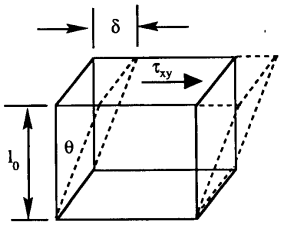
En el proceso de síntesis del HIPS, el material se enfría rápidamente desde un fundido a unos 200 ºC; y en este proceso la fase elastomérica entrecruzada (negra) se contrae más que la vítrea (gris). Por ese motivo, las fases gomosas se encuentran preestiradas a temperatura ambiente.

Las mayores tenacidades y resistencias al impacto del HIPS con respecto al denominado PS cristal se deben a que: 1) las partículas de goma inducen un gran aumento en el número de total de microfisuras en cuanto al PS cristal; y 2) una parte de la energía de deformación es absorbida por la fase elastomérica.

2.5. Ensayos de corte, compresión y flexión en sólidos

2.5.1. Ensayo de corte y su relación con el ensayo a la tracción

El gráfico adjunto muestra una pieza sólida sujeta a un esfuerzo de corte. En un ensayo de corte, se aplica una fuerza distribuida en el plano tangente a la cara superior de la pieza, y se mide el desplazamiento δ.



La tensión (o esfuerzo) de corte (*shear stress*) es:

$$\tau_{xy} = \frac{F}{A_{xy}}$$

donde A_{xy} es el área de aplicación de la fuerza. Para pequeños desplazamientos, definimos la deformación por corte (*shear strain*) como:

$$\tan\theta = \frac{\delta}{l_0} = \gamma_{xy} \cong 0$$

Y la ley de Hooke *para el corte* resulta:

$$\tau_{xy} = G\,\gamma_{xy} \qquad \text{(G: } \textit{módulo de corte}\text{)}$$

Alternativamente, es más representativa de la causalidad normal el definir una compliancia o blandura al corte (J) como:

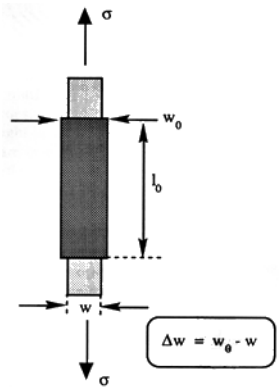
$$\gamma_{xy} = J\,\tau_{xy}$$

con la *compliancia*: $J \cong \frac{1}{G}$

Módulo elástico extensional (E) *vs.* módulo elástico de corte (G)

En un ensayo extensional, ocurre una contracción en la dirección perpendicular al estiramiento (ver figura siguiente); y se define una deformación adimensional en la dirección transversal al estiramiento (o contracción adimensional) como:

$$\varepsilon_{tr} = \frac{w_0 - w}{w_0}$$



El *módulo* o *coeficiente de Poisson* (ν) es un adimensional que relaciona entre sí a las deformaciones adimensionales transversal y longitudinal mediante:

$$\nu \equiv \frac{\varepsilon_{tr}}{\varepsilon_{long}} = \frac{\Delta w / w_0}{\Delta l / l_0}$$

Termodinámicamente, puede probarse que el coeficiente de Poisson varía entre -1 y 0,5. Además, en materiales isotrópicos se verifica la siguiente relación teórica entre E y G:

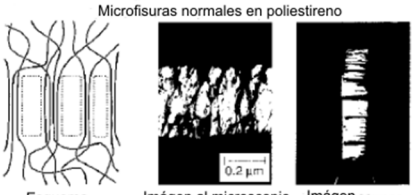
$$G = \frac{E}{2(1 - \nu)}$$

En materiales vítreos y cristalinos, el coeficiente de Poisson vale típicamente v ≅ 0,66, y en tal caso: G = 1,5 E. En elastómeros sin cambio de volumen por elongación, se verifica que v = 0,5, y entonces: G = E

Fallas por corte en ensayos a la tracción

Las figuras adjuntas muestran el caso antes comentado de fluencia en amorfos por microfisuras perpendiculares a la dirección del estiramiento.

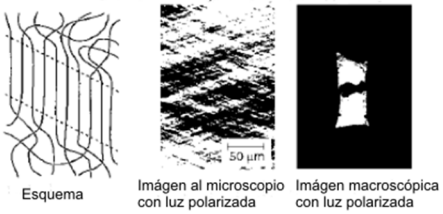
Microfisuras por fluencia normales: densidad y orientación inhomogéneas



Pero en ciertos casos, también se observa cedencia por microfisurado a 45 º con respecto al estiramiento (ver figuras adjuntas). La microscopía óptica con luz polarizada permite observar el alineamiento molecular en las microfisuras a 45 °.

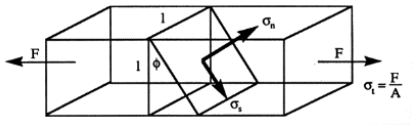
Bandas de fluencia por corte: orientación inhomogénea

Bandas de fluencia en polimetacrilato de metilo



Esquema | Imágen al microscopio con luz polarizada | Imágen macroscópica con luz polarizada

Para explicar el *crazing* a 45 º, consideremos la figura adjunta, donde se aplica una elongación horizontal y se analizan las tensiones generadas en un plano arbitrario de ángulo ϕ con respecto a la sección transversal.



En el plano perpendicular a la tracción ($\phi = 0$), la tensión de tracción vale:

$$\sigma_{\text{tracción}} = \frac{F}{l^2} = \frac{F}{A}$$

En cambio, en el plano arbitrario de ángulo $\phi \neq 0$, descompongamos la fuerza de tracción en sus componentes normal (F_n) y sobre dicho plano (F_s), resultando:

$$F_n = F \cos \phi; \qquad F_{shear} = F \text{ sen } \phi;$$

Y como el área del plano inclinado vale ($A/\cos \phi$), entonces:

$$\sigma_n = \frac{F \cos \varphi}{A/\cos \varphi} = \frac{F}{A} \cos^2 \varphi \qquad \sigma_s = \frac{F}{A} \text{sen}\, \varphi \quad \cos \varphi = \frac{F}{2A} \text{sen}\,(2\varphi)$$

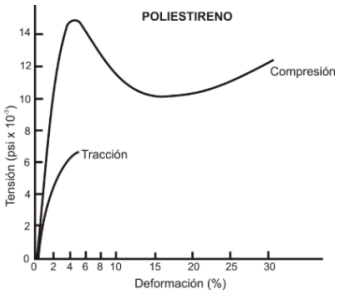
De la última expresión, nótese que σ_s es máximo cuando $\varphi = 45°$. Y como $\cos 45° = \frac{1}{\sqrt{2}}$, entonces resulta:

$$\sigma_{s,45°} = \sigma_{n,45°} = \frac{F}{2A}$$

La última ecuación indica que la máxima tensión de corte vale la mitad de la tensión longitudinal. Pero aun así, algunos materiales fallan por corte a 45 º antes que por tracción en la dirección normal a la fuerza.

2.5.2. Ensayo a la compresión

En la figura adjunta, y para un mismo poliestireno vítreo, se compara el ensayo de tracción (o elongación) con el ensayo de compresión (o contracción). Se observa que en compresión, los valores del módulo elástico, la resistencia tensil, la resistencia de rotura y la tenacidad son todos mayores que los correspondientes al ensayo en tracción.



El motivo es que en tracción se incrementan las roturas por fallas iniciadas en microfisuras superficiales. Esto es porque en la superficie externa el material se soporta «de un lado solamente». En cambio, en compresión, las microfisuras superficiales tienden a acercarse en lugar de alejarse, evitándose así la acumulación de tensiones en la superficie. La interpretación de los resultados de los ensayos de compresión es compleja, por lo cual este ensayo es poco investigado.

2.5.3. Ensayo de flexión en 3 puntos

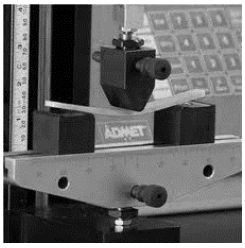
En este ensayo, coexisten la tracción en la mitad inferior de la probeta y la compresión en la mitad superior.

Ver video de Instron 5544 3 Point Bend Test en:

http://www.youtube.com/watch?v=zeyqcPiUFPs

Fuente de la fotografía:

https://www.admet.com/displacement-errors-in-materials-testing/



En un ensayo de flexión en tres puntos, la tensión y la deformación se definen como sigue:

- Tensión de flexión ≡ tensión por tracción en la superficie inferior; y
- $\text{Deformación adimensional} = \dfrac{\text{Deformación transversal}}{\text{Longitud de la probeta}}$

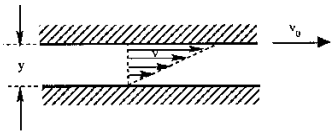
A muy bajas deformaciones, el perfil de tensiones es lineal y las tensiones máximas ocurren sobre la superficie. En cambio, a mayores tensiones, el módulo máximo ocurre internamente, y esto genera una subestimación de la tensión real.

3. LA VISCOSIDAD EN FLUIDOS

3.1. Ensayos de corte en líquidos

Deseamos caracterizar a los flujos viscoelásticos. Si bien se trata de procesos que son básicamente irreversibles, mantienen algunas características elásticas.

Sea F_{xz} la fuerza necesaria para imprimir una velocidad v_0 a la capa superior del fluido en el plano xz. Se genera una tensión o esfuerzo de corte (*shear stress*) definida como:



$$\tau_{xy} = \frac{F_{xz}}{A_{xz}} \qquad [\text{Pa} = \text{N/m}^2]$$

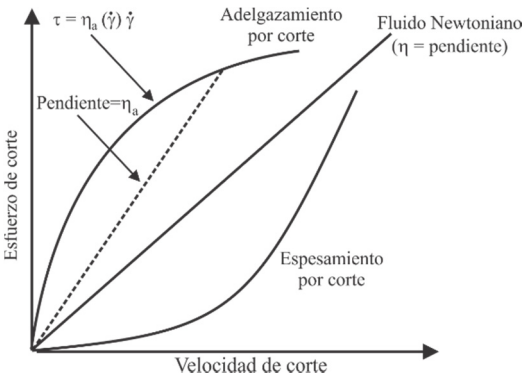
La velocidad de la capa superior del fluido se transmite hacia abajo por fricción molecular irreversible. Y en un flujo laminar ideal se genera un perfil de velocidades casi lineal. En tal caso, la velocidad de deformación (*strain rate*) o velocidad de corte (*shear rate*) se supone constante en el espesor y se define como:

$$\dot{\gamma}_{xy} = \frac{dv}{dy} \approx \frac{v_0}{y} \qquad [s^{-1}]$$

Dicha aproximación siempre puede lograrse aplicando valores lo suficientemente pequeños para (v_0, y).

3.1.1. Relación tensión de corte–velocidad de deformación en fluidos newtonianos y no newtonianos

Si representamos a la tensión de corte *vs.* la velocidad de deformación de un fluido, se observan los comportamientos típicos que se indican en la figura adjunta, según que la pendiente se mantenga, suba o baje. En los flujos poliméricos, lo más normal es que la pendiente de la curva disminuya con la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ (seudoplasticidad).



La viscosidad es una medida de la resistencia al flujo generada por fuerzas de fricción entre moléculas contiguas y depende de factores como: a) las interacciones intermoleculares y el volumen libre en el caso de los polímeros fundidos, y b) las interacciones intramoleculares en el caso de soluciones poliméricas diluidas. Por ello, se espera que la viscosidad dependa fuertemente de la masa molar y de la temperatura.

Los fluidos newtonianos se definen como aquellos que exhiben una viscosidad constante, independientemente de la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$, es decir:

$$\tau_{xy} = \eta\, \dot{\gamma}_{xy}$$

Las unidades de la viscosidad son:

1 Pa s = 1 (N s)/m^2 = 1 PI (PoIseuille) = 10 (dyn s)/cm^2 = 10 P (Poise)

En fluidos no newtonianos, la viscosidad se define como la derivada de la tensión con respecto a la velocidad de deformación. Sin embargo, es más común determinar viscosidades aparentes (η_a) a distintos $\dot{\gamma}$, empleando la derivada total en lugar de la derivada local (ver figura anterior):

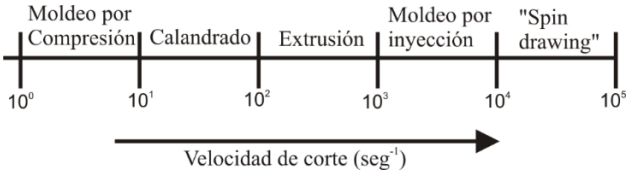
$$\eta_a(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0}$$

La tabla siguiente presenta las viscosidades de una amplia variedad de materiales. Nótese la enorme variación de la viscosidad, que adopta valores entre 10^{-5} Pa s en gases hasta 10^{21} Pa s en un vidrio.

VISCOSIDADES DE ALGUNOS MATERIALES COMUNES

Composición	Viscosidad, Pa s	Consistencia
Aire	10^{-5}	gaseoso
Agua	10^{-3}	fluido
Látex polimérico	10^{-2}	fluido
Aceite de oliva	10^{-1}	líquido
Glicerina	10^{0}	líquido
Miel de caña	10^{2}	líquido espeso
Polímero fundido	$10^{2} – 10^{6}$	azúcar fundida
Brea	10^{9}	rígido
Plásticos	10^{12}	vítreo
Vidrio	10^{21}	rígido

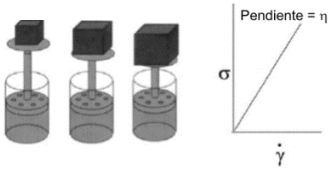
La figura siguiente muestra la gran variación de las velocidades de deformación que se aplican en las distintas operaciones de procesamiento de polímeros, que varían desde 1 s^{-1} en el moldeo por compresión hasta 10^5 s^{-1} en la obtención de fibras por estiramiento en frío.



3.1.2. Fluidos newtonianos

Los fluidos más comunes de moléculas pequeñas, como el agua, los gases, los aceites y la glicerina, son básicamente newtonianos porque la viscosidad varía poco con la velocidad de deformación aplicada.

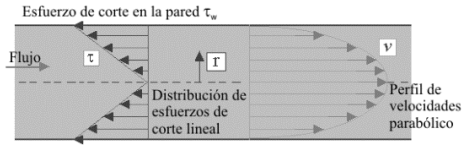
El dibujo adjunto muestra el resultado de un experimento newtoniano; observándose que al aumentar el peso aplicado, aumenta proporcionalmente la velocidad del fluido a través de los orificios del pistón, y por lo tanto también aumenta linealmente la velocidad de deformación (*strain rate*).



Circulación en tubos de fluidos newtonianos en régimen laminar

Los flujos laminares generados en tubos ante diferencias de presión exhiben perfiles de velocidad parabólicos. En tal caso, nótese que τ y $\dot{\gamma}$ son nulos en el centro del tubo pero máximos en las paredes (ver figura).

La viscosidad media se calcula como el cociente entre los valores radiales medios de $\tau(r)$ y $\dot{\gamma}(r)$.



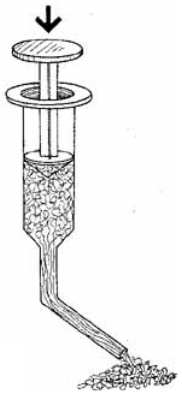
3.1.3. Fluidos no newtonianos

En los fluidos no newtonianos, la ecuación de Newton solo se verifica ante esfuerzos de corte muy pequeños. A efectos prácticos, se estima una viscosidad a velocidad de corte nula η_0, por extrapolación a cero de $\dot{\gamma}$ de mediciones finitas mediante:

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \to 0} \eta_a (\dot{\gamma})$$

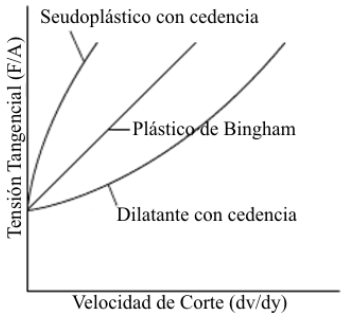
En flujos poliméricos, la *seudoplasticidad* ocurre por estiramiento y desenredamiento molecular a altas velocidades de deformación. Pero cuando cesa el flujo, las moléculas tienden a reovillarse (ver figura siguiente). Ello demuestra la naturaleza levemente elástica de los fluidos que, como las gomas vulcanizadas, reaccionan como resortes entrópicos, reovillándose.

Un ejemplo de seudoplasticidad es el comportamiento de un fijador de cabello (geles acuosos de copolímeros del acetato de vinilo y la vinil pirrolidona). Si el gel se lo mantiene quieto, no fluye por gravedad y permanece pegado a la mano. Pero si se lo esparce entre los dedos, luce muy poco viscoso (como una glicerina).

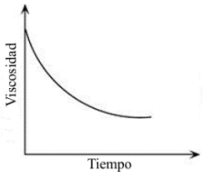


Lo contrario a la seudoplasticidad, es decir, cuando la viscosidad aumenta con el esfuerzo de corte se denomina *dilatancia*. Es el caso de un engrudo (una masa de harina y agua). Si se aplican esfuerzos de corte instantáneos muy altos con el fluido quieto, este se comporta casi como un sólido. En cambio, con movimientos lentos, el engrudo se aplica fácilmente sobre un papel.
Ver video *El agua y el engrudo*: http://www.youtube.com/watch?v=bLiNHqwgWaQ

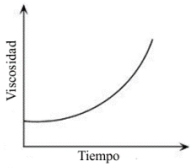
En los termoplásticos fundidos, generalmente se requiere aplicar una tensión mínima para desenredar a las cadenas y lograr que el material comience a fluir. En estos casos, y según que la viscosidad disminuya, permanezca constante o aumente, los fluidos se denominan respectivamente *pseudoplásticos con cedencia (yield), plásticos de Bingham, y dilatantes con cedencia* (ver figura adjunta).



Por último, se denominan *tixotrópicos* los fluidos no newtonianos cuya viscosidad disminuye con el tiempo y *reopécticos* aquellos que aumentan su viscosidad con el tiempo (ver figuras adjuntas).



a) Fluido tixotrópico



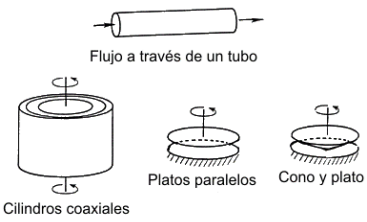
b) Fluido reopéctico

3.1.4. Viscosímetros y reómetros

Los *viscosímetros* son equipos relativamente simples, que miden la viscosidad de fluidos newtonianos. En cambio, los *reómetros* son equipos más complejos que permiten la caracterización reológica de fluidos no newtonianos. En la mayoría de los reómetros se aplican tensiones de corte, pero en algunos equipos especiales se aplican tensiones elongacionales para estimar las viscosidades de tipo elongacional que ocurren, por ejemplo, en los procesos de extrusión por estiramiento (*die drawing*). Los equipos más complejos se denominan analizadores mecánico–dinámicos (DMA, en inglés) y permiten medir las características viscoelásticas de fundidos y de sólidos poliméricos. Estos últimos equipos serán analizados en detalle más adelante.

Las siguientes figuras ilustran a los distintos *viscosímetros o reómetros* que se emplean para medir viscosidades aplicando tensiones de corte.

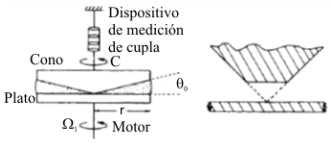
En los *reómetros capilares* se fuerza un flujo laminar a través de un capilar, por ejemplo, imponiendo una presión y midiendo un caudal. En los *reómetros o viscosímetros giratorios* se aplican perfiles de velocidad lineales haciendo girar el elemento inferior y midiendo el torque generado en el elemento superior.



Los viscosímetros giratorios pueden ser de cilindros coaxiales, de placas paralelas, o de cono y plato. Los equipos de cilindros coaxiales (del tipo Brookfield)

permiten caracterizar a líquidos poco viscosos y aplican velocidades de corte relativamente bajas (entre 0,005 y 3 s^{-1}). En cambio, los equipos de *cono y plato* se usan para pastas o espumas y emplean velocidades de corte más altas (entre 3 y 400 s^{-1}). En los equipos de *platos paralelos*, las velocidades de corte se modifican variando la velocidad angular y/o el espesor del fluido entre placas.

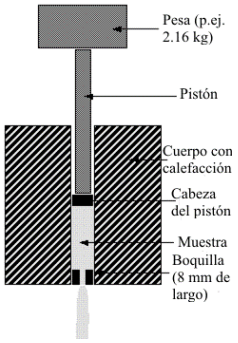
La figura adjunta muestra un *viscosímetro de cono y plato*, con un plato rotatorio inferior y un cono en la parte superior adosado a un medidor de cupla. El detalle indica un truncamiento del cono que se emplea en muchos instrumentos.



Los *viscosímetros capilares de vidrio* serán analizados más adelante y se usan principalmente para estimar masas molares medias de polímeros disueltos en soluciones diluidas.

Índice de fluencia o de fluidez (*melt flow index*, MFI)

A una temperatura controlada, el *índice de fluidez* (MFI) se define como la masa de polímero (en gramos) que emerge durante 10 min. a través de un capilar de dimensiones preespecificadas cuando se aplica una presión constante mediante un pistón y un peso conocido. El índice de fluidez es una medida sencilla que se relaciona en forma inversa con la viscosidad y con la masa molar media en peso del polímero.



Ver video de viscosímetro rotacional Brookfield en:

https://www.youtube.com/watch?v=AGcyXbASPZc

3.2. Los fluidos seudoplásticos

3.2.1. Seudoplasticidad con región de potencia

En los fluidos seudoplásticos se plantea la siguiente funcionalidad empírica exponencial entre la tensión y la velocidad de deformación:

$$\tau = K_2 \, \dot{\gamma}^n \qquad \text{con } n \leq 1 \qquad (1)$$

donde n es el exponente o la potencia; y K_2 es un índice de consistencia en Pa s^n. La ecuación anterior es válida solo en el rango de $\dot{\gamma}$ informado. Nótese que con n = 1 se recupera la ec. de los sistemas newtonianos. Reemplazando la ec. (1) en la definición de la viscosidad aparente $\left(\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}\right)$ resulta:

$$\eta_a = K_2 \, \dot{\gamma}^{n-1} \qquad (n - 1 \equiv -p\,) \qquad (2)$$

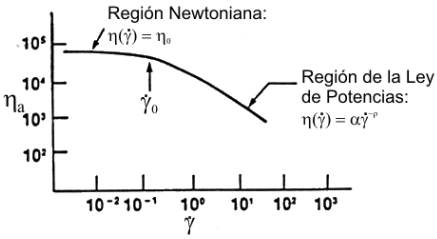
La tabla siguiente muestra valores típicos de los parámetros K_2 y n para varios materiales e indica el rango aplicable de $\dot{\gamma}$.

PARÁMETROS TÍPICOS DE LA LEY DE POTENCIA

Material	K_2 (Pa s^n)	n	Rango de velocidades de corte (s^{-1})
Tinta de bolígrafo	10	0,85	10^0 –10^3
Acondicionador de telas	10	0,6	10^0 –10^2
Polímero fundido	10000	0,6	10^2 –10^4
Chocolate fundido	50	0,5	10^{-1} –10
Líquido sinovial	0,5	0,4	10^{-1} –10^2
Pasta dental	300	0,3	10^0 –10^3
Crema para piel	250	0,1	10^0 –10^2
Grasa lubricante	1000	0,1	10^{-1} –10^2

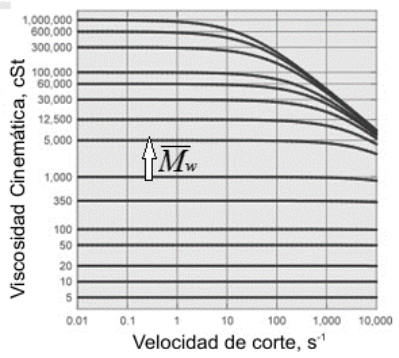
En la figura siguiente se representa a $\log \eta_a$ (en Pa) *vs* $\log \dot{\gamma}$ (en s^{-1}), y corresponde a un polímero fundido de masa molar relativamente baja.

El diagrama doble logarítmico queda definido por 2 asíntotas rectas: una horizontal representativa de la región newtoniana, y otra de pendiente –*p* representativa de la región de la potencia.



Tanto la viscosidad a velocidad de corte nula (η_0) como el carácter no newtoniano (o pseudoplástico) de un fundido aumentan con el peso molecular medio en peso. La viscosidad cinemática (ν) se define como la relación entre la viscosidad y la densidad ($\nu = \eta/\rho$); y se mide en centiStokes, con (1 cSt = 10^{-6} m^2/s^3).

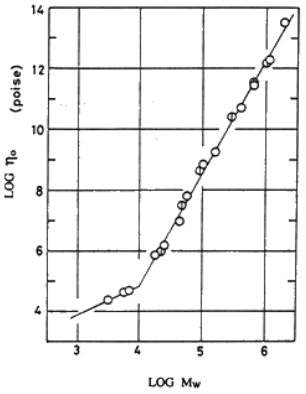
La figura adjunta muestra un gráfico doble logarítmico de la viscosidad cinemática vs. $\dot{\gamma}$, para una serie de polidimetilsiloxanos de masas molares crecientes a temperatura ambiente. Se observa que las muestras de baja masa molar se comportan como newtonianas y que el carácter seudoplástico aumenta con la masa molar.



3.2.2. Efectos sobre la viscosidad de $\bar{M}_w$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ y T

a) Efecto del peso molecular medio en peso (polímeros lineales) sobre la viscosidad a velocidad de corte nula

La figura adjunta muestra la relación $\log \eta_0$ *vs* $\log \bar{M}_w$ para una serie de poliisoprenos de masas molares crecientes y baja dispersidad. El $\bar{M}_w$ crítico del cambio de pendientes se asocia con el *M* medio entre puntos de enredamiento físico. Nótese que en este sistema, los exponentes de las rectas son 1 y 3,4; y el $\bar{M}_w$ crítico ≅ 10^4 kg/mol.



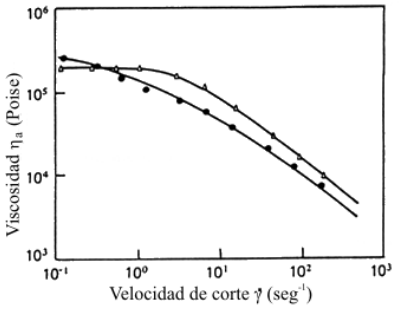
Se verifica que en bajos polímeros (de hasta 500 átomos de C en cadena principal), resulta: $\eta_0 \cong K_a \bar{r}_w$ donde $\bar{r}_w$ es la longitud de cadena media en base al peso. En cambio, en altos polímeros, resulta: $\eta_0 \cong K_a \bar{r}_w^{3,4}$. En altos polímeros, nótese que al duplicar $\bar{r}_w$, η_0 aumenta con un factor de $2^{3,4} \cong 10$!.

b) Efecto de la dispersidad de masas molares sobre el comportamiento seudoplástico de polímeros lineales

La figura que se muestra a continuación compara los diagramas doble logarítmicos de viscosidad–velocidad de corte de dos poliestirenos fundidos de diferentes MMDs.

La curva de triángulos blancos corresponde a un PS de $\bar{M}_w$≅160000 g/mol y $\bar{M}_w/\bar{M}_n$< 1,2; y la de puntos negros corresponde a un PS de $\bar{M}_w$ = 260000 g/mol y $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ = 2,4.

Se observa que el polímero más disperso en sus masas molares es menos newtoniano (o más viscoelástico).

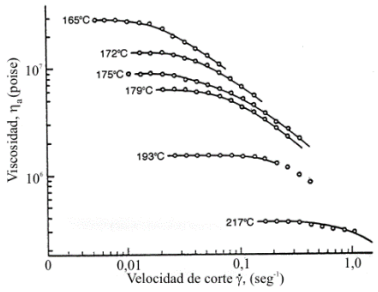


La más rápida reducción de η_a con $\dot{\gamma}$ en las distribuciones más dispersas se explica por el hecho de que las fracciones de bajas masas molares actúan como lubricantes de las cadenas más largas.

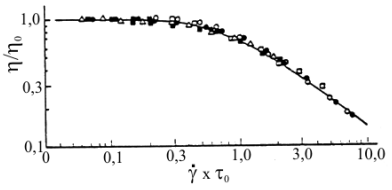
c) Efecto de la temperatura sobre el comportamiento seudoplástico de polímeros lineales

La viscosidad de un fundido se reduce fuertemente cuando se aumenta la temperatura.

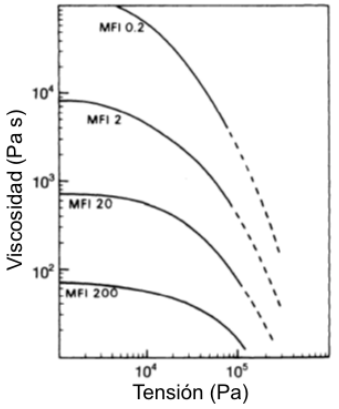
Para un PS muy angosto, la figura adjunta muestra los gráficos log η_a *vs* log $\dot{\gamma}$ a distintas temperaturas. Nótese que el efecto de disminuir la temperatura es similar al de aumentar $\overline{M}_w$ a temperatura constante. En ambos casos se requieren mayores tensiones de corte τ_0 para que el polímero comience a relajarse (o se reduzca su carácter newtoniano).



Si, a partir de las duplas (η_0, τ_0) de la figura anterior, representamos a la relación (η/η_0) *vs.* log ($\dot{\gamma}\times\tau_0$), el conjunto de las curvas anteriores se compacta en una única curva maestra que es independiente de T.

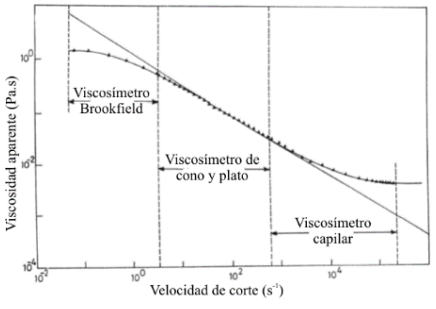


Finalmente, representemos a la viscosidad *vs.* la tensión. Los gráficos adjuntos muestran las variaciones de la viscosidad con la tensión a 170 ºC para cuatro PE de baja densidad, de distintos índices de fluencia. De abajo hacia arriba, los valores de η_0 aumentan en un orden de magnitud, mientras que los correspondientes índices de fluencia (MFI) disminuyen en un orden de magnitud. Esto sugiere duplicaciones en los pesos moleculares medios en peso de los polímeros analizados.



3.3. Soluciones poliméricas

La figura adjunta muestra el diagrama (log η_a) *vs.* (log $\dot{\gamma}$) de una solución polimérica. Nótese que además de la meseta newtoniana (de viscosidad máxima), las soluciones poliméricas exhiben también una segunda meseta pero de viscosidad mínima a muy altas velocidades de deformación.



Nótese también que al aumentar el rango de velocidades de deformación, debe irse cambiando el tipo de viscosímetro empleado: desde un Brookfield de cilindros coaxiales a un viscosímetro de cono y plato y a un viscosímetro capilar.

Para estos sistemas se define una viscosidad a velocidad de corte «infinita», como:

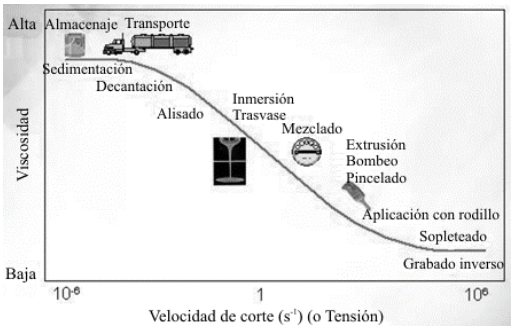
$$\eta_\infty = \lim_{\dot{\gamma}\to\infty} \eta_a\,(\dot{\gamma})$$

En muchos casos, η_∞ es sólo un poco mayor que la viscosidad del solvente puro, y esto se atribuye a un estiramiento casi completo de las cadenas del polímero en la dirección del flujo. Debe hacerse notar que este tipo de comportamientos se observa solo en soluciones o dispersiones poliméricas pero en ningún otro sistema polimérico (fundidos, mezclas, espumas, emulsiones o suspensiones).

Ejemplo: Seudoplasticidad en pinturas

Las pinturas son soluciones o dispersiones poliméricas que reaccionan favorablemente ante aumentos en el esfuerzo de corte.

Por ejemplo, al aplicarlas con pincel o soplete exhiben una baja viscosidad aparente, lo que favorece su aplicación. Pero luego de aplicada sobre una pared, la película húmeda no fluye por gravedad debido al aumento de la viscosidad aparente a bajas tensiones de corte.



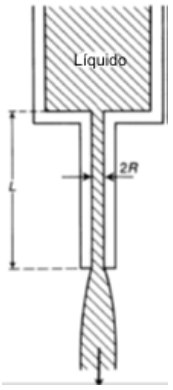
3.4. Comportamientos de fluidos newtonianos *vs.* no newtonianos

En los fluidos newtonianos ideales el flujo cesa instantáneamente y sin recuperación elástica luego de eliminada la fuerza. En cambio, en un fluido seudoplástico, y después de eliminar las tensiones que generaron el estiramiento molecular, las moléculas tenderán a reovillarse elásticamente hacia las configuraciones más probables. Este fenómeno explica los comportamientos que se presentan a continuación.

3.4.1. Hinchamiento a la salida de una tobera de extrusión (*die swell*)

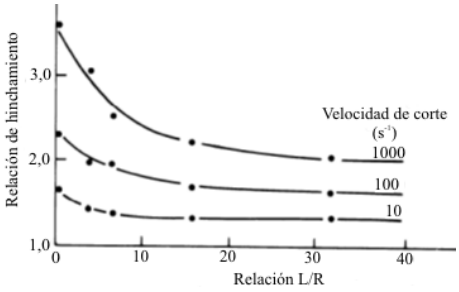
En los procesos de extrusión, interesa conocer la relación de hinchamiento a la salida de la tobera (*swell ratio*), que se define como:

$$\text{Relación de hinchamiento} = \frac{\text{Diámetro del extrudado}}{\text{Diámetro del capilar}} > 1$$



Ejemplo 1) Extrusión de un PP a 210 °C

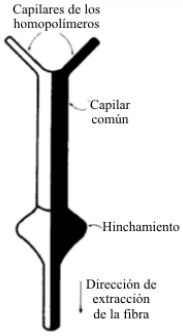
En la figura adjunta se observa que la relación de hinchamiento aumenta con la velocidad de deformación y disminuye con la esbeltez (o relación largo/radio, L/R) de la tobera de extrusión (ver figura anterior).



Ejemplo 2) Obtención de fibras enruladas por coextrusión de dos fibras poliméricas con distintos coeficientes de contracción térmica

En la fabricación de alfombras se emplean fibras de dos componentes, que se enrulan al enfriarse por la diferencia en sus coeficientes de expansión.

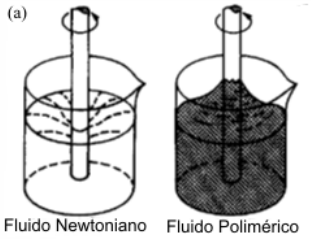
La figura adjunta muestra la boquilla de extrusión para la producción de fibras enruladas para alfombras mediante coextrusión y enfriamiento de dos homopolímeros de distintos coeficientes de expansión. No obstante, el hinchamiento observado a la salida de la tobera es el mismo en ambas direcciones porque deben igualarse las segundas fuerzas normales.



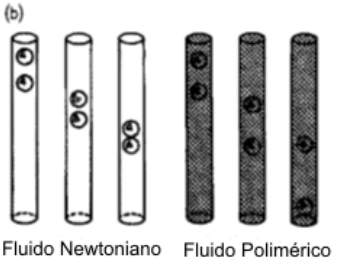
3.4.2. Cuatro experimentos fluodinámicos sorprendentes

En las figuras que siguen se muestran cuatro experimentos (a–d) donde se comparan los comportamientos de fluidos newtonianos (en blanco) con los de fluidos seudoplásticos (en gris).

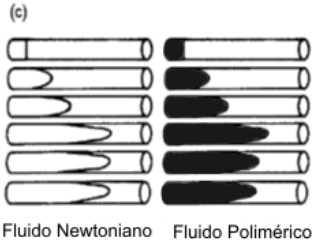
En el experimento (a) se observa que mientras que en un fluido newtoniano la superficie se deprime alrededor de la varilla de agitación, en un fluido polimérico este tiende a trepar por la varilla (efecto Weissenberg).



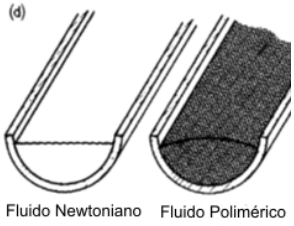
En el experimento (b) se observa que cuando se sueltan dos esferas separadas en un fluido newtoniano, la segunda alcanza a la primera y luego caen juntas. Pero en un fluido polimérico, si se espera un intervalo de tiempo crítico entre el primer lanzamiento y el segundo, las esferas tienden a separarse.



En el experimento (c) se bombean los dos fluidos por un tubo circular. La figura muestra una sucesión de imágenes y, a partir de la cuarta imagen, se detiene la bomba. Mientras que el fluido newtoniano permanece en reposo, el fluido polimérico se retrae y presenta un efecto de "memoria".



En el experimento (d) se observa que cuando un fluido newtoniano fluye por un canal, la superficie se muestra plana excepto por los meniscos laterales. En cambio, un fluido polimérico genera una superficie levemente convexa.



Analicemos por último el efecto Weissenberg del experimento (a). Debido al efecto inercial de la rotación, un fluido newtoniano es forzado hacia radios mayores, mientras que un polímero seudoplástico se acumula contra el cilindro giratorio.

En la figura adjunta se advierte que las cadenas próximas al cilindro rotante son extendidas por la rotación. Pero la fuerza reactiva elástica de recuperación generada se combina con los enredamientos moleculares para elevar el material y reducir el estiramiento por corte.

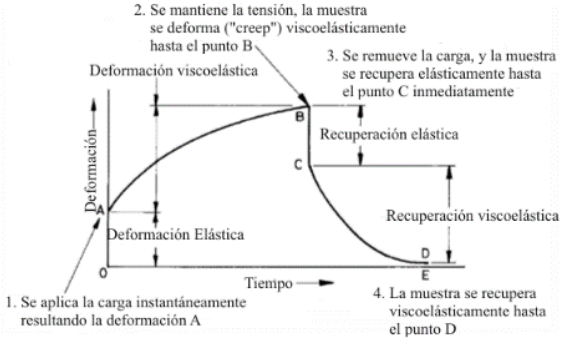
4. CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO

Hasta el momento hemos estudiado ensayos de tensión–deformación en sólidos y de tensión–velocidad de deformación en fluidos. Y si bien en dichos ensayos el tiempo no aparece explícitamente, los resultados de los análisis sí dependen fuertemente de las velocidades de deformación aplicadas ($\dot{\varepsilon}$ y $\dot{\gamma}$). Además, hemos visto que un polímero amorfo se comporta como un material vítreo a bajas temperaturas (o a altas velocidades de deformación); gomoso a altas temperaturas (o a muy bajas velocidades de deformación), y viscoelástico a temperaturas o velocidades de deformación intermedias.

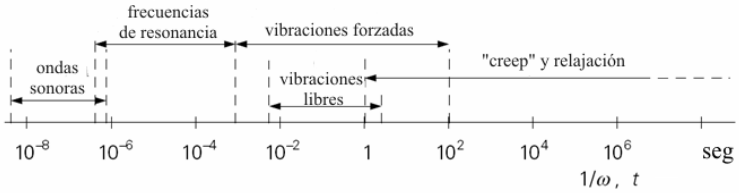
Los ensayos dinámicos más simples consisten en analizar las respuestas temporales ante entradas escalón en la tensión o en la deformación. Las respuestas de los ensayos escalón son relativamente lentas, con tiempos de medición mínimos medibles del orden del segundo.

Ante entradas escalón en la tensión, los sistemas viscoelásticos exhiben respuestas temporales no instantáneas con deslizamiento o *creep* y recuperaciones no instantáneas y quizás también incompletas.

La figura adjunta ilustra la deformación de un material viscoelástico ante un ensayo de deslizamiento–recuperación (*creep–recovery*).



Las figuras siguientes muestran los rangos de los tiempos de relajación y las frecuencias asociadas a cada una de las técnicas para la caracterización del comportamiento mecánico. La figura siguiente muestra a las técnicas ordenadas según los tiempos (*t*) involucrados:



donde ω es la velocidad angular (rad/s; s^{-1}). Alternativamente, en la figura a continuación se ordenan las mismas técnicas según los rangos de frecuencias asociadas:

donde *f* es la frecuencia (ciclos/s; Hz; s^{-1}) = $\omega/2\pi$.

Las técnicas de altas frecuencias (de resonancia o de propagación de ondas sonoras) no serán consideradas. En cambio, sí consideraremos las siguientes técnicas de análisis mecánico:

- ensayos de *creep/recuperación ante escalones en la tensión*, y de *relajación a la tensión ante escalones en la deformación*;
- *oscilaciones sinusoidales forzadas periódicas no resonantes* (en espectrómetro mecánico); y
- *oscilaciones libres amortiguadas con entrada en deformación y bajas frecuencias* (en péndulo vibracional).

Nótese lo siguiente:

a) los ensayos *al escalón* permiten analizar solo las dinámicas en tiempos relativamente grandes, desde el orden del segundo hasta años; y

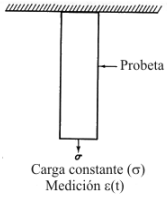
b) las *oscilaciones forzadas* permiten analizar mayores rangos de frecuencias que las oscilaciones libres amortiguadas.

4.1. Ensayos del tipo escalón

Estos ensayos permiten analizar relajaciones moleculares de tiempos relativamente largos (> 1 s).

4.1.1. Deslizamiento/recuperación (*creep/recovery*) ante escalones en la tensión

La probeta se somete a una tensión constante (σ) por aplicación de una carga o peso fijo, y se mide la variación temporal de la elongación [$\varepsilon(t)$].

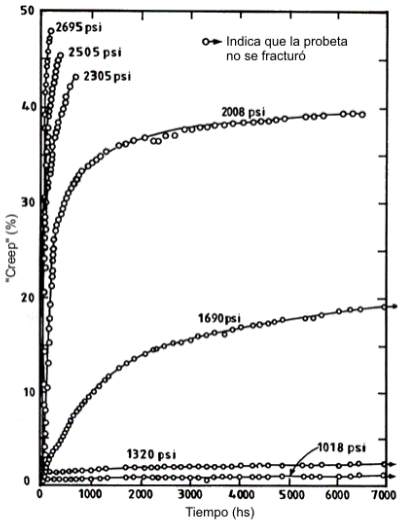


Ejemplo: ensayos de *creep* hasta la rotura en un poliacetato de celulosa a 45 ºC, ante varias tensiones constantes entre 1018 y 2695 psi

El poliacetato de celulosa es un polímero semisintético derivado de la celulosa que se emplea para fabricar mangos de destornilladores.

En la figura adjunta, se muestran varios ensayos de estiramiento (*creep*) a T = 45 ºC ante varias tensiones constantes. Los puntos finales indican rotura de la pieza.

Nótese el comportamiento viscoelástico altamente no lineal, aún ante las tensiones más bajas. Por las características manifiestamente no lineales, los resultados obtenidos a 45 °C no pueden ser extrapolados a otras temperaturas.



En lugar de representar la variación temporal de la deformación $\varepsilon(t)$, es más representativo del material representar la *variación temporal del módulo de creep* (E_c), definido como:

$$E_c(t) \equiv \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \qquad [m^2/N];$$

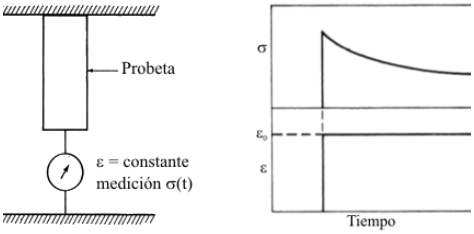
De manera equivalente, puede representarse la *variación temporal de la blandura o compliancia de creep* (J_c), definida como:

$$J_c(t) \equiv \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$$

4.1.2. Relajación a elongación constante ante un estiramiento escalón en la deformación (*stress relaxation*)

En este ensayo, la probeta se estira instantáneamente hasta un desplazamiento fijo (ε_0) y se mide la caída de la tensión a medida que el material se relaja [$\sigma(t)$]. Las cadenas poliméricas se relajan cambiando su conformación, desenrollándose y deslizándose unas sobre otras.

Las figuras adjuntas ilustran un experimento de relajación de la tensión ante un estiramiento constante y los resultados de la medición.



Cabe notar que este ensayo asume una causalidad invertida. Además, se requeriría una potencia infinita para estirar al material en forma instantánea y ningún

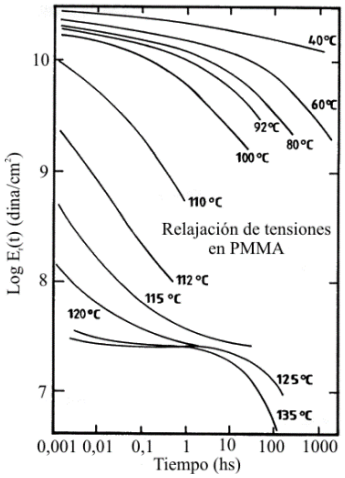
material podría resistir tal solicitud. Como antes, es más representativo del material colocar la variación temporal de un módulo elástico de relajación definido como:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \qquad [N/m^2]$$

Ejemplo 1: Relajación de la tensión en un PMMA a temperaturas cercanas a la Tg (≅ 110 ºC)

Medimos la relajación de la tensión a elongación constante a distintas temperaturas cercanas a la Tg, y representamos (log E_r) *vs.* (log t), con T como parámetro.

Nótense los tiempos muy largos de los ensayos y la gran variación del módulo de relajación (de 4 órdenes de magnitud). Se observa que la máxima velocidad de ablandamiento (o de plastificación) ocurre a T ≅ Tg. Veremos más adelante que, a una temperatura intermedia fija (de por ejemplo, 100 °C), podremos extrapolar la medición a esa temperatura mediante apropiados corrimientos de las curvas medidas a mayores y menores temperaturas. Esto es posible por la equivalencia tiempo–temperatura.

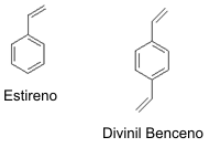


Para comprender la equivalencia tiempo–temperatura, consideremos la siguiente variante del ensayo anterior: en lugar de medir la variación temporal del módulo a distintas temperaturas fijas, midamos ahora las tensiones de relajación a distintas temperaturas pero a un mismo tiempo fijo (por ejemplo, a los 10 s de aplicada la deformación). Esto se ilustra en el ejemplo que sigue, donde la función log [$E_{r\ (10\ s)}$] *vs.* T reproduce la forma de la caída del módulo con valores que son característicos de los plásticos y de las gomas pero con la temperatura reemplazada por log t.

Ejemplo 2: Experimentos de relajación a distintas temperaturas pero midiendo la tensión a un tiempo fijo de 10 s

Se analizan cuatro tipos distintos de poliestirenos: dos atácticos amorfos (A y B con $M_A < M_B$) de Tg = 100 ºC; un PS semicristalino isotáctico; y un PS levemente entrecruzado con divinil benceno como el empleado en rellenos porosos para cromatografía liquida de exclusión (ver figuras siguientes).

El PS entrecruzado con divinil benceno constituye la base de las partículas (porosas o no porosas) de muchos rellenos cromatográficos no polares.

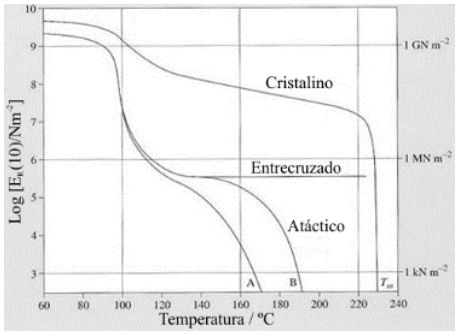


Para cada uno de los cuatro poliestirenos mencionados, medimos la tensión luego de 10 s de aplicada la deformación, a varias temperaturas entre 60 ºC y 240 ºC y luego representamos a log [$E_{R(10\ s)}$] *vs.* T (ver figura siguiente).

Las curvas A y B corresponden a dos PS's atácticos amorfos de $M_A < M_B$.

El PS entrecruzado no puede fluir a altas temperaturas.

El PS semicristalino isotáctico exhibe una menor caída en Tg y una transición hasta la Tm a 230 ºC.



En los poliestirenos amorfos y en el poco entrecruzado se observa una rápida caída en el módulo alrededor de la Tg. Pero dicha caída es mucho más moderada en el caso del PS semicristalino, que funde a Tm = 230 ºC. Por último, el PS entrecruzado no fluye y por ello su módulo no cae más allá de la meseta gomosa.

Si bien los resultados experimentales de la figura anterior se basan en mediciones a un tiempo fijo, se observan las típicas variaciones del módulo elástico con T que comentamos previamente. En definitiva, se verifica cualitativamente que tiempos cortos equivalen a temperaturas bajas, mientras que tiempos largos equivalen a temperaturas altas.

En los ensayos escalón analizados hasta aquí se aplican grandes tensiones o deformaciones instantáneas y los materiales son caracterizados por las variaciones temporales de sus módulos (o de sus compliancias). Pero, ante grandes tensiones y deformaciones, los sistemas reales se comportan de forma muy no lineal y por ello en general resulta imposible predecir exactamente los resultados de un ensayo a partir de los resultados de otro. Además, los ensayos escalón no proveen información a tiempos cortos (de fracciones de s) y en muchos casos se requiere conocer el comportamiento del material ante golpes muy bruscos. Ambos inconvenientes se resuelven en los sistemas oscilatorios forzados, donde se imponen tensiones y deformaciones pequeñas y frecuencias relativamente altas.

4.2. Espectrometría mecánica o análisis de frecuencias de oscilación

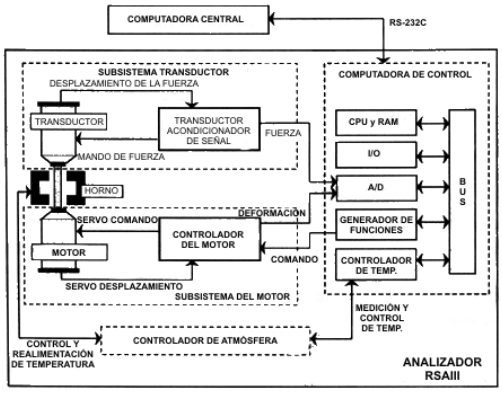
Consideremos las oscilaciones periódicas forzadas de probetas sometidas a distintas frecuencias y a distintas temperaturas.

4.2.1. El espectrómetro mecánico

Impongamos, por ejemplo, una deformación oscilatoria sinusoidal de pequeña amplitud y frecuencia conocidas y midamos la amplitud y el desfasaje δ de la tensión sinusoidal luego de acabado el transitorio. Después se repite el ensayo variando la frecuencia y/o la T. Como alternativa, puede imponerse una tensión sinusoidal de entrada y medir la deformación que genera. Las solicitaciones pueden ser de corte, elongación, flexión en 3 puntos, etcétera.

En general, procuraremos limitar nuestro estudio a los materiales viscoelásticos lineales, para lo cual es necesario aplicar oscilaciones de amplitudes pequeñas. En tal caso, la relación de las amplitudes entre la tensión y la deformación (σ_0/ε_0) resulta solo función de la temperatura y de la frecuencia de oscilación pero no de los valores absolutos de las amplitudes. Se determinan propiedades como el módulo complejo y la viscosidad compleja.

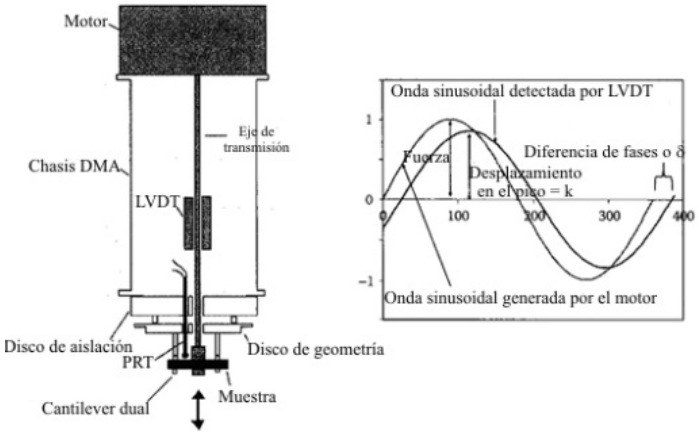
La figura adjunta muestra un esquema del equipo *RSA III de Rheometrics* (ya discontinuado). Este instrumento posee control de temperatura de la muestra y un sistema de entradas y salidas desacopladas entre sí.



Para un equipo más moderno, ver sitio web del RSA–G2 de TA Instruments:

http://www.youtube.com/tainstruments?v=BAlOE5rNSgs&lr=1

La figura siguiente ilustra un equipo más sencillo: el *Perkin Elmer DMA 8000*. En este caso, se aplica una fuerza oscilatoria sinusoidal mediante un vástago y se determina la deformación generada midiendo los desplazamientos del mismo vástago.



El sensor de posición se denomina *transformador diferencial de variación lineal* (*linear variation differential transformer*, o LVDT) y mide la amplitud de la onda del desplazamiento y el retardo entre ambas sinusoides.

4.2.2. Sistemas ideales límite y viscoelásticos lineales

En un sólido elástico ideal, se verifica la siguiente relación estática entre la tensión y la deformación:

$$\sigma(t) = E_0\, \gamma(t)$$

Por lo tanto, una entrada sinusoidal en tensión σ generará una salida también sinusoidal en el desplazamiento $\gamma(t)$, con desfasaje nulo ($\delta = 0$).

En cambio, un fluido newtoniano *ideal* responde a:

$$\sigma(t) = \eta_0\, \frac{d\gamma(t)}{dt}$$

Así, una entrada sinusoidal en tensión generará una salida cosenoidal en el desplazamiento desfasada en un ángulo $\delta = -90$ º con respecto a la entrada, o equivalentemente retrasada en el tiempo en $(\pi/2\omega)$ segundos, donde ω es una velocidad angular en rad/s.

Los materiales viscoelásticos se comportan en una forma intermedia a los casos límites anteriores, y una tensión sinusoidal del tipo:

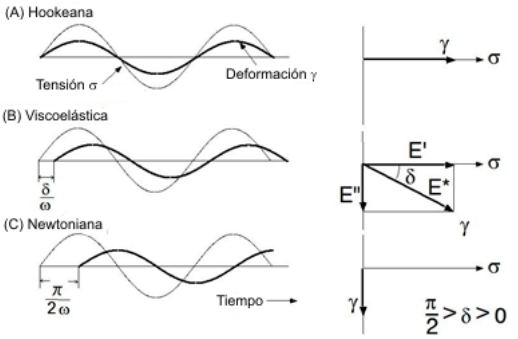
$$\sigma(t) = \sigma_0\, \text{sen}(\omega t)$$

donde (ωt) representa a un ángulo en radianes, generará una deformación también sinusoidal pero desfasada con respecto a la entrada en un ángulo δ variable entre 0 y –90 º (o retrasada en δ/ω segundos):

$$\gamma(t) = \gamma_0\, \text{sen}(\omega t - \delta) \qquad (0° \leq \delta \leq 90°)$$

De modo equivalente, en el caso más común de las operaciones isotérmicas no causales se impone una elongación sinusoidal de amplitud pequeña (γ_0) y velocidad angular ω y se miden la amplitud de tensión $\sigma_0(\omega)$ y el desfasaje $\delta(\omega)$. Las figuras siguientes ilustran los casos mencionados.

Las figuras de la izquierda muestran las variaciones temporales de la tensión mostrada (en línea gris) y de la deformación (en línea negra). Dichas funciones temporales se generan por proyección sobre el eje vertical de los fasores $\boldsymbol{\sigma}$ y $\boldsymbol{\gamma}$ que giran en sentido antihorario con velocidad angular ω (a la derecha).



En el caso de los sólidos viscoelásticos, resulta más representativo del material definir a un módulo complejo E* como otro fasor que, se encuentra en fase con la deformación $\boldsymbol{\gamma}$ y de módulo (σ_0/γ_0), que se puede describir a través de sus dos componentes: una en fase con la tensión (E') y otra normal a la tensión (E''). En definitiva, a partir de las determinaciones (causales o no) de (σ_0/γ_0) y δ, calculamos las siguientes variables derivadas:

Módulo de almacenaje (*storage*):	$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\text{sen}\delta$
Módulo de pérdida (*loss*):	$E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\cos\delta$
Tangente de pérdida:	$\tan\delta(\omega) = \frac{E''}{E'}$
Módulo complejo: $E^*(\omega) = E' + E''i$; $\quad (i = \sqrt{-1})$	$\lvert E^*(\omega)\rvert = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} = \sqrt{E'^2 + E''^2}$ Desfasaje = δ = arctan(E''/E')

Nótese lo siguiente:

- el fasor E* tiene módulo (σ_0/γ_0), está retrasado en δ con la tensión, y representa a las características viscoelásticas del material;
- el fasor E' está en fase con la tensión y representa a las características elásticas del material;
- el fasor E'' está retrasado 90 º con la tensión y representa a las características plásticas del material; y
- el desfasaje δ cuantifica a la naturaleza viscoelástica del material ya que:
  - $\delta \cong 0$ º (o $\tan\delta \cong 0$) representa a un sólido elástico real;
  - $\delta \cong 90$ º (o $\tan\delta \cong \infty$) representa a un fluido viscoso; y

$\delta \cong 45$ º (o $\tan\delta \cong 1$) representa un material viscoelástico ideal.

En los elastómeros incompresibles, la relación de Poisson vale v = 0,5; y en tal caso E = G. De manera análoga, en materiales viscoelásticos lineales: E* = G*, y en tal caso los resultados de ensayos dinámicos extensionales son equivalentes a los resultados de ensayos dinámicos al corte. Por último, a partir del módulo complejo $G^*(i\omega)$ puede calcularse la correspondiente compliancia compleja $J^*(i\omega)$ y sus componentes mediante:

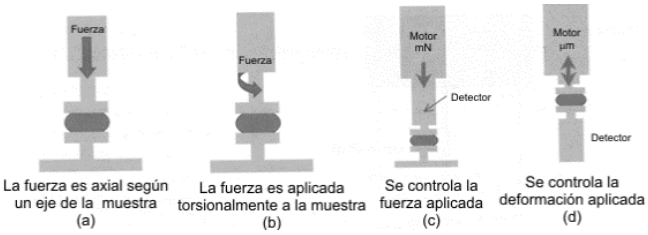
$$J^*(i\omega) = \frac{1}{G^*(i\omega)}; \qquad J'(\omega) = \frac{G'}{G'^2 + G''^2}; \quad \text{y} \quad J''(\omega) = \frac{G''}{G'^2 + G''^2}$$

4.2.3. Detalles operativos

Tipos de solicitudes y accesorios

Las siguientes figuras muestran los accesorios y tipos de solicitudes que permiten analizar masillas, espumas, o pastas poliméricas. Las figuras (a) y (b) muestran ensayos a la compresión y a la torsión, respectivamente.

La operación puede hacerse controlando fuerza aplicada y observando deformación (c), o inversamente (d).

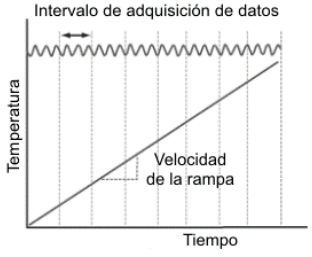


Modos operativos

Existen dos modos operativos básicos: el *isocronal* (de igual frecuencia) con rampa de temperatura, y el *isotérmico* (de igual temperatura) con rampa de frecuencia. Como veremos más adelante, la combinación de ambos modos permite extender enormemente los resultados del análisis.

a) Modo isocronal con rampa de temperatura

En el modo *isocronal*, se mantiene una frecuencia de oscilación constante y se varía T lentamente entre -150 y 600 ºC. Es el modo operativo más común y una técnica muy sensible para medir transiciones en un amplio rango de temperaturas. Se aplican perfiles de temperatura lineales, con velocidades de calentamiento de entre 1 y 5 °C/min. El material puede evaluarse a una o más frecuencias de oscilación.



b) Modo isotérmico con rampa de frecuencias

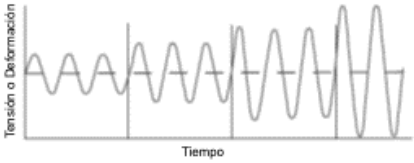
En el modo *isotérmico*, se mantiene T constante y se varía, por ejemplo, la velocidad angular (ω)

entre 0,0001 y 500 rad/s (o la frecuencia f entre 0,000016 y 80 Hz).

Verificación de la linealidad entre entrada y salida

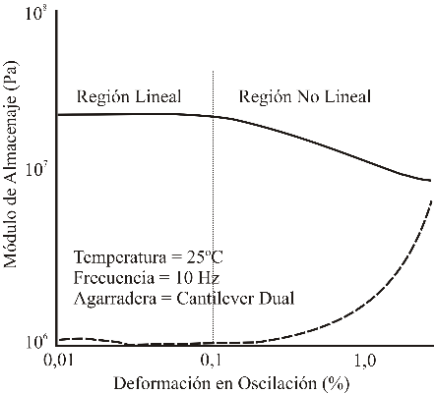
Operar en la región lineal es importante para investigar las relaciones entre estructura y propiedades, porque en tal caso los arreglos moleculares no se apartan mucho del equilibrio y las distintas respuestas dinámicas observadas son indicativas de los procesos dinámicos internos asociados.

La figura adjunta ilustra la forma de identificar la región viscoelástica lineal: se va aumentando la amplitud de la entrada con valores constantes de la frecuencia y la temperatura.



En un sistema viscoelástico lineal, el módulo de almacenaje no depende de la amplitud de la entrada. La figura siguiente muestra un barrido en amplitudes de deformación a 10 Hz, para un elastómero cargado operado en una geometría de flexión doble Cantilever.

A bajas amplitudes de deformación, los valores absolutos o magnitudes de los módulos de almacenaje (en trazo continuo) y de pérdida (en trazo discontinuo) son poco dependientes de la amplitud de la tensión. Pero para deformaciones porcentuales > 0,1 %, la caída del módulo de almacenaje indica apartamiento de la región lineal. Nótese que, fuera de la región lineal, la salida también deja de ser sinusoidal.



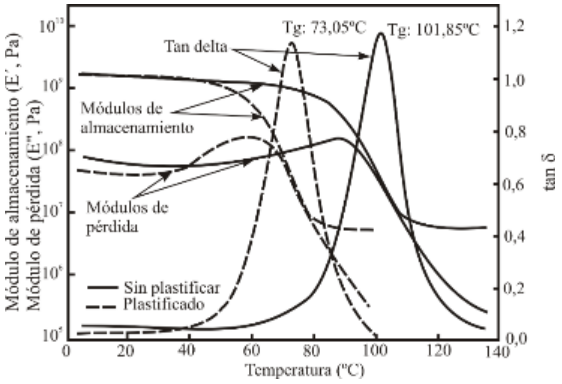
4.2.4. Tres ejemplos de aplicación

Ej. 1. DMTA isocronal de un PVC puro y un PVC plastificado

En la figura siguiente, se pueden ver los resultados de los ensayos de DMTA para un PVC puro (líneas continuas) y para el mismo PVC, pero plastificado (líneas punteadas). Se representan las variaciones con la temperatura del módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida y tan δ. Como se trata de un material más elástico que viscoso, los módulos de pérdida son en todo momento menores que los correspondientes módulos de almacenamiento, pero adoptan valores muy parecidos cerca de la Tg, indicando que el material luce más viscoelástico.

Asociando los máximos de tanδ a las Tg, se observa una importante disminución en la Tg de la muestra plastificada con respecto a la muestra sin plastificar.

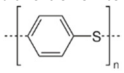
Si bien es común asociar la Tg con el máximo de tanδ, es quizás más representativo asociarlo al máximo de E".

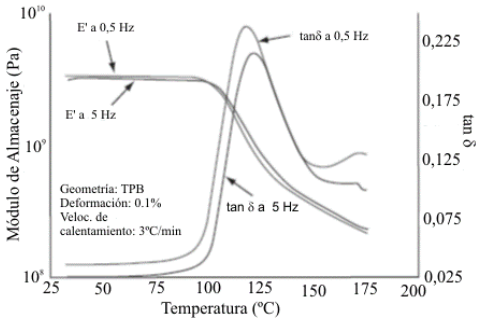


Ej. 2. DMTA Isocronal de un poli(p–sulfuro de fenileno) a dos frecuencias distintas

La figura adjunta muestra la estructura molecular del poli(*p*–sulfuro de fenileno) y los resultados de ensayos de DMTA con rampa de temperatura y a dos frecuencias distintas: 0,5 y 5 Hz.

Poli(p–sulfuro de fenileno):



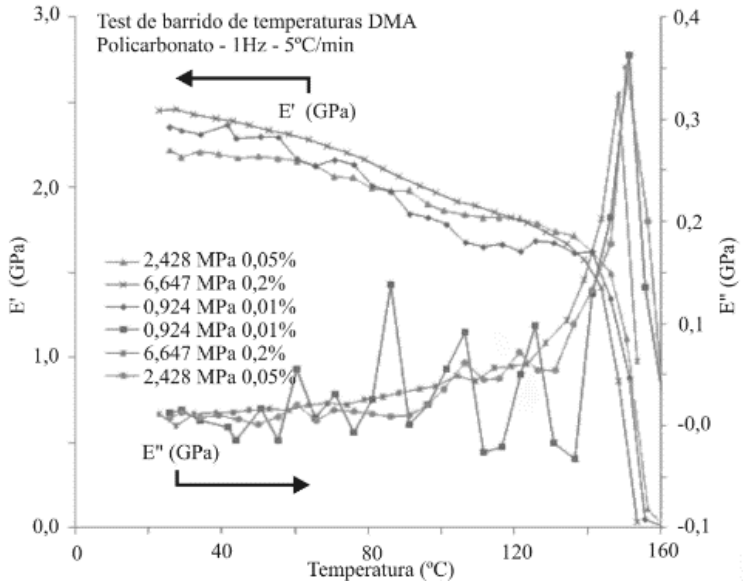


Véase que, si se estima la Tg en el máximo de tanδ, entonces su valor aumenta al aumentar la frecuencia. La razón es el efecto cinético sobre la Tg: ante mayores frecuencias, el material luce como más duro y se ablanda a una mayor temperatura.

Ej. 3. DMTA de un policarbonato (Tg ≅ 150 ºC)

Ensayo 3a) Barridos isocronales a 1 Hz, a temperaturas crecientes entre 25 y 156 ºC, con perfiles de 5 ºC/min.

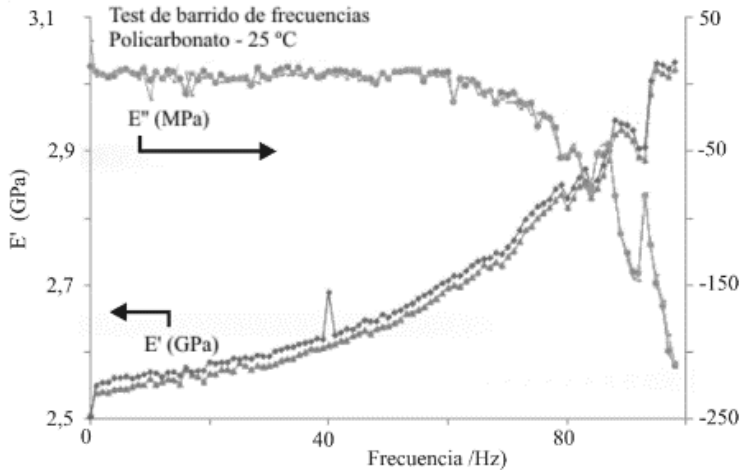
La figura siguiente muestra la variación de los módulos de almacenaje y de pérdida con la temperatura, con 3 combinaciones distintas para los valores estáticos de la tensión (en MPa) y los porcientos de deformación aplicados (en %).



Se observa que, al aumentar T, el módulo de almacenaje E' cae rápidamente al acercarnos a Tg, mientras que el módulo de pérdida E'' exhibe un máximo que es indicativo de la Tg (a ≈ 150 °C). Además, nótese que las evoluciones más suaves se obtuvieron con las mayores cargas estáticas y deformaciones iniciales (6,647 MPa y 0,2 %).

Ensayo 3b) Barridos isotérmicos a 25 ºC, aplicando frecuencias crecientes entre 1 y 98 Hz

Los gráficos siguientes se obtuvieron con 2 combinaciones distintas para las tensiones estáticas iniciales y los grados de deformación (ver valores en figura anterior). Ahora, los valores de E'' se muestran en MPa.



Nótese que los primeros puntos de las curvas reproducen las condiciones de la primera medición del ensayo 3a (1 Hz a 25 °C). Pero al aumentar la frecuencia a 25

ºC, se «congelan» los deslizamientos de las cadenas y la probeta se comporta más rígidamente. Esto se refleja en el aumento de E´ y en la caída de E''.

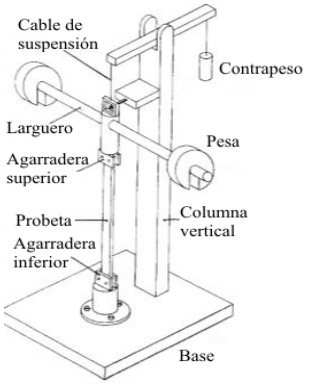
Al aumentar la frecuencia a temperatura constante, disminuye el tiempo de aplicación de la fuerza y aumenta el módulo de almacenaje. Y el mismo efecto se logra reduciendo la temperatura a frecuencia constante. Es decir, mayores frecuencias a 25 ºC equivalen a menores temperaturas a 1 Hz. Como veremos más adelante, esta equivalencia temperatura–tiempo permitiría, por ejemplo, extrapolar los resultados del primer ensayo 3a) realizados a 1 Hz, hacia temperaturas menores a 25 ºC.

4.3. Oscilaciones torsionales libres y amortiguadas

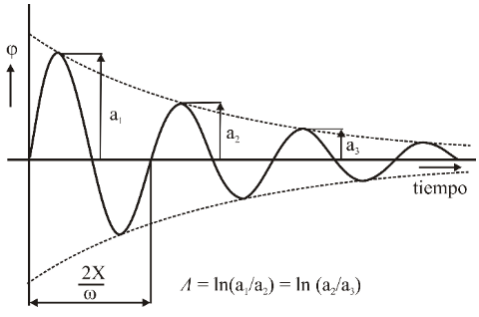
4.3.1. Péndulo de torsión

El péndulo de torsión es un equipo más sencillo y mucho menos costoso que el espectrómetro mecánico. Se basa en medir las oscilaciones libres y amortiguadas de probetas poliméricas sujetas a la torsión a partir de un desplazamiento angular inicial. A cada temperatura, y empleando frecuencias cercanas a 1 Hz, se mide la frecuencia natural de la oscilación y el decremento logarítmico de la amplitud. También a cada temperatura, la frecuencia de oscilación es indicativa del módulo de almacenaje y el decremento logarítmico lo es de la tangente de pérdida. La probeta puede ser cilíndrica (de longitud ℓ y radio r), y su masa se considera despreciable frente a la masa del péndulo de torsión.

Las figuras siguientes ilustran un péndulo de torsión (a), y una típica curva oscilatoria amortiguada (b). De la función $\varphi(t)$, se determinan: i) el período ($T = 2\pi/\omega$); y ii) el decremento logarítmico de la amplitud: $\Delta = \ln(a_1/a_2)$. La frecuencia natural de la oscilación se modifica ajustando el momento de inercia del sistema (I, en kg m^2) y variando la posición de los pesos de la barra transversal.



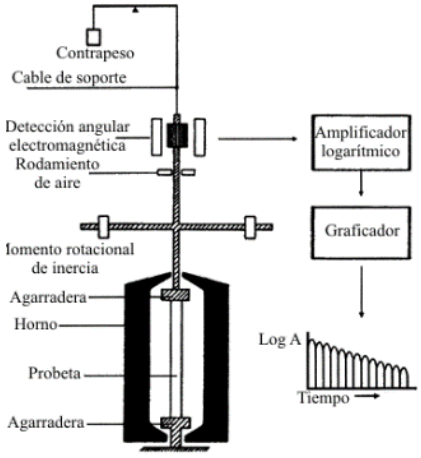
(a)



(b)

En el equipo anterior, la probeta se fija en su extremo inferior, y el péndulo de torsión se sostiene desde arriba con un alambre de rigidez torsional despreciable con respecto a la rigidez de la probeta.

La figura siguiente muestra un equipo más elaborado, que incluye un horno para analizar la muestra a distintas temperaturas, mide el ángulo de la oscilación con un detector magnético, y determina el decremento logarítmico de la pendiente del gráfico del logaritmo del valor absoluto de la amplitud vs. el tiempo. Para evitar deformaciones permanentes en el material, se procura generar respuestas temporales de amplitudes pequeñas.



4.3.2. Determinaciones

A cada temperatura, se impone un momento de inercia conocido I y se miden: a) la velocidad angular $\omega = 2\pi/T$ (rad/s); y b) el decremento logarítmico de la amplitud (Δ), definido como:

$$\Delta \equiv \ln (a_n / a_{n+1}) \qquad \text{(adimensional);}$$

donde a_n es la amplitud de la enésima oscilación.

Puede demostrarse que las fórmulas siguientes relacionan las mediciones con la magnitud del módulo complejo de torsión [$|G^*(\omega)|$] y la tangente de pérdida:

$$|G^*(\omega)| = G(\omega) = \frac{2\,\ell\,I\,\omega^2}{\pi\,r^4} \qquad \left({}^{N}/_{m^2} = \frac{m\,kg\,m^2}{m^4\,s^2} = \frac{kg}{m\,s^2}\right)$$

$$\tan \delta(\omega) \cong {}^{\Delta}/_{\pi} \qquad \text{(con oscilaciones pequeñas)}$$

donde ℓ y r son la longitud y radio de la probeta cilíndrica.

A partir de dichos pares de valores medidos a distintas temperaturas, se emplea el siguiente sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas para calcular los valores de los componentes cartesianos del módulo complejo [$G'(\omega)$ y $G''(\omega)$]:

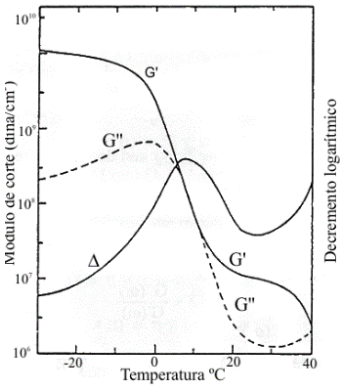
$$G(\omega) = \sqrt{(G'')^2 + (G')^2}$$

$$\tan \delta(\omega) = G''(\omega)/G'(\omega)$$

Ej. Copolímero aleatorio de estireno–butadieno ensayado en péndulo de torsión entre -30 y 40 ºC

Para un copolímero aleatorio de estireno y butadieno, la figura adjunta muestra la dependencia con la temperatura de G', G'', y el decremento logarítmico.

Nótese que las variaciones del decremento logarítmico Δ ($\cong \pi \tan\delta$) son proporcionales a las variaciones de $\tan\delta$.



4.3.3. Definiciones alternativas para la Tg

Además del máximo de $\tan\delta$, se proponen dos definiciones alternativas (y en principio preferibles) para definir la Tg: a) temperatura a la cual G'' es máximo; y b) temperatura a la cual G' alcanza el valor promedio entre las mesetas vítrea y gomosa, y se advierte que si se emplean escalas logarítmicas, entonces el valor medio de G' se encuentra más cerca del módulo vítreo que del módulo de la meseta gomosa. La primera alternativa genera normalmente valores menores de Tg que cuando la Tg se asimila con los máximos de $\tan\delta$ o del decremento logarítmico.

Capítulo 5.
Ensayos mecánico-dinámicos y modelos paramétricos

1. DMTA OSCILATORIO: RELAJACIONES MOLECULARES Y MEDICIONES TÍPICAS

El *análisis termomecánico dinámico oscilatorio* (*dynamic mechanical and thermal analysis*, o DMTA) permite determinar las propiedades viscoelásticas dinámicas lineales de materiales poliméricos a partir de respuestas a perturbaciones sinusoidales con amplitudes que se limitan a la zona elástica–lineal de los ensayos de esfuerzo–deformación. Con control de la temperatura, la técnica permite caracterizar al polímero en una amplia gama de tiempos y temperaturas.

Hemos visto que, según la evolución de las energías involucradas, los materiales se clasifican en: a) sólidos perfectamente elásticos, cuando la energía suministrada se almacena en su totalidad como energía potencial; b) líquidos puramente viscosos, cuando la energía suministrada se disipa íntegramente en forma de calor; y c) materiales viscoelásticos, cuando la energía suministrada se disipa solo en parte, calentándose y quizás deformándose en forma permanente.

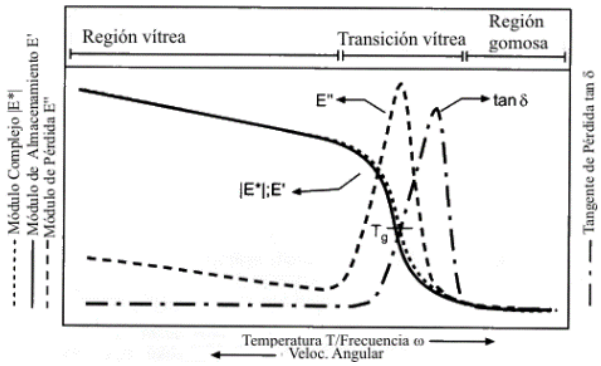
De los resultados de ensayos termomecánicos dinámicos, pueden inferirse parámetros moleculares y morfológicos como: a) la cristalinidad, b) la orientación molecular, c) el grado de entrecruzamiento, d) la copolimerización o la plastificación, e) el efecto del agregado de cargas sólidas, etcétera. Recordemos los principales resultados de los ensayos de DMTA en amorfos y semicristalinos.

1.1. DMTA de amorfos y semicristalinos

1.1.1. Polímeros amorfos: barridos en temperatura a frecuencia constante

Ej. 1. Termoplástico amorfo: variaciones de tan δ y de las magnitudes del módulo complejo (E*) y sus componentes (E´ y E´´)

La figura siguiente muestra los resultados de un ensayo de DMTA de un sólido amorfo. Emplea escalas lineales para las ordenadas y las abscisas.



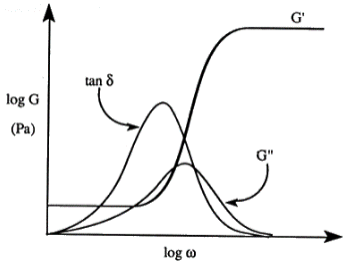
Los termoplásticos empleados en la fabricación de piezas estructurales son más elásticos que viscosos, y el módulo de almacenaje es generalmente varios órdenes de magnitud mayor que el módulo de pérdida. En tales casos, la magnitud del módulo complejo casi coincide con la magnitud del módulo de almacenaje a temperaturas alejadas de la Tg; mientras que el módulo de pérdida solo cobra cierta importancia durante la transición vítrea.

A bajas T, el material es vítreo, lo que significa que no ocurren grandes movimientos de cadenas y que los puntos de enredamientos actúan como puntos de entrecruzamiento. Durante la Tg, una fracción importante del material se transforma en inelástica, y parte de la energía absorbida se convierte en calor debido a fricciones moleculares internas. Estrictamente, la Tg queda determinada por el máximo del módulo de pérdida y/o por el valor medio del módulo de almacenaje (equidistante entre las mesetas vítreas y gomosa si se usan escalas lineales para los módulos). Nótese que el máximo de tan δ (= E"/E') ocurre a T > Tg, porque a T > Tg, E" decae más rápidamente que E'.

1.1.2. Amorfos ideales: barridos en frecuencia a temperatura constante

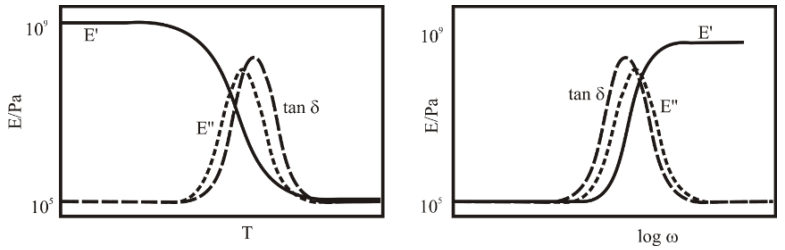
Supongamos el análisis por DMTA de una goma a T ambiente. Pero en lugar de medir el módulo complejo a distintas T, lo medimos ahora a una temperatura fija y > Tg, pero a distintas velocidades angulares ω (de dimensión t^{-1}).

En la figura adjunta se representa a G'(ω) G"(ω) y tan δ(ω) en un gráfico doble logarítmico. Se observa que en el rango de frecuencias donde G'(ω) sube rápidamente, tan δ y G"(ω) aumentan en varios órdenes de magnitud hasta alcanzar máximos.



Como antes, el máximo de G"(ω) señala la posición típica de una Tg, pero ahora con mediciones a T constante. Curiosamente, este comportamiento de las gomas a T > Tg, también se observa en polímeros fundidos a altas temperaturas y en polímeros vítreos a T ambiente, con las únicas diferencias que las variaciones ocurren

a frecuencias muy distintas. Así, por ejemplo, si a un fundido lo sometemos a una distorsión muy rápida, su respuesta luce elástica como la de un vidrio (es decir, exhibirá un alto módulo). Análogamente, si cargamos a un polímero vítreo durante muchos años, observaremos la deformación característica de una goma o un fundido. Resumiendo, los plásticos amorfos muestran comportamientos equivalentes ante variaciones de *T* o de logω; y esto se ilustra en las figuras siguientes.



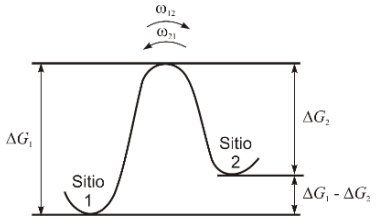
1.2. ¿Transiciones o relajaciones?

El término transición es estrictamente aplicable a fenómenos termodinámicos de primer orden, por lo que estrictamente es solo asociable a Tm.

En cambio, las relajaciones moleculares son fenómenos cinéticos asociados a evoluciones viscoelásticas. Cuando un polímero es desplazado de su equilibrio por solicitaciones externas, este tenderá a regresar a su estado inicial cuando se anulen dichas solicitudes. Denominamos relajación al proceso viscoelástico de la caída de la tensión hacia el equilibrio.

En un sentido amplio, una relajación molecular se relaciona con la habilidad de una cadena para reacomodarse y efectuar transiciones moleculares. Por ejemplo, en la figura siguiente se observa que para que ocurra una transición *gauche–trans* en el PE, la unión deberá superar una barrera de energía libre ΔG_2.

Y dicha transición puede ser causada tanto por un aumento en la temperatura como por un estiramiento bajo tensión que favorezca las conformaciones extendidas todo *trans*.

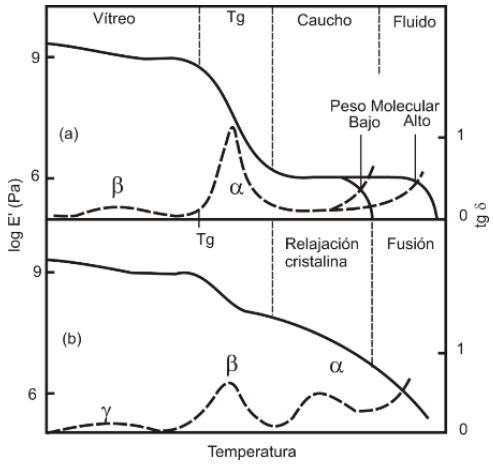


En un material real, el proceso global de relajación es muy complejo porque cada uno de los movimientos elementales posibles (de rotación, segmentales, etcétera), se ven afectados por interacciones estéricas de corto y largo alcance. Por analogía con los modos vibracionales en espectroscopia IR, los distintos procesos de relajación en polímeros se conocen como «modos»; y a cada modo se le asigna un tiempo de relajación característico τ_i. Además, el acoplamiento entre los distintos modos de relajación es en general no lineal, y muchas veces se observa una distribución suave (o espectro) de relajaciones que involucra a un gran número simultáneo de modos de relajación.

Los tiempos de relajación necesarios para desenredar a las cadenas son muchísimo mayores que los asociados a cambios conformacionales. Así p.ej., un polímero líquido de baja masa molar exhibe cambios conformacionales o relajaciones rapidísimas, del orden de 10^{-10} s. En cambio, en un fundido de PS de $\bar{M}_w$ = 144000 g/mol, los tiempos de relajación son cercanos a los 5 min., debido a los enredamientos moleculares.

La relajación molecular también depende fuertemente del estado térmico del material. Si enfriamos un fundido y nos acercamos a la Tg, los tiempos de relajación aumentan enormemente. En el estado vítreo, los cambios conformacionales de las cadenas principales se encuentran fuertemente restringidos, pero sin embargo continúan relajándose las cadenas laterales.

El problema se agrava en sistemas heterogéneos semicristalinos. La figura siguiente compara los diagramas DMTA de polímeros amorfos (gráfico superior) y semicristalinos (gráfico inferior), empleando escalas logarítmicas para los módulos.

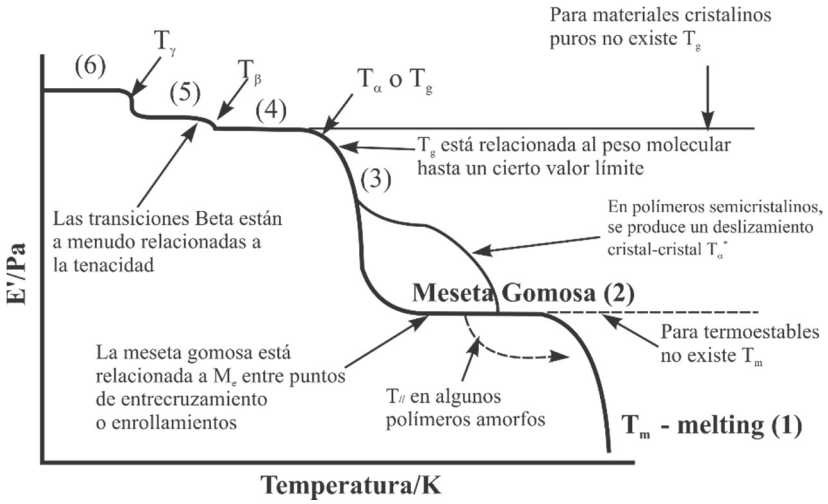


Las relajaciones moleculares son de naturaleza viscoelástica y se manifiestan por máximos en tan δ que se indican con las letras griegas α, β, γ..., comenzando por la relajación de mayor temperatura.

En materiales amorfos, la relajación principal corresponde a la Tg, e involucra a movimientos conjuntos de grandes segmentos de las cadenas. En materiales semicristalinos, los movimientos se encuentran dificultados por los microcristales. Mientras que a T < Tg, se relajan fundamentalmente los grupos de la fase amorfa; a T > Tg, ocurren movimientos acoplados entre las fases amorfas y cristalinas. En los termoplásticos semicristalinos, el decrecimiento del módulo de almacenaje alrededor de Tg es menos pronunciado que en los termoplásticos amorfos, porque en los primeros se relaja solo la fracción amorfa. En los polímeros fundidos, tanto E'' como tan δ crecen enormemente con T.

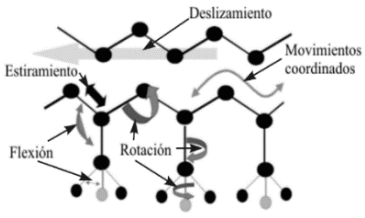
1.3. Gráfico idealizado del módulo de almacenaje vs. T

La figura siguiente muestra un gráfico idealizado del módulo de almacenaje vs. T. $T_{\parallel}$ indica una transición de la goma al líquido viscoso, que es análoga a la Tg y es observada en algunos amorfos.



En la figura anterior se distinguen 6 regiones distintas, separadas entre sí por sucesivas caídas en el módulo de almacenaje.

En cada una de esas regiones, se observan distintos tipos de movimientos moleculares, y en las transiciones ocurren los movimientos combinados. La figura adjunta muestra las secciones involucradas en las distintas relajaciones moleculares de la figura anterior.



A muy bajas temperaturas, en la región (6) de la figura anterior solo son posibles los movimientos locales alrededor de puntos fijos. Aumentando la temperatura, en la región (5) se observan *estiramientos* y *flexiones* (ver dibujo). En la región (4) ya aparecen *rotaciones* en la cadena principal y en los grupos laterales. La región (3) corresponde a la Tg, y aparecen los *movimientos coordinados* de grandes pedazos de cadenas, y en la meseta gomosa de la región (2) aparecen movimientos coordinados y deslizamientos de cadenas. Por último, en la región (1) del fundido se observan deslizamientos irreversibles de cadenas completas en gran escala.

1.4. Más mediciones típicas

1.4.1. Polímeros amorfos

Los polímeros amorfos homogéneos constituyen el sistema más simple, porque básicamente exhiben un único «modo» principal de relajación: el que ocurre alrededor de la Tg.

Ej. 1: DMTA isocrónico de un PVC a f = 1 Hz, con barrido de temperatura entre 25 y 130 ºC (Tg ≈ 80 ºC)

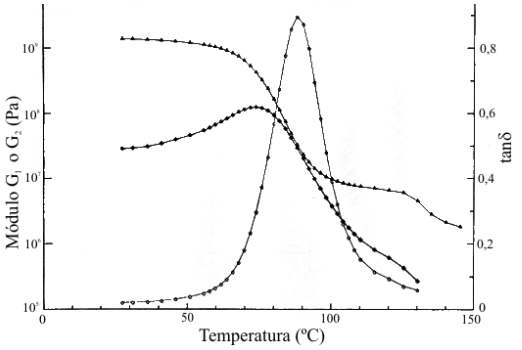
A cada deformación sinusoidal, medimos la amplitud de la tensión y el desfasaje (δ). Con dicha información, calculamos primero:

$$|G^*|(T) = \frac{\text{Amplitud de la tensión (salida)}}{\text{Amplitud de la deformación (entrada)}} \qquad \text{y} \qquad \tan\delta(T).$$

Y luego calculamos $G_1(T)$ y $G_2(T)$ a partir de:

$$|G^*|(T) = \sqrt{(G_1^2 + G_2^2)} \quad \text{y} \quad \tan\delta = \frac{G_2}{G_1}$$

Por último, representamos los resultados como en la figura adjunta; haciendo notar que se indican en forma indistinta a (G_1, G') y (G_2, G'').



Nótese lo siguiente:

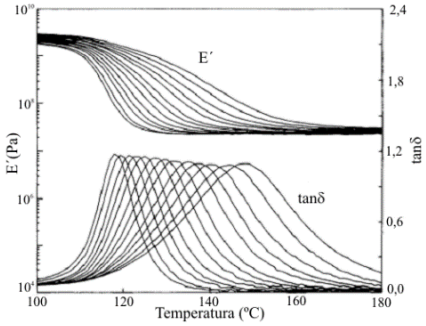
- $G_1 > G_2$ en todo el experimento, aún a Tg ≅ 80 ºC;
- los máximos de G_2 y tan δ no coinciden, y sus posiciones dependen de las escalas empleadas en G_2 y en tan δ (logarítmicas o lineales); y
- log (tan δ) = log G_2 – log G_1.

En materiales *viscoelásticos lineales*, la relación de amplitudes y el desfasaje dependen de la naturaleza del polímero, de la frecuencia de oscilación y de la temperatura, pero *no* de la amplitud de la entrada.

Ej. 2. DMTA de un PMMA mediante ensayos isocronales a 13 frecuencias distintas, y con barridos de T entre 100 y 180 ºC

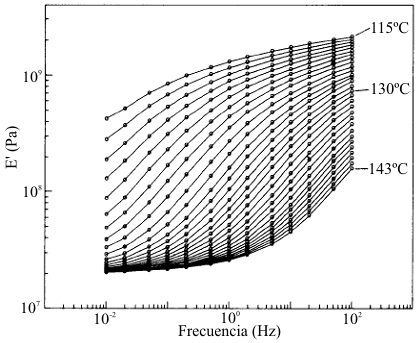
La Tg de PMMA comerciales varía entre 85 y 165 °C, y su valor depende de la frecuencia de oscilación. Un PMMA comercial fue sometido a un conjunto de 13 experimentos isocronales entre 0,01 y 100 Hz, y con barridos en T entre 100 y 180 °C. Los gráficos siguientes muestran las variaciones con la temperatura de log E' y tan δ a las 13 frecuencias empleadas.

De izquierda a derecha, las frecuencias de oscilación de las curvas valen: 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50 y 100 Hz.



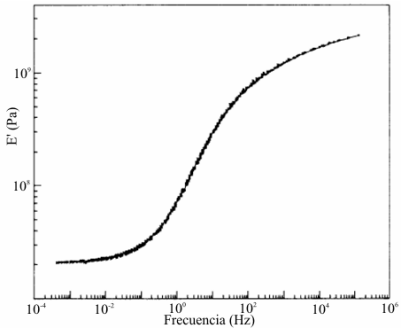
Nótese que: 1) al aumentar T, el módulo elástico cae desde unos 2 GPa a unos 30 MPa; 2) los máximos de tanδ están cercanos a la unidad, indicando sistemas viscoelásticos cuasi ideales; y 3) al aumentar la frecuencia, la Tg aumenta desde 117 y 147 °C.

La información del módulo de almacenaje de la figura anterior puede representarse en forma alternativa, adoptando a (log *f*) como variable independiente y a T como parámetro de cada curva. En tal caso, si nos limitamos a las temperaturas entre 115 °C y 143 ºC, se obtienen las curvas adjuntas.



De ambas figuras, se observa que el módulo de almacenaje puede aumentarse de 2 formas distintas: a) disminuyendo la temperatura (T) a frecuencia constante; o b) aumentando la frecuencia a T constante. Y como mayores frecuencias de oscilación equivalen a menores tiempos experimentales (t), entonces el módulo de almacenaje se incrementa disminuyendo T o t; y se disminuye incrementando T o t. Esta correspondencia tiempo–temperatura permite extrapolar enormemente las mediciones realizadas a temperaturas intermedias. Por ejemplo, adoptemos una T de referencia de 130 ºC. Las mediciones originales en el rango [0,01–100 Hz] de la figura anterior, se extrapolan hacia menores y mayores frecuencias mediante adecuados desplazamientos (en ejes doble–logarítmicos) de las curvas superiores e inferiores a la curva de referencia. Así, a partir de la curva a T = 130 ºC, desplazamos las curvas superiores hacia la derecha hasta superposición; y hacemos lo mismo con las curvas inferiores, pero corriéndolas hacia la izquierda.

Se obtiene entonces la *curva maestra* del gráfico adjunto, que es válida a 130 ºC y permite predecir los valores del módulo en un rango muy extendido de frecuencias (entre 0,0005 y 60000 Hz).

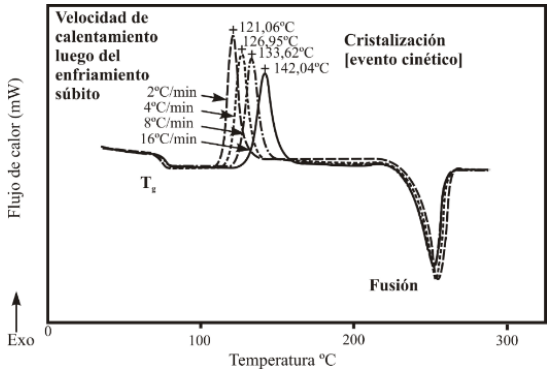


En definitiva, a 130 ºC con bajas frecuencias (o en tiempos largos), el módulo de almacenaje adopta los valores típicos de una goma ($\cong 2\times10^7$ Pa). Pero si a la misma temperatura se aplican frecuencias muy altas, el módulo de almacenaje alcanza los valores típicos de un polímero vítreo ($\cong 2\times10^9$ Pa). Más adelante, justificaremos los corrimientos en logω para la obtención de curvas maestras como en la figura anterior.

1.4.2. Polímeros semicristalinos

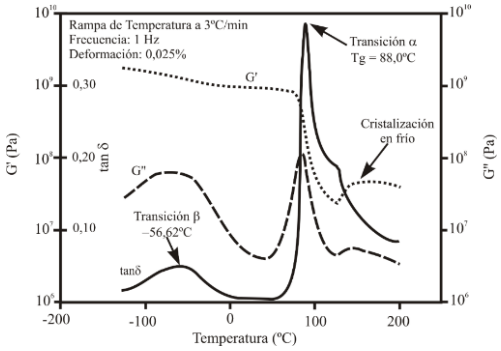
Ej. 2: PET amorfo y PET semicristalino: ensayos de DSC y DMTA con barridos en T ($Tg_{PET} \cong 75$ ºC; $Tm_{PET} \cong 255$ ºC)

Para un PET amorfo obtenido por enfriamiento rápido de un fundido a distintas velocidades de calentamiento, la figura adjunta muestra los ensayos de DSC entre $T_{amb.}$ y 280°C.



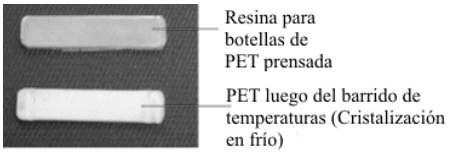
Se verifica que tanto los escalones en Tg como los picos de cristalización en $T_{cristalización}$ y de fusión en Tm dependen de la velocidad de calentamiento, y por lo tanto son procesos cinéticos.

Analicemos ahora el mismo PET amorfo de la figura anterior (obtenido por enfriamiento rápido), pero mediante un *primer ensayo por DMTA isocrónico*, con barrido de T entre -130 y 200 °C; es decir, sin alcanzar la Tm y la fusión de los cristales.

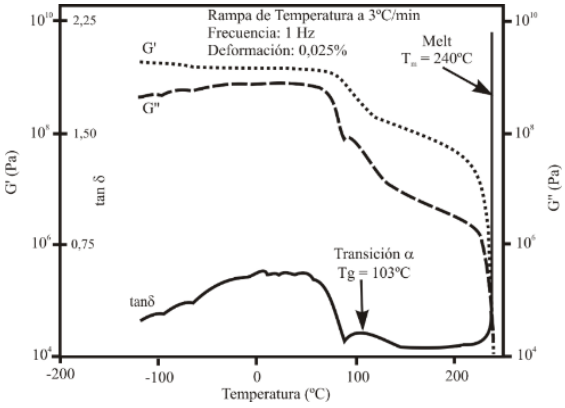


En la figura anterior, los máximos de tanδ y G" indican primero la presencia de una Tg a 88 ºC. Y luego, durante el proceso de *cristalización* a 125 ºC, se observa un *incremento* en G' y un hombro en tan δ.

Las fotografías de la derecha muestran las probetas de PET para botellas del gráfico anterior, antes y después de su cristalización «en frío» a T entre Tg y Tm.



Sometamos la muestra semicristalina de la fotografía anterior a un *segundo ensayo por DMTA isocrónico*, pero ahora entre -130 y 240 ºC (es decir, sobrepasando la Tm). Los resultados se muestran en la figura adjunta.



Se observa lo siguiente: 1) en Tg, se observa una caída mucho más suave de G', por la presencia de microcristales hasta Tm; 2) debido a los microcristales presentes en el segundo ensayo, la Tg (medida por el máximo de tan δ) aumentó a 103 ºC con respecto a los 88 ºC medidos en el estado amorfo; y 3) antes de la Tg, G'' exhibe valores mayores que en el caso del amorfo puro.

1.4.3. Sólidos termorrígidos no elastoméricos

En los termorrígidos muy entrecruzados, la estructura de red domina el comportamiento mecánico, y por ello la reducción de E' con T en Tg es mucho menos pronunciada que en los termoplásticos. Por esto, en los sólidos termorrígidos, la T máxima de aplicación del material no está determinada por la Tg sino por el co-

mienzo de la degradación térmica. En cambio, en sólidos termorrígidos poco entrecruzados, la Tg continúa siendo el límite superior práctico de aplicación del sólido, porque por encima de Tg el material se ablanda demasiado.

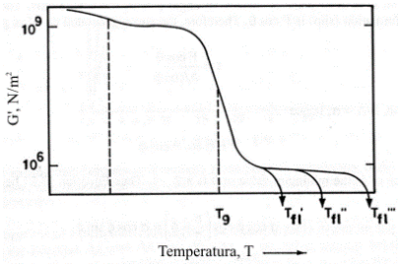
2. DMTA: ESTRUCTURA–PROPIEDADES EN POLÍMEROS SÓLIDOS

A continuación, se caracterizan las estructuras moleculares y morfológicas de polímeros mediante las variaciones con T del módulo de almacenaje y tan δ. En los materiales amorfos y homogéneos más simples, el módulo de almacenaje exhibe una gran variación alrededor de la Tg. En cambio, los materiales heterogéneos (como los semicristalinos o los multifásicos en general) son considerados materiales compuestos (*composites*), y exhiben 2 o más grados de libertad, o "modos" de relajación.

2.1. Efecto del peso molecular en polímeros amorfos

En el gráfico siguiente, se observa una relajación vidrio–goma y otra goma–fundido. El módulo vítreo resulta casi independiente de *M*, debido a la ausencia de deslizamientos de tramos de cadena. Y en general, con *M* > 10 000 g/mol, la Tg se ve poco afectada por la masa molar. En cambio, la temperatura de fluencia de la relajación goma–fundido está determinada por el número de enredamientos moleculares, y ese número sí depende fuertemente de *M*. Por ello, la meseta gomosa es bien ostensible solo para altos *M*. La figura siguiente muestra esquemáticamente el efecto del peso molecular sobre la variación del módulo de corte con la temperatura.

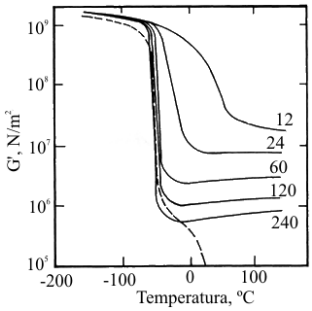
T_g es la temperatura de transición vítrea; y T_{fl}', T_{fl}'' y T_{fl}''' son las temperaturas de *fluencia* de materiales de pesos moleculares bajos, medios y altos, respectivamente.



2.2. Efecto del grado de curado

Consideremos el efecto del grado de curado sobre el módulo de corte.

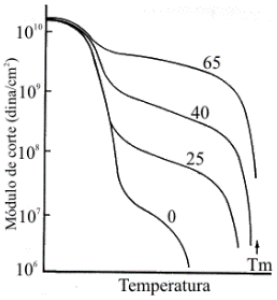
La figura adjunta muestra (en curva punteada) el ensayo de un caucho natural sin vulcanizar (Tg ≅ -55 ºC), y (en curvas continuas) los ensayos de cauchos con distintos grados de entrecruzamientos, luego de haber sometido al caucho natural a radiaciones de electrones de intensidades crecientes. El parámetro de las curvas es el número medio de átomos de C entre puntos de entrecruzamiento.



Se observa lo siguiente: a) en la región vítrea, el grado de curado afecta muy poco a G´; b) en la zona viscoelástica intermedia, la Tg se ve poco afectada por curados suaves de hasta 60 átomos de C entre puntos de entrecruzamiento; y c) en la meseta gomosa, el módulo elástico aumenta fuertemente con el grado de curado y desaparece la zona de flujo. Además, nótese que una goma entrecruzada mantiene su elasticidad aún a altas temperaturas.

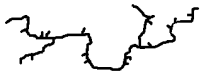
2.3. Efecto del grado de cristalinidad

La cristalinidad puede interpretarse como una forma de entrecruzamiento termorreversible. En la figura adjunta, los parámetros sobre las curvas indican el *grado de cristalinidad*. En el intervalo térmico entre Tg y Tm, se observa un aumento muy notorio de G' con el grado de cristalinidad.



Ej. DMTA de dos tipos de polietilenos: un LDPE y un LHDPE

El *polietileno de baja densidad* (LDPE, ρ = 0.92 g/cm^3) es un plástico blando, muy ramificado (ver figura) y por ello prácticamente amorfo. Se obtiene por polimerización radicalaria a muy altas presiones y temperaturas.

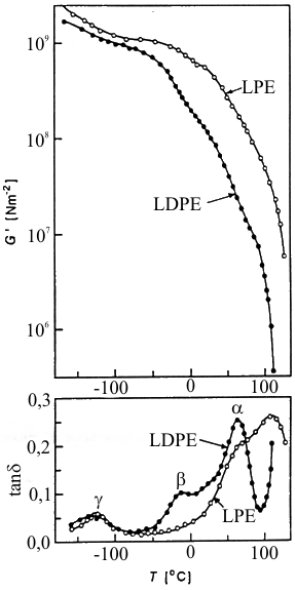


En cambio, el *polietileno lineal de alta densidad* (LPE o LHDPE, ρ = 0.95 g/cm^3) es un polímero poco ramificado (ver figura) y por ello muy cristalino. Se obtiene en polimerizaciones Ziegler–Natta.

Para los polietilenos mencionados, el gráfico adjunto muestra los ensayos de DMTA a 1 Hz, y con T entre -160 y +130 ºC.

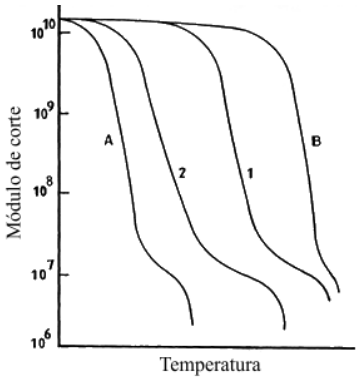
Los puntos negros corresponden al LDPE muy poco cristalino, y los blancos al LPE muy cristalino. El PE poco cristalino exhibe la transición β en tan δ que se asocia a la Tg; pero dicha transición no se observa en el LPE.

Nótese lo siguiente: a) los valores de G' para el LHDPE son bastante más altos que para el LDPE, especialmente por encima de la Tg; b) las transiciones α asociadas a Tm son complejas, porque involucran a relajaciones cristalino–amorfas acopladas; c) la transición β (a Tg $\cong$ -40 ºC) solo se observa en el LDPE, y no en el LHDPE, por las grandes restricciones que la fase cristalina impone sobre la fase amorfa; y d) las transiciones γ (a T $\cong$ -120 ºC) involucran procesos locales de relajación.

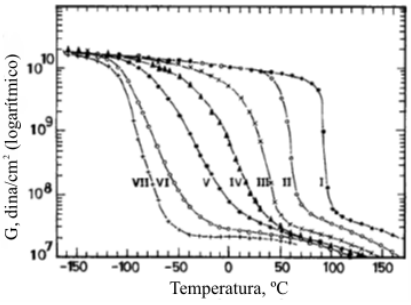


2.4. Efectos de la composición en copolímeros homogéneos y de la presencia de plastificantes en homopolímeros vítreos

Los copolímeros aleatorios de secuencias cortas exhiben una única fase, y sus Tg's son normalmente intermedias entre las Tg de los homopolímeros (A y B) correspondientes, como se observa en la figura adjunta. Nótese que las Tgs dependen de la composición química media global, y que la heterogeneidad química genera un ensanchamiento en el rango de las transiciones vítreas de los copolímeros con respecto a los homopolímeros.



Los gráficos de la figura adjunta resultan similares a los de un PVC con agregados crecientes de hasta 59 % de dietil hexil succinato. Las curvas I a VII contienen, respectivamente, los siguientes porcentajes de polímero en el material: 100 %, 91 %, 79 %, 71 %, 61 %, 52 %, y 41 %.



El PVC sin plastificar (duro y quebradizo) permita producir caños para agua caliente. Con plastificación, el PVC se transforma desde duro y tenaz (para usos en interiores de coche) hasta blando y tenaz (para la fabricación de cortinas de baño).

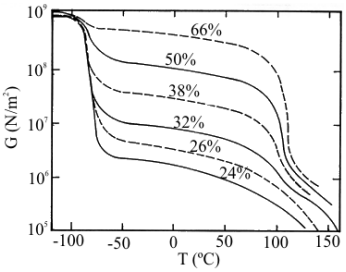
Del punto de vista mecánico, el uso de plastificantes permite disminuir la Tg y aumentar la tenacidad. Pero como contrapartida, también disminuyen el módulo elástico, la tensión de cedencia (*yield*) y la resistencia tensil. Recordar además que la tenacidad, la tensión de cedencia y la resistencia tensil se determinan en ensayos destructivos a la elongación y no en ensayos de DMA oscilatorios.

2.5. Efecto de secuencias largas en copolímeros heterogéneos (en bloques o de injerto)

Ej. SBS tribloques

La figura siguiente muestra los ensayos de varios copolímeros tribloque SBS de distintas composiciones globales de estireno. El parámetro de los gráficos es la fracción en peso de estireno en el copolímero. Así, el SBS con 24 % de estireno es un elastómero termoplástico con dominios duros dispersos que actúan como puntos duros de entrecruzamiento físico hasta la $Tg_{,PS}$. En cambio, el SBS con 66 % de estireno se comporta como un PS «ablandado» por la goma.

En las curvas adjuntas, se observan dos transiciones vítreas: de la fase de PB a -80 ºC y de la fase PS a 110 ºC. Y entre ambas Tg, el módulo queda determinado por el % de PS en el copolímero tribloque. A diferencia de una goma vulcanizada, nótese que ahora el sistema fluye a $T > Tg_{,PS}$.



2.6. Efecto de los grupos polares

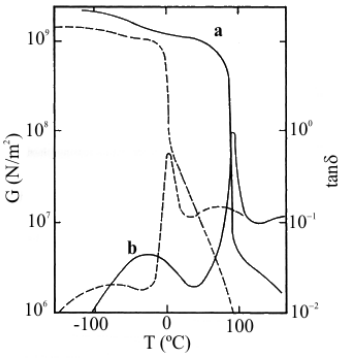
2.6.1. Presencia de grupos polares en la cadena principal

Ej. Comparación entre el PVC y el PP

El volumen del átomo de Cl en el PVC es similar al volumen del grupo metilo en el PP. Sin embargo, la mayor polaridad del Cl con respecto al grupo metilo determina que Tg_{PVC} (≅ 90 ºC) > Tg_{PP} (≅ 0 ºC).

Para el PVC (curvas continuas) y para el polipropileno (curvas punteadas), la figura adjunta muestra las variaciones con la temperatura de: (a) el módulo de corte, y (b) la amortiguación.

Nótese que los grupos polares del PVC incrementan bastante el módulo vítreo; y de hecho, la polaridad es la herramienta más efectiva para aumentar dicho módulo en la región vítrea (que como ya hemos visto, depende poco de la masa molar).

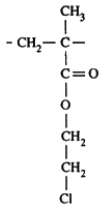


2.6.2. Presencia de grupos polares en las cadenas laterales

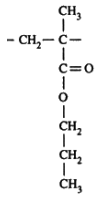
El efecto del átomo polar se ve reducido si se lo aleja de la cadena principal.

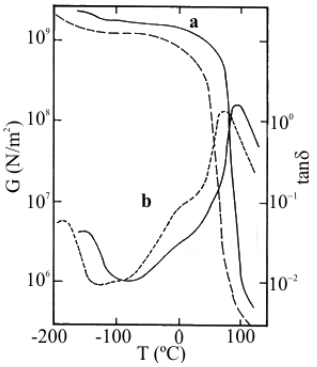
Ej. Ensayos de DMTA a 1 Hz de un poli(2–cloroetilmetacrilato), curvas continuas; y de un poli(*n*–propilmetacrilato), curvas discontinuas.

poli(2–cloroetil metacrilato)



poli(*n*–propil metacrilato)





Comparado con el caso anterior, se observa ahora que la Tg del poli(2–cloroetil metacrilato) es solo 20 ºC mayor que la Tg del poli(*n*–propil metacrilato). Además, comparando el poli(2–cloroetil metacrilato) con el PVC, el aumento potencial de la Tg por agregado de grupo polar carbonilo se compensa por exhibir cadenas laterales más largas que aumentan la flexibilidad molecular.

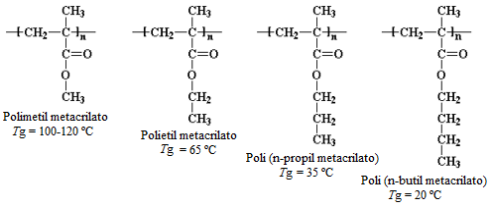
2.7. Factores estéricos

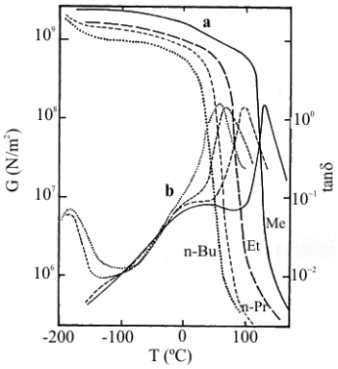
Si bien las cadenas laterales rígidas incrementan la Tg, las cadenas laterales largas y flexibles reducen la Tg.

Ej. Variación con T del módulo de corte (curva a) y amortiguación (curva b) a 1 Hz en función de la temperatura para varios poli(n–alquil) metacrilatos

Las figuras siguientes muestran las estructuras químicas, las Tg y los resultados de DMTA de: un polimetil metacrilato (curvas continuas); un polietil metacrilato

(curvas de trazos largos)); un poli (n–propil) metacrilato (curvas de trazos cortos); y un poli (n–butil) metacrilato (curvas punteadas).





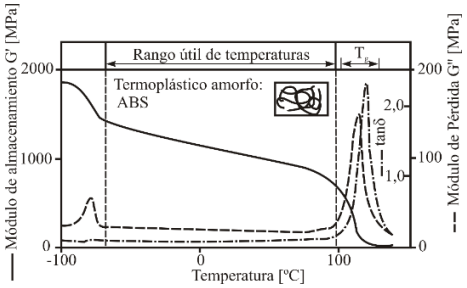
Se observa que al aumentar la longitud del grupo alquilo, se reducen la Tg y el módulo vítreo.

2.8. Temperaturas de uso de varios tipos de polímeros

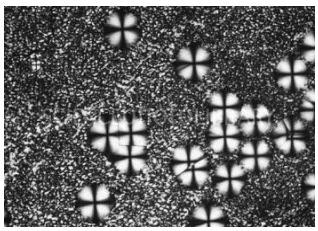
En los gráficos siguientes, se muestran los rangos útiles de temperaturas para varios polímeros. Dichos rangos se encuentran limitados por las Tg, por las Tm y/o por las temperaturas de descomposición ($T_{descomp.}$). Los módulos se muestran con escalas lineales.

a) T_{uso} entre dos Tg: caso del ABS (un termoplástico amorfo y heterogéneo)

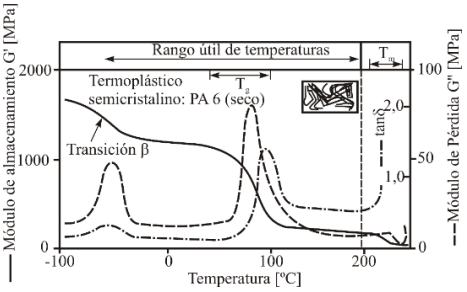
$Tg_{PB} < T_{uso} < Tg_{SAN}$



b) T_{uso} < Tm: caso del Nylon 6 (un termoplástico semicristalino)

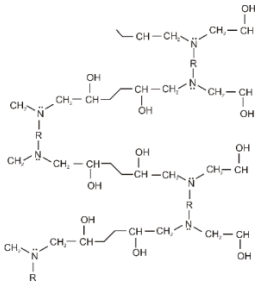


$T_{uso} < Tm_{Nylon6}$

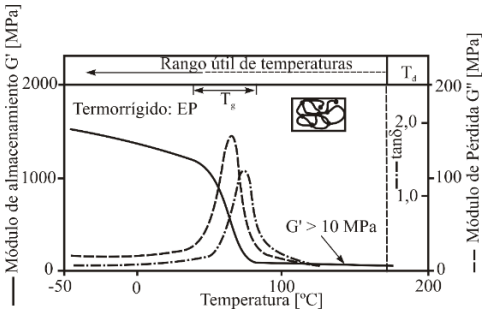


En el Nylon 6, la transición β se debe al ablandamiento de los segmentos de cadena con 6 metilenos.

c) $T_{uso} < T_{descomp.}$: caso de la resina epoxi curada con una diamina (un termorrígido altamente entrecruzado)

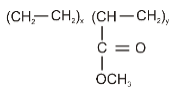


$T_{uso} < T_{descomp.}$

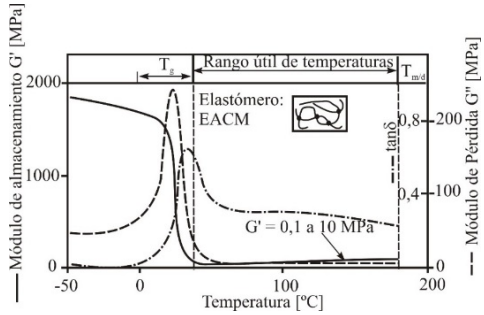


Nótese que en este caso, la Tg no importa demasiado.

d) $Tg < T < Tm$ o $T_{descomp.}$: caso del copolímero de etileno y acrilato de metilo (EACM) entrecruzado



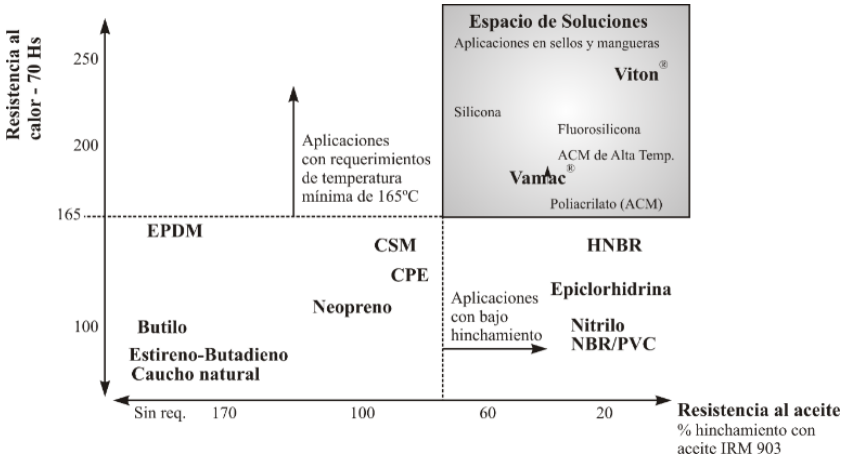
$Tg < T_{uso} < Tm$ o $T_{descomp.}$



Este último material es un elastómero poco entrecruzado que se obtiene por curado con un peróxido del copolímero base EACM. Alternativamente, se produce un terpolímero con ácido acrílico, y se curan los grupos ácido con una diamina (de funcionalidad 4). El elastómero acrílico es muy resistente a la temperatura y a los aceites, razón por la cual se lo usa en mangueras y sellos de motores térmicos.

* * *

Para los *elastómeros más importantes*, el siguiente gráfico (fuente: empresa Du Pont) compara las resistencias al calor y al hinchamiento con aceite.



Nótese lo siguiente: a) los elastómeros más comunes basados en monómeros diénicos no polares como el copolímero de estireno–butadieno (SBR) son poco resistentes al calor y al aceite; b) los elastómeros de monómeros diénicos que incluyen grupos polares como el policloropreno (o Neoprene^{MR}) y el caucho nitrilo (NBR) son más resistentes al aceite que los no polares, pero son poco resistentes al calor; y c) los elastómeros de monómeros fluorados como el Vamac^{MR} y Viton^{MR} resisten al calor y al aceite, por lo que se usan en sellos y mangueras de motores de automóviles.

3. MÓDULO COMPLEJO, VISCOSIDAD COMPLEJA Y COMPLIANCIA COMPLEJA

La siguiente tabla resume los comportamientos de *sistemas ideales* ante deformaciones sinusoidales de corte.

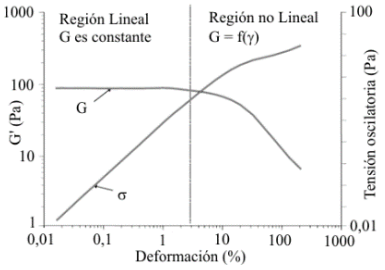
	Entrada en deformación	Relaciones constitutivas (o definiciones de G_0 y η_0)	Salida en tensión
a) Sólido elástico ideal	$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \rightarrow$	$\tau(t) = G_0\, \gamma(t)$	$\rightarrow \tau(t) = \tau_0\, \text{sen}(\omega t)$
	(γ_0: amplitud de la deformación; ωt: ángulo en rad)	($G_0 = \tau_0/\gamma_0$ = cte. e independiente de γ_0)	(en fase con la entrada) $\tau_0 = G_0\gamma_0$

b) Fluido Newtoniano ideal	$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \rightarrow$	$\tau(t) = \eta_0 \dot{\gamma}(t)$	$\rightarrow \tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t)$
	$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t)$	(η_0 = cte. e independiente de $\dot{\gamma}$) $\tau(t) = \eta_0 \gamma_0 \omega \cos(\omega t)$ $\eta_0 = \frac{\tau_0}{\gamma_0 \omega} = \frac{G_0}{\omega}$	(adelantada 90° con la entrada) $\tau_0 = \eta_0 \gamma_0 \omega$ $[\eta \gamma_0 \omega] = \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2} \frac{1}{\text{s}} = \text{Pa}$

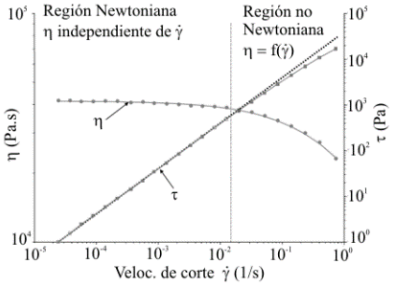
3.1. Sistemas viscoelásticos reales

Para sistemas reales, las figuras siguientes muestran las variaciones del módulo y de la viscosidad ante valores crecientes de: a) tensiones y deformaciones en sólidos, y b) tensiones y velocidades de deformación en fluidos.

(a) Módulo elástico y tensión *vs.* deformación en un sólido real.



(b) Viscosidad y tensión *vs.* velocidad de deformación en un fluido real.

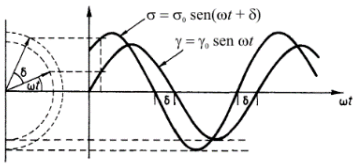


Se observa que: a) en un sólido real típico, la ley de Hooke se verifica solo para deformaciones menores al 1 %; y b) en un fluido real típico, la viscosidad permanece independiente de la velocidad de deformación solo para velocidades de deformación menores a 0,01 s^{-1}.

3.2. Sistemas viscoelásticos lineales

Hemos visto que en los sólidos y fluidos ideales, los parámetros G_0 y η_0 se mantienen constantes a temperatura constante, y son independientes de la frecuencia de oscilación. En cambio, en los materiales viscoelásticos lineales, tanto el módulo como la viscosidad dependen de la frecuencia de oscilación, pero no de los valores absolutos de las amplitudes.

En un *material viscoelástico lineal*, se espera que ante entradas sinusoidales en deformación, la tensión resulte también sinusoidal pero adelantada con respecto a la deformación en un ángulo δ entre 0 y π (ver figura siguiente).



El desfasaje δ es una medida de la relación entre la energía disipada en forma irreversible (o «de pérdida» por respuesta viscosa) y la energía potencial recuperable (o «de almacenaje» por respuesta elástica).

Matemáticamente, el sistema no causal se representa por las expresiones:

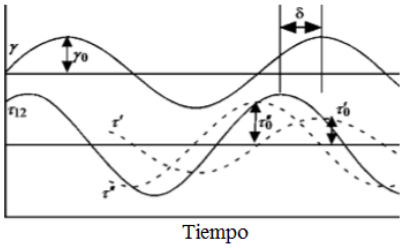
Entrada: $\gamma(t) = \gamma_0 \operatorname{sen}(\omega t)$ (1)

Salida: $\tau(t) = \tau_0 \operatorname{sen}(\omega t + \delta)$ $(0 < \delta < 90\ º)$ (2)

De la ec. (2), resulta:

$$\tau(t) = (\tau_0 \cos\delta) \operatorname{sen}\omega t + (\tau_0 \operatorname{sen}\delta) \cos\omega t \quad (3)$$

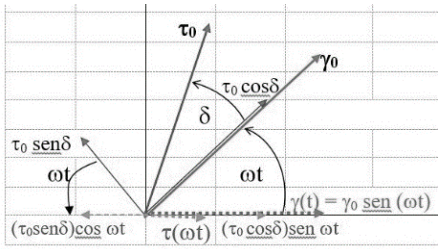
La ec. (3) equivale a descomponer el vector de la tensión en dos componentes: uno en fase con la elongación sinusoidal (de amplitud $\tau_0' = \tau_0 \cos\delta$), y otro adelantado en 90 º con respecto a dicha elongación (de amplitud $\tau_0'' = \tau_0 \operatorname{sen}\delta$), ver figura adjunta.



3.3. Módulo complejo: interpretación geométrica

Representemos ahora a la tensión y a la deformación mediante los fasores τ y γ respectivamente; es decir como vectores de magnitudes τ_0 y γ_0, que se encuentran desfasados en δ rad, y rotan a velocidad angular constante ω (rad/s) en sentido antihorario. Además, descompongamos a τ en sus componentes normal y paralelo a γ (de magnitudes $\tau_0 \operatorname{sen}\delta$ y $\tau_0 \cos\delta$); y proyectemos a todos los fasores sobre el eje horizontal.

Nótese que para cualquier tiempo t, todas las ecs. (1–3) quedan representadas por las proyecciones de los fasores sobre el eje horizontal.



En un *sólido viscoelástico* (es decir, en un material más elástico que viscoso), resulta más representativo expresar a la relación entrada–salida en términos de un módulo de corte en lugar de en términos de una viscosidad. A tales efectos, reescribimos la ec. (3) como sigue:

$$\tau(\omega t) = \gamma_0 \left[\left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos\delta \right) \operatorname{sen}(\omega t) + \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \operatorname{sen}\delta \right) \cos\omega t \right] \quad (4)$$

Definamos las siguientes variables:

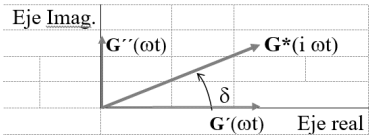
- *Relación de amplitudes*: $G_0 \equiv \frac{\tau_0}{\gamma_0}$
- *Módulo de almacenaje*: $G'(\omega) \equiv G_0 \cos\delta$ [escalar en fase con $\gamma(\omega t)$]
- *Módulo de pérdida*: $G''(\omega) \equiv G_0 \operatorname{sen}\delta$ [escalar ortogonal a $\gamma(\omega t)$]

Reemplazando estas definiciones en la ec. (4), resulta:

$$\tau(\omega t) = \gamma_0 [G'(\omega) \operatorname{sen}\omega t + G''(\omega) \cos\omega t]$$

Como en el estudio de las corrientes alternas, los cálculos se simplifican si se reemplazan las funciones trigonométricas temporales de tensión–deformación por una única función de variable compleja. A tales efectos, adoptamos a los fasores ortogonales entre sí γ y $\tau \operatorname{sen} \delta$ como el eje real y el eje imaginario de un sistema de coordenadas cartesianas giratorias. Como G' está en fase con γ, y G" está en fase con $\tau \operatorname{sen} \delta$, entonces supondremos que G' y G'' representan a los componentes real e imaginario de un *módulo complejo* G*.

El módulo complejo se encuentra adelantado en δ con respecto al eje real, como se observa en la figura adjunta:



En tal caso, podemos escribir:

$$G^*(i\,\omega t) = G'(\omega t) + i\,G''(\omega t)$$

$$G^*(i\,\omega t) = G_0[\cos\delta(\omega t) + i\,\operatorname{sen}\delta(\omega t)] \qquad (5)$$

$$G_0(\omega t) = [\tau_0/\gamma_0(\omega t)]$$

$$\tan\delta(\omega) \equiv \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$

donde $G_0(\omega t)$ es la amplitud del módulo complejo; y tan δ es un adimensional denominado *tangente de pérdida* que relaciona a la energía que se pierde en forma irreversible con la energía que se recupera en forma elástica.

$$|G^*(\omega t)| = \sqrt{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2}$$

$$\delta(\omega) = \arctan\frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$

Resumiendo, el módulo complejo transforma el modelo temporal de senos y cosenos a un *modelo frecuencial* de variable independiente ω. A cada ω, el módulo complejo queda definido por: 1) su valor absoluto G_0 ($=\tau_0/\gamma_0$) o relación de amplitudes entre tensión y la deformación; y 2) el desfasaje δ entre tensión y deformación.

Nótese que la respuesta en frecuencia queda totalmente definida por cualquiera de los siguientes pares de funciones: a) $G'(\omega)$ y tan $\delta(\omega)$, es el caso más común; b) $G'(\omega t)$ y $G''(\omega t)$; o c) $|G^*(\omega t)|$ y tan $\delta(\omega t)$.

El módulo complejo combina a dos o más parámetros en un único número complejo, y esto permite simplificar los cálculos del álgebra lineal. Sin embargo, nótese que las constantes físicas siempre están representadas por *números reales*, y en las expresiones complejas finales solo tienen sentido físico las magnitudes de los módulos y el valor del desfasaje.

En término de los módulos, los materiales se clasifican como sigue:

a) *Elástico ideal*:

$$|G^*| = G'(\omega) = G_0 = \frac{\tau_0}{\gamma_0}; \qquad G''(\omega) = 0; \qquad \tan\delta = 0$$

b) *Viscoso ideal*:

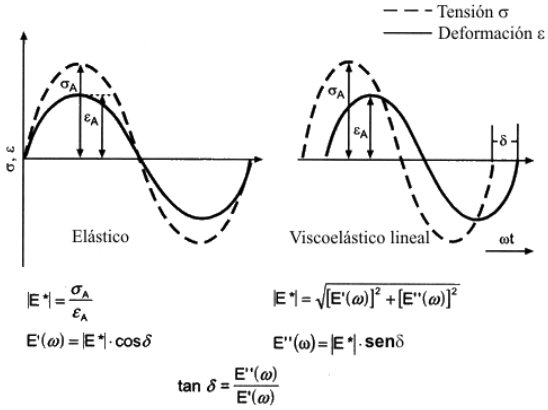
$$|G^*| = G''(\omega) = G_0 = \frac{\tau_0}{\gamma_0} = \omega\,\eta; \qquad G'(\omega) = 0; \qquad \tan\delta = \infty$$

c) *Termoplástico real típico*:

$$G' \cong 10^9 \text{ Pa (= 1 GPa)}; \qquad G'' \cong 10^7 \text{Pa (= 10 MPa)}; \qquad |G^*| \cong G'$$

$$\tan\delta = 0{,}01; \qquad \tan\delta \cong \delta \cong 0{,}01 \text{ rad.}$$

En forma análoga a los ensayos por corte, en los *ensayos oscilatorios a la tracción*, se determina un módulo complejo elongacional E*, cuyas características se muestran en la figura adjunta.



Los módulos complejos al corte y a la elongación se interrelacionan entre sí mediante:

$$E^* = 2(1-\nu)G^*$$

donde ν es el módulo de Poisson.

3.4. Viscosidad compleja

Para tener en cuenta el carácter elástico de un fluido, a partir del módulo complejo de corte, se define una viscosidad compleja de corte $\eta^*(\omega)$, que considera no solo la contribución por pérdida irreversible $\eta'(\omega)$, sino también la contribución elástica $\eta''(\omega)$ como sigue:

$$\eta^*(\omega) \equiv \frac{G^*(\omega)}{i\omega} = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i\frac{G'(\omega)}{\omega} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$$

donde $\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega}$ es la viscosidad dinámica; y $\eta'' = \frac{G'(\omega)}{\omega}$ es la viscosidad fuera de fase. La magnitud del módulo complejo es:

$$|\eta^*| = \frac{[G^*]}{\omega}$$

$$|\eta^*|(\omega) = \frac{\sqrt{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2}}{\omega} = \frac{G_0(\omega)}{\omega}$$

$G'(\omega) = G_0 \cos\delta(\omega t)$

$G''(\omega) = G_0 \text{ sen } \delta(\omega t)$

En algunos materiales, la función entre la viscosidad compleja y la frecuencia puede correlacionarse con la función de viscosidad de corte *vs.* la velocidad de deformación. Esta correlación, conocida como la relación Cox–Merz, permite estimar perfiles de viscosidad–velocidad de deformación a partir de barridos de frecuencia de oscilación para algunos materiales que son imposibles de ensayar mediante las técnicas tradicionales.

3.5. Módulo complejo y compliancia compleja

Si representamos a la tensión y a la deformación como fasores, tenemos:

$$\gamma^* = \gamma_0 \, e^{[i\,\omega t]}$$

$$\tau^* = \tau_0 \, e^{[i\,(\omega t + \delta)]}$$

En tal caso, el módulo complejo resulta:

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*}$$

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta}$$

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos\delta + i \operatorname{sen}\delta)$$

$$G^* = G' + i\,G''$$

Alternativamente, definimos a la *compliancia compleja de corte* (*complex shear compliance*) como la inversa del módulo complejo, es decir:

$$J^* = \frac{\gamma^*}{\tau^*}$$

$$J^* = \frac{\gamma_0}{\tau_0} e^{-i\delta}$$

$$J^* = \frac{\gamma_0}{\tau_0} (\cos\delta - i \operatorname{sen}\delta)$$

$$J^* = J' - i\,J''$$

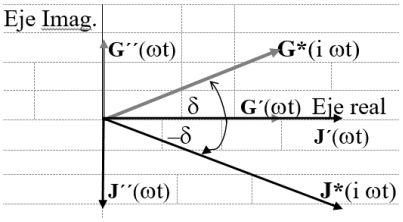
En definitiva, resultan las siguientes equivalencias entre módulos y compliancias complejas:

$$J^*(i\omega) \equiv \frac{1}{G^*(i\omega)}$$

$$J'(\omega) = \frac{G'}{G'^2 + G''^2}$$

$$J''(\omega) = \frac{G''}{G'^2 + G''^2}$$

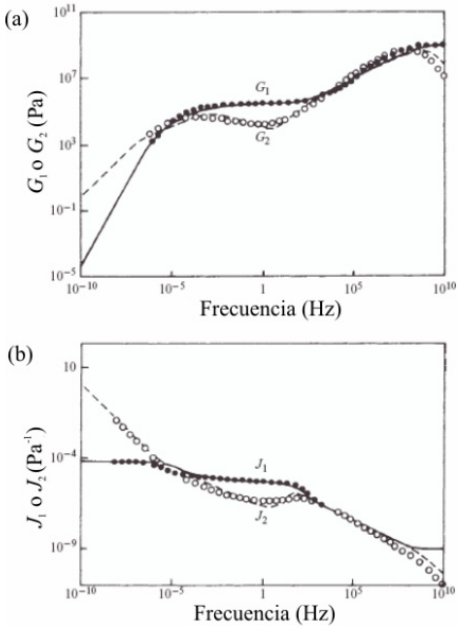
$$\tan\delta = \frac{J''}{J'} = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''}$$



La información sobre la variación con la velocidad angular de los componentes del módulo complejo equivale a la información suministrada por los componentes de la compliancia compleja, y cualquiera de ellos permite calcular la viscosidad compleja.

Ej.: DMA de un poliisobutileno de alta masa molar: módulos de corte complejos (a) y compliancias de corte complejas (b) reducidas a 25 ºC y en un amplísimo rango de frecuencias

En el gráfico siguiente, los puntos a la temperatura de referencia de 25 ºC se obtuvieron mediante mediciones directas e indirectas (con apropiados corrimientos en el eje de log f).



Las curvas corresponden a un modelo ajustado de parámetros constantes. Se observa lo siguiente: a) a muy altas frecuencias: G_1 ($\cong 10^9$ Pa) > G_2, el material se comporta como un sólido vítreo; b) a frecuencias intermedias, el material se comporta como un sólido elástico gomoso con G_1 ($\cong 10^5$ Pa) > G_2; y c) a muy bajas frecuencias (< 10^{-5} Hz, o períodos > 1 día) el material se comporta como viscoso y tiende a fluir con $G_2 > G_1$.

La tabla siguiente lista las variables asociadas a estudios reológicos con sus símbolos y unidades, clasificadas según el tipo de ensayo empleado (corte o elongación).

NOMENCLATURA PARA LA VISCOELASTICIDAD LINEAL (SOCIEDAD DE REOLOGÍA).

	Símbolo	Unidad S.I.
Ensayo de corte simple		
Deformación de corte	γ	—
Módulo de corte (módulo de rigidez)	G	Pa
Módulo de relajación de corte	G(t)	Pa
Compliancia de corte	J	Pa^{-1}
Compliancia al deslizamiento de corte	J(t)	Pa^{-1}
Compliancia de corte en equilibrio	J_e	Pa^{-1}
Compliancia de corte en estado estacionario	J_s^0	Pa^{-1}
Viscosidad compleja	$\eta^*(\omega)$	Pa s
Viscosidad dinámica	$\eta'(\omega)$	Pa s
Componente desfasado de η^*	$\eta''(\omega)$	Pa s
Módulo de corte complejo	$G^*(\omega)$	Pa s
Módulo de almacenaje de corte	$G'(\omega)$	Pa
Módulo de pérdida de corte	$G''(\omega)$	Pa
Compliancia de corte compleja	$J^*(\omega)$	Pa^{-1}
Compliancia de almacenaje de corte	$J'(\omega)$	Pa^{-1}
Compliancia de pérdida de corte	$J''(\omega)$	Pa^{-1}
Ensayo de elongación tensil		
Deformación (deformación real)	ε	—
Módulo de Young	E'	Pa
Módulo de relajación tensil	E(t)	Pa
Compliancia tensil	D	Pa^{-1}
Compliancia al deslizamiento tensil	D(t)	Pa^{-1}

Si en lugar del módulo complejo de corte, se dispone del módulo complejo tensil E*, entonces la viscosidad compleja se calcula mediante:

$$\eta^*(\omega) \equiv \frac{E^*}{\omega\, 2(1-\nu)}$$

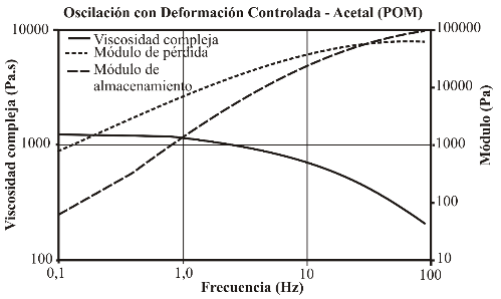
3.6. Estructuras moleculares y seguimiento de las reacciones de curado mediante módulos y viscosidades complejas

3.6.1. Viscosidad compleja y punto de cruce de módulos

Ej.: DMTA isotérmico con barrido de frecuencias de un poli(óxido de metileno (POM o "acetal"), de baja masa molar

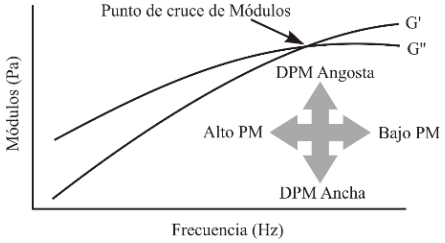
A temperatura ambiente, el POM de baja masa molar es un líquido viscoso insoluble, de estructura molecular: $-(OCH_2)_n-$.

En la figura adjunta, se representan las variaciones (con la frecuencia) de la viscosidad compleja, el módulo de almacenaje, y el módulo de pérdida.



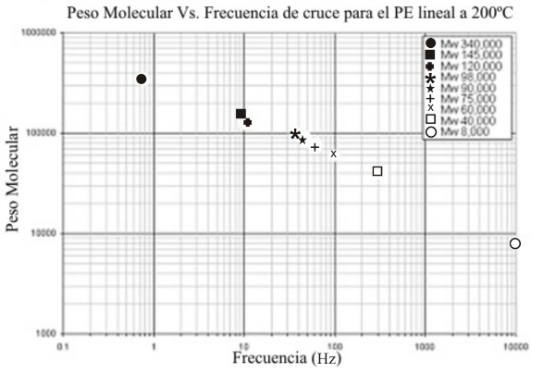
El gráfico de la viscosidad compleja *vs.* la frecuencia muestra el comportamiento de un típico fluido seudoplástico, y equivale al gráfico de la viscosidad aparente η_a *vs.* $\dot{\gamma}$ determinado por viscometría. Y como en viscometría, se verifica lo siguiente: a) el máximo de la viscosidad compleja en el límite de las bajas frecuencias (η_0) es indicativo de la masa molar media en peso $\bar{M}_w$; y b) al aumentar la dispersidad de las masas molares, disminuye la naturaleza newtoniana del fluido y se reduce el tramo de viscosidad máxima constante. La información antedicha también puede inferirse por la posición del *punto de cruce de los módulos*, es decir el punto en el cual G'(f) = G''(f), o en el cual tan δ = 1 (o δ = 45°).

Tal como se ilustra en la figura adjunta, se verifica que: a) menores frecuencias de cruce son indicativas de mayores valores de $\bar{M}_w$; y b) para un mismo valor de $\bar{M}_w$, menores valores de los módulos en el punto de cruce son indicativos de mayores dispersidades de las masas molares.



Ej.: DMTA a 200 ºC de nueve polietilenos de alta densidad, de masas molares crecientes entre $\bar{M}_w$ 8000 y 340000 g/mol

En la figura adjunta, se observa que aumentando $\bar{M}_w$ en casi dos órdenes de magnitud, las frecuencias de cruce disminuyen en más de 4 órdenes de magnitud.



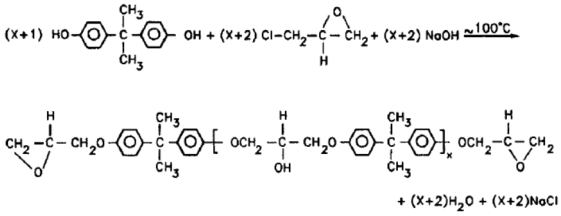
En los ensayos *isotérmicos con barridos en frecuencia* como en las tres últimas figuras, la relación entre los módulos G' y G'' es más representativa de la estructura

molecular que las variaciones de $\tan\delta$. En cambio, en ensayos *isocrónicos con barridos en temperatura*, $\tan\delta(T)$ es generalmente más representativa de la estructura molecular.

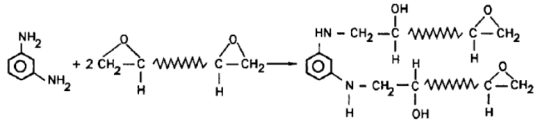
La reometría y la DMTA oscilatoria se emplean comúnmente en controles de calidad de polímeros, para por ejemplo detectar cambios estructurales causados por degradaciones o entrecruzamientos. También, ayudan a caracterizar las masas molares de polímeros insolubles que no pueden ser analizados por las técnicas de medición que requieren disponer de soluciones diluidas de los polímeros a analizar. Tales son los casos del POM antes visto, o del poli(etileno–*co*–clorotrifluoreteno).

3.6.2. Curado de resinas por DMTA con barrido de temperatura

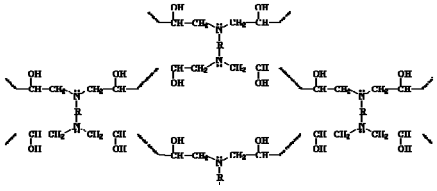
Las resinas epoxi son prepolímeros lineales con extremos epóxidos reactivos que se curan *in situ* mediante reactivos entrecruzantes. La siguiente reacción muestra la síntesis de una resina epoxi por reacción (en medio básico) entre el bisfenol A y un exceso de epiclorhidrina:



En la reacción anterior, el producto puede variar desde un líquido de baja masa molar cuando $x = 0$, hasta un sólido que se ablanda a 140 ºC cuando $x = 14$. La resina epoxi se cura a alta temperatura con el agregado de un reactivo multifuncional como la *m*–fenilén diamina. Y a tales efectos, los grupos epóxidos reaccionan con los hidrógenos de las aminas como sigue:

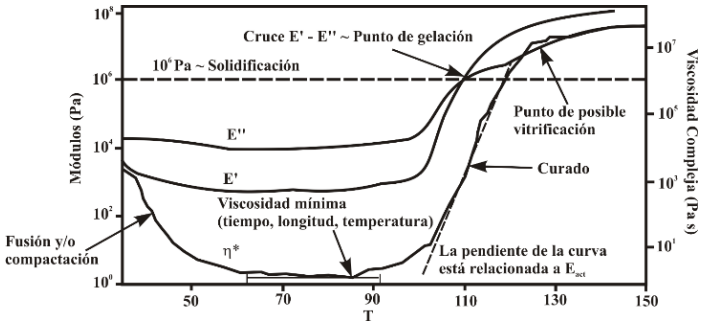


Con un curado completo, se genera un material entrecruzado ideal con puntos de entrecruzamiento tetrafuncionales del tipo:



Ej.: Curado de una resina epoxi en un ensayo de DMTA isocronal con velocidad de calentamiento constante entre 30 y 150 °C: viscosidad compleja y módulos de almacenaje y pérdida

El gráfico siguiente presenta los perfiles de curado de una resina epoxi de dos componentes en un ensayo de DMTA. Se muestran las variaciones con la temperatura de logη*, log E' y log E".



El proceso del curado depende de la velocidad de calentamiento y de la frecuencia de oscilación aplicada. Y la evolución de dicho proceso queda definida por los puntos característicos que se listan a continuación.

Mínimo de la viscosidad compleja (a 85 °C). Primero, el material se ablanda con T más rápidamente de lo que se endurece por el aumento de la masa molar, y eso hace disminuir la viscosidad hasta alcanzar un mínimo, que se caracteriza por el tiempo asociado y el rango de temperaturas en que ocurre. Pero a partir del mínimo, la viscosidad aumenta exponencialmente en varios órdenes de magnitud, y la pendiente del tramo recto de crecimiento de log η* vs. T permite estimar la energía de activación de la reacción de curado.

Punto de gelación (a 110 °C). En el punto de gel, el material se transforma desde un líquido viscoso a un sólido viscoelástico (solidificación). Esto ocurre en el punto de cruce entre E´´ y E´. Y la solidificación se asocia a la generación incipiente de una red infinita insoluble (gel); si bien todavía la mayor parte del polímero es soluble y exhibe una masa molar finita (sol).

Punto de vitrificación (a 125 °C). Cuando la temperatura de la mezcla reactiva alcanza a la Tg de la mezcla reaccionante, entonces cesan los movimientos de cadenas y se «congela» el curado. Esto se evidencia por una reducción en la velocidad de crecimiento de la viscosidad compleja.

* * *

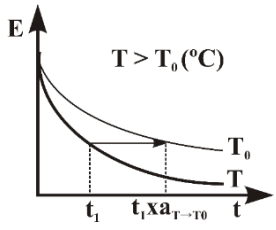
Los ensayos mecánico–dinámicos al escalón u oscilatorios permiten desarrollar modelos no paramétricos que representan la dinámica del sistema mediante variaciones temporales o frecuenciales del módulo, de la viscosidad o de la compliancia. Más adelante, veremos que dichos modelos no paramétricos pueden transformarse en modelos matemáticos paramétricos más generales, representados por ecuaciones diferenciales ordinarias lineales de coeficientes constantes. Pero primero, analicemos las formas de extrapolar los conjuntos de mediciones de

DMTA con respecto a los rangos originalmente medidos en temperatura, tiempo o frecuencias.

4. TIEMPO MEDIO DE RELAJACIÓN, NÚMERO DE DÉBORA, SUPERPOSICIÓN TIEMPO–TEMPERATURA Y ECUACIÓN DE WLF

La relajación de la tensión ante una deformación escalón permite determinar la variación temporal del módulo de relajación Er(t) a distintas temperaturas. Y en un termoplástico amorfo, el tiempo medio de relajación generalmente disminuye al aumentar la temperatura. En la figura siguiente, se muestran dos curvas que exhiben decrecimientos exponenciales del módulo de relajación: una a la temperatura de referencia (T_0), y otra a $T > T_0$. Los tiempos medios de relajación correspondientes son t_0 y ($t_1 < t_0$).

Aprovechando la similitud en las formas de las curvas, a partir de mediciones a una temperatura, se puede estimar la curva de relajación a otra temperatura mediante una adecuada expansión o contracción del eje de abscisas. En el ejemplo de la figura, se estima la curva a T_0 a partir de la curva medida a T mediante un apropiado *factor de expansión* $a_{T\to T0}$, tal que: $t_0 = t_1 \times a_{T\to T0}$.



El *número de Débora* (De) es un adimensional que compara el tiempo medio de relajación con la escala de tiempos del experimento:

$$\mathrm{De} = \frac{\text{Tiempo medio de relajación ante deformación constante}}{\text{Tiempo del experimento}}$$

El número de Débora identifica el carácter (rígido o plástico) de un material a una dada temperatura. Si el tiempo experimental es muy extenso con respecto al tiempo de relajación (es decir, De es bajo), entonces el material tendrá el tiempo suficiente como para poder deformarse plásticamente. En cambio, si el tiempo experimental es muy corto (De es alto), entonces el material se comportará como un sólido elástico. El nombre del adimensional está inspirado en el verso bíblico de la profetisa Débora: "... y las montañas fluyeron delante del Señor" (¿implicando esto un De bajísimo?).

4.1. Equivalencia y superposición tiempo–temperatura

Para el caso más simple de los polímeros amorfos por encima de sus Tg, se describe a continuación un método aproximado que facilita el tratamiento experimental y permite extender los alcances de las mediciones de DMTA, que normalmente están limitados a rangos de frecuencias relativamente estrechos. El método se lo conoce como *superposición tiempo–temperatura*, y asocia las variaciones del tiempo con variaciones de la temperatura en materiales viscoelásticos.

Hemos visto que si estiramos un fundido muy rápidamente, exhibirá un módulo alto característico de los vidrios; y también que si analizamos un panel de vidrio

vertical a lo largo de muchos años, se observan deformaciones características de una goma o de un fundido. Esta equivalencia tiempo–temperatura sugiere el siguiente principio de equivalencia y superposición: «el comportamiento viscoelástico a una *T* se relaciona con el comportamiento viscoelástico a otra mediante un simple cambio en la escala de tiempos». Analicemos a continuación la equivalencia t–T en los ensayos dinámicos de *creep*–relajación, relajación a deformación constante, y oscilatorios.

4.1.1. Superposición en *creep*–relajación

Si se emplean escalas logarítmicas de tiempo, entonces los cambios de escala no implican factores de expansión o contracción sino que equivalen a simples corrimientos en log t. Veamos esto en dos ejemplos simulados.

Ej. 1) Curva maestra ante variaciones exponenciales decrecientes en el módulo de relajación de la tensión: ejemplo simulado

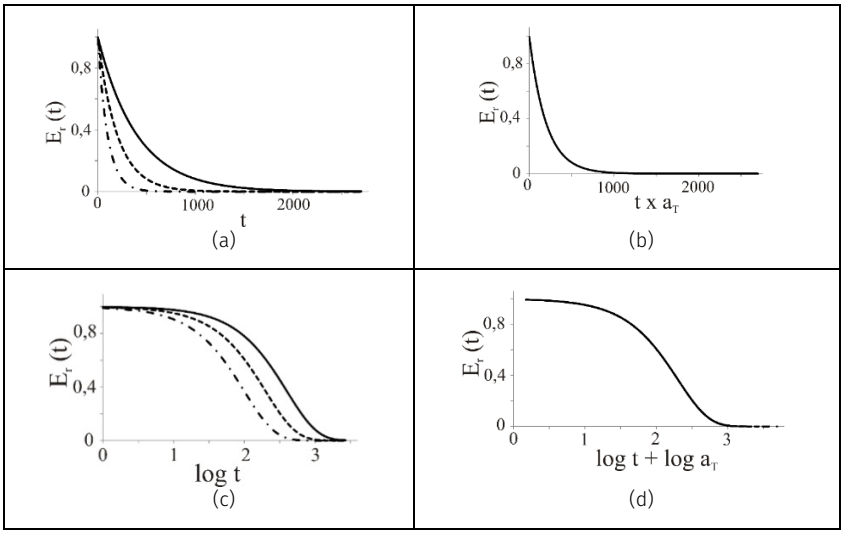
Supongamos que las variaciones temporales del módulo de relajación de la tensión responden a caídas exponenciales del tipo:

$$E_r(t) = e^{-t/\tau_i}$$

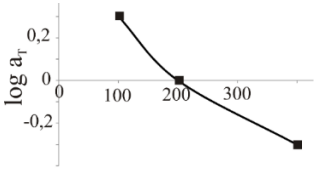
donde τ_i es un tiempo medio de relajación que depende de la temperatura, y corresponde al tiempo al cual E_r alcanza un valor igual al 37 % del máximo inicial. Supongamos también que a partir de las variaciones temporales del módulo a T_1 = 90 ºC; T_2 = 80 ºC; y T_3 = 75 ºC, se observaron los siguientes tiempos medios: τ_1 = 100 s; τ_2 = 200 s; y τ_3 = 400 s. Las figuras a) y c) de la página siguiente muestran las correspondientes relajaciones cuando se emplean escalas de tiempo lineales y logarítmicas, respectivamente.

Adoptando como temperatura de referencia a T_2 = 80 ºC, deseamos obtener una única curva maestra *válida a esa temperatura, pero expandida en los tiempos con respecto a la medición original*. Empleando *ejes lineales de* t, es necesario multiplicar a los ejes de tiempos a T_1, T_2 y T_3 por los factores de expansión: a_{T1} = 2; a_{T2} = 1; y a_{T3} = 0,5; resultando el gráfico de la fig. b). En cambio, empleando *ejes de log* t (ver fig. c), el producto ($t \times a_T$) se transforma en (log t + log a_T), y la curva maestra a 80 °C de la fig. (d), se obtiene desplazando a la curva de T_1 hacia la derecha en (log 2 = +0,301); y la curva de T_3 hacia la izquierda en (log 0,5 = –0,301). Nótese que en ambos casos, la curva original a 80 ºC, resulta en una *curva maestra extrapolada hacia mayores y menores tiempos*.

Parámetros de las curvas (referencia: T_2)		Factor de corrimiento	Corrimiento en log t
▬ · ▬ · ▬	T_1 = 90 ºC; τ_1 = 100 s	a_{T1} = 2	log a_{T1} = +0,301
▬ ▬ ▬ ▬	T_2 = 80 ºC; τ_2 = 200 s	a_{T2} = 1	log a_{T2} = 0
▬▬▬▬	T_3 = 75 ºC; τ_3 = 400 s	a_{T3} = 0,5	log a_{T3} = –0,301



Por último, a partir de los corrimientos a_{Ti} requeridos para la temperatura de referencia de 80 °C, se ajusta una función no lineal para los *corrimientos* log a_T *vs.* T (ver figura adjunta).

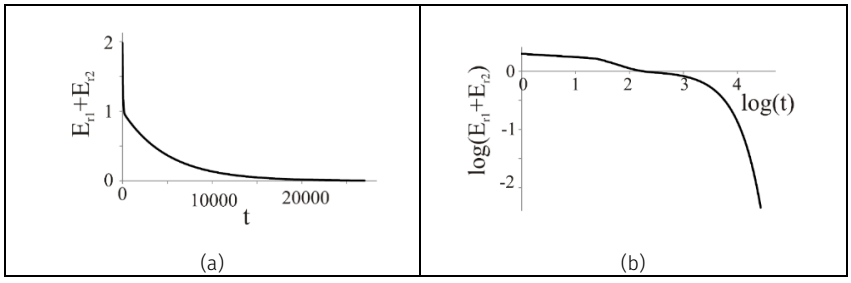


Ej. 2) Relajación de la tensión con dos tiempos de relajación muy distintos: ejemplo simulado

Supongamos ahora que el sistema exhibe dos modos de relajación independientes, con tiempos medios muy distintos: τ_1 = 50 s y τ_2 = 5000 s. En tal caso, podemos escribir:

$$E_r(t) = E_{r1}(t) + E_{r2}(t) = e^{-t/50} + e^{-t/5000}$$

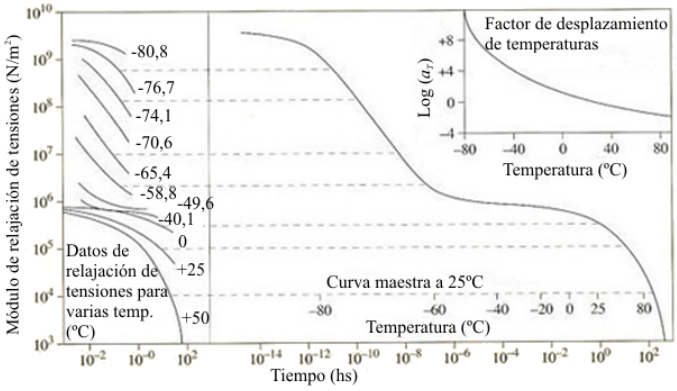
Las figuras siguientes representan a la función anterior empleando escalas lineales (a) y escalas doble logarítmicas (b).



La escala doble logarítmica permite visualizar mejor el modo más rápido. Y además, permite identificar las constantes de tiempo en las intersecciones de asíntotas rectas, resultando en este caso: τ_1 = antilog 1,7 = 50 s; y τ_2 = antilog 3,7 = 5000 s.

Ej. 3) Módulo de relajación de la tensión a distintas temperaturas: caso del poliisobutileno (PIB)

Para una goma de PIB sin vulcanizar de Tg = –68 ºC, la figura siguiente muestra la variación del módulo de relajación *vs.* el tiempo $E_R(t)$, en ensayos de relajación a distintas temperaturas, y empleando escalas doble logarítmicas. Las curvas a la izquierda de la figura muestran las mediciones realizadas a temperaturas entre –80,8 y +50 °C. Se observan variaciones en el módulo de unos 6 órdenes de magnitud, en tiempos de medición de hasta 100 horas. A bajas temperaturas, el PIB se comporta como un vidrio, con altos valores de $E_R(t)$. A temperaturas intermedias, el material pasa por una región de transición donde el módulo disminuye muy rápidamente, indicando que se vuelve más gomoso. Luego, se inicia un comportamiento elastomérico caracterizado por la llamada meseta gomosa; y finalmente a las temperaturas más altas, se observa una fuerte caída en el módulo, que caracteriza a los flujos viscosos.



Adoptando a T_0 = 25 °C como temperatura de referencia, deseamos hallar una curva maestra válida a esa temperatura, pero extrapolada hacia mayores o menores tiempos. A $T > T_0$, los tiempos de relajación son más cortos que a T_0, y a $T < T_0$ son más largos. Por ello, para ser reducidas a T_0, las curvas con $T < T_0$ requerirán ahora de tiempos más cortos y será necesario irlas corriendo hacia la izquierda del gráfico hasta superposición. Análogamente, para ser reducidas a T_0, las curvas de tiempos de relajación más cortos (de $T > T_0$); requerirán entonces tiempos más largos y será necesario irlas corriendo hacia la derecha hasta superposición. La curva maestra resultante se muestra en la figura, y resulta enormemente extrapolada en log t con respecto a la medición original a 25 ºC.

Por último, el método permite determinar una curva de corrimientos log a_T *vs.* T (gráfico superior derecho de la figura). Y a partir de la curva de corrimientos, se obtiene un segundo eje de abscisas con escala no lineal para las variaciones de temperatura con respecto a temperatura de referencia de la curva maestra. Para mayores o menores temperaturas con respecto a T_0, la escala no lineal de variaciones de temperatura permite conocer los desplazamientos necesarios de toda la curva maestra hacia cualquier otra temperatura de referencia.

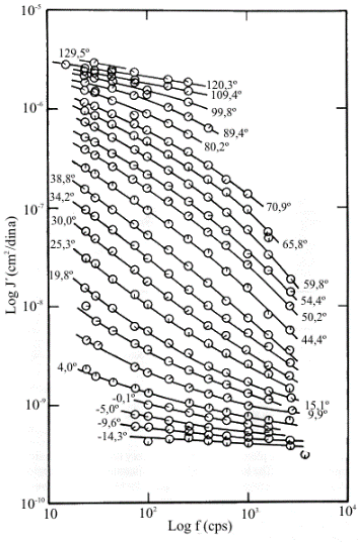
La curva maestra enfatiza un comportamiento que es común a las gomas y a los termoplásticos, y permite inferir cómo respondería el material en tiempos más cortos y más largos a los medibles. Las gomas difieren de los termoplásticos solo por las temperaturas de transición vítrea, de tal modo que cualquier goma es rígida o vítrea a una temperatura lo suficientemente baja, y cualquier termoplástico es gomoso a una temperatura lo suficientemente alta.

4.1.2. Superposición en ensayos oscilatorios

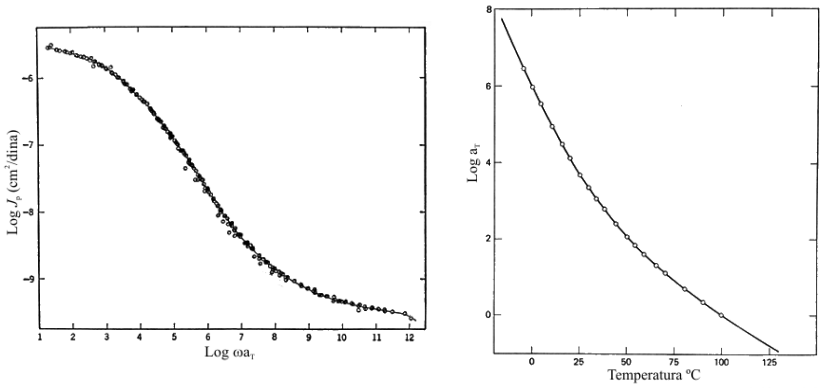
Cuando se eleva T a partir de una temperatura de referencia T_0, aumenta el volumen libre, se aceleran los procesos de relajación molecular, y se reduce el módulo de almacenaje. Sin embargo, la caída del módulo de almacenaje (o el correspondiente aumento de la compliancia de almacenaje) pueden compensarse exactamente con una apropiada reducción de la frecuencia angular ω, ya que ello equivale a reducir el volumen libre.

Ej.: Compliancia de almacenaje de un poli(n–octilmetacrilato) en ensayos DMTA con barridos en frecuencias entre 15 y 5000 Hz y barridos en temperaturas entre –14 y 130 ºC (Tg ≅ 30 ºC)

Para un poli(n–octil metacrilato), y empleando escalas doble logarítmicas, la figura adjunta muestra las compliancias de almacenaje *J' vs*. la frecuencia f, a distintas temperaturas (los parámetros de las curvas).Los ensayos isotérmicos fueron realizados a temperaturas entre –14,3 y 129,5 ºC, y con barridos en frecuencias entre 15 y 5000 Hz. Nótese lo siguiente: 1) bajas compliancias de almacenaje equivalen a altos módulos de almacenaje, y viceversa; y 2) el ensayo realizado a la Tg de la goma (= 30 ºC), exhibe una pendiente máxima, indicando el punto de máxima plastificación.



Obtenida a partir de los ensayos de la figura anterior, las figuras siguientes muestran: (a) la *curva maestra* a T_0 = 100 ºC; y (b) la correspondiente *función de corrimientos*.



(a) (b)

La curva maestra de la fig. (a) se obtuvo aplicando apropiados factores de corrimientos log aT sobre el eje de $\log\omega$ ($=\log\frac{f}{2\pi}$) de curvas medidas a mayores y menores temperaturas hasta alcanzar la superposición. Dicha curva es válida a 100 ºC, y en las abscisas se representa a log(ω×aT) = log ω + log aT. Nótese que las mediciones originales a 100 ºC resultan ahora enormemente extrapoladas en frecuencia.

Consideremos la curva de los corrimientos log a_T *vs.* T. Mientras que a T = 100 ºC, la curva medida exhibe un corrimiento nulo, la curva medida a T = 0 ºC debió ser corrida en frecuencia en 6 órdenes de magnitud hacia la izquierda.

Por último, nótese que los gráficos de las figuras (a) y (b) permiten estimar la función $\log J'$ *vs.* $\log f$ a cualquier otra temperatura menor que la de referencia. P.ej., a T = 50 ºC, $\log a_T \cong 2$, y entonces la curva maestra a 50 °C se obtiene corriendo la curva maestra a 100 °C en 2 unidades logarítmicas hacia la izquierda.

4.1.3. Función de corrimiento mediante la ecuación de Williams, Landel y Ferry (WLF)

Para polímeros amorfos fundidos que exhiben Tg, la siguiente fórmula de WLF permite estimar los corrimientos a temperaturas (T, en °K) distintas de la temperatura de referencia (T_0) mediante:

$$\log a_T\,(T) = -C_1^0\,\frac{T-T_0}{C_2^0+T-T_0} \qquad (6)$$

donde C_1^0 y C_2^0 son constantes que dependen del polímero.

Si bien la fórmula posee una base teórica, finalmente deben ajustarse 2 parámetros empíricos, que curiosamente resultan bastante universales para un gran número de termoplásticos amorfos a temperaturas de referencia mayores que sus Tg en hasta 100 ºC. En estos casos, es común adoptar a la Tg como temperatura de referencia; y en tal caso la ec. (6) resulta:

$$\log a_T\,(T) = -C_1^g\,\frac{T-T_g}{C_2^g+T-T_g}; \qquad \text{con} \quad \left(C_1^g \cong 17{,}4\right); \quad \left(C_2^g \cong 51{,}6\ K\right) \qquad (7)$$

donde los valores mostrados de las constantes corresponden al caso más común o «universal». La tabla siguiente presenta los valores de C_1^g y C_2^g para varios polímeros amorfos (fuente: J.J. Aklonis y W.J. MacKnight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, Wiley Interscience, New York, 1983, Tabla 3–2, p. 48.)

PARÁMETROS WLF

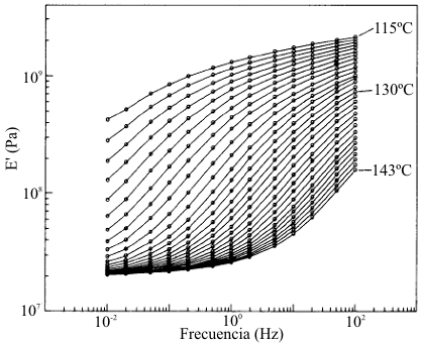
Polímero	C_1^0	C_2^0, K	T_g, K
Poliisobutileno	16,6	104	202
Caucho natural (*Hevea*)	16,7	53,6	200
Elastómero de poliuretano	15,6	32,6	238
Poliestireno	14,5	50,4	373
Polimetacrilato de etilo	17,6	65,5	335
Constantes “universales”	17,4	51,6	

Más genéricamente, para amorfos a T < Tg, el factor a_T se calcula mediante una expresión que relaciona los tiempos de relajación molecular a la T deseada con los tiempos de relajación a la T de referencia.

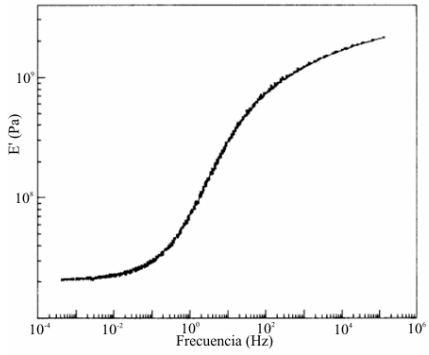
Ejemplo

Retomemos el ejemplo ya visto del DMTA del PMMA ($Tg_{PMMA} \cong 110$ ºC), con frecuencias fijas entre 0,01 y 100 Hz y barridos en temperatura entre 100 y 180 ºC.

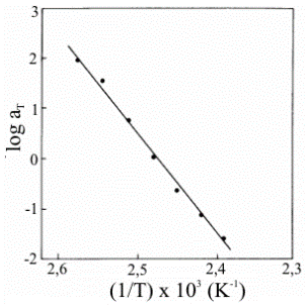
Seleccionando las mediciones entre 115 y 143 ºC, se obtienen las siguientes variaciones del módulo de almacenaje con la frecuencia, y con la temperatura como parámetro.



Y adoptando a T_0 = 130 ºC como temperatura de referencia, resulta la siguiente curva maestra para el PMMA (Tg = 100 ºC).



En este caso del PMMA, es conveniente ajustar los corrimientos mediante la función log a_T *vs.* la inversa de la temperatura, resultando el gráfico adjunto. La recta ajustada de la figura anterior se obtuvo por aplicación directa de la ec. (7) de WLF con los coeficientes "universales".



Los tramos lineales de log a_T *vs.* 1/T permiten estimar energías de activación aparentes del tipo Arrhenius, que se asocian a tiempos medios de relajaciones moleculares entre T y T_0.

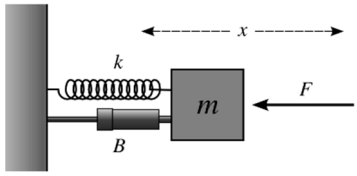
5. MODELOS DINÁMICOS LINEALES

A continuación, repasemos algunos modelos diferenciales lineales que simulan el comportamiento dinámico de sistemas mecánicos y eléctricos clásicos.

5.1.1. Sistemas de segundo orden

Ej. 1. Oscilador armónico amortiguado

Consideremos el sistema de la figura, donde $F(t)$ es una fuerza externa arbitraria, y x es el apartamiento del equilibrio de la masa m.



En todo momento, se verifica el siguiente equilibrio de fuerzas:

$$F(t) + F_{res.}(x, t) + F_{amort.}(x, t) + F_{inercia}(x, t) = 0$$

con

$$F_{res.} = -k\,x; \qquad F_{amort.} = -B\,\dot{x}; \qquad \text{y} \qquad F_{inercia} = -m\,\ddot{x}$$

Reemplazando, resulta:

$$\ddot{x} + \frac{B}{m}\dot{x} + \frac{k}{m}x = \frac{F}{m}$$

La ecuación diferencial anterior puede reescribirse en forma genérica como:

$$\ddot{x} + 2\,\varsigma\,\omega_0\,\dot{x} + \omega_0^2\,x = \frac{F}{m}$$

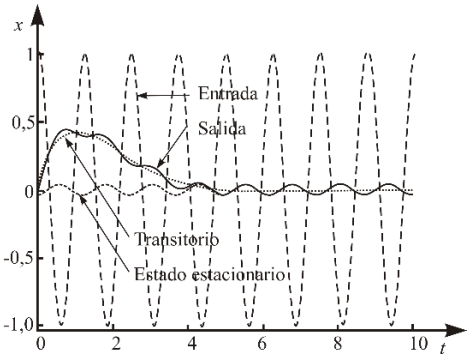
donde $\varsigma = \frac{B}{2\sqrt{mk}} \geq 0$ es la relación de amortiguamiento relativo [adimensional]; y $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \geq 0$ es la frecuencia natural no amortiguada [rad/s]. Con entradas sinusoidales, tenemos:

$$\ddot{x} + 2\,\varsigma\,\omega_0\,\dot{x} + \omega_0^2\,x = \frac{F_0}{m}\,\sin(\omega t)$$

Adoptemos ζ = 0,75 (indicando un sistema oscilatorio subamortiguado); ω_0^2 = 1; y $\frac{F_0}{m}$ = 1. Supongamos una entrada cosinusoidal (curva punteada). En tal caso, la ecuación anterior resulta:

$$\ddot{x} + 1{,}5\,\dot{x} + \ x = \cos(\omega t)$$

Si además: $x(0) = 0$; y $\dot{x}(0) = 1$, se obtienen las soluciones temporales de la figura adjunta. La solución general (curva continua) resulta de sumar la solución transitoria (curva de puntos) con la solución periódica (curva de trazos pequeños).

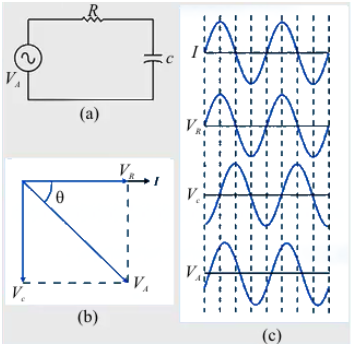


En los ensayos de respuestas en frecuencia, interesa únicamente la solución periódica (o pseudo–estacionaria), que es independiente de las condiciones iniciales. En los ensayos de DMA oscilatorios, las frecuencias empleadas se encuentran lejos de los valores de resonancia, y siempre resultan sobreamortiguados con $\zeta > 1$. Si además consideramos despreciable a la contribución inercial con respecto a las contribuciones elásticas y viscosas; entonces el sistema de 2do orden anterior se simplifica a uno de primer orden. Como veremos luego, el sistema simplificado resultante equivale al *elemento de Voigt*, de un resorte en paralelo con un amortiguador.

5.1.2. Sistemas de primer orden

Ej. 1. Circuito RC en serie, con entrada sinusoidal en tensión y salida en corriente

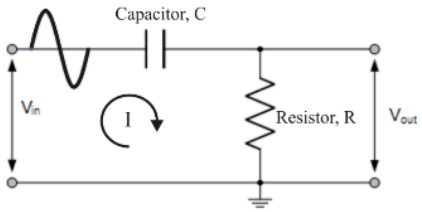
Aplicamos una tensión alterna de entrada (V_A). Se observa que la corriente I se encuentra adelantada en δ con respecto a V_A. Además, V_A se descompone en dos tensiones ortogonales entre sí: una en fase con la corriente (V_R) y otra atrasada 90º con respecto a la corriente (V_C).



Ej. 2. Circuitos RC como filtros «pasa altos» y «pasa bajos», con entradas y salidas en tensión

a) Filtro pasa altos

Supongamos el siguiente circuito RC en serie, con entradas sinusoidales en tensión $V_{in}(t)$, y salidas también sinusoidales en tensión $V_{out}(t)$.



Planteamos:

$$I(t) = \frac{V_{out}(t)}{R} = C\,\frac{d(V_{in}(t) - V_{out}(t))}{dt}$$

y obtenemos:

$$RC\frac{dV_{in}(t)}{dt} = V_{out}(t) + RC\frac{dV_{out}(t)}{dt}$$

Para calcular la respuesta en frecuencia, tomamos transformadas de Laplace de la ecuación diferencial anterior, y resulta

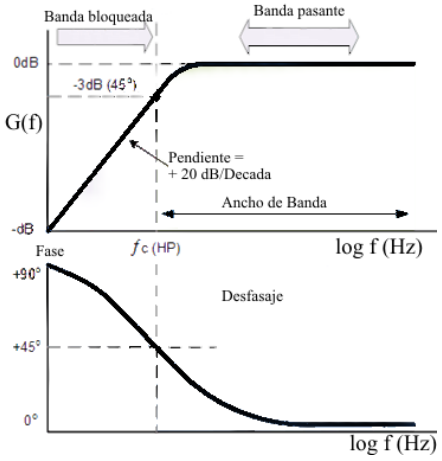
$$RC\ s\ \tilde{V}_{in}(s) = \tilde{V}_{out}(s) + RC\ s\ \tilde{V}_{out}(s)$$

donde $\tilde{V}_{in}(s)$ y $\tilde{V}_{out}(s)$ son las variables transformadas. Definimos ahora la función de transferencia compleja como la transformada de la salida sobre la transformada de la entrada:

$$G(s) = \frac{\tilde{V}_{out}(s)}{\tilde{V}_{in}(s)} \propto \frac{T\,s}{T\,s + 1}; \qquad (T = RC)$$

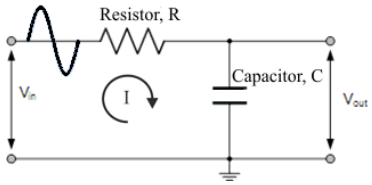
Reemplazando a la variable de Laplace (s) por la variable de Fourier (i ω) y operando, se obtiene el siguiente gráfico doble logarítmico, que muestra las variaciones frecuenciales de: a) la relación entre las amplitudes de salida y entrada expresada en decibeles mediante: $G(dB) = 20 \times \log_{10}[V_{out}/V_{in}]$; y b) el desfasaje entre las oscilaciones de salida y entrada.

En un filtro *pasa altos*, la respuesta en frecuencia se caracteriza porque: a) a altas frecuencias, la tensión de salida alcanza a la tensión de entrada con desfasaje nulo; y b) a bajas frecuencias, la tensión de salida tiende a 0, y con desfasaje +90 º.



Veremos luego que la expresión frecuencial del módulo complejo antes presentada para un filtro pasa altos coincide con la correspondiente expresión de un *elemento de Maxwell*, que consiste de un resorte en serie con un amortiguador.

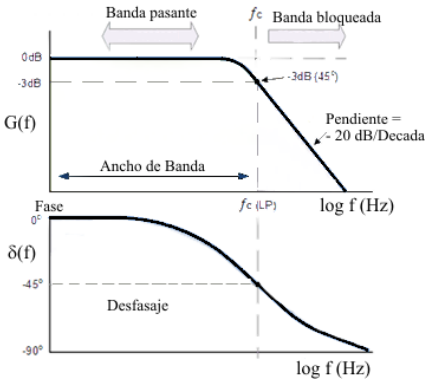
b) Filtro pasa bajos



$$I(t) = \frac{V_{in}(t) - V_{out}(t)}{R} = C\,\frac{dV_{out}(t)}{dt}$$

$$V_{in}(t) = V_{out}(t) + RC\,\frac{dV_{out}(t)}{dt}$$

$$G(s) = \frac{\widetilde{V}_{out}(s)}{\widetilde{V}_{in}(s)} \propto \frac{1}{T\,s+1}; \quad (T = RC)$$



En este caso, la salida es máxima a bajas frecuencias y con desfasaje $\rightarrow$0. Pero a altas frecuencias, el sistema filtra eficientemente la tensión de salida, con desfasaje $\rightarrow$ –90 º.

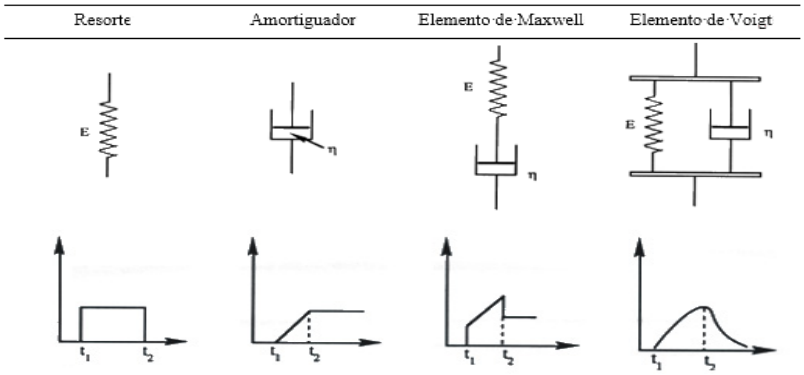
Los sistemas físicos normales son generalmente pasa bajos. Sin embargo, las respuestas en frecuencia de sólidos viscoelásticos en ensayos de DMTA se asimilan a pasa altos porque el cálculo de módulos complejos presupone una causalidad invertida, con entrada en deformación y salida en tensión.

5.2. Modelos básicos ideales

Deseamos representar el comportamiento dinámico de los materiales poliméricos mediante modelos diferenciales lineales de coeficientes constantes. A tales efectos, se emplean combinaciones de dos o más elementos ideales extremos: los resortes (s) y los amortiguadores (d), cuyas expresiones son:

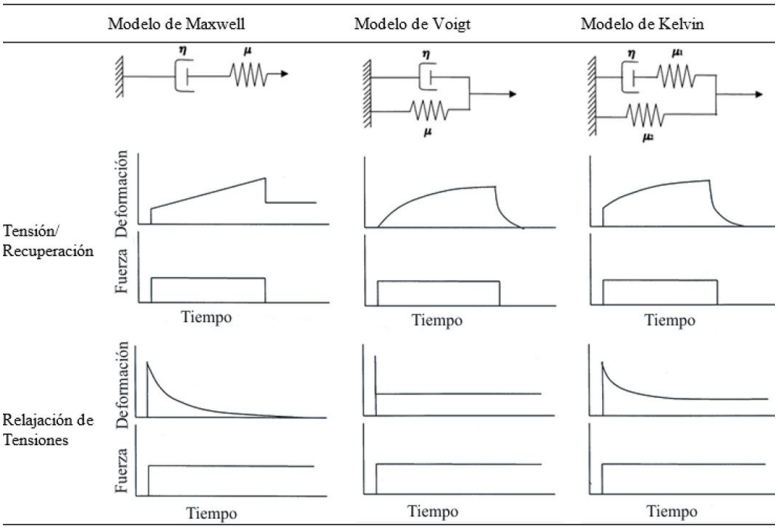
$$\sigma_s(t) = E_0\,\varepsilon_s(t) \qquad\qquad \sigma_d(t) = \eta_0\,\frac{d\varepsilon_d(t)}{dt}$$

donde E_0 y η_0 son parámetros constantes. Los elementos viscoelásticos básicos combinan resortes y amortiguadores en serie y en paralelo en los denominados elementos de *Maxwell* y de *Voigt*. Para estos modelos ideales básicos, la figura siguiente ilustra las respuestas temporales de la deformación ante ensayos escalón de tensión/ recuperación.



Se observa que ninguno de los modelos simples combinados logra reproducir adecuadamente la respuesta a la tensión/ recuperación de un típico material viscoelástico lineal. Así, el elemento de Maxwell exhibe fluencia constante y el de Voigt no puede exhibir respuestas elásticas instantáneas. Para mejores resultados, es necesario adicionar al menos un tercer elemento básico más; y el *modelo de Kelvin* de la figura siguiente combina un resorte en paralelo con un elemento de Maxwell.

La figura siguiente resume los ensayos de tensión/ recuperación y de relajación de la tensión en los modelos de Maxwell, Voigt y Kelvin



Valen las consideraciones que siguen a continuación.

a) El modelo de Maxwell representa bastante bien a la fluencia/ recuperación de fluidos elásticos y a la relajación de la tensión en sólidos; pero es incapaz de representar a la fluencia/ recuperación de sólidos viscoelásticos.

b) El Modelo de Voigt representa bastante bien a la fluencia/ recuperación en sólidos, pero es incapaz de representar a la relajación de la tensión, ya que es imposible que un líquido circule en forma instantánea a través del amortiguador.

c) El Modelo de Kelvin representa bastante bien al ensayo de tensión/ recuperación de un sistema viscoelástico ideal con recuperación total de la deformación, pero no permite la recuperación total en el ensayo de relajación de la tensión.

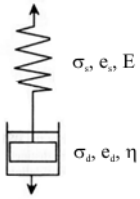
A continuación, analizaremos en detalle los modelos de Maxwell y Voigt, porque los problemas más complicados se resuelven combinando 2 o más modelos de Maxwell o de Voigt, y aprovechando el principio de superposición, que permite calcular la deformación total como suma las contribuciones individuales de cada elemento básico.

5.2.1. Modelo de Maxwell

En el modelo de Maxwell (ver figura siguiente), ambos elementos básicos están sometidos a una misma tensión (σ), y la deformación total (e) es la suma de las deformaciones individuales. A continuación, se presentan las ecuaciones básicas

$$\sigma_{spring} = E\, e_s$$

$$\sigma_{damper} = \eta \frac{de_d}{dt}$$



$$\sigma_s(t) = \sigma_d(t) = \sigma(t) = E\, e_s = \eta \frac{de_d}{dt}$$

$$e(t) = e_s(t) + e_d(t)$$

Derivando la última expresión con respecto al tiempo:

$$\frac{de}{dt} = \frac{de_s}{dt} + \frac{de_d}{dt}$$

Y como:

$$e_s(t) = \sigma(t)/E\,;\ \frac{de_d}{dt} = \frac{\sigma(t)}{\eta}$$

Entonces, se obtiene la ecuación diferencial:

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \tag{8}$$

$$e(t) = \frac{\sigma(t)}{E} + \frac{\int \sigma(t)dt}{\eta} \tag{9}$$

Y definiendo el tiempo medio de relajación (τ) como:

$$\tau \equiv \eta/E$$

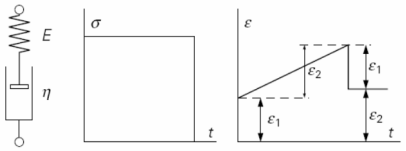
la ec. (8) resulta:

$$\eta\frac{de}{dt} = \tau\frac{d\sigma}{dt} + \sigma$$

Ensayo de tensión/recuperación con $\sigma = \sigma_0$

Con tensión constante, la ec. (9) resulta (ver gráfico adjunto):

$$e(t) = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\eta} t = e_1(t) + e_2(t)$$



Además; la compliancia del *creep* vale:

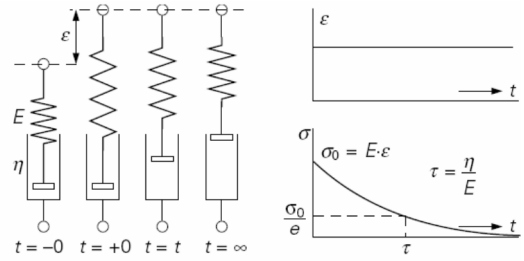
$$J_c(t) = e(t)/\sigma_0 = J_0 + t/\eta$$

Relajación a estiramiento constante con $e(t+) = e_0$ y $\dot{\varepsilon} = 0$

$$e_0 = e_d(t) + e_s(t)$$

$$e_d(t) = e_0 - e_s(t)$$

$$\sigma(t) = E\, e_s(t) = \eta \frac{de_d(t)}{dt}$$



Pero:
$$\eta \frac{de_d}{dt} = \eta \frac{d(e_0 - e_s)}{dt} = -\eta \frac{de_s}{dt}$$

Entonces, reemplazando más arriba resulta:

$$E\, e_s(t) = -\eta \frac{de_s(t)}{dt}$$

$$\frac{de_s}{e_s} = -\frac{E}{\eta} dt$$

$$\ln e_s(t) = -\frac{E}{\eta} t + c$$

$$e_s(t) = e^{-\frac{E}{\eta}t} \times c'$$

Reemplazando, se obtiene la solución general:

$$\sigma(t) = E e_s(t) = E \times e^{-t/\tau} \times c'$$

$$\tau \equiv \frac{\eta}{E};\ [s] = \left[\frac{Ns/m^2}{N/m^2}\right]$$

A (t = +0), ($\sigma_0 = E\, e_0$) y ($e^{-t/\tau} = 1$). Entonces, resulta: ($c' = e_0$), y reemplazando:

$$\sigma(t) = E\, e_0 \exp[-t/\tau]$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp[-t/\tau]$$

Nótese que a $t = \tau$, resulta $\sigma(t) = \frac{\sigma_0}{e} = 0{,}37\ \sigma_0$

Por último, la variación temporal del módulo de relajación vale:

$$E_r(t) \equiv E \exp[-t/\tau]$$

Respuesta en frecuencia

En ensayos de corte, reescribimos la ec. (8) como:

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{G_0}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

donde η y G_0 son constantes. Introduciendo la constante de tiempo (o tiempo medio de relajación) $T = \frac{\eta}{G_0}$, resulta:

$$\dot{\sigma}(t) + \frac{\sigma(t)}{T} = G_0 \dot{e}(t)$$

Y pasando al dominio transformado de la variable compleja (s), obtenemos:

$$s\,\sigma(s) + \frac{\sigma(s)}{T} = G_0\, s\, e(s)$$

$$\sigma(s)\left(s + \frac{1}{T}\right) = G_0\, s\, e(s)$$

Definiendo el módulo complejo en el dominio frecuencial como el cociente entre la transformada de Laplace de la tensión [σ(s)] y la transformada de Laplace de la deformación [e(s)], resulta:

$$G^*(s) = \frac{\sigma(s)}{e(s)} = G_0 \frac{s}{s + 1/T} = G_0 \frac{T\,s}{T\,s + 1}$$

La respuesta en frecuencia se obtiene reemplazando a la variable de Laplace (s) por la variable de Fourier ($i\omega$), como sigue:

$$G^*(i\omega) = \frac{\sigma(i\omega)}{e(i\omega)} = G_0 \frac{T\omega\, i}{T\omega\, i + 1} \times \left(\frac{T\omega\, i - 1}{T\omega\, i - 1}\right) = G_0\left[\frac{T^2\omega^2}{T^2\omega^2 + 1} + \frac{T\omega}{T^2\omega^2 + 1} i\right]$$

$$G^*(i\,\omega) = G'(\omega) + G''(\omega)\, i$$

con: $$G'(\omega) = G_0\left(\frac{T^2\omega^2}{T^2\omega^2+1}\right); \qquad G''(\omega) = G_0\left(\frac{T\omega}{T^2\omega^2+1}\right)$$

Y las expresiones para el módulo y el desfasaje del módulo complejo resultan:

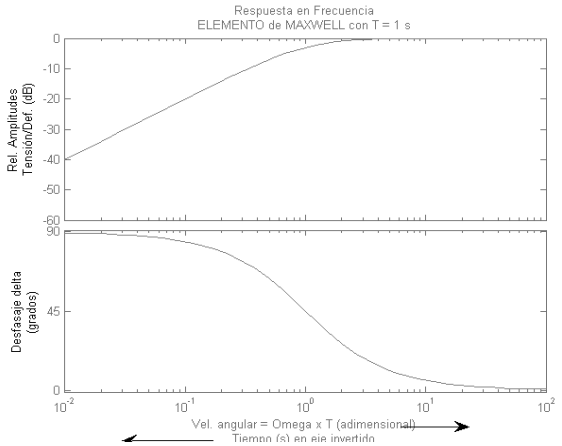
$$|G^*(\omega)| = G_0 \frac{T\omega}{\sqrt{T^2\omega^2 + 1}}$$

$$\delta(\omega) = \arctan\frac{G''}{G'} = \arctan\frac{1}{\omega T}$$

El elemento de Maxwell se comporta como un filtro *pasa altos* porque: a) a *muy altas frecuencias* cuando ($\omega \to \infty$), obtenemos: $|G^*(\omega)| \to G_0$ y $\delta \to 0$, es decir, se comporta como un elemento *elástico puro*; y b) a *muy bajas frecuencias* cuando ($\omega \to 0$), obtenemos: $|G^*(\omega)| \to 0$ y $\delta \to +90$ º, es decir, se comporta como un elemento *viscoso puro*.

Nótese que salvo por la constante multiplicativa G_0 que tiene en cuenta las unidades empleadas en la tensión y la deformación, la forma de la respuesta en frecuencia depende de un solo parámetro: el tiempo medio de relajación T (= η/G_0).

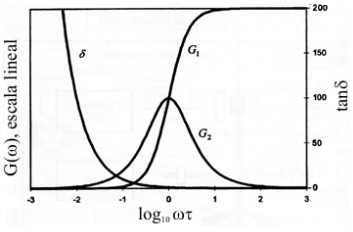
La respuesta en frecuencia del módulo complejo se representa mediante las funciones: [log(|G*|) *vs.* log(ω)] y [δ *vs.* log(ω)]. Pero para independizarnos de los valores numéricos de los parámetros G_0 y T, es común representar a la respuesta en frecuencia normalizada mediante los siguientes adimensionales: la ganancia relativa $|G^*|/G_0$ y la velocidad angular adimensional ($T\omega$), en unidades de constantes de tiempo. En la figura siguiente, se muestra la respuesta en frecuencia normalizada de un elemento de Maxwell. Se presentan las variaciones con log($T\omega$) de: a) la ganancia relativa en decibelios, definida como [10×log|G*|/G_0]; y b) el desfasaje δ. Y la tabla adjunta muestra los valores en decibelios de múltiplos y submúltiplos de 10.



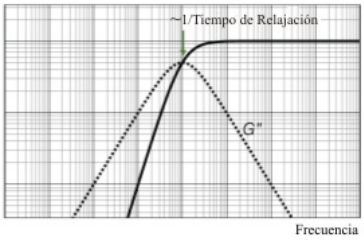
10 Log X	X
100	10000000000
90	1000000000
80	100000000
70	10000000
60	1000000
50	100000
40	10000
30	1000
20	100
10	10
0	1
-10	0.1
-20	0.01
-30	0.001
-40	0.0001
-50	0.00001
-60	0.000001
-70	0.0000001
-80	0.00000001
-90	0.000000001
-100	0.0000000001

En los gráficos anteriores, se observa que en ($\omega\,\tau = 1$) (o en $\omega = 1/\tau$): a) se intersectan las asíntotas rectas que definen el diagrama del módulo; y b) el desfasaje vale 45° y la curva del desfasaje muestra un punto de inflexión.

En las figuras siguientes, se muestran dos representaciones alternativas de la respuesta en frecuencia del elemento de Maxwell. En la fig. (a), se representan los dos componentes del módulo complejo con ejes lineales y a (tan δ) en lugar de δ. En la fig. (b), se representa a G' y G'' con escalas doble logarítmicas.



(a)



(b)

Empleando ejes lineales para los módulos y para tan δ (fig. a), nótese que el modelo de Maxwell representa bastante bien al sólido amorfo porque G' exhibe

dos mesetas y G'' pasa por un máximo en $\omega\tau = 1$, en coincidencia con la máxima pendiente de G'. Sin embargo, el máximo de tan δ no aparece cercano al máximo de G'', sino en el límite de las bajas frecuencias (!). En definitiva, el modelo describe a un líquido viscoso ideal a bajas frecuencias, dado que tan $\delta \to \infty$; y a un sólido elástico ideal a altas frecuencias, con tan $\delta \to 0$.

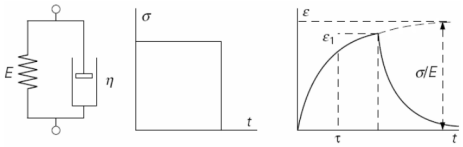
En la fig. b), nótese que en ($\omega = 1/\tau$), G'' alcanza un máximo y se intersectan las asíntotas que definen el módulo de almacenaje.

5.2.2. Modelo de Voigt

En este caso, ambos elementos sufren la misma deformación, y la tensión total es la suma de las tensiones individuales, es decir:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_s(t) = \varepsilon_d(t)$$

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d$$



Entonces:

$$\sigma = E_0\,\varepsilon + \eta_0\,\dot{\varepsilon}$$

Dividiendo por E_0, introduciendo la constante de tiempo $\left(\tau \equiv \frac{\eta_0}{E_0}\right)$ con $\left[s = \frac{Pas}{Pa}\right]$, e integrando, se obtiene la solución general:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E_0}[1 - \exp(-t/\tau)]$$

Fluencia/ Recuperación

En este caso: $\sigma(t+) = \sigma_0$ y entonces resulta:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E_0}[1 - \exp(-t/\tau)] \qquad \text{con:} \qquad \varepsilon(0) = 0; \quad \text{y} \quad \varepsilon(\infty) = {}^{\sigma(0)}/_{E_0}$$

El resultado de esta expresión corresponde al primer tramo de la curva de $\varepsilon(t)$ en el gráfico anterior, que de no haberse eliminado la tensión llegaría a establecerse en $\varepsilon(\infty) = \sigma_0/E_0$. Además, calculamos el módulo de fluencia (*creep*) como:

$$E_c(t) \equiv \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$$

$$E_c(t) = \frac{1}{\varepsilon_0}[1 - \exp(-t/\tau)]$$

Relajación ante estiramiento instantáneo

Este ensayo no puede implementarse.

Respuesta en frecuencia

Con deformación sinusoidal, tenemos [$\varepsilon(t) = \varepsilon_0$ sen ωt], y entonces resolviendo directamente en el dominio temporal, resulta:

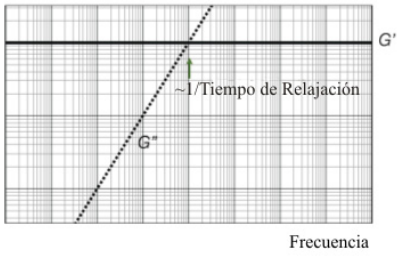
$$\sigma(t) = \sigma_s + \sigma_d = G_0\,\varepsilon_0 \text{ sen } \omega t + \varepsilon_0\,\eta\,\omega \cos \omega t$$

$$G^*(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0 = G_0 \text{ sen } \omega t + \eta\ \omega \cos \omega t = G' \text{ sen } \omega t + G'' \cos \omega t$$

Por la anterior, se obtiene que: a) $G' = G_0$ = constante (!); b) $G'' = \eta\omega$; y c)

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta\omega}{G_0} \equiv \tau\omega$$

Los gráficos de las ecuaciones anteriores se muestran en la figura siguiente. Se observa que mientras que G' se mantiene constante en todo ω, tanto el módulo de pérdida como (tan δ) aumentan linealmente con ω!.



En resumen: el modelo de Voigt reproduce bastante bien a los ensayos de *creep*/ recuperación en sólidos, pero no puede representar ni la relajación a la tensión ni a la respuesta en frecuencia.

* * *

Si bien los modelos de Maxwell y Voigt involucran a 2 parámetros (η_0 y E_0), las respuestas dinámicas (en fluencia/ recuperación o en frecuencia) solo dependen de la constante de tiempo $\tau = \eta_0/E_0$; es decir, del cociente de los parámetros y no de sus valores absolutos.

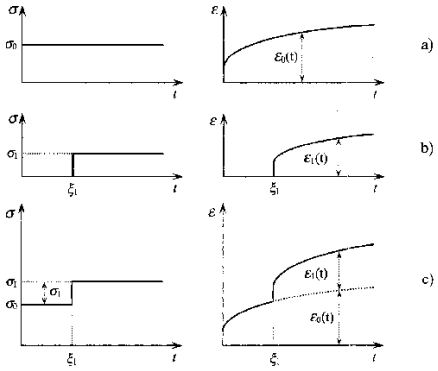
Como veremos luego, los materiales reales exhiben 2 o más tiempos de relajación distintos, e incluso hasta espectros de tiempos de relajación.

5.3. Modelos viscoelásticos lineales y el principio de superposición de Boltzmann

Ante entradas temporales en tensión, los modelos viscoelásticos lineales permiten resolver las ecuaciones del movimiento por aplicación del *principio de superposición de Boltzmann*. Dicho principio se basa en suponer que: 1) la respuesta de un material es una función de la historia entera de la carga; y 2) cada etapa de carga ejerce una contribución individual e independiente a la deformación final, que por lo tanto puede hallarse por simple suma de las contribuciones individuales. Así, las deformaciones producidas por varias tensiones variables en el tiempo pueden estimarse suponiendo que las deformaciones originadas por cada una de las tensiones aplicadas son aditivas e independientes. Y la deformación total en el instante *t*, es la suma algebraica de las respuestas individuales hasta ese momento.

Ej. 1. Hallar la deformación de un material viscoelástico lineal ante un doble escalón en la tensión, con σ_0 en t = 0, y σ_1 en $t = \xi_1$.

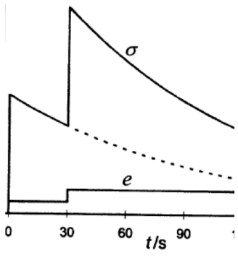
Conociendo la respuesta viscoelástica a los escalones aplicados en t = 0 y en $t = \xi_1$ [$\varepsilon_0(t)$ de fig. a) y $\varepsilon_1(t)$ de fig. b), respectivamente], descomponemos la función de 2 escalones [fig. c) izquierda] en 2 funciones de un solo escalón, y sumamos sus contribuciones individuales a la deformación.



Nótese que la deformación final depende no solo de la magnitud de las entradas, sino también del tiempo transcurrido desde la aplicación de cada esfuerzo hasta la observación de su efecto.

Ej. 2. Determinar la relajación de la tensión en un elemento de Maxwell caracterizado por E = 10^9 Pa y η = 10^{11} Pa s cuando se aplica un doble escalón en la deformación

Se aplica un doble escalón en la deformación como sigue: 1) a t = 0 s, la deformación adimensional e pasa de 0 % a 1 %; y 2) a t = 30 s, e pasa de 1 % a 2 %. Hallar la tensión generada a t = 100 s.



En un elemento de Maxwell, la relajación de la tensión ante un estiramiento constante ε_0 aplicado en t = t_1 vale:

$$\sigma(t) = E\,\varepsilon_0 \exp[-(t - t_1)/\tau]$$

con

$$\tau = \frac{\eta}{E} = \frac{10^{11}\ \text{Pa s}}{10^9\ \text{Pa}} = 100\text{s}$$

$$\sigma_{10} = \sigma_{20} = E\,\varepsilon_{01} = E\,\varepsilon_{02} = 10^9\ \text{Pa} \times 0{,}01 = 10^7\ \text{Pa}.$$

Por el principio de superposición, resulta:

$$\sigma(t) = \sigma_{10} \exp[-(t - t_1)/\tau] + \sigma_{20} \exp[-(t - t_2)/\tau]$$

con (t_1 = 0 s); (t_2 = 30 s);

Reemplazando las constantes, a t = 100 s, la tensión valdrá:

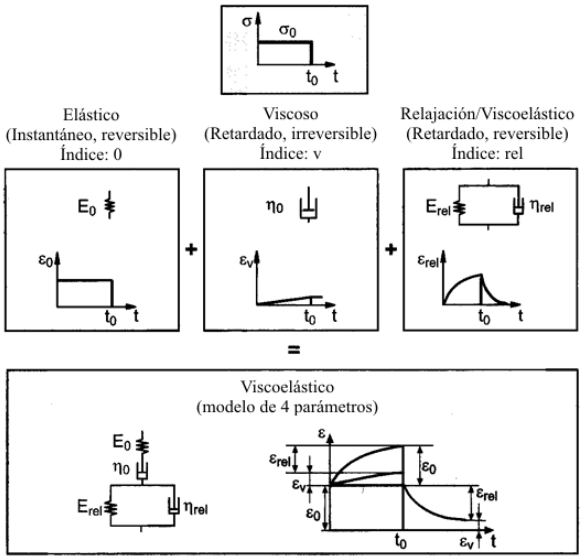
$$\sigma(100\ \text{s}) = 10^7\ \text{Pa} \exp[-(100/100] + 10^7\ \text{Pa} \exp[-(100 - 30)/100]$$

$$\sigma(100\ \text{s}) = 10^7\ (e^{-1} + e^{-0{,}7}) = 8{,}6 \times 10^6\ \text{Pa}.$$

5.4. Modelos de dos o más tiempos de relajación

5.4.1. Fluencia/ recuperación en un sólido de 4 parámetros con elementos de Maxwell y Voigt en serie

Para un sólido viscoelástico lineal, el ensayo de fluencia/ recuperación se simula adecuadamente conectando en serie los elementos de Maxwell y de Voigt, y dicho modelo requiere ajustar 4 parámetros. Deseamos calcular la deformación del sistema, ante un escalón en la tensión $\sigma_0(t)$, que se muestra en la parte superior de la figura siguiente. A tales efectos, analicemos la suma de las deformaciones causadas por cada uno de los siguientes 3 elementos conectados en serie: un resorte (E_0), un amortiguador (η_0), y un elemento de Voigt. En la segunda fila de la figura siguiente, se muestran los desplazamientos generados por cada uno de dichos elementos; y la última fila muestra el resultado de sumar cada contribución.



En la figura, se observa que entre t = 0 y t = t_0, ocurren los siguientes desplazamientos: a) un desplazamiento constante en el resorte que vale: $\varepsilon_0(t) = \sigma_0/E_0$; b) un desplazamiento lineal en el amortiguador que vale: $\varepsilon_v(t) = (\sigma_0/\eta_0)\, t$; y c) un desplazamiento exponencial decreciente en el elemento de Voigt (también a veces llamado de Voigt–Kelvin) que vale:

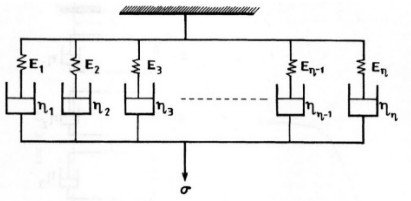
$$\varepsilon_{rel}(t) = \sigma_0/E_{rel}[1 - \exp(-E_{rel}\, t/\eta_{rel})]$$

En definitiva, la deformación total por *creep* entre 0 y t_0 será:

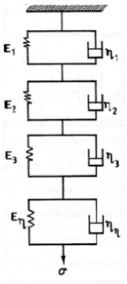
$$\varepsilon(t) = \sigma_0(t)\left\{\frac{1}{E_0} + \frac{t}{\eta_0} + \frac{1}{E_{rel}}[1 - e^{-t/\tau}]\right\} \quad \text{con} \quad \tau = \left(\frac{\eta_{rel}}{E_{rel}}\right)$$

5.4.2. Modelos de Maxwell–Weichert y de Voigt–Kelvin

En general, un sólido estándar de 4 parámetros resulta insuficiente para describir a sistemas que responden simultáneamente a varios tiempos de relajación. Y en tales casos, se proponen modelos lineales que involucran a varias constantes de tiempo τ_i, cada una de las cuales queda determinada por un par (E_i, η_i). Existen dos esquemas básicos: a) la conexión en paralelo de varios elementos de Maxwell (elemento de Maxwell–Weichert); y b) la conexión en serie de varios elementos de Voigt (elemento de Voigt–Kelvin), ver diagramas siguientes.



Modelo de Maxwell–Weichert

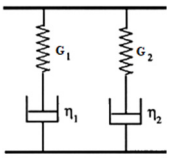


Modelo de Voigt–Kelvin

Consideremos a continuación algunos ejemplos sobre el uso del modelo de Maxwell–Weichert para modelar a respuestas en frecuencia y a ensayos de relajación de la tensión.

5.4.3. Respuesta en frecuencia mediante un modelo de Maxwell–Weichert de dos o más elementos en paralelo

La figura siguiente ilustra el caso de 2 elementos de Maxwell en paralelo. En este caso, se aplica la misma deformación a ambos elementos de Maxwell, y la tensión total es la suma de las tensiones individuales. Aplicando el principio de superposición en el dominio frecuencial, el módulo complejo global se obtiene por simple adición de cada uno de los componentes de los módulos complejos de cada elemento de Maxwell individual. Así, las expresiones para los módulos globales de almacenaje y de pérdida de la respuesta en frecuencia global se obtienen por suma de las contribuciones a cada uno de los componentes del módulo complejo, como sigue:



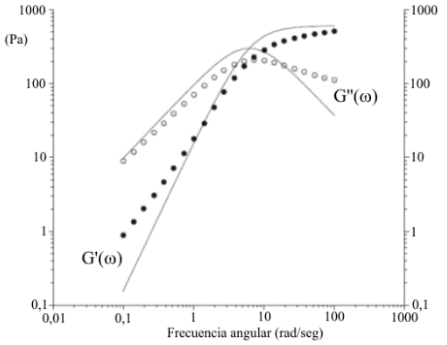
$$G'(\omega) = G_{01}\frac{\tau_1^2\omega^2}{\tau_1^2\omega^2+1} + G_{02}\frac{\tau_2^2\omega^2}{\tau_2^2\omega^2+1}$$

$$G''(\omega) = G_{01}\frac{\tau_1\omega}{\tau_1^2\omega^2+1} + G_{01}\frac{\tau_2\omega}{\tau_2^2\omega^2+1}$$

$$\tau_1 = \frac{\eta_1}{G_{01}} \qquad \tau_2 = \frac{\eta_2}{G_{02}}$$

Ej.: DMA oscilatorio de un champú para cabello en un amplio rango de frecuencias: ajuste mediante un modelo de uno, dos o más elementos de Maxwell en paralelo

Para un champú a temperatura ambiente sometido a una amplio rango de frecuencias, los gráficos doble logarítmicos de la figura siguiente muestran en puntos negros las mediciones de G´(ω), y en puntos blancos las mediciones de G´´(ω).

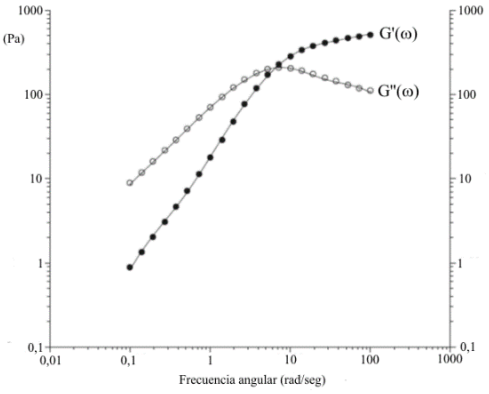


Se observa que al aumentar la frecuencia, el material pasa de viscoso a elástico, con un punto de cruce. Consideremos primero el ajuste de los puntos experimentales mediante un único elemento de Maxwell. En tal caso, se espera lo siguiente: a) con $(\omega \to \infty)$ $|G^*| \to G_0$; y b) el punto de cruce ocurre en una velocidad (o frecuencia) angular $\left(\omega = \frac{1}{\tau}\right)$, con $\left(\tau = \frac{\eta}{G_0}\right)$. Entonces, a partir de las mediciones, adoptamos: (G_0 = 603 Pa) y ($1/\tau$ = 6,17 rad/s); de lo que resultan: (τ_1 = 0,162 s) y ($\eta = \tau \times G_0$ = 97,7 Pa s). Reemplazando estos parámetros en las expresiones para G' y G'' con un único elemento de Maxwell, se obtienen las curvas continuas de la figura anterior. Como era de esperar, el modelo reproduce bien el punto de cruce y el módulo de almacenaje a altas frecuencias, pero el ajuste general es solo aproximado.

Se sugiere emplear un elemento de Maxwell por cada década de frecuencia. Por ello, propongamos ahora un modelo de 4 *elementos de Maxwell en paralelo*, y ajustamos los 8 parámetros por cuadrados mínimos. Los resultados del modelo son las curvas continuas de la figura siguiente. Se observa un excelente ajuste de las mediciones, con una desviación estándar de 6,302.

El *software* arrojó el siguiente conjunto de parámetros de ajuste:

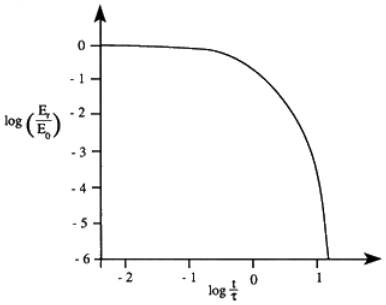
1) η_1 = 24,78 Pa s,
τ_1 = 0,4523 s (G_1 = 54,79 Pa);
2) η_2 = 15,03 Pa s,
τ_2 = 5,893 s (G_2 = 2,550 Pa);
3) η_3 = 2,278 Pa s
τ_3 = 0,01377 s (G_3 = 165,4 Pa);
4) η_4 = 47,46 Pa s,
τ_4 = 0,1326 s (G_4 = 357,9 Pa).



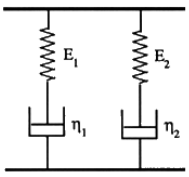
5.4.4. Relajación de la tensión de un termoplástico amorfo con un modelo de Maxwell–Weichert de 2 elementos

Hemos visto que en un elemento de Maxwell, la relajación de la tensión se modela mediante una función exponencial decreciente.

Empleando una escala doble logarítmica, la figura adjunta muestra la función del módulo de relajación relativo (E_r/E_0, donde E_0 es el módulo inicial) *vs.* el tiempo adimensional (t/τ), donde τ (= η_0/E_0) es el tiempo medio de relajación.



El modelo de la curva anterior permite simular a un único tiempo de relajación, que puede representar a la meseta vítrea y la relajación en Tg, pero sin incluir a la meseta gomosa. Para incluir a la meseta gomosa, se requieren al menos 2 constantes de tiempo $\tau_i = \eta_i/E_i$, que modelaremos con 2 elementos de Maxwell en paralelo:



Ej. Para un termoplástico a T > Tg, simule una variación del módulo de relajación de la tensión con el tiempo que emule las observaciones experimentales

Se dispone de las siguientes observaciones: 1) a tiempos cortos (o altas frecuencias), el material se comporta como un vidrio elástico, con $E_1 = 3\times10^9$ Pa; 2) a tiempos o frecuencias intermedias aparecen relajaciones moleculares con constantes de tiempo del orden del minuto ($\tau_1 \cong 1$ min.), típicas de una Tg, que involucran desplazamientos de pedazos de cadenas de entre 40 y 50 carbonos; 3) a mayores tiempos, se observa una meseta gomosa a $E_2 = 5\times10^5$ Pa; y 4) a tiempos largos (o frecuencias bajas) aparecen relajaciones moleculares muy lentas, de $\tau_2 \cong 1000$ min.,

características de un fluido con deslizamientos de cadenas completas de unas contra otras.

Se observan 2 relajaciones de la tensión que se simularán con 2 elementos de Maxwell en paralelo. En este sistema, un desplazamiento instantáneo ε_0, genera:

$$\sigma(t) = \sigma_1(t) + \sigma_2(t)$$

$$\sigma(t) = \sigma_{01} \exp(-t/\tau_1) + \sigma_{02} \exp(-t/\tau_2)$$

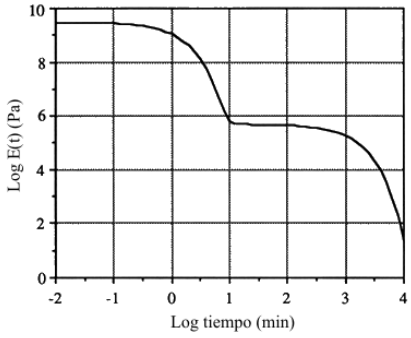
$$E_r(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0 = (\sigma_{01}/\varepsilon_0) \exp(-t/\tau_1) + (\sigma_{02}/\varepsilon_0) \exp(-t/\tau_2)$$

$$E_r(t) = E_1 \exp(-t/\tau_1) + E_2 \exp(-t/\tau_2)$$

Entonces, reemplazando: ($E_1 = 3\times10^9$ Pa); ($E_2 = 5\times10^5$ Pa); ($\tau_1 \cong 1$ min.); y ($\tau_2 \cong 1000$ min.), resulta:

$$E_r(t) = 3\times10^9 \exp(-t) + 5\times10^5 \exp(-t/1000)$$

Esta última ecuación está representada en la figura siguiente, empleando un gráfico doble logarítmico. Nótese que mientras que E_1 (= 3×10^9 Pa) y E_2 (5×10^5 Pa) representan a los módulos vítreo y gomoso, τ_1 ($\cong$ 1 min.) y τ_2 ($\cong$ 1000 min.) se encuentran en las intersecciones de las asíntotas horizontales e inclinadas de cada modo de relajación.



Más generalmente, con *n* elementos de Maxwell en paralelo, la variación del módulo de relajación total resulta:

$$E_r(t) = \sum_n E_n e^{(-t/\tau_n)}, \text{ con } \left(E_n = {}^{\sigma_{0,n}}/_{\varepsilon_n}\right)$$

Por último, también es posible asumir una *distribución continua de tiempos de relajación* $E_r(\tau)$, y en tal caso la sumatoria de la ecuación anterior se transforma en la siguiente expresión integral:

$$E_r(t) = \int_0^\infty E_r(\tau) \exp\left(-t/\tau\right) d\tau$$

5.4.5. Un ejemplo integrador

Un material viscoelástico fue sometido a una deformación instantánea del 100%; y para ello fue necesario aplicar una tensión de 2 MPa. A partir de dicha deformación, se mide el decrecimiento temporal de la tensión (σ), y los resultados se presentan en las dos primeras columnas de la tabla siguiente.

t (s)	$\sigma_{exp.}$ (MPa)	$E_{r,\ exp.}$ (MPa)	log t	log $E_{r,exp.}$	$E_{r,\ teór.}$ [ec. (11)]
0	2	2	$-\infty$	0,301	2
0,01	1,99	1,99	-2	0,299	1,990

0,1	1,9	1,9	-1	0,279	1,905
0,2	1,82	1,82	-0,69897	0,260	1,819
0,5	1,61	1,61	-0,30103	0,207	1,606
1	1,37	1,37	0	0,137	1,368
2	1,14	1,14	0,30103	0,057	1,135
5	1,01	1,01	0,69897	0,004	1,006
10	1	1	1	0,000	0,999
20	1	1	1,30103	0,000	0,998
50	1	1	1,69897	0,000	0,995
100	0,99	0,99	2	-0,004	0,990
200	0,98	0,98	2,30103	-0,009	0,980
500	0,95	0,95	2,69897	-0,022	0,951
1000	0,9	0,9	3	-0,046	0,905
2000	0,82	0,82	3,30103	-0,086	0,819
5000	0,61	0,61	3,69897	-0,215	0,607
10000	0,37	0,37	4	-0,432	0,368
20000	0,14	0,14	4,30103	-0,854	0,135
50000	0	0	4,69897	$-\infty$	

Se requiere: a) desarrollar un modelo viscoelástico no paramétrico del sistema; b) desarrollar un modelo viscoelástico paramétrico equivalente; y c) en base al modelo paramétrico, estimar la respuesta en frecuencia del sistema en un rango muy amplio de frecuencias.

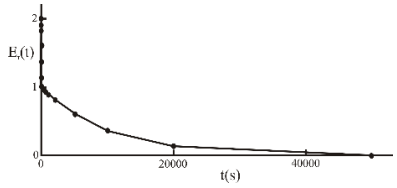
a) Modelo no paramétrico

La variación temporal de la tensión depende de la magnitud de la deformación instantánea, y por ello es más representativo del material mostrar la variación temporal del módulo de relajación, es decir la tensión por unidad de deformación:

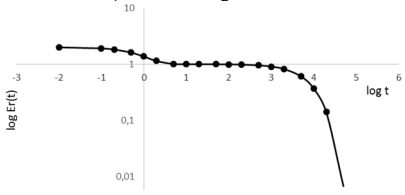
$$E_r(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0$$

En este problema ($\varepsilon_0 = 1$), y por lo tanto $E_r(t)$ coincide numéricamente con $\sigma(t)$, ver tabla anterior. A efectos comparativos, se visualiza la evolución del módulo de relajación de las formas: a) $E_r(t)$; y b) $\log E_r(\log t)$. Se obtienen los gráficos siguientes (ver tabla anterior).

a) Ejes lineales



b) Ejes doble logarítmicos



Ante la deformación $\varepsilon_0 = 1$, se observa que la relajación ocurre en 2 etapas; y que en cada etapa la tensión decae en $\sigma_{01} = \sigma_{02} = 1$ MPa. Además, mientras la primera etapa decae muy rápido, la segunda lo hace mucho más lentamente. Además, se observa que los tiempos de relajación difieren en 4 órdenes de magnitud; y que el diagrama doble logarítmicos permite una mejor identificación de la menor constante de tiempo.

b) Modelo paramétrico para la relajación de la tensión empleando dos elementos de Maxwell en paralelo

En las figuras anteriores, representamos la caída del módulo de relajación con el tiempo ante un escalón en la deformación. Pero para predecir el comportamiento mecánico del material ante entradas arbitrarias de baja amplitud, se requiere disponer de un modelo diferencial lineal, de parámetros constantes. Las dinámicas de cada relajación se encuentran temporalmente separadas, y eso nos permite analizar a cada una de ellas en forma independiente. Un elemento de Maxwell queda definido por su módulo de Young (E) y su tiempo de relajación (τ); y en un arreglo de 2 elementos de Maxwell en paralelo resulta:

$$E_r(t) = E_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + E_2 \cdot \exp(-t/\tau_2) \qquad (10)$$

donde las constantes de los resortes valen $E_1 = E_2 = \sigma_{10}/\varepsilon_0 = \sigma_{20}/\varepsilon_0 = 1$ MPa. Para las constantes de tiempo, se ve de los gráficos que valen aproximadamente: $\tau_1 = 1$ s; y $\tau_2 = 10\,000$ s. Estos valores corresponden a los tiempos en los cuales las tensiones (o los módulos de relajación) se reducen al 38 % del valor inicial; y nótese que en nuestro problema tenemos: $\sigma(t = 1\text{ s}) = 1{,}37$ MPa, y $\sigma(t = 10\,000\text{ s}) = 0{,}38$ MPa. Estos valores se corroboran en el gráfico doble logarítmico por los tiempos donde se cortan las asíntotas horizontales e inclinadas. La relajación más rápida de ($\tau_1 = 1$ s) se asocia al movimiento de secciones de las cadenas poliméricas durante una transición vítrea. La relajación más lenta de ($\tau_2 = 10\,000$ s), se asocia a deslizamientos de moléculas completas que ocurren en un fundido. Reemplazando los parámetros en la ec. (10), nuestro modelo paramétrico resulta:

$$E_{r\,teór}(t) = \exp(-t) + \exp(-t/10000) \qquad (11)$$

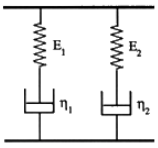
Mediante la ec. (11), se simuló la variación teórica del módulo de relajación, y los valores correspondientes se muestran en la última columna de la tabla anterior. Se observa una excelente concordancia entre las mediciones $E_{r,exp.}(t)$ y las predicciones $E_{r,teór}(t)$.

Por último, con los módulos de Young y las constantes de tiempo calculamos las viscosidades de los elementos de Maxwell como:

$$\eta_1 = \tau_1 \cdot E_1 = 1\text{ s} \times 10^6\text{ Pa} = 10^6\text{ Pa·s}$$

$$\eta_2 = \tau_2 \cdot E_2 = 10.000\text{ s} \times 10^6\text{ Pa} = 10^{10}\text{ Pa·s}$$

En definitiva, las mediciones responden al modelo que se ilustra a continuación.



$E_1 = 1$ MPa; $\eta_1 = 10^6$ Pa·s

$E_2 = 1$ MPa; $\eta_2 = 10^{10}$ Pa·s

c) Respuesta en frecuencia del modelo paramétrico desarrollado

El modelo paramétrico desarrollado nos permite ahora estimar el comportamiento dinámico del sistema ante entradas sinusoidales de pequeñas amplitudes y frecuencias arbitrarias. Para dos elementos de Maxwell en paralelo, hemos visto que

por el principio de superposición, valen las siguientes expresiones para los módulos de almacenaje y de pérdida:

$$E'(\omega) = E_{10} \frac{\tau_1^2 \omega^2}{\tau_1^2 \omega^2 + 1} + E_{20} \frac{\tau_2^2 \omega^2}{\tau_2^2 \omega^2 + 1}$$

$$E''(\omega) = E_{10} \frac{\tau_1 \omega}{\tau_1^2 \omega^2 + 1} + E_{20} \frac{\tau_2 \omega}{\tau_2^2 \omega^2 + 1}$$

Reemplazando los 4 parámetros de nuestro sistema, se obtiene:

$$E'(\omega) = \frac{\omega^2}{\omega^2 + 1} + \frac{10^8 \omega^2}{10^8 \omega^2 + 1}$$

$$E''(\omega) = \frac{\omega}{\omega^2 + 1} + \frac{10^4 \omega^2}{10^8 \omega^2 + 1}$$

Alternativamente, podemos representar a la respuesta en frecuencia mediante el valor absoluto del módulo complejo y el desfasaje calculados con:

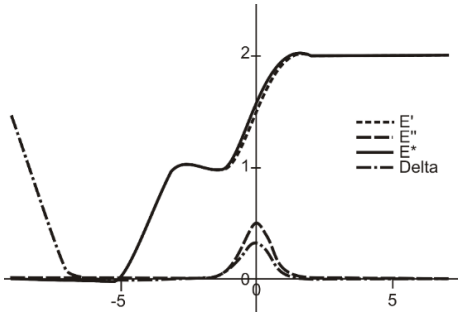
$$|E^*(\omega)| = \sqrt{E'^2 + E''^2}$$

$$\delta(\omega) = \arctan \frac{E''}{E'}$$

Mediante las últimas cuatro ecuaciones, calculamos la respuesta en frecuencia en un rango muy amplio de velocidades angulares. Los resultados se muestran en la tabla y figura siguientes.

ω	logω	E'	E''	E*	δ
0,000000001	-9	1E-10	1E-09	1,005E-09	1,47112866
0,00000001	-8	0,00000001	1,0001E-08	1,41428E-08	0,78544816
0,0000001	-7	9,99999E-07	1,001E-07	1,005E-06	0,09976776
0,000001	-6	9,999E-05	1,01E-06	9,99951E-05	0,01010066
0,00001	-5	0,00990099	1,099E-05	0,009900996	0,00111
0,0001	-4	0,50000001	0,00015	0,500000032	0,0003
0,001	-3	0,99010001	0,00109901	0,99010062	0,00111
0,01	-2	1	0,01009899	1,000050994	0,01009865
0,1	-1	1,00989999	0,0991099	1,014751577	0,09782508
1	0	1,49999999	0,5001	1,581170446	0,32181056
10	1	1,99009901	0,0991099	1,992565392	0,04976038
100	2	1,99990001	0,010099	1,999925509	0,00504971
1000	3	1,999999	0,0011	1,999999303	0,00055
10000	4	1,99999999	0,0002	2	1E-04
100000	5	2	0,00011	2,000000003	5,5E-05
1000000	6	2	0,000101	2,000000003	5,05E-05
10000000	7	2	0,0001001	2,000000003	5,005E-05

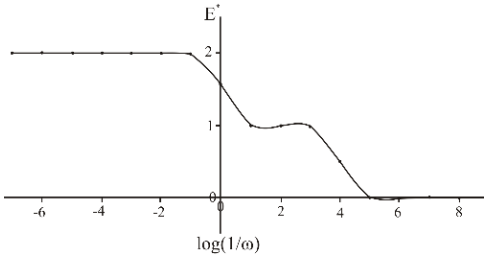
En la figura adjunta, se representan las variaciones con log ω de: a) el desfasaje (tan δ); y b) las magnitudes del módulo complejo y sus componentes (E*, E', y E''), empleando escalas lineales.



Nótese que la transición vítrea ocurre a una frecuencia angular intermedia $\omega = 1/\tau_1 = 1$ rad/s, y que en dicha transición E´ es un poco menor que E*, mientras que E'' y tan δ alcanzan los valores máximos de 0,5 y 0,32, respectivamente. Además, a frecuencias muy bajas y muy altas, el modelo simula respectivamente los módulos de un fundido y de un sólido vítreo. En general, a muy bajas frecuencias (o a tiempos muy largos) los elementos de Maxwell en paralelo tienden a representar a un fluido con tan $\delta \rightarrow \infty$, y esto en general no se corresponde con lo observado en sistema reales.

Por último, deseamos resaltar la equivalencia entre el tiempo en la caída del módulo de relajación $E_r(\log t)$ y la inversa de la velocidad angular $(1/\omega)$ en la respuesta en frecuencia del módulo complejo. A tales efectos, se observa que la respuesta en frecuencia de la forma E* *vs.* $\log(1/\omega)$ de la figura siguiente representa adecuadamente el decaimiento del módulo, de la forma $E_r(\log t)$.

$t = 1/\omega$	log t	E*
1000000000	9	$1{,}005\times10^{-9}$
100000000	8	$1{,}4143\times10^{-8}$
10000000	7	$1{,}005\times10^{-6}$
1000000	6	$9{,}9995\times10^{-5}$
100000	5	0,009901
10000	4	0,50000003
1000	3	0,99010062
100	2	1,00005099
10	1	1,01475158
1	0	1,58117045
0,1	-1	1,99256539
0,01	-2	1,99992551
0,001	-3	1,9999993
0,0001	-4	2
0,00001	-5	2
0,000001	-6	2
0,0000001	-7	2



Capítulo 6.
Masas molares medias absolutas

1. Lista de técnicas para la medición de masas molares medias y distribuciones de masas molares

Las técnicas de medición de masas molares pueden ser absolutas o relativas. Las técnicas absolutas proveen una estimación directa de la masa molar, independientemente de la naturaleza química del polímero y las condiciones de medición. En cambio, las técnicas relativas permiten comparar las masas molares de distintos polímeros, y para mediciones cuantitativas requieren de calibraciones con patrones de masas molares conocidas cuyos valores fueron determinados por técnicas absolutas. En este capítulo analizaremos las técnicas que permiten estimar las masas molares medias en número y en peso ($\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$). Y luego, en el Capítulo 7, analizaremos las técnicas que fraccionan las muestras según sus masas molares y permiten estimar la distribución de masas molares y sus medias. En la tabla siguiente se listan las principales técnicas analíticas disponibles. Todas ellas requieren disponer de soluciones diluidas del polímero a analizar. A_2 es el segundo coeficiente del virial y mide la interacción solvente–polímero.

Técnica	Absoluta	Relativa	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	A_2	Rango (g mol^{-1})
Análisis de grupos terminales	X		X			$\bar{M}_n < 10.000$
Osmometría de pres. de vapor	X		X		X	$\bar{M}_n < 30.000$
Crioscopía	X		X		X	$\bar{M}_n < 30.000$
Ebullometría	X		X		X	$\bar{M}_n < 30.000$
Osmometría de membrana	X		X		X	$20.000 < \bar{M}_n < 10^6$
Dispersión de luz (LS)	X			X	X	$10^4 < \bar{M}_w < 10^7$
Viscosidad intrínseca (IV)		X				$\bar{M}_v < 10^6$
SEC[a] con detector másico		X	X	X		$10^2 < M < 10^7$
SEC[a] con detector másico y LS	X		X	X		$2\times10^4 < M < 10^7$
SEC[a] con detector másico e IV		X	X	X		$10^4 < M < 10^7$
MALDI–ToF–MS[b]	X		X	X		$M < 10^4$

[a] Cromatografía de exclusión por tamaños o SEC (*size exclusion chromatography*).
[b] Espectrometría de masas MALDI–ToF con medición de tiempo de vuelo mediante desorción/ionización por láser asistida en matriz o MALDI–TOF–MS (*matrix assisted laser desorption/ionization time–of–flight mass spectrometry*).

Con respecto a la tabla anterior, valen los comentarios que siguen a continuación.

1) Salvo MALDI-ToF-MS, todas las demás técnicas requieren disponer de soluciones diluidas de los polímeros a ser analizados.

2) Las técnicas de medición de $\bar{M}_n$, se basan en *propiedades coligativas* como la presión osmótica, las correspondientes señales reducidas (es decir, divididas por

la concentración másica c) resultan proporcionales al número de moléculas disueltas. Y la media $\bar{M}_n$ se calcula como el cociente entre la concentración másica (conocida) y la concentración molar estimada a través de la propiedad coligativa.
3) La osmometría de presión de vapor (VPO) se complementa muy bien con la osmometría de membrana (MO), ya que entre ambas técnicas cubren un rango muy ancho de valores de $\bar{M}_n$.
4) La dispersión de luz estática es la única técnica absoluta capaz de medir $\bar{M}_w$, pero en la práctica resulta inaplicable a los copolímeros.
5) La viscometría capilar se basa en correlaciones empíricas entre la masa molar y la viscosidad intrínseca de soluciones poliméricas diluidas.
6) La cromatografía de exclusión (SEC) con sensor de concentración únicamente requiere de calibraciones con patrones angostos para asociar a los tiempos de retención con las masas molares. En cambio, si se incluyen sensores de dispersión de luz en línea, dicha técnica no requiere calibración.
7) La tabla anterior no incluye a otras técnicas relativas para el análisis de enzimas y proteínas como la *ultracentrifugación* o la *electroforesis en geles de poliacrilamida* (PAGE), que es un tipo de cromatografía de capa delgada. Otras técnicas de fraccionamiento de polímeros son las denominadas de fraccionamiento con elución por incremento de la temperatura (*temperature rising elution fractionation*, TREF) y fraccionamiento de campo *y* flujo (*field flow fractionation*, FFF).
8) MALDI–ToF es una técnica absoluta basada en la espectrometría de masas que permite estimar distribuciones de masas molares de oligómeros y bajos polímeros.
9) Con el objeto de eliminar las interacciones polímero–polímero, las técnicas emplean en general buenos solventes; pero esto obliga a tener en cuenta a las interacciones polímero–solvente. Por esa razón, se presenta más adelante una introducción a la termodinámica de las soluciones poliméricas diluidas.
10) En ciertos casos especiales, es posible estimar concentraciones molares de polímeros lineales sin emplear las propiedades coligativas, midiendo números totales de grupos terminales. Analicemos primero esta situación más sencilla.

2. Masas molares medias en número por análisis de grupos terminales

La masa molar media en número de un polímero es por definición:

$$\bar{M}_n = \frac{\text{gramos de muestra}}{\text{Nº de moles}}$$

Entonces, con polímeros lineales, $\bar{M}_n$ puede determinarse conociendo la concentración másica de la solución (c) y midiendo los moles de grupos terminales de cadenas vía espectroscópica o por titulación. Para que eso sea factible se requieren dos condiciones: 1) que existan grupos funcionales definidos en los extremos de las cadenas; y 2) que la concentración de los extremos sea lo suficientemente alta como para ser medida con poco error; para lo cual debe ser $\bar{M}_n$ < 10000 g/mol. Ambas condiciones se cumplen en homopolímeros como el Nylon

6, el Nylon 6,6 o el PET para fibras. Pero aun en estos casos se generan errores por: a) ciclizaciones en las policondensaciones, y b) reacciones secundarias, que, por ejemplo, oxiden las aminas terminales de los Nylon a $-NO_2$.

Existen dos tipos de polimerizaciones por pasos que generan polímeros lineales, y las ecuaciones siguientes muestran la formación de un dímero:

Tipo I: A–B + A–B ⇆ A–BA–B

Tipo II: A–A + B–B ⇆ A–AB–B

En las polimerizaciones del Tipo I se conoce el número de moléculas contando el número de grupos terminales. Esto también es válido con las del Tipo II suponiendo que se comienza exactamente con cantidades equivalentes de ambos reactivos. Por ejemplo, en la síntesis del Nylon 6,6 con cantidades equimolares de AA y BB se espera encontrar en promedio a un grupo carboxilo y a un grupo amina por molécula. En la síntesis de poliamidas a partir de aminoácidos, podemos escribir:

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masa polímero}}{\text{moles COOH}} = \frac{\text{masa polímero}}{\text{moles NH}_2}$$

Si, en cambio, [-COOH] ≠ [-NH_2] por desbalance estequiométrico en policondensaciones del Tipo II, se puede emplear:

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masa polímero}}{(\text{moles COOH} + \text{moles NH}_2)/2}$$

Alternativamente, podemos calcular la longitud de cadena media en número mediante:

$$\bar{r}_n \equiv \frac{\text{N° moléc. iniciales de monómero}}{\text{N° moléc. residuales}} = \frac{(\text{moles iniciales de -COOH} + -\text{NH}_2)/2}{(\text{moles COOH} + \text{moles NH}_2)/2}$$

* * *

Antes de analizar las técnicas de medición basadas en las propiedades coligativas, derivaremos a continuación unas expresiones termodinámicas generales que se relacionan con la facilidad o no de disolución de los polímeros y que serán las bases para relacionar a las mediciones con las masas molares medias y con los coeficientes de interacción entre el polímero y el solvente.

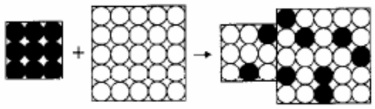
3. Termodinámica de polímeros en solución y ecuación de Flory–Huggins

En esta sección, derivaremos una expresión para calcular la energía libre de mezclado de un polímero en solución diluida, con el objeto de derivar una expresión para el potencial químico del solvente en las distintas técnicas de medición de masas molares.

3.1. Energía libre de mezclado y potenciales químicos

Las características más importantes de los polímeros como sus masas molares, sus grados de ramificación o la rigidez de sus cadenas se analizan mejor si las macromoléculas se encuentran aisladas en soluciones diluidas. Pero, en tal caso, el problema se complica porque resulta necesario tener en cuenta las interacciones termodinámicas solvente–polímero. Por otro lado, también interesa conocer si un polímero se disolverá espontáneamente en un solvente y si, en el estado fundido, una mezcla de polímeros formará o no soluciones homogéneas. Supongamos el caso más simple de una mezcla de dos especies de baja masa molar y del mismo volumen molecular.

La figura adjunta muestra la mezcla de dos especies de baja masa molar sin modificación de volumen.



En el equilibrio que se alcanza luego del mezclado, se minimiza la energía libre de Gibbs. Y para alcanzar dicho equilibrio, se requiere que el cambio en la energía libre de mezclado sea negativo, es decir:

$$\Delta G_{\text{mezclado}} = \Delta G_{\text{m}} < 0$$

Como el mezclado involucra cambios de entalpía y entropía, podemos escribir:

$$\Delta G_{\text{m}} = \Delta H_{\text{m}} - T\,\Delta S_{\text{m}}$$

En lo que sigue, interpretaremos las contribuciones de ΔH_{m} y ΔS_{m} en base a la mecánica estadística de cadenas flexibles. Y las ecuaciones resultantes son aplicables a soluciones diluidas de polímeros en solventes líquidos y a soluciones de polímeros amorfos.

La variación de entropía por mezclado ΔS_{m} es siempre positiva, y también lo es T. Por lo tanto, el término $(-T\,\Delta S_{\text{m}})$ es negativo, y siempre favorecerá la disolución. Sin embargo, como demostraremos más adelante, la contribución entrópica por mezclado de los polímeros es pequeña comparada con el caso de las pequeñas moléculas, es decir:

ΔS_{m} de un polímero << ΔS_{m} de una sustancia de baja masa molar.

Por otro lado, la entalpía de mezclado ΔH_{m} puede ser positiva, negativa o nula. Si fuese negativa, entonces la solubilidad está asegurada. Y esto ocurre si en la disolución aparecen por ejemplo fuertes interacciones polímero–solvente, como la formación de puentes de H. Sin embargo, lo más común es que tanto el polímero como el solvente “prefieran a su propia compañía más que la del otro”, y por eso ΔH_{m} es normalmente positivo y pequeño. En tal caso, se formará solución solo si:

$$\Delta H_{\text{m}} < T\,\Delta S_{\text{m}}$$

A partir de una mezcla en equilibrio a p y T constantes, deseamos derivar una expresión para ΔG_{m}, para calcular la energía molar parcial de Gibbs de cada componente i en la mezcla ($\bar{G}_i$) mediante:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$$

La energía molar parcial de Gibbs del componente *i* es una variable intensiva que equivale al potencial químico de dicho componente en la mezcla, es decir:

$$\bar{G}_i = \mu_i$$

Los potenciales químicos son muy importantes, porque permiten determinar los equilibrios de reacción y de fases. En un componente puro, la propiedad parcial molar es directamente la correspondiente propiedad molar, o sea:

$$\bar{G}_i^0 = \mu_i^0$$

Cuando se forma una solución a partir de sustancias puras, el cambio total en la energía libre de Gibbs a *p* y *T* constantes es igual a la diferencia entre la energía libre de la mezcla (*G*) y la suma de las energías libres de cada uno de los compuestos puros, es decir:

$$\Delta G_m \equiv G - \sum_i n_i \, \bar{G}_i^0$$

Entonces, el *cambio en el potencial químico del componente i* es:

$$\mu_i - \mu_i^0 = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} = \overline{\Delta} \bar{G}_i$$

Todas las funciones termodinámicas se pueden expresar en términos de funciones molares parciales. Así, por ejemplo, aplicando la expresión *G = H – TS* a cada componente, resulta:

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T \, \bar{S}_i$$

$$\mu_i - \mu_i^0 = \overline{\Delta} \bar{G}_i = \overline{\Delta} \bar{H}_i - T \, \overline{\Delta} \bar{S}_i$$

Se definen como soluciones *ideales* aquellas que se forman con *efecto calórico nulo*; y, en tales casos, la ecuación anterior se simplifica a:

$$\mu_i - \mu_i^0 = \overline{\Delta} \bar{G}_i = -T \, \overline{\Delta} \bar{S}_i$$

En una mezcla ideal de 2 *componentes de baja masa molar e iguales volúmenes molares*, demostraremos que la entropía de mezclado vale:

$$\Delta S_m = - n_1 \, \mathrm{R} \ln x_1 - n_2 \, \mathrm{R} \ln x_2$$

Y la contribución de cada componente *i* será:

$$\overline{\Delta} \bar{S}_i = \frac{\partial (\Delta S_m)}{\partial n_i} = -\mathrm{R} \ln x_i$$

Entonces, resulta:

$$\mu_i - \mu_i^0 = \mathrm{R} \, T \ln x_i$$

Es decir que en una solución ideal a *p* y *T* constantes, el cambio en el potencial químico del componente *i* depende solo de *T* y de la fracción molar de ese componente en la solución, pero no de su naturaleza química. En cambio, en una *solución real*, se verifica la siguiente expresión:

$$\mu_i - \mu_i^0 = \mathrm{R}\,T \ln \frac{p_i}{p_i^0}$$

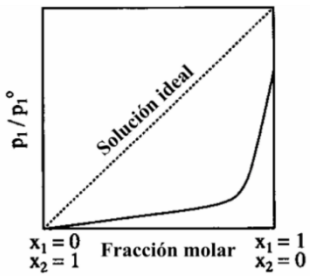
donde (p_i, p_i^0) son las presiones parciales de vapor del componente *i* sobre la solución y sobre el componente puro, respectivamente. Nótese que los polímeros se degradan antes de evaporarse, y por lo tanto esta última ecuación es solo aplicable al componente solvente.

Se dice que una solución es *termodinámicamente estable* si ($p_i < p_i^0$). En tal caso, resulta $(\Delta\mu_i < 0)$ o $(\mu_i < \mu_i^0)$; indicando que el potencial químico de un componente en la solución es menor que el potencial químico del componente puro.

Comparando las dos ecuaciones anteúltimas, se obtiene la *Ley de Raoult*, que es válida para *soluciones ideales*:

$$p_i / p_i^0 \equiv x_i$$

Pero las soluciones poliméricas son *no ideales* o *reales*, y generalmente presentan fuertes desviaciones negativas con respecto a la ley de Raoult; y esto se ilustra en la figura adjunta.



Para tener en cuenta las desviaciones de la idealidad, se define la *función actividad del componente i* (a_i) como el cociente entre las presiones de vapor de *i* en la solución y en el componente puro:

$$p_i / p_i^0 \equiv a_i$$

Entonces, reemplazando más arriba, podemos escribir:

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu_i = \mathrm{R}\,T \ln a_i$$

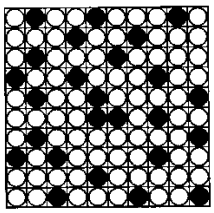
$$\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^0}{\mathrm{R}\,T} \qquad (1)$$

Para calcular la variación del potencial químico de cualquier componente (por ejemplo: el solvente de *i* = 1) cuando pasa del líquido puro a la solución, es necesario disponer de una expresión para ΔG_m. En lo que sigue, se presenta un modelo para ΔG_m basado en redes geométricas (*lattices*) fijas, como las empleadas para estudiar las configuraciones de cadenas lineales aleatorias. En la teoría de Flory–Huggins para polímeros, se analizan separadamente los términos entrópicos y entálpicos de ($\Delta G_m = \Delta H_m - T\,\Delta S_m$).

Existen otras teorías más exactas (pero también más complejas) que no analizaremos, como la teoría del volumen excluido y la de las perturbaciones. Antes de presentar la teoría de Flory–Huggins, analicemos la teoría para mezclas de solventes de baja masa molar.

3.2. Energía libre de mezclado en solución de moléculas distintas y dimensiones iguales: modelo de Van Laar

Supongamos una solución ideal de moléculas del tipo A y B, ambas de idéntica forma y tamaño, y con interacciones energéticas A–A, B–B y A–B todas idénticas entre sí. La figura adjunta representa esquemáticamente un modelo de grilla (*lattice model*) para el mezclado de moléculas de igual tamaño.



La condición de interacciones energéticas idénticas implica no solo un mezclado atérmico con $\Delta H_m = 0$ sino también que durante el mezclado no ocurren cambios en las entropías rotacionales, traslacionales y vibracionales. En ese caso, la entropía de mezclado ΔS_m resulta solo del tipo conformacional $\Delta S_{conf.}$. Como, además, ΔS_m es siempre positiva, entonces $\Delta G_m < 0$, y la formación de una solución ideal será siempre termodinámicamente favorable.

$\Delta S_{conf.}$ se estima mediante herramientas de la mecánica estadística que tienen en cuenta el número total de configuraciones distintas (Ω) en una red tridimensional. Según la ecuación de Boltzmann, la entropía configuracional es proporcional al logaritmo natural del número de configuraciones posibles, es decir:

$$S = k \ln\Omega$$

donde ($k = R/N_{Av}$) es la constante de Boltzmann.

Entonces, el cambio en la entropía conformacional de una mezcla de N_A y N_B moléculas en ($N_A + N_B$) sitios posibles de la grilla con respecto a las entropías conformacionales de las sustancias puras, vale:

$$\Delta S_{conf.} = k\,[\ln\Omega_m - (\ln\Omega_A + \ln\Omega_B)]$$

Pero en las sustancias puras los arreglos espaciales de moléculas individuales (A o B) son indistinguibles entre sí. En tal caso: $\Omega_A = \Omega_B = 1$; y la anterior resulta:

$$\Delta S_{conf.} = k \ln\Omega_m$$

Si mezclamos N_A objetos idénticos A con N_B objetos idénticos B, el número total de arreglos espaciales distinguibles que pueden generarse (Ω_m) es igual al número total de permutaciones de los ($N_A + N_B$) objetos dividido por la suma del número total de permutaciones posibles en A y en B puros, es decir:

$$\Omega_m = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! + N_B!}$$

Reemplazando, resulta:

$$\Delta S_{\text{conf}} = \text{k} \ln \frac{(\text{N}_\text{A} + \text{N}_\text{B})!}{\text{N}_\text{A}! + \text{N}_\text{B}!}$$

Eliminando los factoriales mediante la aproximación de Stirling:

$$\ln \text{N}! \cong (\text{N} \ln \text{N}) - \text{N}$$

y teniendo en cuenta que ($N_A + N_B$) es un número muy grande, finalmente resulta:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -\text{k} \left[\text{N}_\text{A} \ln \frac{\text{N}_\text{A}}{\text{N}_\text{A} + \text{N}_\text{B}} + \text{N}_\text{B} \ln \frac{\text{N}_\text{B}}{\text{N}_\text{A} + \text{N}_\text{B}} \right]$$

Por último, como ($k = R/N_{Av}$), se obtiene:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -\text{R} \left[\text{n}_\text{A} \ln \text{x}_A + \text{n}_\text{B} \ln \text{x}_B \right]$$

con $x_A = n_A/(n_A + n_B)$; $x_B = n_B/(n_A + n_B)$.

Además, se recupera la ley de Raoult derivando a ΔG_m ($= -T \Delta S_{conf}$) con respecto al número de moles de cada componente.

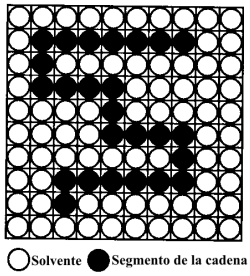
En el caso más general de incluir interacciones intermoleculares homogéneas y heterogéneas no equivalentes (o sea, incluyendo el término entálpico), la última expresión se transforma en el siguiente Modelo de Van Laar, que es aplicable a mezclas de solventes de baja masa molar que exhiben volúmenes molares semejantes:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = \text{R}\, T\, (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B + n_A x_B \chi_{AB})$$

donde χ_{AB} es el parámetro de interacción: un adimensional que tiene en cuenta las distintas interacciones energéticas A–A, B–B y A–B.

3.3. Variación de la energía libre en mezclas de polímero–solvente: modelo de Flory–Huggins

Sea un modelo de red modificado, donde cada elemento de la red está ocupado por una molécula de solvente o por un segmento de cadena del polímero. La figura adjunta muestra una posible configuración de una molécula de polímero.



Claramente, para una dada concentración másica de soluto, el polímero exhibirá muchísimas menos configuraciones posibles que una sustancia de baja masa molar, lo que disminuirá sensiblemente su aumento de entropía por mezclado.

Llamemos 1 al solvente y 2 al polímero, y supongamos mezclar N_1 moléculas de solvente con N_2 moléculas de polímero (de σ segmentos cada una de ellas).

El número total de sitios de la red será [$N_1 + \sigma N_2$]. Nótese que σ no es necesariamente al número de unidades repetitivas de una cadena, y se lo estima como relación entre los volúmenes molares de los compuestos puros V_2/V_1.

El modelo teórico para la variación de la entropía configuracional que se genera por mezclado de un polímero en un solvente es complejo y fue desarrollado en forma independiente por Flory y Huggins en 1942. Luego de una serie de hipótesis simplificadoras, se llega finalmente a la expresión:

$$\Delta S_m = -k\left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + \sigma N_2} + N_2 \ln \frac{\sigma N_2}{N_1 + \sigma N_2}\right]$$

donde los argumentos de los logaritmos representan las fracciones volumétricas ϕ_i de los compuestos 1 y 2 en la mezcla, es decir:

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + \sigma N_2}; \qquad \phi_2 = \frac{\sigma N_2}{N_1 + \sigma N_2}$$

Nótese que la expresión anterior para ΔS_m coincide con la desarrollada para moléculas pequeñas, salvo por el hecho de que las fracciones molares son reemplazadas por las correspondientes fracciones volumétricas. Y para soluciones poliméricas reales de $\Delta H_m \neq 0$, se propone la siguiente *ecuación de Flory–Huggins para la energía libre de mezclado*:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m = R T [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}]$$

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + \sigma N_2}; \qquad \phi_2 = \frac{\sigma N_2}{N_1 + \sigma N_2}$$

donde el parámetro de interacción χ_{12} es un adimensional que expresa la relación entre la energía de interacción polímero–solvente y la energía cinética R*T*. Obsérvese que los dos primeros términos de la derecha de la ecuación anterior son siempre negativos, mientras que el último término es generalmente positivo, y es negativo solo cuando el parámetro de interacción también lo es ($\chi_{12} < 0$).

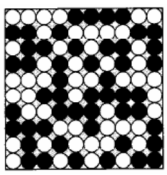
Ejemplo

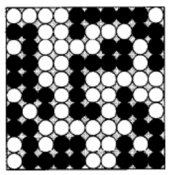
Calcular las variaciones de la entropía configuracional de cada una de las 3 mezclas binarias de la tabla siguiente. Las mezclas involucran 100 g de cada uno de los componentes indicados; y la densidad de todos los componentes se adopta igual a 1 g/cm³.

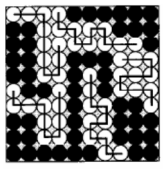
a) Solución de tolueno y metil etil cetona (MEK).

b) Solución de tolueno y PS de *M* = 120000 g/mol.

c) Solución de PS y PMMA, cada uno con *M* = 10000 g/mol.







Mezcla a)

En este caso: $\Delta S_{conf} = -R\,[n_A \ln x_A + n_B \ln x_B]$.

Masas molares de A y B: $M_A(C_7H_8) = 92\ g\ mol^{-1}$; $M_B\ (C_4H_8O) = 72\ g\ mol^{-1}$

Moles de A y B:

$$n_A = \frac{(100\ g)}{(92\ g\ mol^{-1})} = 1{,}087\ mol; \qquad n_B = \frac{(100\ g)}{(72\ g\ mol^{-1})} = 1{,}389\ mol$$

Fracciones molares de A y B:

$$x_A = \frac{1{,}087}{(1{,}087 + 1{,}389)} = 0{,}439, \qquad x_B = 1 - 0{,}439 = 0{,}561$$

Por lo tanto:

$$\Delta S_{\text{mezcla}} =$$

$$-(8{,}314\ J mol^{-1} K^{-1})[\ (1{,}087\ mol) \ln 0{,}439 + (1{,}389\ mol) \ln 0{,}561]$$

$$= 14{,}11\ J\ K^{-1}$$

Mezcla b)

En este caso: $\Delta S_{conf} = -R\,[n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B]$

con: $\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + \sigma\, n_2}$; $\qquad \phi_2 = \frac{\sigma\, n_2}{n_1 + \sigma\, n_2}$

Para hallar σ, usamos:

$$\sigma = \frac{\text{Vol. de 1 mol de polímero puro}}{\text{Vol. de 1 mol de solvente puro}} = \frac{V_2^0}{V_1^0} = \frac{M_2/\rho_2^0}{M_1/\rho_1^0} = \frac{M_2 v_2^0}{M_1 v_1^0}$$

donde (V_i^0, ρ_i^0 y v_i^0) son el volumen molar, la densidad y el volumen específico del componente *i* puro. Además: ($n_1 = n_A = 1{,}087$ mol); y

$$n_2 = 100\ g/1{,}2\times10^5\ g\ mol^{-1} = 8{,}33\times10^{-4}\ mol.$$

El polímero está formado por segmentos σ, cada uno de los cuales puede desplazar a un única molécula de solvente de su sitio en la matriz. En consecuencia, $\sigma = M_2/(\rho_2 V_1^0)$, donde M_2 es el peso molecular del polímero; ρ_2 es su densidad en el estado amorfo a la temperatura de la solución; y V_1^0 es el volumen molar del solvente. Entonces resultan:

$$\sigma = \frac{(1{,}2\ \times 10^5 g\ mol^{-1})}{(1{,}0\ g\ cm^{-3})\left[\frac{(92\ g\ mol^{-1}\ )}{(1{,}0\ g\ cm^{-3})}\right]} = 1{,}30 \times 10^3$$

$$\phi_1 = \frac{(1{,}087\ mol)}{[(1{,}087\ mol) + 1{,}30 \times 10^3 (8{,}33 \times 10^{-4} mol)]} = 0{,}50$$

$$\phi_2 = 1{,}0 - 0{,}50 = 0{,}50$$

$$\Delta S_{\text{mezcla}} = -(8{,}314\ J\ mol^{-1} {}^{\circ} K^{-1})[(1{,}087\ mol) \ln 0{,}50 + (8{,}33 \times 10^{-4} mol) \ln 0{,}50\ ]$$

$$= 6{,}27 \text{ J K}^{-1}$$

Mezcla c)

Aquí se aplica la misma ecuación de la mezcla b), pero con las expresiones para las fracciones volumétricas de polímeros, es decir:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -\text{R}\,[n_{\text{A}} \ln \phi_{\text{A}} + n_{\text{B}} \ln \phi_{\text{B}}]$$

$$\phi_1 = \frac{\sigma_1 n_1}{\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2}; \qquad \phi_2 = \frac{\sigma_2 n_2}{\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2}; \qquad \sigma = \frac{M_2/\rho_2^0}{M_1/\rho_1^0}$$

Para el componente *i*–ésimo, el número de segmentos σ_i se calcula mediante: $\sigma_i = {}^{M_i}/_{(\rho_i\, V_r)}$, donde V_r es un volumen de referencia que adoptamos como el volumen molar de la unidad repetitiva más pequeña de la mezcla. Y con los σ_i, se calculan las fracciones volumétrica mediante $\phi_i = {}^{n_i\sigma_i}/_{\sum n_i\sigma_i}$. En nuestro problema es:

$$n_1 = n_2 = (100 \text{ g})/(10000 \text{ g mol}^{-1}) = 0{,}01 \text{ mol}$$

Y tomamos como volumen de referencia (V_r) al volumen molar de la unidad repetitiva del metacrilato de metilo (≡ $C_5H_8O_2$), resultando:

$$V_r = \frac{\text{M}_{\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2}}{\text{Densidad}} = \frac{100 \text{ g mol}^{-1}}{1{,}0 \text{ g cm}^{-3}} = 100 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

Entonces, los números de segmentos por molécula y las fracciones volumétricas resultan:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \frac{(10000 \text{ g mol}^{-1})}{(1{,}0 \text{ g cm}^{-3})(100 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1})} = 100$$

$$\phi_1 = \frac{0.01 \times 100}{0{,}01 \times 100 + 0{,}01 \times 100} = 0{,}5; \qquad \phi_2 = 0.5$$

Reemplazando:

$$\Delta S_{\text{mezcla}} = -(8{,}314 \text{ J mol}^{-1} \text{ °K}^{-1})[(0{,}01 \text{ mol}) \ln 0.5 + (0{,}01 \text{ mol}) \ln 0{,}5]$$

$$= 0{,}12 \text{ J K}^{-1}$$

Nótese la gran disminución en la variación de la entropía configuracional cuando se pasa desde una mezcla de masas iguales de componentes de baja masa molar con ΔS_m = 14,11 J/K, a una mezcla de iguales masas de polímeros con ΔS_m = 0,12 J/K. En la mezcla de un polímero y un solvente, el aumento de entropía configuracional es pequeño comparado con el caso de mezclas de micromoléculas porque existen menos configuraciones posibles entre las moléculas de solvente y los segmentos del polímero que las que habría si dichos segmentos no estuvieran interconectados. Y el aumento de entropía por unidad de mezcla se reduce aún más si se mezclan dos polímeros, porque en este caso tanto n_1 como n_2 son muy pequeños.

3.4. Variación del potencial químico y de la actividad del solvente cuando este disuelve a un polímero

Para la mezcla de un solvente (1) y un polímero (2), la ecuación de Flory–Huggins es:

$$\Delta G_m = \mathrm{R}T\left[n_1 \ln\frac{n_1}{n_1+\sigma\, n_2} + n_2 \ln\frac{n_2\,\sigma}{n_1+\sigma\, n_2} + n_1\frac{n_2\,\sigma}{n_1+\sigma\, n_2}\chi_{12}\right]$$

Para estimar la disminución de la energía libre molar parcial del solvente cuando este disuelve al polímero, calculamos:

$$\overline{\Delta}\bar{G}_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = \left[\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_1}\right]_{p,T,n_2}$$

Reemplazando la ecuación de Flory-Huggins resulta:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_1}\right]_{p,T,n_2} = \mathrm{R}T\left\{\begin{array}{l}\dfrac{\partial}{\partial n_1}\left[n_1 \ln n_1 - n_1 \ln(n_1+\sigma\, n_2)\right] + \dfrac{\partial}{\partial n_1}\left[n_2 \ln \sigma n_2 - n_2 \ln(n_1+\sigma\, n_2)\right] + \\ + \dfrac{\partial}{\partial n_1}\left[\chi_{12}\, n_1 \dfrac{\sigma\, n_2}{n_1+\sigma\, n_2}\right]\end{array}\right\}_{p,T,n_2}$$

$$\frac{\overline{\Delta}\overline{G}_1}{\mathrm{R}T} = \left\{\begin{array}{l}\dfrac{n_1}{n_1} + \ln n_1 - \ln(n_1+\sigma\, n_2) - \dfrac{n_1}{n_1+\sigma\, n_2} + 0 - \dfrac{n_2}{n_1+\sigma\, n_2} + \\ + \dfrac{1}{(n_1+\sigma\, n_2)^2}\left[(n_1+\sigma\, n_2)\chi_{12}\sigma\, n_2 - \chi_{12}\sigma\, n_2\, n_1(1)\right] + \dfrac{\sigma\, n_1\, n_2}{n_1+\sigma\, n_2}\cdot\dfrac{d\chi_{12}}{d\varphi_2}\cdot\dfrac{d\varphi_2}{dn_1}\end{array}\right\}_{p,T,n_2}$$

Suponiendo que χ_{12} no depende de la concentración:

$$\frac{\overline{\Delta}\overline{G}_1}{\mathrm{R}T} = \left\{\begin{array}{l}\dfrac{n_1}{n_1} + \ln n_1 - \ln(n_1+\sigma\, n_2) - \dfrac{n_1}{n_1+\sigma\, n_2} + 0 - \dfrac{n_2}{n_1+\sigma\, n_2} + \\ + \sigma\, n_2\, \chi_{12}\left[\dfrac{1}{n_1+\sigma\, n_2} - \dfrac{n_1}{(n_1+\sigma\, n_2)^2}\right] + 0\end{array}\right\}_{p,T,n_2}$$

$$\frac{\overline{\Delta}\overline{G}_1}{\mathrm{R}T} = \left\{1 + \ln\phi_1 - \frac{n_1+n_2}{n_1+\sigma\, n_2} + \sigma\, n_2\, \chi_{12}\left[\frac{n_1+\sigma\, n_2 - n_1}{(n_1+\sigma\, n_2)^2}\right]\right\}_{p,T,n_2}$$

$$\frac{\overline{\Delta}\overline{G}_1}{\mathrm{R}T} = \left\{\ln\phi_1 + \frac{\sigma n_2}{n_1+\sigma n_2}\left(1-\frac{1}{\sigma}\right) + \chi_{12}\,\phi_2^2\right\}_{p,T,n_2}$$

$$\overline{\Delta}\overline{G}_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = \mathrm{R}T\left[\ln\phi_1 + \left(1-\frac{1}{\sigma}\right)\phi_2 + \chi_{12}\,\phi_2^2\right]_{p,T,n_2}$$

Reemplazando a σ por $\left(\frac{V_2^0}{V_1^0}\right)$ resulta:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \mathrm{R}T\left[\ln\phi_1 + \left(1-\frac{V_1^0}{V_2^0}\right)\phi_2 + \chi_{12}\,\phi_2^2\right]_{p,T,n_2}$$

Y recordando la ec. (1), obtenemos la siguiente expresión para la función de la actividad del solvente:

$$\ln a_1 = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = \ln\left(1-\phi_2\right) + \left(1 - \frac{V_1^0}{V_2^0}\right)\phi_2 + \chi_{12}\,\phi_2^2 \qquad (2)$$

En el límite de las soluciones muy diluidas con $\phi_2 \to 0$, el miembro de la derecha tiende a ($\ln x_1$); indicando que las macromoléculas también cumplirían la ley de Raoult, pero en condiciones muy diluidas.

Para los cálculos fisicoquímicos de soluciones poliméricas diluidas pero de concentraciones finitas, conviene expresar a la actividad del solvente como una serie de potencias de la concentración másica del polímero c_2 (en g/ml). A tales efectos, desarrollemos en serie de Taylor el primer término del lado derecho de la ec. (2):

$$\ln a_1 = \left(-\phi_2 - \frac{\phi_2^2}{2} - \frac{\phi_2^3}{3} - \ldots\right) + \left(1 - \frac{V_1^0}{V_2^0}\right)\phi_2 + \chi_{12}\,\phi_2^2$$

$$\ln a_1 = -\frac{\phi_2^2}{2} - \frac{\phi_2^3}{3} - \ldots - \left(\frac{V_1^0}{V_2^0}\right)\phi_2 + \chi_{12}\,\phi_2^2 \qquad (3)$$

$$\ln a_1 = -\frac{V_1^0}{V_2^0}\phi_2 + \left(\chi_{12} - \frac{1}{2}\right)\phi_2^2 - \frac{\phi_2^3}{3} - \cdots$$

Si despreciamos el cambio de volumen durante la disolución, las fracciones volumétricas (ϕ_i) se relacionan con las concentraciones másicas (c_i) mediante:

$$\phi_i = c_i\ v_i$$

donde v_i es el *volumen específico del componente i* puro, es decir el volumen por unidad de masa. Entonces, reemplazando a ϕ_2 por el producto ($c_2\ v_2$), resulta:

$$\ln a_1 = -\left[\frac{V_1^0}{V_2^0}c_2\ \upsilon_2 + \left(\frac{1}{2} - \chi_{12}\right)c_2^2\ \upsilon_2^2 + \frac{c_2^3\ \upsilon_2^3}{3} + \cdots\right]$$

Supongamos que todas las moléculas de polímero exhiben una masa molar M_2. En tal caso, podemos escribir:

$$\frac{\upsilon_2}{V_2^0} = \frac{1}{M_2}$$

Reemplazando la última en la anterior resulta:

$$\ln a_1 = -c_2\ V_1^0\left[\frac{1}{M_2} + \left(\frac{1}{2} - \chi_{12}\right)\frac{c_2\ \upsilon_2^2}{V_1^0} + \frac{c_2^2\ \upsilon_2^3}{3\,V_1^0} + \cdots\right] \qquad (4a)$$

O en forma equivalente:

$$\ln a_1 = -c_2\ V_1^0\left[A + B\,c_2 + C\,c_2^2 + \cdots\right] \qquad (4b)$$

con:

$$A = \frac{1}{M_2} \qquad B = \left(\frac{1}{2} - \chi_{12}\right)\frac{\upsilon_2^2}{V_1^0} \qquad C = \frac{\upsilon_2^3}{3V_1^0}$$

donde *A*, *B* y *C* se denominan respectivamente, el *primer*, *segundo* y *tercer coeficientes del virial*. Nos interesa en particular el *primer coeficiente del virial*, y dicho coeficiente puede estimarse a partir de la ordenada al origen de la función con la concentración de la actividad reducida [log (a_1)/c_2) *vs* c_2]. Para concentraciones bajas pero finitas, en general también es necesario tener en cuenta el valor de la pendiente de la función antedicha [log (a_1)/c_2) *vs* c_2], que a su vez depende del coeficiente de interacción polímero–solvente (χ_{12}).

Se sabe que χ_{12} es inversamente proporcional a *T*, y que la miscibilidad del polímero en el solvente generalmente aumenta con *T*. Entonces, habrá una cierta temperatura *T* (= θ) a la cual χ_{12} valdrá 0,5; con lo cual (*B* = 0). Llamaremos a esta *condición pseudo–ideal* (o *condición* θ); ya que hemos reservado la palabra *ideal* para designar a los sistemas en los cuales las actividades pueden ser reemplazadas por fracciones molares. En condiciones de temperatura *T* = θ, las ecs (3, 4) se simplifican, facilitando la extrapolación a ($c_2 \rightarrow 0$). Además, se observa lo siguiente:

a) en un buen solvente: (*T* > θ), (χ_{12} < 0,5), y (*B* > 0), mientras que
b) en un solvente pobre: (*T* < θ), (χ_{12} > 0,5), y (*B* < 0).

En general, el tercer coeficiente del virial se supone nulo, y en tal caso las funciones de {(lna_1/c_2) *vs* c_2} resultaría lineal en c_2; ver ec. (4a,b). Puede demostrarse que la contribución del 3er. coeficiente del virial (*C*) no resulta despreciable si:

$$\frac{B}{c} \geq \frac{1}{M}$$

Y en el caso, se ha propuesto estimar el valor del coeficiente *C* a partir del valor de la pendiente *B* mediante la aproximación:

$$C \cong 0{,}25\ M B^2$$

4. MASA MOLAR MEDIA EN NÚMERO BASADA EN LAS PROPIEDADES COLIGATIVAS

4.1. Generalidades y ecuaciones básicas

Se denominan *coligativas* a las propiedades de la solución que dependen de la concentración molar del soluto, pero no de su naturaleza química. Por eso, las mediciones de $\bar{M}_n$ vía propiedades coligativas son en principio más generales (y más absolutas) que las mediciones de $\bar{M}_w$ por dispersión de luz (LS), porque en LS se requiere conocer la variación específica del índice de refracción (∂n/∂c) de la solución polimérica, y por eso es prácticamente inaplicable al análisis de copolímeros de composición variable.

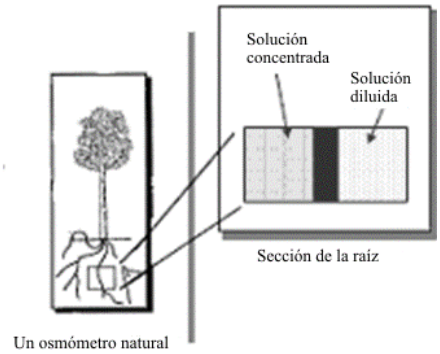
Las propiedades coligativas se relacionan estrechamente con la presión de vapor, o la presión que ejerce la fase vapor sobre la fase líquida cuando el sistema se encuentra en equilibrio en un recipiente cerrado. La presión de vapor

depende del solvente y de la temperatura (a mayor temperatura, mayor presión de vapor), y se mide cuando el sistema llega al equilibrio dinámico, cuando el número de moléculas del líquido que pasan a la fase vapor iguala al número de moléculas del vapor que ingresan a la fase líquida. Analicemos primero cada una de las propiedades coligativas con sus ecuaciones básicas.

4.1.1. Presión osmótica

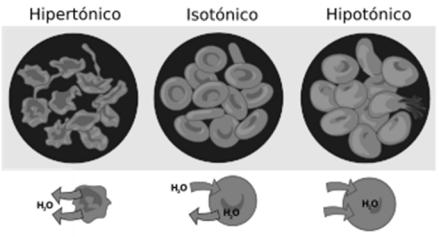
La ósmosis es un fenómeno espontáneo de pasaje del solvente desde una solución más diluida hacia otra más concentrada cuando ambas soluciones se encuentran separadas por una membrana semipermeable; es decir, una membrana permeable a las moléculas del solvente pero impermeable a las moléculas del soluto. Las membranas celulares son semipermeables y por ello el fenómeno osmótico es importantísimo desde el punto de vista biológico.

Ej. 1: los árboles logran elevar el agua desde el suelo hasta las hojas en parte debido a la presión osmótica del agua de lluvia que tiende a diluir la concentración relativamente alta de solutos en el interior de las células de la raíz.



Ej. 2: En la figura siguiente se observan glóbulos rojos sumergidos en soluciones de sal o azúcar de distintas concentraciones molares. En las soluciones concentradas (o hipertónicas) con mayor concentración de soluto respecto del medio interno se observa pérdida de agua.

En las soluciones de igual concentración (isotónicas), el sistema está en equilibrio y se observa indiferencia. En cambio, en las soluciones más concentradas (hipertónicas) se observa egreso del agua (plasmólisis), y en las soluciones menos concentradas (hipotónicas) se observa ingreso de agua (turgencia).



La ósmosis es la tendencia de los solventes a migrar desde las zonas de menor concentración de soluto hacia las zonas de mayor concentración; y este efecto puede pensarse como una tendencia de los solventes a "diluir" la solución más concentrada. La siguiente ecuación es válida para la presión osmótica a dilución infinita:

$$\pi = (n/V)\, R\, T$$

donde π es la presión osmótica; n es el número moles de soluto en la solución; n/V es la molaridad de la solución; y R = 8.314472 J K^{-1} mol^{-1} es la constante de los gases. La molaridad puede reescribirse como:

$$\frac{n}{V} = \frac{g}{\overline{M}_n\, V} = \frac{c}{\overline{M}_n}$$

donde *c* es la concentración másica, que en todos los métodos analíticos que estudiaremos es del orden de 1 g/100 ml (= 0,01 g/ml) o menores. Nótese lo siguiente: a) la ecuación anterior es formalmente idéntica a la ecuación de los gases ideales:

$$p\, V = n\, R\, T$$

y b) la medición (π) es directamente proporcional al número de moles de soluto, o inversamente proporcional al $\overline{M}_n$. Y como la concentración másica no puede aumentarse mucho para evitar las interacciones polímero–polímero, la medición es más sensible a menores valores de $\overline{M}_n$.

4.1.2. Descenso de la presión de vapor

Cuando se disuelve un soluto no volátil (que no se transformará en vapor) en un solvente puro, y se mide la presión de vapor de la solución, se observa una disminución en la presión de vapor con respecto a la del solvente puro a la misma temperatura. Definimos como descenso de la presión de vapor a la diferencia entre la presión de vapor del solvente puro y la presión de vapor del solvente en la solución.

Además, si se comparan las presiones de vapor de dos soluciones de igual composición pero diferente concentración másica, se observa que la más concentrada exhibe una menor presión de vapor. Esto ocurre porque: a) disminuye la concentración de moléculas del disolvente en la interfaz líquido–vapor; y b) la vaporización se ve dificultada por la atracción extra que ejercen las moléculas del soluto sobre las del solvente. Lamentablemente, el descenso de la presión de vapor del solvente es extremadamente bajo en el caso de las soluciones poliméricas diluidas. Sin embargo, en el caso *ideal* y a partir de p_1 y p_1^0, sería factible estimar la fracción molar soluto ($x_2 = 1 - x_1$) mediante la ley de Raoult:

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \ln x_1$$

4.1.3. Descenso crioscópico

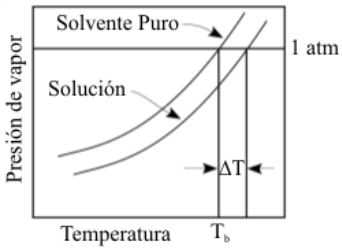
El soluto obstaculiza la formación de cristales sólidos de solvente; y esto genera un descenso crioscópico proporcional a la molalidad (m) de la solución, es decir:

$$(T - T_0) = K_f\, m$$

donde T es el punto de congelación de la solución; T_0 es el punto de congelación del solvente puro; K_f es la constante de congelación del solvente (para el agua: K_f = –1,86 ºC/mol); y m es la molalidad, en moles de soluto/Kg de solvente.

4.1.4. Ascenso ebulloscópico

Al disolver un soluto, se eleva el punto de ebullición de la solución a 1 atm con respecto al solvente puro. Y el motivo es el efecto atractivo que ejercen las moléculas del soluto sobre la presión de vapor del solvente.



Lamentablemente, las técnicas de crioscopía y ebullometría son inaplicables, aun en el caso más favorable de polímeros de muy baja masa molar. Esto es porque a las bajísimas sensibilidades de la medición, se le suman las siguientes complicaciones: a) asociaciones moleculares a bajas temperaturas en crioscopía, b) sobreenfriamiento en crioscopía y sobrecalentamiento en ebullometría, c) cambios locales de la presión atmosférica, y d) espumado.

4.1.5. Sensibilidad de las mediciones

Para tres poliestirenos cuyas masas molares medias en número varían en un orden de magnitud, en la tabla siguiente se presentan los valores típicos de mediciones de las cuatro propiedades coligativas para soluciones en benceno (de *c* = 0,01 g/ml) a 25 ºC.

Señal	$\overline{M}_n$		
	10.000 g/mol	100.000 g/mol	1.000.000 g/mol
π (cm solvente)	30	3	0,3
Δp (mm Hg)	0,008	0,0008	0,00008
ΔT_f (ºC)	0,0025	0,00025	0,000025
ΔT_b (ºC)	0,005	0,0005	0,00005

Se observa que las mediciones disminuyen en un orden de magnitud cuando las masas molares medias aumentan en un orden de magnitud. Pero además, salvo por la presión osmótica, los bajísimos valores de las otras tres mediciones las hacen inviables desde el punto de vista práctico. Sin embargo, veremos luego que la disminución de la presión de vapor puede estimarse indirectamente a través de mediciones de diferencias de temperatura, en la mal llamada *osmometría de presión de vapor* (*vapor pressure osmometry*, o VPO).

Las ecuaciones a dilución infinita presentadas previamente no son adecuadas para procesar mediciones a concentraciones bajas pero finitas. Por eso, para estimar $\overline{M}_n$ a partir de varias mediciones a distintas concentraciones, es necesario emplear las ecuaciones termodinámicas más generales. A tales efectos, a partir

de la ec. (1) general $\left(\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^0}{\mathrm{R}\,T}\right)$, deberemos reemplazar a [ln(a_i)] y ($\mu_i - \mu_i^0$) por las expresiones termodinámicas correspondientes.

4.2. Ecuaciones para soluciones reales

A continuación, se presentan las expresiones termodinámicas básicas de cada una de las cuatro propiedades coligativas.

a) Presión osmótica

Más adelante, en la Sección 4.5.2, demostraremos que la presión osmótica (π) resulta directamente proporcional a la variación de los potenciales químicos del solvente en la solución (μ_1) y en el solvente puro (μ_1^0) según:

$$\mu_1 - \mu_1^0 \approx \pi V_1$$

donde V_1 es el volumen molar del solvente puro.

Entonces, reemplazando la anterior en la ec. (1) resulta la siguiente expresión general:

$$\frac{\pi V_1}{R T} = \frac{-\left(\mu_1 - \mu_1^0\right)}{\mathrm{R}\,T} = -\ln a_1 \tag{5}$$

donde; R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta; y a_1 es la función actividad que es válida para soluciones reales.

Como veremos en la Sección 4.5.2., para procesar las mediciones de la presión osmótica realizadas a una misma temperatura pero a varias concentraciones distintas, es necesario reemplazar a (ln a_1) de la ec. (5) por la ecuación general termodinámica (4a,b); representar a la presión osmótica reducida (π/c) vs la concentración másica (c); y estimar $\bar{M}_n$ a partir del valor de la ordenada al origen.

b) Descenso de la presión de vapor

En este caso, reemplazando la definición de actividad ($^{p_i}/_{p_i^0} \equiv a_i$) en la ec. (1), resulta directamente:

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{\mathrm{R}\,T} = \ln a_1 \tag{6}$$

donde p_1^0 es la presión parcial del solvente puro.

Y como en el caso de la presión osmótica, para determinaciones cuantitativas debe reemplazarse a (ln a_1) de la ec. (6) por la ecuación general termodinámica (4a,b).

* * *

Hemos visto que las mediciones de descenso crioscópico y ascenso ebulloscópico no pueden ser usadas para determinar $\bar{M}_n$. Sin embargo, por completitud, se agregan a continuación las ecuaciones termodinámicas generales correspondientes.

c) Descenso crioscópico

$$\frac{\Delta H_f \ \Delta T_f}{R \left(T_f^0\right)^2} = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{\mathrm{R}\, T_f^0} = \ln a_1 \tag{7}$$

donde ΔT_f (= $T_f - T_f^o$) es el descenso crioscópico; ΔH_f es el calor latente de fusión; y T_f^0 es la temperatura de fusión del solvente puro.

d) Ascenso ebulloscópico

$$\frac{\Delta H_b \ \Delta T_b}{R \left(T_b^0\right)^2} = \frac{-\left(\mu_1 - \mu_1^0\right)}{\mathrm{R}\, T_b^0} = -\ln a_1 \tag{8}$$

donde ΔT_b (= $T_b - T_b^o$) es el ascenso ebulloscópico; ΔH_b es el calor latente de vaporización; y T_b^0 es la temperatura de ebullición del solvente puro.

* * *

Las soluciones poliméricas son soluciones reales, y para determinaciones cuantitativas es necesario reemplazar a los términos de la izquierda (ln a_1) de (5-8) por las ecuaciones generales (4a,b). Sin embargo, se obtienen las expresiones límite (más simples) suponiendo soluciones ideales, soluciones a dilución infinita o soluciones de sistemas con componente entálpico nulo; porque en tal caso podemos reemplazar a los potenciales químicos del solvente (a_1) por las correspondientes fracciones molares (x_1). Veamos entonces primero estas situaciones límite, pero teniendo en cuenta que los polímeros exhiben una dispersión de sus masas molares.

4.3. Expresiones límite válidas a dilución infinita para polímeros dispersos en sus masas molares

En el caso límite de las soluciones diluidas ideales (o de efecto entálpico nulo), resulta:

$$a_1 \cong x_1 = (1 - x_2)$$

Entonces:

$$\ln a_1 \cong \ln(1 - x_2) = -x_2 - \frac{x_2^2}{2} - \frac{x_2^3}{3} - \frac{x_2^4}{4} \ldots$$

y en el límite de $x_2 \to 0$:

$$-\ln a_1 \cong x_2$$

Para un polímero de masa molar uniforme M_2, podemos escribir:

$$x_2 \cong \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{g_2}{M_2} \frac{1}{n_1 + n_2}$$

donde n_1 y n_2 son los números de moles del solvente y el polímero, respectivamente. En definitiva, resulta:

$$-\ln a_1 = \frac{g_2}{M_2}\frac{1}{n_1 + n_2}$$

Entonces, en el caso de soluciones ideales de polímeros monodispersos, la expresión anterior puede reemplazar a (–ln a_1) en cada una las ecuaciones (5-8) para poder estimar M_2. Apliquemos entonces esta última ecuación a las ecs (5-8).

a) Presión osmótica

Reemplazando la última expresión en la ec. (5), resulta.

$$\frac{\pi V_1}{R T} = \frac{g_2}{M_2}\frac{1}{n_1 + n_2}$$

$$\pi = \frac{R T}{V_1 \left(n_1 + n_2\right)}\frac{g_2}{M_2}$$

En solución diluida, $n_2 \approx 0$ y ($n_1 \times V_1$) es prácticamente el volumen de la solución (V); resultando entonces:

$$\pi \cong R T \frac{g_2}{V}\frac{1}{M_2} = c_2 \frac{R T}{M_2}$$

Para evitar los efectos de la temperatura y de la concentración sobre las propiedades coligativas, medimos a temperatura constante y empleamos las denominadas variables reducidas (o por unidad de masa) dividiendo a las mediciones por la concentración másica $c_2 = c$ ($\cong$ 1 g/100 ml). Así, la expresión de la presión osmótica reducida resulta:

$$\frac{\pi}{c} \cong \frac{R T}{M_2}$$

En polímeros con dispersión de masas molares, supondremos que la presión osmótica total es el resultado de la suma de las contribuciones de cada una de las distintas fracciones de masas molares $M_{2,i}$; y en tal caso c/M_2 se reemplaza por $\sum_i \frac{c_{2,i}}{M_{2,i}}$, por lo que resulta:

$$\pi = R T \sum_i \frac{c_{2,i}}{M_{2,i}} = R T\, c \frac{\sum_i \frac{c_{2,i}}{M_{2,i}}}{\sum c_{2,i}} = R T\, c \sum \frac{\omega_{2,i}}{M_{2,i}}$$

donde $\omega_{2,i}$ es la fracción másica de *i*. Si dividimos por *c*, y suponemos dilución infinita, se obtiene la siguiente *ecuación de Van't Hoff*:

$$\lim_{c \to 0}\left(\frac{\pi}{c}\right) = \frac{R T}{\overline{M}_n} \qquad (9)$$

Nótese que la última expresión no requiere de ningún parámetro o propiedad del solvente puro. En forma análoga, se listan a continuación las expresiones para las otras propiedades coligativas reducidas a dilución infinita.

b) Descenso de la presión de vapor

$$\lim_{c\to 0}\left(\frac{\Delta p}{c}\right) = -\frac{p^0\, V^0}{\overline{M}_n} \tag{10}$$

donde p^0 y V^0 son la presión de vapor y el volumen molar del solvente puro.

c) Descenso crioscópico

$$\lim_{c\to 0}\left(\frac{\Delta T_f}{c}\right) = \left(\frac{R\, T_f^2\, M_s}{\rho\, \Delta H_f}\right)\frac{1}{\overline{M}_n} \tag{11}$$

donde M_s y ρ son la masa molar y la densidad del solvente puro.

d) Ascenso ebulloscópico

$$\lim_{c\to 0}\left(\frac{\Delta T_b}{c}\right) = \left(\frac{R\, T_b^2\, M_s}{\rho\, \Delta H_v}\right)\frac{1}{\overline{M}_n} \qquad \text{(Ec. de Clapeyron)} \tag{12}$$

donde ΔH_b y T_b^0 son el calor latente de vaporización y la temperatura de ebullición del solvente puro, respectivamente.

En las ecs. (9–12), nótese que las mediciones (π, Δp, ΔT_f, o ΔT_b) resultan inversamente proporcionales a lo que se desea medir ($\overline{M}_n$). Y como además se emplean bajas concentraciones (de 1 g/100 ml o menores), veremos a continuación que las propiedades coligativas resultan inaplicables con $\overline{M}_n > 10^6$ g/mol.

4.4. Estimación del coeficiente de interacción mediante mediciones de la presión de vapor del solvente a concentraciones finitas

Las ecs. (9–12) para soluciones ideales reemplazan a las ecs (5-8) para soluciones reales. Pero en soluciones reales, es necesario tener en cuenta las interacciones polímero solvente mediante el parámetro de interacción χ_{12} y empleando la ecuación termodinámica general (4a,b). Por ejemplo, reemplazando (4a) en (6) se obtiene:

$$\ln\frac{p_1}{p_1^0} = \ln\left(1-\phi_2\right) + \left(1-\frac{V_1^0}{V_2^0}\right)\phi_2 + \chi_{12}\,\phi_2^2$$

Esta última ecuación permite estimar el coeficiente de interacción χ_{12} a partir de mediciones en la presión de vapor. Pero como vimos antes, dicha variable tiene valores bajísimos en el caso de a los polímeros.

* * *

En lo que sigue, analizaremos solamente a las técnicas viables del punto de vista práctico, es decir: la osmometría de membrana y la osmometría de presión de vapor.

4.5. Osmometría de membrana

4.5.1. Equipamiento

En la osmometría de membrana (MO), se pone en contacto el solvente puro con la solución polimérica a través de una membrana semipermeable. Y como el potencial químico del solvente puro es mayor que el potencial químico del solvente en la solución, se impulsa una difusión del primero hacia las mayores concentraciones, hasta que los potenciales se equilibran por generación de una diferencia de presión entre ambos compartimentos.

Los requerimientos para una buena medición son los siguientes: a) temperatura constante; b) la membrana semipermeable debe ser atravesada por las moléculas de solvente pero no por las del polímero; y c) las macromoléculas deben ser eléctricamente neutras para evitar adsorciones sobre la membrana. Los materiales de las membranas porosas son generalmente: a) la celulosa "regenerada" para solventes orgánicos; y b) el acetato de celulosa para soluciones acuosas.

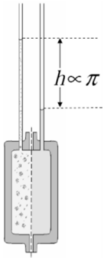
El rango de masas molares medias medibles por esta técnica es:

$$30.000 \text{ g/mol} < \overline{M}_n < 1.000.000 \text{ g/mol}$$

En la desigualdad anterior, el límite inferior está determinado por la fuga de fracciones de baja *M*, y el superior por la baja sensibilidad de la medición a las altas masas molares medias. Consideremos ahora los distintos equipos analíticos.

a) Osmómetro de membrana difusivo

La figura siguiente es un diagrama esquemático de un osmómetro de membrana difusivo. El solvente migra hacia el compartimento de la solución polimérica hasta que se genera una presión osmótica de equilibrio: ($\pi = \rho\, g\, h$).

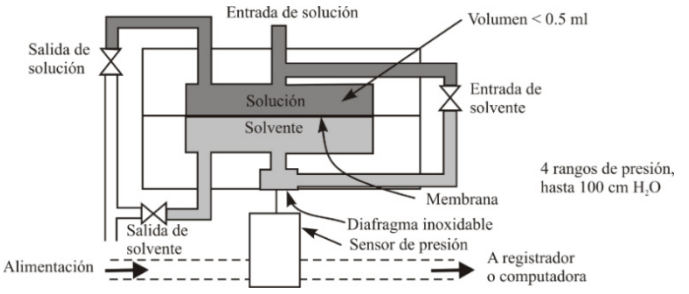


En equipos *difusivos*, la medición se acelera si se emplean capilares para medir los niveles, membranas semipermeables grandes, y volúmenes pequeños para la celda de la solución. Pero aun así, estos equipos exhiben dificultades ya que: 1) requieren de varias horas y hasta días para efectuar una medición, y 2) los largos tiempos de medición propician fugas de las fracciones del polímero de baja masa molar; lo que genera presiones osmóticas por defecto y masas molares medias por exceso.

b) Osmómetro de membrana de compartimentos rígidos

En los equipos más modernos, la contrapresión osmótica final se alcanza relativamente rápido (entre 10 y 30 min); y para ello se emplean *celdas herméticas y medidores de presión piezo–eléctricos de mínima dilatación*.

La figura siguiente ilustra la celda de un osmómetro de membrana *Wescan*.



En los equipos *Knauer*, el volumen de la celda de la solución es de 50 μL y requiere unos 0,25 ml de solución para cada lavado y medición. El rango de temperaturas de medición es de 5 a 130 ºC.

4.5.2. Ecuaciones para la variación de la presión osmótica reducida con la concentración a temperatura constante

Durante la medición de la presión osmótica, varía *p* a *T* constante. La diferencia en el potencial químico del solvente impulsa al equilibrio. Nótese que la diferencia del potencial químico solo puede calcularse para el solvente (para el polímero, no existe el equilibrio, porque sus moléculas no pueden atravesar la membrana semipermeable. A lo largo de la medición, se genera una presión del lado de la solución que compensa el menor potencial químico del solvente en la solución, y podemos escribir:

$$\mu_1^0 - \mu_1 = \int_{p_0}^{p_0+\pi} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T dp \qquad (13)$$

Derivemos entonces una expresión para la variación del potencial químico del solvente ante variaciones de la presión osmótica a temperatura constante $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T$. El cambio en la energía libre de Gibbs por mezclado vale:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\,\Delta S_m$$

y depende de las variables: *T*, *p*, n_1 y n_2. Entonces podemos escribir:

$$d\Delta G = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} dp + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} dn_2$$

Pero además:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} = -\Delta S \qquad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} = V$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} = \mu_1 \qquad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} = \mu_2$$

Reemplazando, resulta:

$$d\Delta G = -\Delta S\, dT + V\, dp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

Manteniendo a T y n_2 constantes, nos interesa la variación del potencial químico del solvente con p. Analicemos las dos derivadas segundas posibles. Derivando primero a ΔG con respecto a n_1 y después con respecto a p, se obtiene:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n_1 \partial p} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_{T,n_1,n_2}$$

En cambio, invirtiendo el orden de las derivaciones, se obtiene:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial p \, \partial n_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \overline{V_1}$$

donde $\overline{V}_1$ es el volumen molar parcial del solvente en la solución. Pero como ambas derivadas segundas deben coincidir, entonces resulta que:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_{T,n_1,n_2} = \overline{V_1} \tag{14}$$

Reemplazando la ec. (14) en la ec. (13), se obtiene:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = -\int_{p_0}^{p_0+\pi} \overline{V_1} \, dp$$

En soluciones diluidas, el volumen molar parcial del solvente en la solución se mantiene prácticamente constante, y por lo tanto puede extraerse fuera de la integral. Y más aún, podemos escribir:

$$\overline{V_1} \cong V_1^{\,0} \tag{15}$$

donde V_1^0 es el volumen de 1 mol de solvente puro.

Entonces, finalmente resulta:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = -V_1^0 \, \pi \tag{16}$$

En definitiva, reemplazando las ecs. (15) y (16) en la ec. (5), se obtiene:

$$\ln a_1 = \frac{-V_1^{\,0} \, \pi}{\mathrm{R}T} = -c \, V_1^{\,0} \left[\frac{1}{M_2} + \left(\frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \frac{\upsilon_2^2}{V_1^{\,0}} c + \frac{\upsilon_2^3}{3 V_1^{\,0}} c^2 + \cdots \right]$$

donde por simplicidad hemos escrito $c_2 = c$. Y para polímeros dispersos en sus masas molares, se reemplaza a M_2 por $\overline{M}_n$, de lo cual resulta:

$$\frac{-V_1^{\,0} \, \pi}{\mathrm{R}T} = -c \, V_1^{\,0} \left[\frac{1}{\overline{M}_n} + \left(\frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \frac{\upsilon_2^2}{V_1^{\,0}} c + \frac{\upsilon_2^3}{3 V_1^{\,0}} c + \cdots \right]$$

donde c y υ_2 son la concentración másica y el volumen específico del polímero puro.

Experimentalmente, se emplean las siguientes ecuaciones para modelar a la variación de la *presión osmótica reducida* con la concentración:

$$\frac{\pi}{c} = \mathrm{R}\,T\left[\frac{1}{\overline{M}_n} + \left(\frac{1}{2} - \chi_{12}\right)\frac{\upsilon_2^2}{V_1^0}c + \frac{\upsilon_2^3}{3\,V_1^0}c^2 + \cdots\right] \qquad (17a)$$

O en forma equivalente:

$$\frac{\pi}{c} = \mathrm{R}\,T\left[A + B\,c + C\,c^2 + \cdots\right] \qquad (17b)$$

$$A = \frac{1}{\overline{M}_n} \qquad B = \left(\frac{1}{2} - \chi_{12}\right)\frac{\upsilon_2^2}{V_1^0} \qquad C = \frac{\upsilon_2^3}{3\,V_1^0} \qquad (17c)$$

Alternativamente, puede incluirse al producto RT en los coeficientes del virial, resultando la expresión equivalente:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{\mathrm{R}\,T}{\overline{M}_n} + A_2\,c + A_3\,c^2 + \cdots \qquad (18)$$

con $A_2 = \mathrm{R}\,T\,B$

y $A_3 = \mathrm{R}\,T\,C$

Si π se expresa en [N/cm²], entonces las unidades de los segundos coeficientes del virial resultan: $\left[\frac{\mathrm{cm^3 mol}}{\mathrm{g^2}}\right]$ para *B*; y $\left[\frac{\mathrm{N\,cm^4}}{\mathrm{g^2}}\right]$ para A_2.

Nótese que haciendo $c \to 0$ en las ecs. (17) o (18), se recupera la ec. de Van't Hoff:

$$\lim_{c\to 0}\left(\frac{\pi}{c}\right) = \frac{R\,T}{\overline{M}_n}$$

4.5.3. Determinaciones de *M*n y del parámetro de interacción

Lo más común es medir π a *T* conocida y constante y representar π/c *vs. c*. En tal caso, nótese que: 1) $\overline{M}_n$ se estima de la ordenada al origen $\left(= \frac{RT}{\overline{M}_n}\right)$; y 2) χ_{12} se estima de la pendiente con $B = \left(\frac{1}{2} - \chi_{12}\right)\frac{v_2^2}{V_1^0}$. La siguiente tabla presenta los valores de la constante de los gases para distintas combinaciones de unidades de la presión y la concentración.

VALORES DE *R*

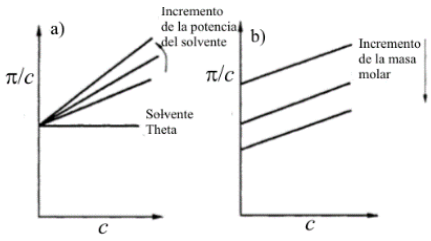
Presión	Concentración	Constante de los gases *R*
Pascales	g/cm³	8,3144 m³ Pa/mol K
Dinas/cm²	g/cm³	8,3144×10⁷ cm dina/mol K
Atmósferas	g/cm³	82,057 cm³ atm/mol K
Columna de líquido (cm)*	g/cm³	8,4748×10⁴/ρ

* Líquido con densidad ρ (g/cm³) y g = 980,64 cm/s².)

En general, deben emplearse buenos solventes para evitar la coagulación de moléculas de polímero en la solución (de a dos o más). Las siguientes figuras ilustran los efectos de la potencia del solvente y de la masa molar sobre la función de la presión osmótica reducida (π/c) *vs.* la concentración másica (*c*) a *T* constante.

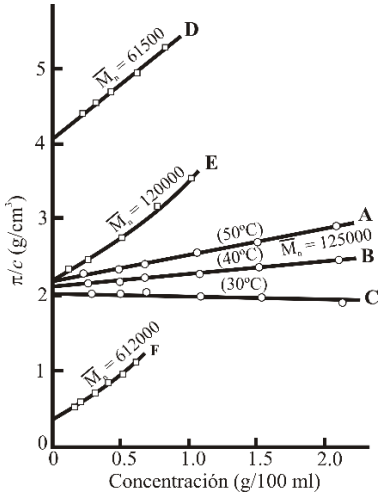
La fig. a) muestra las gráficas de una misma muestra de polímero en distintos solventes.

La fig. b) expone las gráficas de muestras del mismo polímero pero de distintas masas molares en un único buen solvente.



Ejemplo 1: osmometría de membrana de varios poliestirenos de distintas masa molares medias y medidas en distintas condiciones.

Las *curvas D, E, y F* corresponden, respectivamente, a mediciones de tres poliestirenos de $\overline{M}_n$ = 61500; 120000; y 612000 g/mol en un buen solvente (tolueno) a 30 ºC. Se observa que al duplicar $\overline{M}_n$, las señales se reducen a la mitad. Además, al aumentar $\overline{M}_n$, las funciones se vuelven más curvadas por una mayor influencia del tercer coeficiente del virial.



Las *curvas A, B, y C* corresponden a los análisis de un PS de $\overline{M}_n$ = 125000 g/mol en ciclohexano a 50, 40, y 30 °C, respectivamente. (Para PS en ciclohexano, la condición θ ocurre a T = 34 ºC.) Se observa que: a) las ordenadas al origen no coinciden, por las distintas temperaturas de los ensayos; y b) B y A_2 son positivos con $T > \theta$, y negativos con $T < \theta$.

Las *curvas E y C* se obtuvieron a 30 °C, y corresponden a dos muestras de PS de masas molares medias muy similares (120000 y 125000 g/mol). Con $c \cong 1$ g/100 mL, y debido al 2° coeficiente del virial, en un buen solvente (el tolueno) la presión osmótica resulta un 50 % mayor que la medida en condición casi θ cuando se emplea ciclohexano.

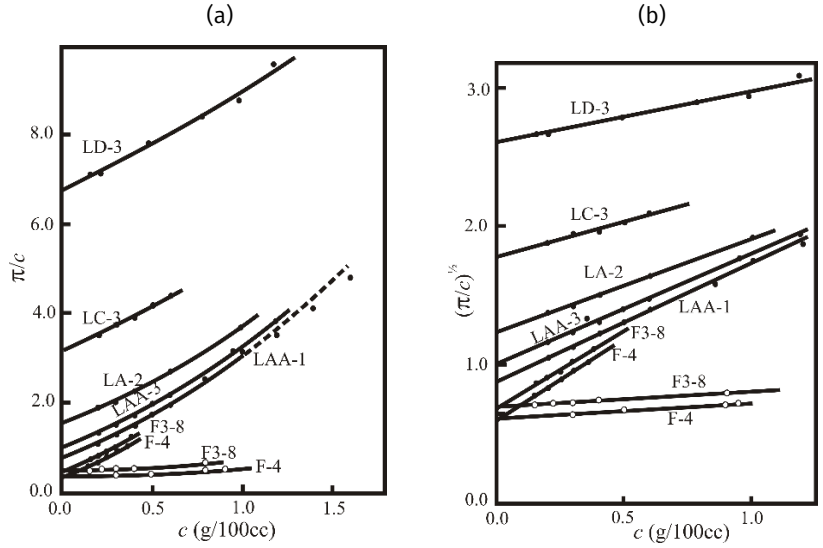
* * *

Alternativamente, nótese que representando a $[(\pi/c)^{1/2}$ *vs.* $c]$, se evita la curvatura generada por el tercer coeficiente del virial. Pero en este caso es:

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{(\text{ord. al origen})^2}$$

Ejemplo 2: osmometrías de membrana de varios poliisobutilenos de distintas masas molares medias. Expresamos a π en [g_f/cm²] y a c en [g/100 ml]. En la fig.

a) siguiente, se representa a [(π/c) *vs.* c]; y en la fig. b) a [$(\pi/c)^{1/2}$ *vs.* c]. Los puntos negros corresponden a un buen solvente (ciclohexano a 30 ºC), y los puntos blancos corresponden a un solvente pobre (benceno a 30 ºC).



Nótese que en la fig. b) las mediciones se ajustan perfectamente mediante líneas rectas. Además, véase que $\bar{M}_n$ también puede estimarse directamente a partir de las mediciones de la presión osmótica mediante un ajuste por cuadrados mínimos de las presiones osmóticas con el polinomio:

$$\pi = a_0 + a_1 c + a_2 c^2 (+ a_3 c^3)$$

donde un buen conjunto de datos se valida con $a_0 \cong 0$.

En condición θ, se anula el término que contiene al segundo coeficiente del virial A_2 (o B). En tal caso, resulta despreciable el término cuadrático de la ec. (18), y la ordenada al origen podría determinarse sin errores mediante la extrapolación a $c \approx 0$ a partir de una única medición a concentración finita. Sin embargo, se prefiere emplear buenos solventes para asegurar la no interacción soluto–soluto, ya que uniones físicas entre moléculas de polímero generan estimaciones de $\bar{M}_n$ por exceso.

Precauciones de la medición

Se observan errores típicos de ± 5% para $\bar{M}_n$, y mayores para B. Para asegurar una buena medición, se sugieren las precauciones que se listan a continuación.

1) Asegurar termostatización a ± 0,01 ºC en todo el equipo.

2) Como las membranas son blandas, estas deben estar apoyadas sobre una estructura rígida que evite deformaciones. Si la aproximación al equilibrio no es exponencial, entonces deben sospecharse fugas.

3) Debe evitarse la retención de las moléculas pequeñas por parte de la membrana, y esto se corrobora si se obtienen mediciones constantes. La permeabilidad del soluto genera masas molares por exceso.

4) Debe usarse solvente de un único origen en todo el proceso de medición.

5) La permeabilidad de una membrana tiende a disminuir con el tiempo por taponamiento y/o por colapso mecánico.

6) En el análisis de polielectrolitos, deben minimizarse los efectos iónicos.

7) La técnica mide moles de sustancias en solución, y esto incluye a contaminantes de baja masa molar. Este problema se minimiza empleando el mismo solvente en ambas celdas para que los efectos de las impurezas se compensen entre sí.

8) Con cada membrana instalada, deben correrse varios "blancos", empleando solvente en ambas cámaras; y la membrana debe descartarse si se observan asimetrías ≥ 1 mm de columna de líquido.

9) Las membranas porosas deben permanecer hinchadas en solvente y no se las debe dejar secar.

10) La retención ocurre a partir de varios miles de Da. Con altos polímeros, conviene emplear membranas de poros más grandes para mediciones más rápidas.

11) Para pasar del solvente original al solvente requerido, debe llevarse a cabo un acondicionamiento de las membranas, empleando varias mezclas intermedias. Análogamente, para operar a altas temperaturas, debe aumentarse la temperatura lentamente hasta alcanzar el valor final.

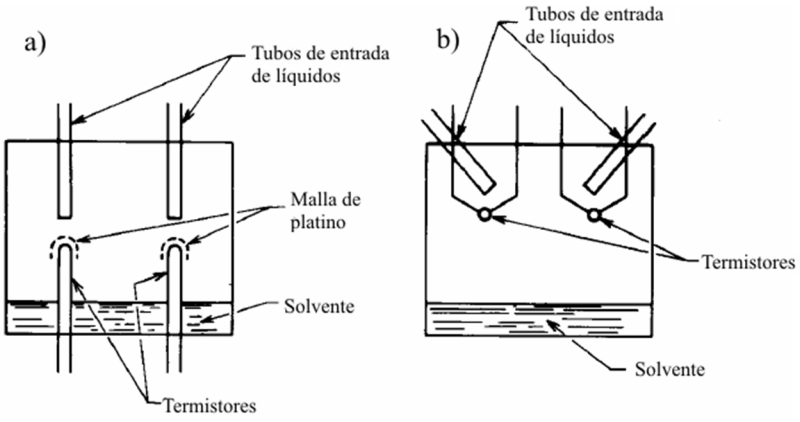
A pesar de las dificultades mencionadas, la osmometría de membrana es la única técnica absoluta para medir masas molares medias en número en un amplio rango de *M*; y por esto se espera que la técnica continúe siendo perfeccionada en el futuro.

4.6. Osmometría de presión de vapor

La medición directa del descenso de la presión de vapor es inviable, debido a la extrema sensibilidad que se requeriría para los sensores y los controles. La VPO se basa en medir el aumento de temperatura de una gota de solución polimérica con respecto a una gota de solvente puro cuando ocurre una destilación "isotérmica" del solvente desde el estado vapor hacia la solución polimérica.

Se ha dicho que la osmometría de presión de vapor no es ni osmometría ni de presión de vapor; y un nombre más representativo podría ser "osmometría de descenso termoeléctrico diferencial de la presión de vapor".

La figura siguiente esquematiza dos posibles cámaras de medición. En uno de los termistores debe colocarse una gota de solvente puro y en el otro una gota de la solución polimérica. En el equipo de la fig. a), los termistores se instalan verticalmente y están rodeados por una malla de platino para asegurar volúmenes iguales de gotas. En el equipo de la fig. b), las gotitas se inyectan con jeringas calibradas y cuelgan sobre los termistores suspendidos en la cámara de medición.



El potencial químico del solvente en el vapor es mayor que el potencial químico del solvente en la solución. Eso hace que el solvente tienda a condensar sobre la gota de la solución, lo que aumenta su temperatura por condensación. Dicho aumento de temperatura en la gotita de la solución a su vez incrementa la presión de vapor del solvente en la solución hasta que se alcanza una temperatura estacionaria. En el equilibrio, la temperatura de la solución habrá subido ΔT, y se habrán igualado las presiones de vapor en ambas gotitas.

Los termistores se conectan en serie en una de las ramas de un puente de Wheatstone; y la diferencia de temperaturas se mide indirectamente por el desbalance generado en el puente por el cambio en la resistencia eléctrica del termistor con la solución. Desafortunadamente, para medir diferencias de resistencias eléctricas, se requiere circular corriente por el puente, y esto genera un error por calentamiento en ambas gotitas. Por ese motivo, en la práctica resulta imposible alcanzar una ΔT estacionaria, y se prefiere medir ΔT a un tiempo fijo de, por ejemplo, 10 min.

4.6.1. Ecuaciones para el descenso de la presión de vapor en soluciones de concentraciones bajas pero finitas

Analicemos primero el caso de las soluciones diluidas ideales. Combinando a las leyes de Dalton y Raoult, podemos escribir:

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0$$

Pero el soluto es no volátil ($p_2^0 = 0$), y entonces:

$$p = x_1 p_1^0 = (1 - x_2)\, p_1^0$$

$$x_2 = 1 - \frac{p}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - p}{p_1^0} = \frac{-\Delta p}{p_1^0}$$

donde Δp es el descenso de la presión de vapor del solvente a T constante.

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = -x_2 = -\frac{g_2/M_2}{g_1/M_1 + g_2/M_2}$$

Con soluciones diluidas y con la extrapolación de $c \to 0$, resulta la siguiente expresión límite:

$$\lim_{c\to 0} \frac{\Delta p}{p_1^0} \cong -\frac{g_2/M_2}{g_1/M_1} = -\frac{g_2/M_2}{n_1}\frac{V}{V} = -\frac{g_2}{V}\frac{V/n_1}{M_2}$$

$$\lim_{c\to 0} \frac{\Delta p}{p_1^0} = -c_2 \frac{V_1^0}{M_2}$$

Análogamente al caso de la osmometría de membrana, cuando se emplean concentraciones bajas pero finitas, debe reemplazarse la última ecuación por la forma virial expandida, que para polímeros dispersos en sus masas molares resulta:

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = -c_2\ V_1^0 \left[\frac{1}{\overline{M}_n} + B\ c_2 + C\ c_2^2 + \cdots \right]$$

Idealmente, la diferencia en la presión de vapor Δp se relaciona con la correspondiente variación en la temperatura (ΔT) mediante la *ecuación de Clausius–Clapeyron*:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{p_1^0} \cdot \frac{RT^2}{\Delta H_v}$$

Combinando a las dos últimas ecuaciones, reemplazamos a la relación ($\Delta p/p_1^0$) por la medición de la *variación de temperatura reducida*:

$$\frac{\Delta T}{c_2} = -\frac{R\ T^2}{\Delta H_v} V_1^0 \left[\frac{1}{\overline{M}_n} + B\ c_2 + C\ c_2^2 + \cdots \right]$$

Nótese que con buenos solventes, ($\Delta T/c$) aumenta con T^2 y con c; pero disminuye con $\overline{M}_n$ y con ΔH_v. Por ello, del punto de vista de la teoría conviene trabajar a altas temperaturas y con solventes de bajo ΔH_v.

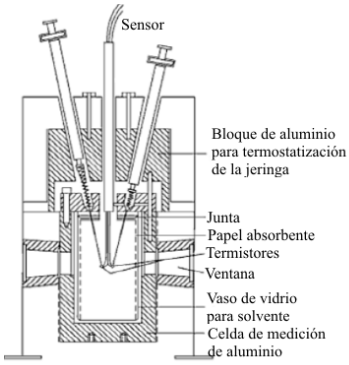
La última ecuación indicaría que la VPO es una técnica absoluta. Sin embargo, los complejos procesos difusivos y de conducción de calor asociados a la medición hacen que sea preferible reemplazar el factor teórico $\left(-\frac{R\,T^2}{\Delta H_v} V_1^0\right)$ por una constante instrumental empírica K, que se ajusta con patrones de masas molares conocidas. En tal caso, resulta:

$$\frac{\Delta T}{c_2} = K\left[\frac{1}{\overline{M}_n} + B c_2 + C c_2^2 + \cdots \right]$$

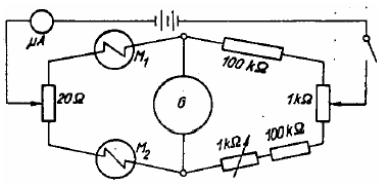
donde K deja de ser una constante universal para transformarse en una constante de ajuste que es válida solo para la combinación empleada de solvente, T, y par de termistores.

4.6.2. Detalle experimental

El equipo Knauer consta de 3 secciones: 1) una celda de medición; 2) un puente de medición; y 3) un sistema de control de temperatura de la celda. La fig. (a) siguiente muestra un esquema general del equipo; y la fig.(b) muestra el puente de Wheatstone de medición, donde M_1 y M_2 son los termistores que contienen a las gotitas del solvente puro y de la solución; y G es un galvanómetro de 0 al medio.



(a)



(b)

A los efectos prácticos, se puede usar como señal directamente el desbalance de la tensión en el puente (ΔV); con lo cual resulta la siguiente ecuación operativa:

$$\frac{\Delta V}{c} = \frac{k}{\overline{M}_n} + kBc$$

La ecuación anterior supone despreciable el término cuadrático de *c*; y la constante de calibración *k* se ajusta mediante patrones de masa molar conocida mediante:

$$k = \overline{M}_{\text{n calibrante}} \left(\frac{\Delta V}{c} \right)_{c \to 0}$$

Luego, a partir de *k*, se calcula la masa molar de una muestra desconocida con:

$$\overline{M}_{\text{n}} = \frac{k}{\left(\frac{\Delta V}{c} \right)_{c \to 0}}$$

Para la extrapolación a $c \to 0$, deben medirse las ΔV generadas por distintas concentraciones del polímero. Por eso, los osmómetros disponen de varias jeringas que permiten "lavar" la gota de la solución con concentraciones crecientes del polímero en análisis.

Errores y rangos útiles de medición

Se producen errores en la medición debido a: a) errores en la extrapolación a *c* = 0; b) asociaciones de moléculas disueltas; y c) presencia de impurezas de baja *M*. Si las impurezas de baja *M* provienen del solvente, entonces pueden compensarse si se usa el mismo solvente en todo el sistema. Por lo antedicho, un rango típico de medición es:

$$100 \text{ g/mol} < \bar{M}_n < 10.000 \text{ g/mol}$$

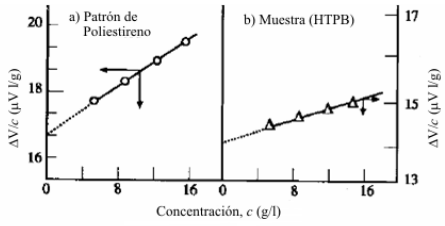
Además de los polímeros sintéticos, la técnica también permite medir masas molares de lípidos, emulsificantes, y bitúmenes. Nótese que las determinaciones por VPO se complementan bien con las determinaciones por MO; ya que entre ambas técnicas se cubre un rango de masas molares medias en número entre 100 a 1000000 Da.

Ejemplo

Se desea determinar la masa molar media de un polibutadieno hidroxi–terminado (HTPB) por osmometría de presión de vapor (VPO). (El HTPB es una goma líquida de baja masa molar que se emplea como aglomerante de partículas de Mg en combustibles sólidos para cohetes o misiles.) En la tabla siguiente, se muestran las mediciones a 70 ºC de soluciones en tolueno del polímero a analizar, y de un patrón de poliestireno de $\bar{M}_n$= 1800 g/mol:

Concentración, *c* (g/L)	Tensión de salida, ΔV (μV)	
	Patrón de PS	HTPB
6	107	85
9	164	129
12	224	176
15	287	225

Para el estándar de PS (fig. a) y para el HTPB incógnita (fig. b), se grafican los datos de la tabla anterior como $\left(\frac{\Delta V}{c}\right)$ *vs c*.



Para el patrón de PS de $\bar{M}_n$ = 1800 g/mol (fig. a), la ordenada al origen resulta:

$$(\Delta V/c)_{c\to 0} = 16{,}95 \ \mu\text{V L/g}$$

y entonces: $k = 1800 \times 16{,}95 = 30510 \ \mu\text{V L mol}$

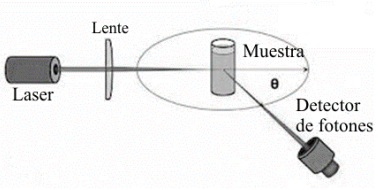
Para la muestra de HTPB (fig. b) es: $(\Delta V/c)_{c\to 0} = 13{,}45 \ \mu\text{V L/g}$

y en definitiva: $\bar{M}_n = \frac{k}{(\Delta V/c)_{c\to 0}} = \frac{30510}{13{,}45} = 2268 \text{ g/mol.}$

5. DETERMINACIÓN DE MASAS MOLARES MEDIAS EN PESO POR FOTOMETRÍA DE DISPERSIÓN DE LUZ

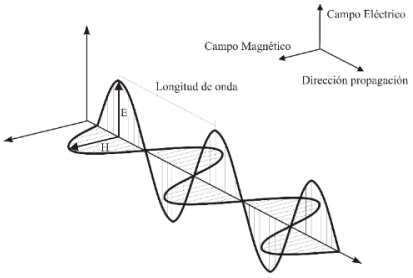
La fotometría de dispersión de luz tiene por objeto la determinación de propiedades de moléculas en solución y de partículas en suspensión en sistemas coloidales. La caracterización de partículas se abordará en el Capítulo 8, considerándose en lo que sigue la utilización de esta técnica para obtener, a partir del análisis de polímeros en solución, la siguiente información: a) la masa molar media en peso; b) el tamaño y forma de las macromoléculas; y c) los parámetros de interacción solvente–moléculas de polímero.

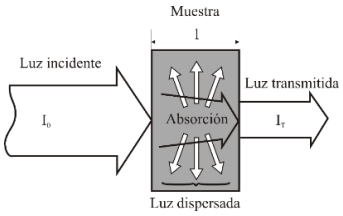
En la figura adjunta se presenta un esquema de un experimento típico de dispersión de luz en el que una muestra de un dado polímero en solución es irradiada con luz monocromática (laser), detectándose a uno o varios ángulos θ la luz dispersada por las macromoléculas.



5.1. Introducción

Un haz de radiación electromagnética se puede visualizar como un campo eléctrico y un campo magnético oscilando en forma sinusoidal con el tiempo (ambos en fase); uno perpendicular al otro y ambos perpendiculares a la dirección de propagación, como se muestra a la izquierda de la siguiente figura, donde E es el vector campo eléctrico y H el vector campo magnético. A la derecha se presenta un esquema de una celda de longitud l que contiene una dada solución (muestra) sobre la que incide luz de intensidad I_0, observándose la luz transmitida y los fenómenos de absorción y dispersión. Con ese esquema, la fracción de luz dispersada corresponde a aquella que no ha sido trasmitida ni absorbida, y es la que interesa a los propósitos que se describen a continuación.





En condiciones normales, E puede adoptar cualquier posición en el espacio, y en ese caso el haz de luz se dice que está no polarizado. Si, en cambio, E varía en un solo plano, como en el caso de la figura, el haz está polarizado en ese plano, el vertical en el caso mostrado.

Si la radiación atraviesa un medio, la solución que contiene el polímero en el caso de la figura de la derecha, ella puede interactuar con dicho medio a través de E, de H o de ambos. Pero, en ausencia de un campo magnético externo, la interacción dominante ocurre entre E y los electrones moleculares, de dos formas posibles: 1) absorción, que es un fenómeno cuántico que involucra saltos entre dos niveles energéticos y es la base de las técnicas espectroscópicas; y 2) dispersión (*scattering*), que ocurre porque E induce la polarización de los electrones de las moléculas, generando momentos dipolares instantáneos; los dipolos oscilan en fase con E y emiten radiación en todas direcciones.

La radiación dispersada puede ser i) elástica, cuando tiene la misma longitud de onda (λ) que la luz incidente (es decir igual energía); ii) cuasi–elástica, cuando se produce un desplazamiento leve de λ; en este caso si los centros de dispersión se mueven en forma relativa a la fuente de luz, la frecuencia de la luz dispersada se desplaza respecto de la frecuencia de la luz incidente; dichos desplazamientos leves no son detectables con los equipos de dispersión de luz convencionales y son la base de la dispersión de luz dinámica, que será tratada en el Capítulo 8 para la caracterización de sistemas coloidales particulados; y iii) inelástica cuando se produce un cambio de energía entre la radiación incidente y las moléculas; esta es la base de, por ejemplo, la espectroctroscopía Raman. En lo que sigue trataremos con dispersión de luz elástica.

La velocidad de flujo de energía por unidad de área, es decir la intensidad de luz o irradiancia, es proporcional al producto vectorial de E y H. Dado que dichos vectores son perpendiculares, están en fase y son proporcionales entre sí, el flujo de energía depende del cuadrado de la magnitud de E. En principio nos interesan los flujos promediados en el tiempo.

5.2. Teorías de dispersión de luz elástica

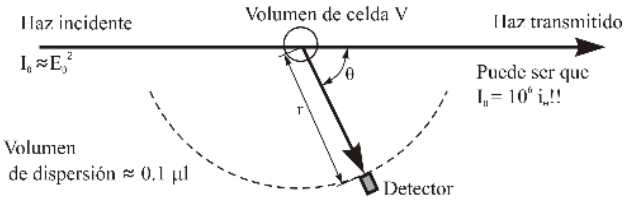
Las teorías utilizadas para el tratamiento de los datos de dispersión de luz elástica son 1) *Teoría de Rayleigh*, que es válida cuando los centros de dispersión presentan dimensiones respecto de la longitud de onda de luz incidente mucho menores de λ/ 20 e índices de refracción similares para el polímero y el solvente; 2) *Teoría de Debye*, que es válida cuando las dimensiones de los centros de dispersión no exceden la longitud de onda de la luz, con índices de refracción similares para el polímero y el solvente; y 3) *Teoría de Mie*, la más general y menos restrictiva de todas, que es válida aún para centros de dispersión con dimensiones mayores que la longitud de onda, pudiendo tratar sistemas en los que el índice de refracción del polímero difiere del correspondiente al solvente. Esta última será considerada en el Capítulo 8 para la caracterización de partículas por técnicas de dispersión de radiación.

5.3. Dispersión de luz de moléculas pequeñas

Supongamos que las moléculas son pequeñas con respecto a λ, es decir que se trata de centros puntuales de dispersión, con dimensiones moleculares mucho

menores que $\lambda/20$. Por ej., para λ = 632.8 nm (laser de He - Ne), correspondería a dimensiones << 30 nm. (Nótese que en macromoléculas tendremos, en muchos casos, dimensiones mayores de 30 nm.)

La figura siguiente muestra un diagrama esquemático de un experimento típico de dispersión de luz, con sus características esenciales, donde I_0 es la intensidad del haz incidente, e i_θ es la intensidad de luz dispersada a una distancia r y a un ángulo θ.



Si las moléculas son pequeñas, entonces pueden considerarse como fuentes individuales de luz dispersada, y la intensidad dispersada dependerá de tres factores: 1) el número de centros de dispersión N en la celda; 2) la polarizabilidad α de las moléculas, que determina la habilidad de las mismas para dispersar luz (la polarizabilidad es el parámetro que relaciona al vector momento dipolar con el vector campo eléctrico, según $M_d = \alpha E$); y 3) la interferencia externa (proveniente de centros de dispersión diferentes) de los rayos dispersados.

La interferencia externa es destructiva y depende del grado de ordenamiento de los centros de dispersión. Existen dos casos extremos para dicha interferencia: i) *Gas Ideal*, que involucra a moléculas en estado de movimiento continuo al azar, donde la interferencia externa es nula; y ii) *Cristal*, que involucra a moléculas ordenadas en un arreglo regular, donde la interferencia es muy grande, la dispersión extremadamente débil y la medición muy difícil, a menos que se usen λ comparables con el espaciado entre moléculas (por ej., rayos X con λ < 10 nm), de modo de producir difracción coherente. En el caso de los líquidos, la situación es intermedia y hay siempre una reducción de la intensidad dispersada por interferencia.

Nosotros estudiaremos la dispersión de luz en soluciones diluidas de polímeros, donde se elimina la interferencia externa trabajando en el límite de la dilución infinita, es decir para c → 0.

5.3.1. Dispersión de luz por un gas ideal

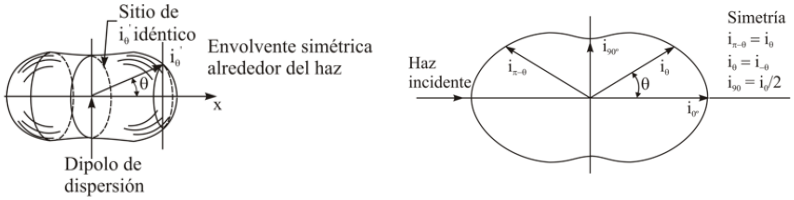
La intensidad de luz dispersada por un gas ideal, de un haz de luz no polarizada viene dada por (Rayleigh, 1871):

$$i_\theta = \frac{I_0 N}{r^2} \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta)$$

donde α es la polarizabilidad de las moléculas dispersoras. Nótese que la intensidad dispersada es proporcional a λ^{-4}, es decir que las longitudes de onda más

cortas se dispersan más intensamente que las más largas. Esta es la razón por la que el cielo se ve azul.

En las figuras siguientes se muestran diagramas polares de la intensidad dispersada por un centro isotrópico iluminado con luz no polarizada, en función del ángulo. La figura de la izquierda es una representación en tres dimensiones, donde se observa la envolvente simétrica de la intensidad de luz dispersada alrededor del haz de luz incidente; mientras que a la derecha se muestra una representación en el plano de la intensidad dispersada en función del ángulo de detección.



Nótese que en la denominada dispersión de Rayleigh hay simetría alrededor del plano $\theta = \pi / 2$ y alrededor del haz incidente. A efectos de eliminar parámetros en la ecuación anterior, que dependen del experimento particular, se define la intensidad de dispersión reducida R_θ para un haz no polarizado según:

$$R_\theta \equiv \frac{i_\theta \, r^2}{I_0 \, V \, (1 + \cos^2 \theta)} = \frac{8 \, \pi^4 \, \alpha^2 \, N}{\lambda^4 \, V}$$

donde V es el volumen en el que están contenidos los N centros de dispersión.

Obsérvese que con esta definición R_θ no depende de la intensidad del haz incidente, de la posición del detector, ni del ángulo de observación, $R_\theta \neq f(I_0, r, \theta)$; y por tanto R_θ podría medirse a cualquier θ.

5.3.2. Dispersión de luz en soluciones diluidas

El modelo más sencillo de dispersión de luz en soluciones diluidas es aquel que considera a las moléculas del soluto como centros puntuales de dispersión Rayleigh, tomando a la solución como un gas ideal de moléculas de soluto diluidas (o dispersadas) en el solvente.

Si se tiene en cuenta la relación de la polarizabilidad α con los índices de refracción de la solución n y del medio n_0, con la concentración másica de soluto por unidad de volumen c y con la masa molar del soluto *M* (supuesto monodisperso), resulta:

$$Kc/R_\theta = 1/M$$

donde K es una constante óptica definida como

$$K = \frac{2 \, \pi^2 \, n_0^2}{\lambda^4 \, N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2$$

y donde N_A es la constante de Avogadro, $\lambda=\lambda_0/n_0$ es la longitud de onda en el medio y $\frac{\partial n}{\partial c}$ es el incremento de índice de refracción específico de la solución. Nótese que el R_θ definido para soluciones corresponde a un valor en exceso (R_θ de la solución menos R_θ del solvente) y se lo suele indicar con una barra superior.

Obsérvese también que la sensibilidad de la técnica aumenta con *M* (a > *M*, se obtiene > R_θ). También se obtiene mayor sensibilidad (> K) trabajando a menores λ. Además K es función de $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$, que a su vez depende de la diferencia de índices de refracción entre el soluto y el solvente ($n_S - n_0$).

A las ecuaciones anteriores se puede arribar a partir de las siguientes consideraciones. Para soluciones diluidas, el número de centros de dispersión y la polarizabilidad, que aparecen en la ec. (19a), se relacionan con la concentración y con los índices de refracción de acuerdo con las ecs. (19b) y (19c), respectivamente.

$$\overline{R}_\theta = \frac{8\,\pi^4\,\alpha^2\,N}{\lambda^4} \tag{19a}$$

$$N = \frac{N_A\,c\,V}{M} \tag{19b}$$

$$\alpha = \frac{c\,\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)\,n_0}{2\,\pi\,N} \tag{19c}$$

$$K = \frac{2\,\pi^2\,n_0^2}{\lambda^4\,N_A}\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \tag{19d}$$

Luego, si se considera V = 1 (1 μl), y se introducen las ecs. (19c) y (19b) en la definición de R_θ, resulta:

$$\overline{R}_\theta = \frac{8\,\pi^4\,c^2\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2\,n_0^2}{4\,\pi^2\,N^2}\frac{N}{\lambda^4} = \frac{2\,\pi^2\,n_0^2}{\lambda^4}\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2\left(\frac{M}{cN_A}\right)c^2$$

$$\overline{R}_\theta = \frac{2\,\pi^2\,n_0^2}{\lambda^4\,N_A}\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 M\,c \tag{20a}$$

Finalmente, si se incluye la definición de K de la ec. (19d), se obtiene:

$$\overline{R}_\theta = K\,M\,c \tag{20b}$$

$$\frac{K\,c}{\overline{R}_\theta} = \frac{1}{M} \tag{20c}$$

Por provenir de la extensión de la teoría de los gases ideales a soluciones, la ecuación anterior es estrictamente válida para *c* = 0.

Einstein y Debye realizaron tratamientos más generales de la dispersión de luz en líquidos y en soluciones. Para el caso de soluciones diluidas, Debye consideró que la dispersión total en una solución se debía a: a) fluctuaciones locales

de la densidad; y b) fluctuaciones locales de la concentración de soluto. Si las fluctuaciones locales de la densidad se debieran al solvente puro, entonces la dispersión en exceso de la solución se debería totalmente a fluctuaciones de la concentración.

Se sabe que la energía libre requerida para generar un gradiente de concentración en una solución está relacionada con la presión osmótica de la misma. Debye propuso:

$$\frac{\mathrm{K}\,c}{\overline{\mathrm{R}}_\theta} = \frac{1}{\mathrm{R}\,\mathrm{T}}\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right) \tag{21a}$$

A partir de la ec. (18) y considerando polímero monodisperso de masa molar *M*, resulta:

$$\pi = \frac{\mathrm{R}\,\mathrm{T}\,c}{M} + \mathrm{B}\,c^2 + \mathrm{C}\,c^3 + \cdots \tag{21b}$$

Introduciendo la ec. (21b) en la (21a), se obtiene la siguiente expresión propuesta por Debye:

$$\frac{\mathrm{K}\,\mathrm{c}}{\overline{\mathrm{R}}_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{2\,\mathrm{B}\,c}{\mathrm{R}\,\mathrm{T}} + \cdots \tag{21c}$$

donde recordamos que *B* representa el segundo coeficiente virial. Dicha ecuación se reduce a la del "gas ideal" para dilución infinita (c = 0), demostrando que la interferencia externa es nula en el caso de soluciones infinitamente diluidas.

La definición de los coeficientes de virial proviene de la mecánica clásica y se los ha utilizado también para mostrar las interacciones moleculares en el caso de gases reales (respecto de los ideales). En el caso de soluciones poliméricas, dichos coeficientes son indicativos de la interacción polímero–solvente, como ya lo hemos mostrado.

Cuando B = 0 (o χ_{12}=0.5) se facilita la interpretación de las mediciones (no se requiere extrapolación). Esta es la condición denominada "pseudo ideal" y define la condición θ (T = θ). Además:

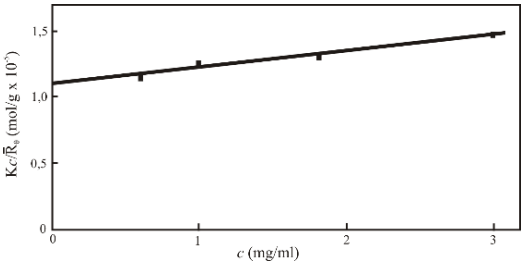
i) B > 0 y χ_{12} < 0,5 cuando $T > \theta$ (caso de un buen solvente); y

ii) B < 0 y χ_{12} > 0,5 cuando $T < \theta$ (caso de un solvente pobre).

La ec. (21c) permite, a partir de mediciones de R_θ (en exceso) *vs.* c, a un solo ángulo (en principio cualquiera) determinar *M* y *B* a través del denominado Gráfico de Debye.

A manera de ejemplo, en la siguiente figura se muestran resultados obtenidos de las mediciones de una muestra de PS en tetrahidrofurano, a un ángulo de detección de 90°.

De la ordenada al origen y de la pendiente del gráfico de Debye, resultan M = 91300 g/mol y $B = 6{,}6\times10^{-4}$ cm³ mol/g², respectivamente.



5.3.3. Dispersión de luz en solutos polidispersos

Para un soluto polidisperso, la intensidad de dispersión reducida $\overline{R}_\theta$ a dilución infinita (c = 0) se expresa como suma de las correspondientes $\overline{R}_i$ de cada una de las i especies de peso molecular M_i y concentración c_i según:

$$(\overline{R}_\theta)_{c=0} = \sum \overline{R}_i = K \sum c_i M_i \qquad (22a)$$

$$c = \sum c_i \; ; \qquad K\,c = K \sum c_i \qquad (22b)$$

Si se divide a la ec. (22b) por la (22a), resulta:

$$\frac{Kc}{\overline{R}_\theta|_{c=0}} = \frac{K\sum c_i}{K\sum c_i M_i} = \frac{\sum c_i}{\sum c_i M_i} = \frac{1}{\overline{M}_W} = \frac{\sum g_i}{\sum g_i M_i}$$

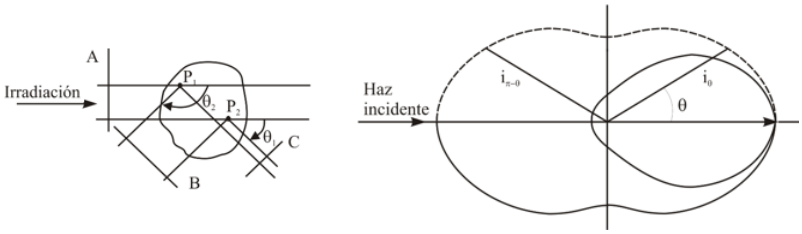
donde g_i representa a las fracciones másicas. Esto prueba que la técnica de fotometría de dispersión de luz permite estimar la masa molar promedio en base al peso. Además, para el caso de soluciones diluidas (con $c \neq 0$), también es posible plantear una ecuación como la propuesta por Debye (21c) para el caso de muestras polidispersas.

5.4. Dispersión de luz de moléculas grandes

Las expresiones anteriores son válidas en el caso en que las moléculas son suficientemente pequeñas (<< $\lambda/20$) y por lo tanto actúan como centros puntuales de dispersión. Esa suposición es válida para M < 30000 g/mol. Sin embargo, la mayor parte de los polímeros tienen dimensiones en el rango $\lambda/20 < M < \lambda/2$. En tal caso, las moléculas no pueden considerarse como centros puntuales de dispersión, y la dispersión de la solución se reduce por las interferencias de las ondas provenientes de distintas partes de la misma "partícula" o macromolécula.

5.4.1. Interferencia interna

En general, dicha interferencia depende del tamaño y forma del centro de dispersión, y del ángulo de observación. En la siguiente figura, a la izquierda, se muestra un centro de dispersión con dimensiones cercanas a λ, dos puntos diferentes de dispersión en dicho centro (P_1 y P_2) y tres planos diferentes (A, B y C) que ayudan a la interpretación del fenómeno.



En el plano A, toda la luz incidente está en fase; mientras que B y C son dos planos de observación diferentes, ubicados a ángulos θ_2 y θ_1, respectivamente. Veamos cuál es el efecto del ángulo de observación.

i) Punto de observación a un ángulo θ_2: Puede verse que la distancia $AP_1B < AP_2B$, por lo que la luz que estaba en fase en A y fue dispersada en los dipolos P_1 y P_2 estará fuera de fase en B. Tal diferencia de fase causa una interferencia destructiva y una reducción de la intensidad en el punto de observación.

ii) Punto de observación a un ángulo θ_1 (más pequeño): en este caso, la diferencia ($AP_1C - AP_2C$) es menor que ($AP_1B - AP_2B$). Por ello, el efecto de interferencia interna será mayor a mayores ángulos de observación y el denominado *radiation envelope* no será simétrico; este efecto se llama disimetría (o asimetría en el diagrama polar, ver figura anterior a la derecha).

Nótese que los efectos de interferencia se reducen a medida que el ángulo de observación se aproxima a cero, es decir que $\overline{R}_\theta$ es ahora función de θ.

El grado de asimetría se puede determinar a través de la relación de asimetría Z_θ, definida según:

$$Z_\theta = \frac{i_\theta}{i_{\pi-\theta}} = \frac{\overline{R}_\theta}{\overline{R}_{\pi-\theta}}$$

La interferencia interna reduce la intensidad dispersada a todo θ, salvo a θ=0; por lo tanto, el efecto de interferencia interna puede eliminarse extrapolando varias mediciones efectuadas a ángulos pequeños a $\theta \to 0$.

La asimetría generada por cualquier partícula (o macromolécula) "grande" puede describirse mediante el factor de dispersión de partículas P_θ, definido como:

$$P_\theta = \frac{\overline{R}_\theta}{\overline{R}_0}$$

El mismo considera la relación entre la luz dispersada a ángulo θ respecto de la correspondiente a ángulo cero. La dispersión de las soluciones de polímero es débil y por ello se requiere de una fuente de luz muy intensa. La mayor parte de la luz se trasmite a través de la solución y en consecuencia las mediciones de R_θ a θ=0 son imposibles.

Suele utilizarse entonces la extrapolación a ángulo cero, de manera que:

$$P_\theta = \frac{\overline{R}_{\theta,\text{experimental}}}{\overline{R}_{\theta,\text{ sin interferencia}}}$$

resultando

$$P_\theta \begin{cases} = 1 & \theta = 0 \\ < 1 & \theta \neq 0 \end{cases}$$

Además del factor P_θ para un dado ángulo, suele definirse la función de dispersión de partícula $P(\theta)$, que depende de la forma de la molécula en solución. Sin embargo, se ha podido probar que en el límite de los bajos ángulos, se verifica que:

$$\lim_{\theta \to 0} P(\theta)^{-1} = 1 + \frac{16\,\pi^2}{3\,\lambda^2} \langle s^2 \rangle \operatorname{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

donde $\langle s^2 \rangle$ es el radio de giro medio cuadrático de la molécula en solución. Es decir que la función de dispersión a ángulos bajos depende del radio de giro de la molécula (y es independiente de la forma de la macromolécula en solución). Además, a concentración cero se puede probar que:

$$\lim_{\substack{c=0 \\ \theta \to 0}} \frac{K c}{\overline{R}_\theta} = \frac{1}{M\,P(\theta)} = \frac{1}{M}\left(1 + \frac{16\,\pi^2}{3\,\lambda^2} \langle s^2 \rangle \operatorname{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)$$

La ecuación anterior indica que, independientemente de la forma, un gráfico de $K\,c/\,R_\theta$ (extrapolado a concentración cero) vs. $\operatorname{sen}^2(\theta/2)$ se aproxima asintóticamente a ángulos bajos a una recta de ordenada al origen $1/M$ y pendiente $\frac{16\pi^2}{3\lambda^2 M}\langle s^2 \rangle$.

A concentraciones finitas, pero bajas, dicha ecuación debería incluir un término de dependencia con la concentración a través del 2° coeficiente de virial, según:

$$\lim_{\substack{c \to 0 \\ \theta \to 0}} \frac{K\,c}{\overline{R}_\theta} = \frac{1}{M}\left[1 + \frac{16\,\pi^2}{3\,\lambda^2} \langle s^2 \rangle \operatorname{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right] + A_2\,c + \cdots \qquad (23)$$

Adelantemos el concepto de radio de giro medio cuadrático, que analizaremos en detalle en el Capítulo 7, definiendo primero la distancia extremo a extremo, r.

Dicha distancia está definida en la figura adjunta. Ella solo tiene sentido en un instante de tiempo; porque debido al "movimiento térmico" de la macromolécula, la distancia r va variando y también se modifica la conformación de la macromolécula. Por tal motivo, resulta útil definir su promedio temporal.

Por lo antedicho, se suelen definir: i) Longitud de desplazamiento: $\langle r^2 \rangle^{1/2}$; y ii) Radio de giro medio cuadrático: $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (también indicado como R_g), donde R_g está definido como la distancia, medida desde el centro de masa de la molécula, a la que se podría concentrar su masa sin variar el momento de inercia de la molécula respecto de un eje que pasa por su centro de masa. (Esta definición tiene sentido tanto para polímeros lineales como ramificados, mientras que la longitud de desplazamiento se define sólo para lineales.)

a) Efecto de la dispersidad

Si se tiene en cuenta el efecto de que las moléculas no son monodispersas, entonces la intensidad de dispersión reducida resulta:

$$R_\theta = K \sum M_i \, P_{\theta i} \, c_i$$

En este caso, puede demostrarse que (a bajos ángulos) el peso molecular tiende a $\bar{M}_w$ y que el radio de giro medio cuadrático tiende al promedio z, $\langle s^2 \rangle_z$, definido según:

$$\langle s^2 \rangle_z = \frac{\sum N_i \, {M_i}^2 \langle {s_i}^2 \rangle}{\sum N_i \, {M_i}^2}$$

En consecuencia, a partir de mediciones de dispersión de luz, es posible hallar $\bar{M}_w$ y $\langle s^2 \rangle_z$ sin imponer restricciones sobre la forma de la molécula.

Nótese finalmente que la función $P(\theta)$ depende en general de la forma de la macromolécula, de su tamaño en solución y de la dispersidad. Mientras que la determinación de las dimensiones moleculares y de la forma es relativamente directa para moléculas monodispersas, en el caso de moléculas polidispersas los efectos de dispersidad y forma no pueden separarse fácilmente, entonces la determinación de la forma se torna muy compleja.

b) Efecto de la agregación

Un problema importante en las mediciones de dispersión de luz es la presencia de agregados macromoleculares que da lugar a altos $\bar{M}_w$ y fuerte interferencia interna. Así, por ejemplo: i) soluciones de PVC en THF seco muestran un comportamiento normal respecto de la dispersión de luz, pero si el THF contiene 1 % de agua se producen agregados que distorsionan la medición; ii) la presencia de microgeles en soluciones de cauchos (PB, SBR) en THF o tolueno también da lugar a valores sobrestimados del peso molecular y del radio de giro medio cuadrático. Por lo antedicho, es fundamental la elección de un buen solvente.

5.4.2. Resumen de las ecuaciones para el caso polidisperso, según se trate de moléculas pequeñas o grandes

Moléculas pequeñas ($<< \lambda/20$)

Teoría	Ecuación	Observación
Rayleigh	$\frac{K\,c}{\overline{R}_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w}$	$c = 0$
Debye	$\lim_{c \to 0} \frac{K\,c}{\overline{R}_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} + A_2\,c + A_3\,c^2 + \ldots$	$c \neq 0$ Gráfico Debye A_2, A_3: no son coef. virial

Moléculas grandes

Ecuación	Observación
$\frac{Kc}{\overline{R}_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w\, P(\theta)}$	c = 0
$\lim_{c\to 0} \frac{Kc}{\overline{R}_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w\, P(\theta)} + A_2\, c + A_3\, c^2 + \ldots$	$c \neq 0$ A_2, A_3: no son coefs. viriales
$\lim_{\theta\to 0} \frac{K\, c}{\overline{R}_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w}\left(1 + \frac{16\,\pi^2}{3\,\lambda^2}\langle s^2\rangle_z\, \mathrm{sen}^2\frac{\theta}{2}\right)$	c = 0
$\lim_{\substack{c\to 0\\ \theta\to 0}} \frac{Kc}{\overline{R}_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w}\left(1 + \frac{16\,\pi^2}{3\,\lambda^2}\langle s^2\rangle_z\, \mathrm{sen}^2\frac{\theta}{2}\right) + A_2\, c + A_3\, c^2 + \ldots$	$c \neq 0$ Gráfico de Zimm A_2, A_3: no son coefs. viriales

5.5. Tratamiento de datos en dispersión de luz

En el caso más general de moléculas grandes y de DMM anchas, el tratamiento de datos a partir de las mediciones de dispersión de luz se realiza mediante el denominado Gráfico de Zimm, como se describirá a continuación, aunque existen otras alternativas que también serán mencionadas.

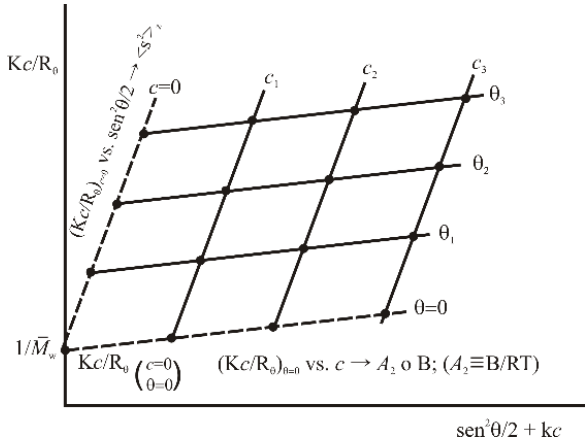
5.5.1. Gráfico de Zimm

Como se mostró anteriormente, la dispersión Rayleigh de una solución diluida de un dado polímero se modifica por i) interferencia externa, que puede eliminarse en el límite de $c \to 0$; y ii) interferencia interna, que puede eliminarse en el límite de $\theta \to 0$.

Un experimento completo de dispersión de luz consiste de una serie de mediciones de intensidades dispersadas, efectuadas en función del ángulo de dispersión para varias concentraciones de polímero.

El análisis de datos requiere: 1) la conversión de intensidades observadas en intensidades reducidas $\overline{R}_\theta$, lo que implica que a la intensidad total dispersada se le debe restar la correspondiente al solvente puro, de manera de tener en cuenta sólo la intensidad "en exceso"; 2) la extrapolación a ángulos (θ) y concentraciones (c) tendientes a cero; y 3) la medición (en un experimento separado) o la estimación del incremento de índice de refracción $\partial n/\partial c$. De esa forma pueden determinarse, a través del Gráfico de Zimm, $\overline{M}_w$, $\langle s^2\rangle_z$, y el segundo coeficiente virial (o parámetro asociado).

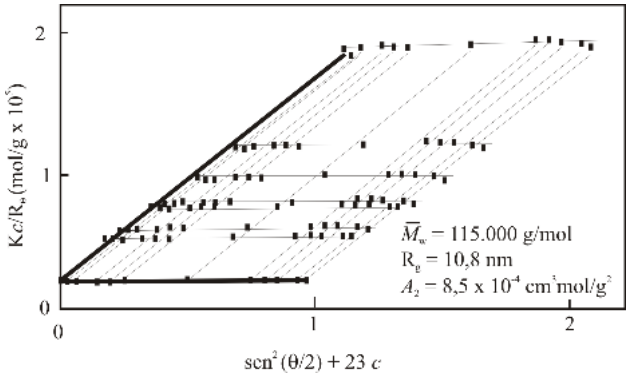
En la figura siguiente se muestra el Gráfico de Zimm de manera esquemática, donde las mediciones se han llevado a cabo a las concentraciones c_1, c_2 y c_3, y a los ángulos θ_1, θ_2 y θ_3; efectuándose luego las extrapolaciones a c=0 y a θ=0. A partir de estas últimas se determinan las rectas extremas del gráfico, de cuyas pendientes resultan $\langle s^2\rangle$ y B. Debe notarse que la constante k, en las abcisas del Gráfico de Zimm, es arbitraria y se la elige de manera de obtener una dispersión razonable de los puntos en el gráfico que facilite el ajuste de los datos experimentales.

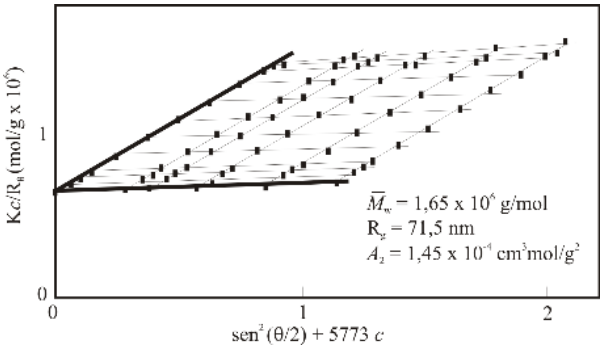


Así, por ejemplo, se busca que kc ≅máximo valor $\left[\text{sen}^2\frac{\theta}{2}\right]$. Nótese también que, por razones de claridad, el gráfico se ha dibujado con líneas rectas; aunque en la práctica esto solo ocurre si se trabaja tanto a concentraciones bajas como a ángulos pequeños. La presencia de polvo y/o de grandes "entidades poliméricas" (moléculas grandes, o agregados de moléculas pequeñas) en cantidades apreciables, hace que las líneas del Gráfico de Zimm se transformen en curvas. Por ello es necesario filtrar cuidadosamente el solvente y las soluciones (se utilizan filtros con diámetro de poros entre 0.2 y 0.5 μ).

Ejemplos

En la siguientes figuras se muestran resultados de la medición de PS de distinta masa molar en a) una solución en tolueno (arriba) del polímero de menor masa molar y radio de giro medio cuadrático; y b) una solución de dioxano (abajo) del de mayor masa molar y tamaño.





5.5.2. Otros tratamientos

Cuando los datos experimentales no se ajustan a líneas rectas en el Gráfico de Zimm, lo que es común que ocurra por las razones antes expuestas, es habitual utilizar el denominado Gráfico de Berry, en el que se grafica $(\mathrm{K}c/\mathrm{R}_\theta)^{1/2}$ *vs.* $\mathrm{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$, efectuándose luego un ajuste lineal de los datos experimentales de manera análoga a como se lo hace en el Gráfico de Zimm.

Otra forma, quizás más general pero menos empleada, de efectuar el tratamiento de datos es utilizar la ec. (23), o su equivalente cuando se incluye el tercer coeficiente de virial A_3 y se trabaja con sistemas polidispersos, dada por:

$$\frac{\mathrm{K}\,c}{\overline{\mathrm{R}}_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w}\left(1 + \frac{16\,\pi^2}{3\,\lambda^2}\langle s^2\rangle_z\,\mathrm{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right) + 2\,A_2\,c + 3\,A_3\,c^2$$

y realizar un ajuste simultáneo por mínimos cuadrados de la curva polinómica, de manera de estimar $\bar{M}_w$, $\langle s^2\rangle_z$, A_2 y A_3.

El método más general probablemente sería utilizar la forma más completa de la ecuación antedicha en la que aparece la forma de las macromoléculas en solución como parámetro de ajuste, a través de la función P(θ), y que viene dada por:

$$\frac{\mathrm{K}\,c}{\overline{\mathrm{R}}_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w\,\mathrm{P}(\theta)} + 2\,A_2\,c + 3\,A_3\,c^2$$

Luego, se debe ajustar simultáneamente $\bar{M}_w$, P(θ) para cada ángulo medido, A_2 y A_3.

5.6. Dispersión de luz en polímeros ramificados y en copolímeros

5.6.1. Polímeros ramificados

La presencia de ramificaciones (cortas y largas) en los polímeros tiene un efecto significativo sobre las propiedades físicas del mismo. Desafortunadamente no existe ningún método satisfactorio para caracterizar las ramificaciones en todos los tipos de polímeros. Tal vez el enfoque más cercano para la caracterización

de ramificaciones largas sea la investigación de las formas moleculares en solución por dispersión de luz.

El efecto de las ramificaciones largas es la reducción del radio de giro de la molécula de polímero en solución respecto del que se obtendría para una molécula lineal del mismo peso molecular. Es decir que:

$$\langle s^2\rangle_r < \langle s^2\rangle_l \qquad \text{para} \quad M_r = M_l$$

El denominado factor de ramificación *g* se define como:

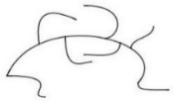
$$g \equiv \frac{\langle s^2\rangle_r}{\langle s^2\rangle_l} \qquad (0 < g < 1)$$

Como se verá en el siguiente capítulo, se puede demostrar que para: i) un polímero estrella monodisperso con p ramas por molécula, el factor g resulta (Stockmayer y Fixman, 1953):

$$g = \frac{(3p-2)}{p^2}$$

ii) un polímero monodisperso con m puntos de ramificación trifuncional distribuidos al azar a lo largo de la cadena, g se relaciona con m (Zimm y Kilb, 1959), según:

$$g = \left[\left(1+\frac{m}{7}\right)^{1/2} + \left(\frac{4m}{9\pi}\right)\right]^{-1/4}$$



A partir de lo antedicho, el grado de ramificación podría determinarse a través del conocimiento de g (sobre la base de mediciones de $\langle s^2\rangle$), si se cumplen las siguientes condiciones: 1) el polímero es prácticamente monodisperso o se ha separado en fracciones monodispersas; y 2) se dispone de un polímero lineal equivalente (del mismo peso molecular), que permite determinar $\langle s^2\rangle_l$. Estos dos requerimientos limitan claramente el estudio de los polímeros ramificados por dispersión de luz.

Otra cuestión a tener en cuenta, debido a las ramificaciones largas, es que por efecto de las mismas, la función $P(\theta)$ se parece más al caso de las esferas rígidas que al de los *random coils*. Lamentablemente, el efecto de la polidispersión es opuesto al de la ramificación, con lo cual los dos efectos se compensan parcialmente.

En principio, la cromatografía líquida de exclusión (SEC/GPC) con detección en línea de dispersión de luz (LS), que será tratada en el siguiente capítulo, permite resolver en parte este problema.

En definitiva, se puede afirmar que, en manos de especialistas, la dispersión de luz puede dar resultados útiles para la caracterización de ciertas estructuras ramificadas pero no puede verse como una técnica de rutina para la determinación del grado de ramificación de un polímero cualquiera.

5.6.2. Copolímeros

Como hemos visto, para un homopolímero la intensidad de luz dispersada depende de la masa molar y de la variación de índice de refracción con la concentración de la solución polimérica, siendo válida la siguiente relación:

$$\overline{R}_{\substack{\theta \\ c=0 \\ \theta \to 0}} = f\left(M, \frac{\partial n}{\partial c}\right)$$

donde $\frac{\partial n}{\partial c}$ es constante para una dada combinación polímero/solvente.

En el caso de un copolímero, se tiene no solo polidispersidad de masas molares sino también heterogeneidad de composiciones. Además, las soluciones de copolímeros heterogéneos (en composición) son sistemas multicomponentes, donde i) la variación de índice de refracción con la concentración no es constante ($\frac{\partial n}{\partial c} \neq$ cte), para un dado *M*, sino que depende de la composición del copolímero; y ii) las variaciones de índices de refracción de los homopolímeros A y B son diferentes ($\frac{\partial n_A}{\partial c} \neq \frac{\partial n_B}{\partial c}$); y por lo tanto i($\theta$) depende de la distribución de composición química.

Consideremos en lo que sigue la dispersión de una solución de copolímero donde los efectos de interferencia han sido eliminados por extrapolación a ángulo y a concentración cero. En este caso:

$$\overline{R}_\theta = K\, c\, M \qquad \text{(caso monodisperso)}$$

donde ahora es conveniente separar la constante óptica K en dos componentes, según:

$$K = \frac{2\,\pi^2\, n_0^2}{N_A\,\lambda^4}\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2$$

en la que se define $K^* = \frac{2\,\pi^2\, n_0^2}{N_A\,\lambda^4}$ y donde $\nu = \frac{\partial n}{\partial c}$ ya no es una constante.

Si, en el caso polidisperso, c_i es la concentración másica de moléculas con masa molar M_i, composición arbitraria e incremento del índice de refracción ν_i, entonces suponiendo aditividad de dispersión de las distintas moléculas, resulta:

$$\overline{R}_\theta = K^* \sum c_i\, M_i\, \nu_i^2$$

$$c = \sum c_i$$

Se define ahora el peso molecular aparente *M**, tal que:

$$\overline{R}_\theta = K^*\, \nu^2\, c\, M^*$$

$$M^* = \frac{1}{\nu^2} \sum \frac{c_i}{\sum c_i}\, M_i\, \nu_i^2$$

donde se observa que *M** depende del incremento del índice de refracción con la concentración y, por lo tanto, del solvente utilizado en la medición.

El problema del efecto del solvente en los copolímeros (que surge de la existencia de distribuciones de composiciones químicas, más que de la presencia de dos unidades repetitivas), desaparece en los siguientes casos: a) si los copolímeros son homogéneos desde el punto de vista de su composición (composición uniforme); y/o b) si ambos homopolímeros tienen el mismo incremento de índice de refracción, es decir $\nu_A = \nu_B$ ($\frac{\partial n_A}{\partial c} = \frac{\partial n_B}{\partial c}$). En tales casos se verifica que $M^* = \overline{M}_w$.

Cuando no se conoce ν_i, se puede pensar en su estimación, según:

$$\nu_i = w_i\, \nu_A + (1 - w_i)\, \nu_B$$

donde w_i es la fracción másica de A en el copolímero. La ecuación anterior es válida para el caso de mezclas de homopolímeros y para copolímeros en bloque y de injerto. Su aplicación, en cambio, no necesariamente provee buenos resultados en el caso de copolímeros *random*, sobre todo cuando las secuencias de A y B son cortas.

Para el tratamiento de datos de mediciones de copolímeros, se ha propuesto la siguiente relación entre el peso molecular aparente, el $\overline{M}_w$ y los incrementos de índices de refracción:

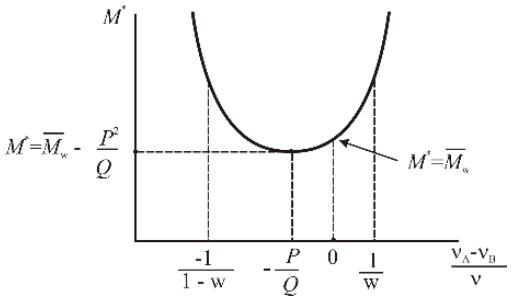
$$M^* = \overline{M}_w + 2\,P\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right) + Q\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)^2$$

En la anterior, *P* y *Q* son parámetros característicos de la distribución de composiciones del copolímero (es decir, relacionados con la heterogeneidad de composiciones químicas del copolímero), que están definidos como:

$$P = \sum \frac{c_i}{\sum c_i} M_i\,(w_i - w)$$

$$Q = \sum \frac{c_i}{\sum c_i} M_i\,(w_i - w)^2$$

donde $(w_i - w)$ es la desviación de la composición de una molécula i respecto de la composición global media w (por ejemplo, hallada espectrofotométricamente). Existe entonces una relación parabólica entre M^* y $(\nu_A - \nu_B)/\nu$.



La masa molar del copolímero puede determinarse, en principio, efectuando mediciones de dispersión de luz con al menos tres solventes que presenten distintos índices de refracción. Se determina M^* en cada solvente, se obtiene la parábola y con ella $\overline{M}_w$, *P* y *Q*.

En el caso particular de copolímeros de composición uniforme, $w_i = w$ y, por lo tanto, $M^* = \overline{M}_w$.

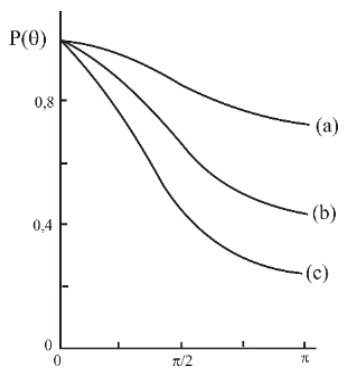
5.7. Dispersión de luz y formas de las moléculas en solución

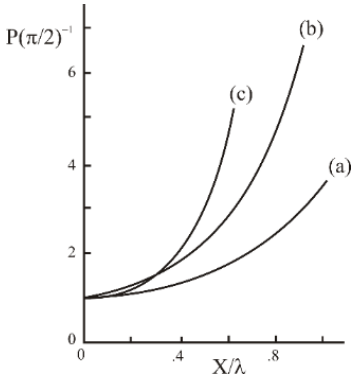
5.7.1. Función de dispersión para *random coils*

En general, la función de dispersión depende de la forma de la molécula. Para el caso de *gaussian coils* (solo válido para polímeros monodispersos no ramificados a la temperatura θ), P adopta la variación con el ángulo mostrada en la siguiente figura (a izquierda), observándose una menor variación con el ángulo para moléculas de menor tamaño y notándose que P adopta valores cercanos a 1 para los menores ángulos. (Las curvas a, b y c corresponden a relaciones $\langle r^2 \rangle^{1/2}/\lambda$ iguales a 0,2; 0,3; y 0,5, respectivamente.)

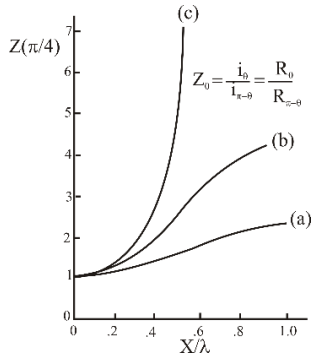
5.7.2. Función de dispersión para moléculas con otras formas

A pesar que el modelo de *gaussian coils* es útil para el análisis de la mayor parte de los polímeros sintéticos en solventes pobres, hay muchos casos (particularmente de macromoléculas biológicas) donde se requieren otros modelos. El efecto del tamaño sobre el factor de dispersión P a un ángulo de 90° se muestra en la siguiente figura (a derecha) en función del tamaño relativo, para tres formas predefinidas diferentes [a) barras rígidas, X=longitud; b) espirales al azar, $X=\langle r^2 \rangle^{1/2}$; c) esferas, X=radio]. En este caso, las curvas son idénticas para pequeñas "partículas" que no exhiben disimetría y en cambio se observan considerables diferencias para dispersores grandes. Para tamaños suficientemente grandes, la comparación de los valores medidos con los predichos de P es útil para ayudar a predecir forma y tamaño.





En la figura adjunta, se muestra la variación del factor de disimetría (o relación de asimetría) a $\theta = 45°$ para dispersores de 3 formas diferentes [modelos de a) barras rígidas monodispersas con, X=longitud; b) espirales al azar monodispersos, con $X=\langle r^2\rangle^{1/2}$; y c) esferas monodispersas, X=radio].



De lo antedicho resulta que la evaluación de dimensiones moleculares y forma a partir de mediciones de dispersión de luz es relativamente directa para polímeros monodispersos. En cambio, esto no es posible para polímeros polidispersos porque P (o Z) dependen del tamaño, la forma y la polidispersidad y tales efectos no pueden separarse.

Cuando el tamaño de las "partículas" supera el límite de $\lambda/2$, $P(\theta)$ ya no es "suave" sino que se transforma en una función oscilante; y la intensidad de luz dispersada pasa a través de una serie de máximos y mínimos cuando se varía el ángulo de observación. Este tipo de comportamiento no es común en soluciones poliméricas pero sí en dispersiones coloidales de partículas. Cuando ello ocurre, se aplica la Teoría de Mie. Este fenómeno se analizará en el Capítulo 8, donde se considerará la caracterización de coloides poliméricos particulados.

5.8. Problemas de medición

Preparación de la muestra

El volumen de muestra para una medición fuera de línea puede ser de alrededor de 1 ml. Una buena medición requiere minimizar las partículas de polvo tanto en la solución como en el solvente, porque dichas partículas son mucho más grandes que las moléculas de polímero, tienen incrementos de índice de refracción mucho mayores, y por ello producen valores en exceso de $\overline{R}_\theta$ y sobreestiman $\overline{M}_w$.

Se requiere además la limpieza de las celdas y la clarificación de los solventes y soluciones (destilación, centrifugación de alta velocidad, ultrafiltración). También se deben evitar i) la retención de especies de alta masa molar en los filtros; ii) la degradación de los polímeros de alta masa molar durante la filtración; iii) la presencia de macrogeles y de microgeles; y iv) la existencia de burbujas en la celda.

Medición de refractometría diferencial

Para transformar los datos de dispersión de luz en pesos moleculares, es necesario conocer la constante K para el sistema en estudio.

Para determinar K se deben medir: i) el índice de refracción del solvente n_0 (que puede hacerse con cierta precisión utilizando un refractómetro de laboratorio simple, tipo Abbé); y ii) el incremento de índice de refracción de la solución con la concentración, $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$ que debe determinarse a dilución infinita (aunque hay muy poca dependencia con c en el rango de concentraciones utilizadas en LS).

El valor de $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$ es normalmente muy pequeño y requiere mayor precisión que la que se obtiene con una medición convencional de índice de refracción; es decir que se necesita un instrumento (refractómetro diferencial) capaz de medir con alta precisión la diferencia de índices de refracción entre la solución y el solvente puro. Además, dicha medición debe hacerse a la misma longitud de onda (λ) y temperatura que la medición de LS y con el mismo polímero que se desea analizar (u homólogo de similar peso molecular).

El índice de refracción de la solución se puede escribir en función de los del solvente puro y del polímero, según:

$$n = n_0 (1 - \phi_p) + n_p \phi_p = n_0 + (n_p - n_0) \phi_p \; ; \quad \text{con} \quad (\phi_p = c\, v_p)$$

donde n_p es el índice de refracción del polímero; ϕ_p representa la fracción volumétrica del polímero; y v_p es el volumen específico parcial del polímero.

Si introducimos la relación de ϕ_p con c en la ecuación anterior, resulta:

$$n = n_0 + (n_p - n_0)\, c\, v_p \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial c} = v_p (n_p - n_0) \qquad (\textit{Gladstone–Dale})$$

Normalmente, es posible obtener información de n_0, pero se desconoce n_p y también v_p (o hay muy pocos datos sobre ellos). Además, para el caso de una solución ideal, se sabe que $v_p = {}^1/_{\rho_p}$.

Equipos para la medición de dispersión de luz

En un experimento típico de dispersión de luz, que involucra una solución diluida de polímero, la relación entre la intensidad de luz incidente y la dispersada puede ser tan alta como 10^6, requiriéndose una alta sensibilidad y estabilidad para que la medición sea útil. Asimismo, como la intensidad de luz dispersada depende del índice de refracción y de su incremento específico, se requiere un buen control de temperatura.

El haz incidente debe ser monocromático, preferiblemente con facilidades para su polarización. El sistema óptico debe estar diseñado para permitir mediciones en un amplio rango de ángulos, fundamentalmente a ángulos bajos.

En lo que sigue, se muestra la evolución de los equipos de LS a partir de la utilización de la tecnología láser. En 1972 aparecieron equipos de medición a un único ángulo bajo. Beckman Instruments presentó un equipo de *LALLS* (*low angle laser light scattering*) para la detección a un único ángulo. (El equipo fue luego comercializado por *Chromatix* y *LDC/Milton–Roy*, como KMX–6.) En 1984 surgieron las mediciones multiángulo: equipo de *MALLS* (*multiple angle laser light scattering*). El equipo comercializado por *Wyatt Technology* permitió realizar mediciones simultáneas a múltiples ángulos. Existe también el equipo *SALLS* (*single*

angle laser light scattering) para mediciones a 45° o 90°, por ejemplo. En ellos no se puede extraer información sobre $\overline{M}_w$ a menos que las moléculas sean suficientemente pequeñas (Gráfico de Debye) y solo se podría extraer información de tamaños en solución de macromoléculas monodispersas si sus formas fueran conocidas *a priori.*

Parámetros típicos en las mediciones de dispersión de luz

A continuación se muestran rangos típicos de los parámetros y variables asociados a las mediciones de LS: a) índice de refracción ($n_0 = 1{,}3 - 1{,}6$); b) variación con la concentración ($\frac{\partial n}{\partial c} = 0{,}05 - 0{,}3\ cm^3/g$); c) concentración de polímero (c = 0,01 – 10 g/dm^3), utilizándose las menores concentraciones para los M altos (> 10^6) y las mayores para los M bajos (< 10^5); d) longitudes de onda láser (He–Ne: 632.8 nm, Ga–As: 658 nm, Ar verde: 514.5 nm y azul: 488 nm; e) longitudes de onda de líneas de Hg: 436 y 546 nm; f) potencia laser: variables entre 5 y 35 mW de acuerdo con el equipo comercial (Brookhaven: 35 mW, KMX–6: 5 mW, Wyatt DAWN–DSP: 5 mW); g) polarización tipica: laser verticalmente polarizado; h) 2° coeficiente de virial (A_2 = 0 - 10^{-4} cm^3 mol / g^2).

Nótese que la precisión en las medidas de dispersión de luz se ve favorecida cuando se elige adecuadamente el solvente. Así, la diferencia entre el índice de refracción del polímero y del solvente debe ser lo mayor posible para incrementar $\partial n/\partial c$ y el valor de K. Además, el solvente debe producir por sí mismo una dispersión relativamente baja y el sistema polímero–solvente no debe poseer un 2° coeficiente de virial demasiado elevado (para reducir incertidumbres en la extrapolación a c=0). Por último, se tiene que evitar el empleo de solventes mixtos, a menos que ambos tengan el mismo índice de refracción.

Obsérvese además que los términos 3 A_3 c^2 + ..., que hemos despreciado en el tratamiento de datos, pueden ser importantes en los siguientes casos: i) concentraciones de polímero altas; ii) sistemas con mayor interacción intermolecular (por ejemplo, polielectrolitos); y iii) polímeros ramificados. En estos casos, las líneas del Gráfico de Zimm muestran cierta curvatura (es decir, ya no se trata de un conjunto simple de líneas rectas). Para evitar este problema, y tal como se lo comentó previamente, se suele utilizar el Gráfico de Berry, en el que se grafica $[K\,c\,/\,R_\theta]^{1/2}$ vs. $\text{sen}^2(\theta/2) + k\,c$.

Efecto de la concentración, longitud de onda, masa molar y temperatura sobre $\partial n/\partial c$.

a) Concentración: no se observan variaciones de $\partial n/\partial c$ con la concentración para valores de c < 20 – 50 g/L; b) longitud de onda: se ha observado que $\partial n/\partial c$ disminuye al aumentar λ, tal como ocurre también con el propio índice de refracción; así por ejemplo, entre 436 y 546 nm se espera que $\partial n/\partial c$ varíe entre 1 y 3 %; c) masa molar: se ha visto que $\partial n/\partial c$ aumenta con M, variando considerablemente para M < 1000, levemente hasta M=30000, y resultando aproximadamente constante para M > 30000; d) temperatura: se ha observado que $\partial n/\partial c$ aumenta con la temperatura a razón de 1-5×10^{-4} cm^3/g K.

En definitiva, para determinar el $\overline{M}_w$ de un dado polímero se requiere conocer $\partial n/\partial c$ de ese polímero en el solvente utilizado, a la longitud de onda y a la temperatura a la que se hizo la medición.

En lo que sigue se presentan tablas con valores típicos de índices de refracción, de sus variaciones con la concentración, del efecto de la longitud de onda y de la masa molar.

La tabla siguiente muestra valores del índice de refracción y sus variaciones con la concentración para diferentes especies.

Especie	Índices de refracción del PS y del solvente (n_0)	Variación específica del índice de refracción para PS ($\partial n/\partial c$)
Poliestireno (PS)	1,590	
Tolueno	1,497	0,110
THF	1,407	0,185
Triclorobenceno	1,572	

En la siguiente tabla se presenta el efecto de la longitud de onda sobre $\partial n/\partial c$.

	$\partial n/\partial c$		
	λ = 488 nm	λ = 633 nm	λ = 690 nm
PS en tolueno	0,117	0,110	0,106
PS en THF	0,205	0,185	0,180
NaCl en agua	0,181	0,174	0,172

Por último, la tabla siguiente muestra el efecto de la masa molar sobre $\partial n/\partial c$ para polietilenglicol (PEG) en agua.

M (g /mol)	$\partial n/\partial c$ (mL/g)
62 (monómero)	0,093
282	0,130
810	0,136
1200	0,139
3000	0,141
10000	0,142

5.9. Conclusiones sobre LS

Para concluir, valen los comentarios finales que se listan a continuación.

1) La fotometría de dispersión es una buena técnica para hallar la MM, las dimensiones de moléculas de polímeros en solución, y los coeficientes de virial (para sistemas monodispersos). En homopolímeros polidispersos, $\overline{M}_w$ y $\langle s^2 \rangle_z$ se pueden hallar rutinariamente. En copolímeros, en cambio, para hallar $\overline{M}_w$ hay que realizar experimentos en varios solventes (de distinto ν_i), e interpolar a $\nu_A - \nu_B = 0$, obteniéndose alguna información adicional sobre la distribución de composiciones (a través de los parámetros *P* y *Q*). (En el caso de copolímeros polidispersos en *M* y composición química, la técnica de LS no se puede usar rutinariamente para medir el $\langle s^2 \rangle_z$.)

2) Rangos de medición, para a) masas molares: 30000 g/mol $\leq \bar{M}_w \leq 10^7$, donde el límite inferior está dado por la constancia del $\partial n/\partial c$, siendo el único método viable para obtener *M* tan altas como las del límite superior; y destacándose que para el caso de biopolímeros la técnica de LS es apropiada para medir *M* tan bajas como la de la sacarosa y tan elevadas como las de algunas proteínas de *M* muy alta; y para b) radios de giro: $10 \text{ nm} \leq \langle s^2 \rangle_z \leq 1000 \text{ nm}$.

3) Otras potencialidades de la técnica de LS son a) estimaciones de grados de ramificación, b) detección de agregación (por ejemplo, en proteínas), c) detección de microgeles, d) estimación de formas en solución de polímeros monodispersos.

Capítulo 7.
Masa molar media viscosa y distribuciones de masas molares

1. TAMAÑOS MOLECULARES

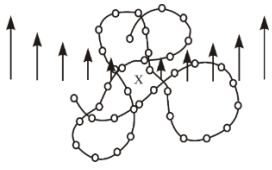
La estimación de los *tamaños y conformaciones moleculares de polímeros lineales* es importante para interpretar los comportamientos de los polímeros cuando se encuentran: a) *en masa* (como sólidos elásticos, como materiales viscoelásticos o como flujos viscosos); y b) *en soluciones diluidas* (como las empleadas en las mediciones de masas molares por osmometrías de membrana y presión de vapor, dispersión de luz, viscometría capilar, y cromatografía de exclusión).

1.1. Propiedades friccionales de moléculas poliméricas lineales en solución diluida

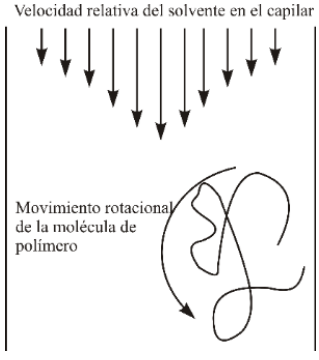
Cuando una molécula polimérica se mueve a través de una solución diluida se producen interacciones hidrodinámicas friccionales con las moléculas del solvente, y dichas interacciones permiten evaluar las dimensiones moleculares del polímero. La energía de *fricción* generada por deslizamientos irreversibles de sectores de la molécula se transforma en *calor*.

Existen tres tipos de *procesos hidrodinámicos friccionales* que involucran a movimientos relativos entre las moléculas del polímero y del solvente: a) los no forzados o *difusivos*; y b) los forzados por *sedimentación* y por *flujo viscoso*. Consideremos a estos dos últimos. La *sedimentación en contracorriente* [ver fig. a) siguiente] se emplea en operaciones de ultracentrifugación, y en ella la cadena polimérica perturba el perfil de velocidades del solvente. En cambio, en el *flujo viscoso* (fig. b), el perfil de velocidades modifica la forma y la orientación molecular, incrementando la viscosidad de la solución con respecto a la del solvente puro.

(a)



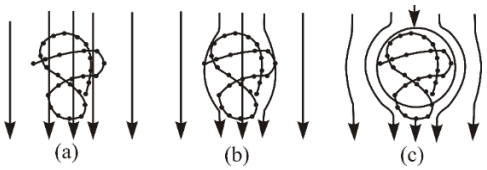
(b)



En los modelos hidrodinámicos, se requiere conocer el grado de interacción polímero–solvente; y dicha interacción queda determinada, por ejemplo, por el grado

de solvatación de la molécula polimérica. Representando a la molécula de polímero como un "collar de perlas", se han propuesto los modelos fluodinámicos que se ilustran en la figura siguiente.

Y según el grado de solvatación molecular, los modelos suponen:
(a) drenaje perfecto;
(b) drenaje parcial; y
(c) sin drenaje.

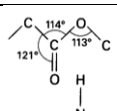
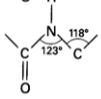


1.2. Factores que determinan las conformaciones moleculares

1.2.1. Longitudes y ángulos de enlace

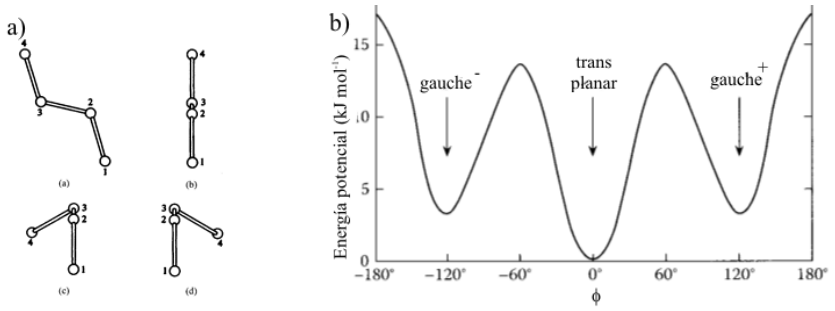
Para los enlaces entre átomos más comunes, la tabla siguiente muestra valores típicos de las distancias y los ángulos involucrados.

Enlace	Distancia (nm)
C—C	0,154
C═C	0,134
C—H	0,109
C—O	0,143
C═O	0,123
C—N	0,147
C—Cl	0,177
N—H	0,101
O—H	0,096

Enlace	Ángulo
CCC	109,5 º
COC	108 º
OCC	110 º
grupo éster:	
grupo amida:	

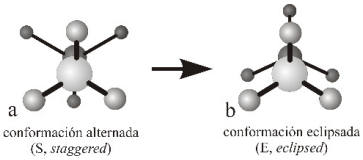
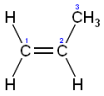
1.2.2. Isomerismo rotacional *trans*/*gauche* en enlaces C–C

Para la molécula del *n*–butano, en la fig. a) siguiente se representa a los tres isómeros rotacionales estables alrededor de la unión C_2–C_3: uno *trans* y dos *gauche*; y en la fig. b) se muestra la variación de la energía potencial conformacional con el ángulo de rotación ϕ. Dicho ángulo es 0° para la estructura *trans* de mínima energía de los esquemas (a) y (b), y $\pm$120° para las estructuras *gauche*. Nótese que si bien la diferencia entre ambas configuraciones de mínima energía es de solo 3 kJ/mol, para que ocurra una transición *trans*–*gauche* se requiere sortear una barrera energética de unos 15 kJ/mol.



A temperatura ambiente, el valor medio de la energía térmica o cinética ($\cong N_A\, k\, T$) es de aproximadamente 2,5 kJ/mol. Sin embargo, debido a la distribución de energías cinéticas entre los distintos átomos, muchos de ellos poseerán energías muy superiores a la media y podrán saltar las barreras energéticas entre conformaciones. Por esa razón, coexiste una fracción menor de moléculas en configuración *gauche* con una fracción principal en configuración *trans*. Los saltos mencionados son afectados por la temperatura, y además se encontrarán favorecidos o impedidos si la molécula se encuentra tensionada o estirada.

Las ligaduras simples se flexibilizan cuando se disminuyen las barreras energéticas entre las distintas conformaciones rotacionales estables. La tabla siguiente muestra los valores de las barreras de E potencial a la rotación alrededor de simples ligaduras típicas C–C y C–O, en kJ/mol (1 kcal = 4,18 kJ).

• C–C en el etano: 11,7 kJ/mol	 a conformación alternada (S, *staggered*) b conformación eclipsada (E, *eclipsed*)
• C_2–C_3 en el propeno: 7,9 kJ/mol. (Por este bajo valor, el PB es una goma; mientras que la unión C_1–C_2 no puede rotar.)	
• C–O en el óxido de dimetilo: 4,2 kJ/mol	
• C–C en el butino: < 2 kJ/mol	$H_3C–C{\equiv}C–CH_3$
• C–C en el hexafluoroetano: 23 kJ/mol	$F_3C–CF_3$

La determinación de las conformaciones moleculares es extraordinariamente complejo. Por ejemplo, en una cadena de PE de 10.000 unidades repetitivas donde se mantienen fijos los ángulos C–C–C y se permite que cada unión tenga 3 conformaciones posibles (1 *trans* y 2 *gauche*), podrían generarse $3^{10.000} = 10^{4.771}$ conformaciones distintas (!). Por ese motivo, solo tiene sentido estimar *valores medios* de

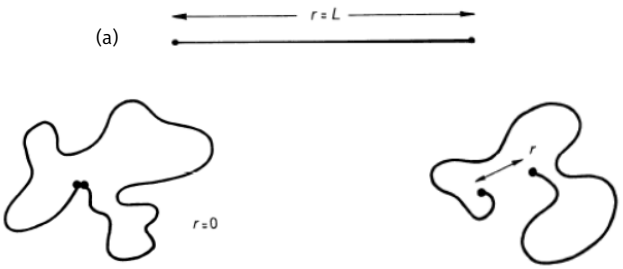
las dimensiones características de moléculas flexibles. Y en lo que sigue, desarrollaremos varios modelos teóricos estadísticos de complejidades crecientes.

1.3. Tamaños moleculares

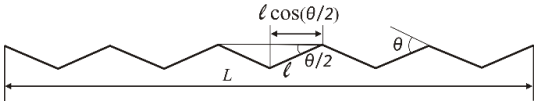
Caracterizaremos a los tamaños moleculares mediante dos longitudes medias características: 1) en moléculas lineales: la *distancia media extremo a extremo*; y 2) en moléculas lineales o ramificadas: el *radio de giro medio cuadrático*. Además, supondremos que los *volúmenes moleculares* correspondientes son proporcionales al cubo de las longitudes antedichas.

1.3.1. Distancia extremo a extremo (r_e)

La *distancia extremo a extremo* (r_e) puede variar desde un máximo L en fig. a), hasta un mínimo de cero en fig. b). De todos los valores posibles de r_e (ver, por ejemplo, fig. c), nos interesa especialmente el promedio denominado *raíz media cuadrática* (*root mean square*, rms), que se calcula como $r_{rms} = \sqrt{\langle r_e^2 \rangle}$, donde $\langle r_e^2 \rangle$ es *valor cuadrático medio de las distancias extremo a extremo*.



En moléculas lineales, la distancia máxima extremo a extremo se denomina *longitud de contorno* (L), y se determina con la molécula totalmente estirada. Por ejemplo, la longitud de contorno de una molécula de PE en conformación todo *trans* se muestra en la figura siguiente:



y la longitud de contorno vale:

$$L \equiv n\, \ell\, \cos(\theta/2)$$

donde n es el número de unidades repetitivas o eslabones; ℓ es la longitud de cada eslabón ($\cong$ 0,154 nm); y θ es el suplementario del ángulo entre eslabones sucesivos ($\cong$ 180° − 109° = 71°).

Las conformaciones con ($r_e = L$) y ($r_e = 0$) son las menos probables (o de mínima entropía). Si a partir de cadenas totalmente estiradas (en un elastómero o en el flujo de una solución con un fuerte perfil de velocidades) se eliminan las tensiones,

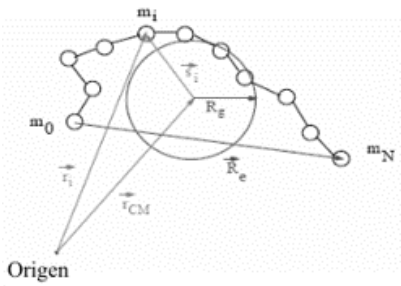
se genera una fuerza entrópica restauradora que regresa las cadenas a sus posiciones de máxima entropía; y esa es la base de la teoría de elasticidad de las gomas. Deseamos calcular el valor medio de la distancia extremo a extremo en condiciones no perturbadas. Para *una sola molécula lineal*, la raíz cuadrática media de la distancia extremo a extremo (r_{rms}) se define como el *promedio estadístico temporal de las sucesivas configuraciones* que adopta en un período muy largo. Alternativamente, supongamos un conjunto de moléculas de idénticas masas molares en condiciones no perturbadas (ni por efectos del solvente ni por estar tensionadas); y en un determinado instante deseamos conocer el valor medio de las distancias entre extremos. Si el sistema es *ergódico*, entonces el promedio instantáneo de las distancias entre extremos de muchas moléculas de idéntica masa molar coincide con el promedio temporal de las conformaciones sucesivas de una sola de dichas moléculas en un período muy prolongado.

1.3.2. Radio de giro medio

Supongamos una molécula polimérica del tipo "collar de perlas", con *N* eslabones de idénticas masas molares (ver figura siguiente) cuyas conformaciones moleculares van cambiando con el tiempo.

Llamemos s_i a las distancias entre los eslabones y el centro de masa. El *radio de giro medio* $\langle r_g \rangle$ es una función temporal que se calcula como la raíz cuadrada del valor cuadrático medio de las distancias promedio al centro de masa $\langle s_i \rangle$, es decir:

$$\langle r_g \rangle = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_i \langle s_i^2 \rangle}$$



La ecuación anterior se demuestra como sigue. El radio de giro de un sólido con respecto a su centro de masa se define como:

$$r_g \equiv \sqrt{\frac{I}{m}}$$

donde *I* es el momento de inercia con respecto al centro de masa, y *m* es la masa. Para una cadena polimérica con *i* eslabones de masa m_i a distancias variables s_i del centro de masa, el momento de inercia con relación a dicho centro vale:

$$I \equiv \Sigma\, m_i\, s_i^2 = \Sigma\, m_i\, (r_{CM} - r_i)^2$$

donde r_{CM} y r_i son las distancias desde el origen de coordenadas al centro de masas y al eslabón *i*, respectivamente (ver figura). Entonces, en un cierto instante, el radio de giro de la molécula valdrá:

$$r_g = \sqrt{\frac{\sum m_i s_i^{\,2}}{\sum m_i}}$$

Y el valor esperado de r_g para muchas configuraciones distintas estará dado por los promedios:

$$\left\langle r_g \right\rangle = \left\langle r_g^2 \right\rangle^{1/2} = \left\langle \frac{\sum m_i {s_i}^2}{\sum m_i} \right\rangle^{1/2}$$

Si todos los eslabones son de igual masa, entonces se verifica la anterior, es decir:

$$\langle r_g \rangle = \sqrt{\frac{m_i}{\sum_1^N m_i} \sum_i \langle s_i^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i \langle s_i^2 \rangle}$$

El radio de giro medio $\langle r_g \rangle$ es una dimensión más general que la distancia entre extremos $\langle r_e \rangle$, porque es aplicable a cualquier topología molecular (ramificada, cíclica, etcétera). Además, mientras que no existe ninguna técnica que permita medir $\langle r_e \rangle$, sí se dispone de varias técnicas de dispersión de radiación (dispersión de luz a múltiples ángulos, dispersión de neutrones y dispersión de rayos X de pequeño ángulo) que estiman el promedio z del radio de giro medio molecular $\langle r_g \rangle_z$.

Por último, para *cadenas lineales no perturbadas*, ambas dimensiones moleculares medias se relacionan entre sí mediante:

$$\langle r_g \rangle = \frac{\langle r_e \rangle}{\sqrt{6}} = 0{,}408 \, \langle r_{rms} \rangle \qquad \text{(\textit{Ecuación de Debye})} \qquad (1)$$

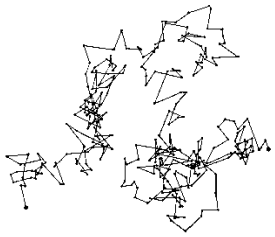
1.3.3. Volúmenes moleculares

En los modelos matemáticos que estiman variables globales como la viscosidad o la intensidad de la luz dispersada, se asume (en primera aproximación) que las moléculas reales se comportan como esferas rígidas equivalentes. Para modelar las viscosidades de soluciones poliméricas diluidas, se ha observado que los volúmenes basados en los radios de giro ($= k_2 \langle r_g^2 \rangle^{3/2}$) resultan más representativos que los volúmenes basados en las distancias extremo a extremo ($= k_1 \langle r_e^2 \rangle^{3/2}$). Sin embargo, por simplicidad, en lo que sigue desarrollaremos un modelo teórico para la distancia media extremo a extremo en moléculas lineales, y luego estimaremos el radio de giro medio equivalente empleando la ec. (1) de Debye.

1.4. Modelo de la cadena fantasma libremente articulada

Supongamos que la conformación de una cadena flexible se genera mediante el "vuelo libre" de una partícula de gas en movimiento Browniano, con distancias variables entre choques, ángulos arbitrarios entre movimientos sucesivos, y con la particularidad de que la partícula puede atravesar un sitio que previamente había sido ocupado por ella.

A pesar de su simplicidad conceptual, veremos más adelante que las ecuaciones básicas que se derivan de modelos del tipo "vuelo libre" (ver figura adjunta) son aplicables tanto a moléculas de polímeros en masa fundidos amorfos, como a moléculas aisladas en solución y en condiciones no perturbadas.

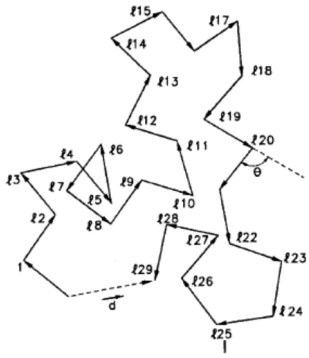


Hipótesis del modelo de una cadena fantasma de uniones libres y aleatorias (*freely–jointed random–link model*)

Adoptemos las siguientes hipótesis: 1) la dimensión de una cadena real queda definida por un conjunto de puntos en el espacio unidos entre sí por *N* eslabones unidimensionales de longitud variable ℓ; 2) no se impone ninguna restricción en cuanto a los ángulos permitidos entre eslabones sucesivos; y 3) las distintas conformaciones moleculares no involucran a ningún tipo de energía entálpica.

1.4.1. Modelo del vuelo aleatorio (*random flight*) en tres dimensiones

La figura adjunta ilustra una macromolécula generada en un vuelo aleatorio en 3 dimensiones sin restricciones. Las longitudes de los eslabones l_i se suponen fijas e iguales y no existen ángulos de enlace preferenciales. A partir del origen de coordenadas, avanzamos paso a paso por el espacio mediante vectores sucesivos $\mathbf{l}_i$, cuyas direcciones cambian sin restricciones en ángulos θ con respecto a las direcciones que traían. (Nótese que el ángulo de cambio de dirección θ lo definimos ahora como el ángulo suplementario entre eslabones sucesivos.)

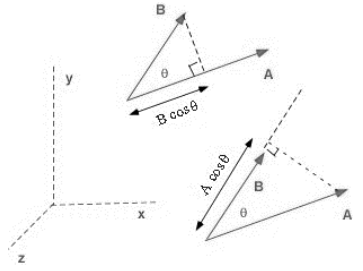


El vector extremo a extremo **d** (ver figura) se obtiene como suma vectorial del conjunto de vectores individuales sucesivos $\mathbf{l}_i$, es decir:

$$\mathbf{d} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{l}_i \qquad (2)$$

Recordemos que el producto escalar de dos vectores (**A** y **B**) es un escalar que se obtiene multiplicando la magnitud de uno de los vectores por la magnitud de la proyección de dicho vector sobre la dirección del otro, es decir:

A·**B** = A B cosθ



Entre dos vectores sucesivos $\mathbf{l}_i$ y $\mathbf{l}_{i+1}$ cualesquiera, el producto escalar vale:

$$\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_{i+1} = l_i l_{i+1} \cos\theta$$

donde θ es el ángulo entre las direcciones positivas de dos eslabones sucesivos. Para una dada configuración, el producto escalar del vector distancia extremo a extremo $\mathbf{d}$ consigo mismo es un escalar que vale:

$$\mathbf{d}\cdot\mathbf{d} = \left(\sum_{i=1}^{N} \mathbf{l}_i\right).\left(\sum_{j=1}^{N} \mathbf{l}_j\right) = d^2 \tag{3}$$

donde d es la magnitud de $\mathbf{d}$.

En la ec. (3), de todos los productos escalares posibles entre los $\mathbf{l}_i$ y $\mathbf{l}_j$ vectores, juntemos en un primer término a todos los productos que tengan $i = j$, y en un segundo término a todos los productos cruzados posibles. En tal caso, podemos escribir:

$$d^2 = \sum_{i=1}^{N} l_i^2 + 2\sum_{i\neq j}^{N} l_i . l_j$$

Ahora, para tener en cuenta todas las configuraciones posibles, calculamos el valor medio esperado de la ecuación anterior como:

$$\langle d^2\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle l_i^2\rangle + 2\sum_{i\neq j}^{N}\langle l_i . l_j\rangle \tag{4}$$

Pero como no impusimos ninguna restricción a los ángulos entre vectores consecutivos, entonces todos los valores positivos o negativos de θ son igualmente probables, y además:

$$\cos\theta = -\cos(-\theta)$$

Por lo último, y con N muy grande resulta: $\sum_{i\neq j}^{N}\langle l_i . l_j\rangle = 0$. Y en tal caso la ec. (4) se reduce a:

$$\langle d^2\rangle = \langle\sum_{i=1}^{N} l_i^2\rangle \tag{5}$$

Si además imponemos que todos los eslabones tengan la misma longitud ℓ (que denominaremos longitud de Kuhn), entonces:

$$\langle d^2\rangle = \sum_{i=1}^{N} \ell^2 = N\,\ell^2 \tag{6}$$

En definitiva, la distancia media extremo a extremo del modelo sin restricciones (*free joints model*) vale:

$$r_f = \langle d^2\rangle^{1/2} = \ell\, N^{1/2} \tag{7}$$

Es decir, que la distancia promedio extremo a extremo es proporcional a la raíz cuadrada del número de eslabones, y la constante de proporcionalidad es la longitud ℓ.

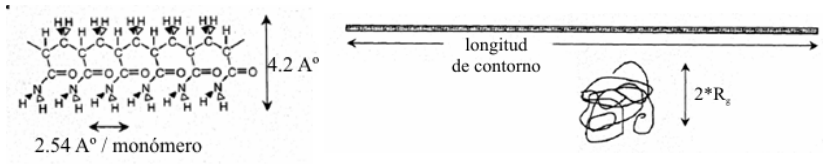
Ej.: Con N = 10000, resultan: longitud de contorno (L = 10000 ℓ); y (r_f = 100 ℓ).

* * *

Los buenos solventes solvatan a las moléculas lineales y aumentan las distancias extremo a extremo con respecto a los valores de la ec. (7) para condiciones no perturbadas. Esto se ilustra en el ejemplo que sigue.

Ejemplo

Para 5 soluciones diluidas de una poliacrilamida lineal en un buen solvente, se han medido los radios de giro medios ($r_{g,est.}$), y a partir de ellos se estimaron los diámetros medios correspondientes como ($2\times r_{g,est.}$). Para moléculas de masas molares 1.000, 10.000, 100.000, 1.000.000 y 10.000.000 g/mol, los diámetros medios correspondientes se muestran en la segunda columna de la tabla siguiente. Además, se sabe que cada unidad repetitiva exhibe una longitud de 2,54 Å y una masa molar de 71 g/mol. a) Hallar las longitudes máximas extremo a extremo; y b) comparar los diámetros medios para un buen solvente dados por ($2\times r_{g,est.}$), con los con los correspondientes diámetros medios teóricos estimados con los radios de giro medios en condiciones no perturbadas ($r_{g,teor}$).



M (g/mol)	$2\times r_{g,est.}$ (Å)	N (= M/71)	Long. cont. (Å)	$N^{0,5}$	r_f (Å)	$2\times r_{g,teor.}$ (Å)	$(r_{g,est.})/(r_{g,teor.})$
1.000	12	14	36	3,7	9,5	7,8	1,54
10.000	53	141	358	11,9	30,2	24,6	2,15
100.000	230	1.408	3.576	37,5	95,3	77,8	2,96
1.000.000	1003	14.085	35.776	118,7	301,4	246,0	4,08
10.000.000	4379	140.845	357.746	375,3	953,2	777,8	5,63

El número de eslabones (N) los calculamos como M/71 (ver la tercera columna). Analicemos solamente el caso de M = 10.000.000 g/mol y N = 140.845.

$$\text{Long. de contorno} = \ell\ N = 2{,}54\ \text{Å} \times 140845 = 357746\ \text{Å} = 0{,}036\ \text{mm}$$

La distancia media extremo a extremo no perturbada vale:

$$r_f = \ell\ N^{1/2} = 2{,}54\ \text{Å} \times 140.845^{1/2} = 953\ \text{Å}$$

Y a partir del último valor, calculamos el radio de giro medio y el diámetro molecular en condición no perturbada con la ec. de Debye:

$$r_{g\ \text{teór.}} = 0{,}408\times r_f = 0{,}408\times 953\ \text{Å} = 389\ \text{Å}$$

$$2\ r_{g\ \text{teór.}} = 777{,}8\ \text{Å}$$

De los resultados de la tabla, se observa lo siguiente: 1) las longitudes de contorno aumentan en 4 órdenes de magnitud, mientras que los diámetros medios no perturbados ($2\ r_{g\ \text{teór.}}$) aumentan en 2 órdenes de magnitud; 2) al aumentar la masa molar se incrementan mucho las diferencias entre los radios de giro medidos en un buen solvente y los radios de giro en condiciones no perturbadas.

1.5. Modelos de cadenas reales

Extendamos ahora el modelo de la cadena fantasma libremente articulada para modelar a cadenas reales. En las cadenas reales disueltas en buenos solventes, aparecen restricciones e interacciones que aumentan los volúmenes moleculares

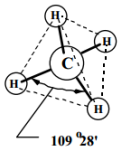
con respecto a la cadena fantasma ideal. Estudiemos a continuación los efectos de: 1) restricciones a ángulos entre eslabones y restricciones estéricas de corto alcance generadas por grupos laterales; y 2) interacciones estéricas de largo alcance (o del volumen excluido) e interacciones polímero–solvente.

1.5.1. Restricciones de ángulos entre eslabones y estéricas de corto alcance

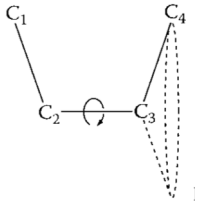
Impongamos restricciones entre los pasos sucesivos de un vuelo aleatorio. Como veremos, imponer restricciones equivale en general a expandir los tamaños moleculares con respecto al vuelo aleatorio sin restricciones; o equivalentemente a multiplicar a las distancias medias extremo a extremo sin restricciones $\left(\langle r_e^2\rangle_f^{1/2}\right)$ por factores mayores que la unidad.

a) Restricción de ángulo fijo entre dos eslabones (por ejemplo, tetraédricas) pero permitiendo rotaciones irrestrictas del tercer eslabón

En cadenas derivadas de monómeros vinílicos, el ángulo entre eslabones sucesivos es θ = 109,5 º.



Impongamos las siguientes restricciones a 4 átomos de C sucesivos en la cadena principal: a) entre 3 átomos de C sucesivos (C_1–C_2–C_3 y C_2–C_3–C_4) se mantiene un ángulo fijo de 109,5°; y b) definido el plano C_1–C_2–C_3, la unión C_3–C_4 puede adoptar cualquier ángulo fijo.



En este caso, puede demostrarse que la nueva expresión del valor cuadrático medio de la distancia extremo a extremo resulta:

$$\langle r_e^2\rangle_{\text{ángulo fijo}} = N\,\ell^2\left(\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}\right) \qquad (8)$$

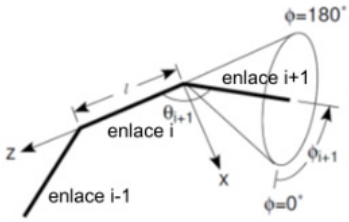
Es decir, que se mantiene la relación $\langle r_e^2\rangle \propto N\,\ell^2$ pero con el agregado del factor $\left(\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}\right)$. Este factor es > 1, porque con θ entre 90 y 180 º, es (cos θ < 0). Por ejemplo, con θ = 109,5 º; cos θ = −0,33338, y reemplazando en la anterior resulta:

$$\langle r_e^2\rangle_{\text{ángulo fijo}} \approx 2\,N\,\ell^2$$

La última ecuación sugiere que en el PE, e imponiendo ángulos fijos entre pares de eslabones sucesivos, la distancia media extremo a extremo aumenta con un factor $\sqrt{2}$ = 1,41 con respecto a la cadena libremente articulada.

b) Ángulos fijos entre uniones (θ) pero rotación restringida a ángulos fijos (φ_i) y restricciones estéricas de corto alcance por presencia de grupos laterales.

En lugar de permitir cualquier dirección para el enlace i + 1, restrinjámoslas a unos pocos ángulos ϕ_{i+1}.



Como en el caso del *n*–butano, una forma simplificada de modelar las cadenas reales es restringir la rotación entre uniones sucesivas a estados rotacionales isoméricos discretos por la presencia de una función de energía potencial que impone barreras energéticas entre ellos. Esta restricción adicional equivale a introducir un segundo factor de expansión > 1; que para el PE resulta:

$$\langle r_e^2 \rangle_0 = \mathrm{N}\, l^2 \left(\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}\right)\left(\frac{1+\overline{\cos\phi}}{1-\overline{\cos\phi}}\right) \tag{9}$$

donde el subíndice 0 indica ángulo fijo entre uniones pero con rotación restringida; ϕ es el ángulo de rotación (= 60 º para el *n*–butano); y $\overline{\cos\phi}$ es el promedio de $\cos\phi$. Si ϕ no estuviera restringido, entonces su promedio sería nulo porque se cancelarían entre sí todas sus contribuciones positivas y negativas, reproduciendo la ec. (8). Pero si los ángulos se restringen a $|\phi| < 90$ º; entonces $\overline{\cos\phi} > 0$, y

$$\langle r_e^2 \rangle_0 > \langle r_e^2 \rangle_{\text{ángulo fijo}}$$

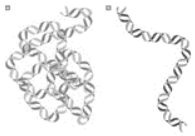
Las *restricciones estéricas de corto alcance* (como la presencia de grupos laterales como el fenilo en el PS) introducen interacciones estéricas adicionales muy difíciles de modelar. Entonces, para simplificar el problema, se prefiere considerar a ambas restricciones en forma conjunta a través de un único parámetro estérico adimensional lineal σ, que determina en cuanto excede $\langle r_e^2 \rangle_0^{1/2}$ a $\langle r_e^2 \rangle_{\acute{a}ngulo\ fijo}^{1/2}$; con $\langle r_e^2 \rangle_0^{1/2}$ medido experimentalmente. Entonces, la última ecuación resulta:

$$\langle r_e^2 \rangle_0 = \sigma^2\, \mathrm{N}\, l^2 \left(\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}\right) = \sigma^2\, \langle r_e^2 \rangle_{\text{angulo fijo}} \tag{10}$$

* * *

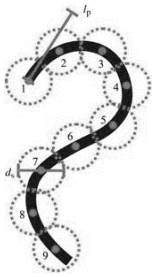
Las distancias máximas extremo a extremo (= ℓ N) y los valores cuadráticos medios del modelo de cadena ideal sin restricciones (*freely–jointed chain*) en general no guardan relación con la longitud y el número de las unidades repetitivas en una cadena. Sin embargo, siempre es posible representar a una cadena real mediante un modelo de cadena ideal sin restricciones; adoptando adecuadamente N_b eslabones de longitud *b*. El segmento *b* se denomina *segmento de Kuhn* y su longitud aumenta con la rigidez molecular.

Las figuras adjuntas superiores ilustran dos cadenas semirrígidas de DNA; y la figura inferior muestra los correspondientes *eslabones y longitudes de Kuhn*. Y a partir las longitudes de Kuhn (*b*), resultan:



Distancia máxima extremo a extremo:

$$L = b\ N_b$$

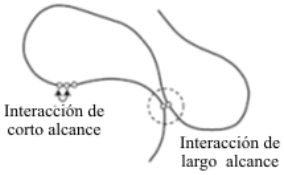


Valor cuadrático medio de distancia extremo a extremo:

$$\langle r_e^2 \rangle_0 = N_b\ b^2$$

Nótese que ninguna de las extensiones del modelo básico presentadas hasta el momento modifica la relación básica $\left[\langle r_e^2 \rangle^{1/2} \propto N^{1/2}\right]$. Esto indica que siempre es posible asimilar una cadena real a una cadena ideal flexible equivalente. Sin embargo, veremos a continuación que *el exponente de N* (= 0,5) *se ve algo aumentado si impedimos que la cadena pueda atravesarse a sí misma y/o si* incluimos *las expansiones que generan los buenos solventes*.

La figura adjunta ilustra las *interacciones de corto y largo alcance* en una cadena polimérica.



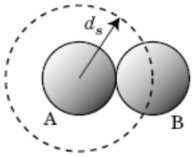
En lo que sigue, consideremos los efectos de las restricciones de cadena de largo alcance y de las interacciones polímero–solvente.

1.5.2. Restricciones estéricas de largo alcance, volumen excluído y efectos del solvente

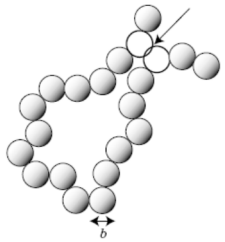
a) Volumen excluido y modelo de una caminata aleatoria autoexcluyente (*self–avoiding random walk*, o *SAW*)

Las figuras siguientes ilustran los dos tipos de *volúmenes excluidos: de corto y de largo alcance*.

Ejemplo de volumen excluido de *corto alcance*: en una suspensión de esferas: el centro de la esfera B está excluido de la esfera de centro en A y radio d_s.



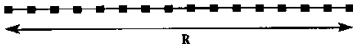
Ejemplo de volumen excluido de *largo alcance*: en una cadena polimérica con eslabones esféricos, estos no pueden intersectarse (ver esferas blancas).



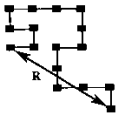
El volumen excluido *de largo alcance* surge por el hecho de que una cadena no puede "atravesarse de sí misma" (o autointersectarse). Y la inclusión de este concepto genera una nueva expansión de la cadena polimérica lineal.

* ...*....*

Una *caminata aleatoria autoexcluyente* se caracteriza porque no se permite pisar dos veces sobre un mismo sitio. En una dimensión, esta restricción genera un movimiento hacia un solo lado; y en tal caso la distancia extremo a extremo coincide con la longitud máxima entre extremos R:



En dos dimensiones, la figura adjunta muestra un ejemplo de caminata autoexcluyente, donde R es la distancia extremo a extremo.



En general, puede demostrarse que en una caminata aleatoria autoexcluyente D–*dimensional* la distancia media extremo a extremo responde a:

$$\langle R^2 \rangle_{saw}^{1/2} = \text{Constante} \times N^{\upsilon}$$

con $$\left(\upsilon = \frac{3}{D+2}\right)$$

De la ecuación anterior, resulta lo siguiente:

a) con D = 1: $\nu = 1$;

b) con D = 2: $\nu = 0{,}75$; y

c) con D = 3: $\nu = 3/5 = 0{,}6$.

En definitiva, en 3 dimensiones, se espera que:

$$\langle R^2 \rangle_{saw}^{1/2} \propto N^{0,6} \tag{11}$$

Esta última funcionalidad exponencial fue observada en *soluciones poliméricas diluidas con buenos solventes* pero *no en sólidos homogéneos*, donde los comportamientos de las cadenas se asemejan más a los vuelos aleatorios ideales con (ν = 0,5). Pero en soluciones poliméricas diluidas de buenos solventes, se ha confirmado que la expansión molecular del polímero incrementa el exponente ν desde 0,5 hasta 0,6.

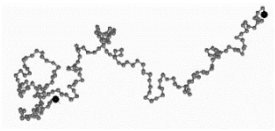
A continuación, desarrollemos un modelo matemático que tenga en cuenta el efecto de las atracciones intra e intermoleculares.

b) Cadenas reales con atracciones intra- e intermoleculares

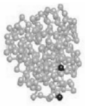
En soluciones diluidas, las interacciones entre moléculas poliméricas se consideran despreciables, mientras que sí importan las interacciones de la molécula polimérica consigo misma y con la nube de moléculas de solvente que la rodea.

Si la cadena polimérica flotara en el vacío, existirán únicamente las atracciones intramoleculares. En tal caso, los distintos tramos de la cadena tenderán a atraerse entre sí, pero dicho efecto se verá contrarrestado por la repulsión que impone el volumen excluido cuando distintos tramos de cadena se aproximen demasiado. En soluciones poliméricas, existen las siguientes condiciones límite, según se trate de un buen o un mal solvente.

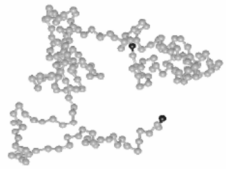
En un *buen solvente*, la molécula de polímero gana energía libre expandiéndose, porque prefiere las interacciones con el solvente a las interacciones intramoleculares. La figura adjunta ilustra una cadena lineal en condiciones atérmicas, donde N = 200; y se resaltan la primera y la última unidad.



En un *solvente pobre*, la molécula se encoge, puede "colapsar" sobre sí misma y eventualmente precipitar con otras. La imagen adjunta muestra la misma cadena lineal anterior, pero colapsada.



Entre ambas situaciones límite, existirá una combinación de solvente y temperatura a la cual las atracciones y repulsiones intra- e intermoleculares *se cancelarán exactamente entre sí*, de tal modo que la cadena ni se expande ni se contrae con respecto al caso ideal sin interacciones. La imagen adjunta ilustra un momento de la cadena lineal en condición θ.



En un *polímero en masa*, esta última *condición de equilibrio* se alcanza espontáneamente, porque cada segmento de cadena se encuentra rodeado por grupos químicamente similares, sin importar a qué molécula pertenecen. En tal caso, las interacciones inter e intramoleculares se compensan entre sí, y cada cadena individual mantiene en promedio una configuración "ideal" no perturbada. Esto ha sido comprobado por mediciones de tamaños moleculares de polímeros en masa por la técnica de dispersión de neutrones.

En *soluciones poliméricas diluidas*, la situación *pseudo-ideal no perturbada* se denomina *condición* θ. Esta condición simplifica el problema de la medición de masas molares porque evita tener en cuenta las interacciones entálpicas polímero–solvente. Sin embargo, *en condición* θ *los solventes resultan demasiado pobres como para asegurar la no interacción soluto–soluto*, y en la práctica *se prefiere el uso de buenos solventes*.

En el modelado matemático de expansiones no muy grandes de moléculas poliméricas en buenos solventes debido a los *efectos combinados del volumen excluido y la solvatación del polímero*, se ha preferido mantener la relación $N^{0,5}$, y

agregar un *factor de expansión lineal adimensional* ($\alpha > 1$) que aumente la longitud del eslabón de ℓ a ℓ'. Con este planteo, el radio molecular medio en buenos solventes ($\langle R^2 \rangle^{1/2}$) se relaciona con el radio en condición θ o "no perturbada" ($\langle R^2 \rangle_0^{1/2}$), mediante la siguiente ecuación de Flory (1949):

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = \alpha \times \langle R^2 \rangle_0^{1/2} = \alpha\, \ell\, N^{1/2} \tag{12}$$

donde $\alpha = \left(\frac{\ell'}{\ell}\right)$ es el *coeficiente de expansión lineal*. Entonces, para una *cadena gaussiana en un buen solvente*, resulta: $r_{rms} = \ell' \times N^{1/2}$; y notándose que la correspondiente *expansión volumétrica* requerirá de un factor α^3.

El planteo anterior se basa en campos continuos. Alternativamente, y en forma más general, puede introducirse un parámetro de volumen excluido ($d\nu$), con volumen lo suficientemente pequeño como para sólo tener en cuenta la interacción entre dos segmentos contiguos de la cadena. Con este enfoque, se llega a la siguiente expresión para el factor de expansión:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \sqrt{\frac{6}{\pi^3}} \frac{N^{1/2} d\upsilon}{\ell^3} \tag{13}$$

Con pequeñas expansiones de cadena: $d\nu \to 0$; y la ec. (13) solo se verifica si $\alpha \to 1$. Y en tal caso, el mejor modelo corresponde al de una cadena gaussiana no perturbada con $\langle R^2 \rangle_{saw}^{1/2} \propto N^{0,5}$. En cambio, con grandes expansiones de cadena: $d\nu$ se hace muy grande, con lo cual $\alpha^5 \gg \alpha^3$. Entonces, despreciando el término de α^3 en la ec. (13), podemos escribir:

$$\alpha \propto N^{1/10} \tag{14}$$

Y en este caso de grandes expansiones de cadena, remplazando a la ec. (14) en la ec. (12), se obtiene:

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} \propto N^{1/10}\, N^{1/2}$$

Pero como ($N^{(1/10 + 5/10)} = N^{3/5} = N^{0,6}$), entonces encontramos nuevamente que:

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} \propto N^{0,6}$$

La última ecuación corrobora el exponente 0,6 de la ec. (11), previamente estimado suponiendo una caminata autoexcluyente en 3D.

2. VISCOSIDAD DE SOLUCIONES POLIMÉRICAS DILUIDAS

Existen dos técnicas para estimar masas molares medias basadas en *fenómenos de transporte de soluciones poliméricas diluidas*: a) la *viscometría capilar*, que analiza la forma en que el polímero afecta al flujo de una solución; y b) la *ultracentrifugación*, que analiza el movimiento de las moléculas de polímero mientras el solvente permanece estacionario. En lo que sigue, estudiaremos solo la *viscometría capilar*, porque la ultracentrifugación prácticamente no se usa para medir masas molares.

Por sus tamaños moleculares grandes, los polímeros exhiben una gran capacidad para aumentar la viscosidad de cualquier solvente, aun en concentraciones

muy diluidas. En particular, la viscometría capilar de soluciones poliméricas diluidas es muy útil porque, además de ser una técnica extremadamente simple y barata, permite estimar: a) masas molares medias de copolímeros (de compleja estimación por dispersión de luz), b) dimensiones moleculares, y c) indirectamente, grados de ramificación. Sin embargo, la viscometría capilar sufre de dos importantes desventajas. Primero, porque es una *técnica relativa* (o no absoluta), cuyo basamento teórico no está completamente establecido ni aun en el caso más simple de polímeros lineales en soluciones diluidas. Segundo, porque la masa molar media viscosa depende de las condiciones de medición a través de la temperatura, la naturaleza del polímero y la naturaleza del solvente.

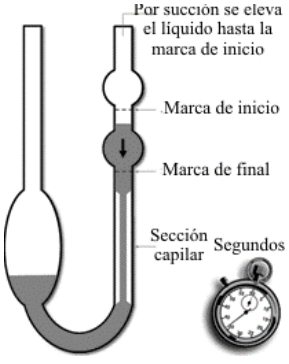
2.1. Viscosímetros capilares de vidrio

En los viscosímetros capilares de vidrio se mide (a temperatura constante) el tiempo de elución entre enrases de los niveles de un líquido cuando se vacía un receptáculo de volumen conocido. Se miden los tiempos de pasaje entre enrases para el solvente puro y para 4 o 5 concentraciones del polímero analizado. Luego, se determina la viscosidad intrínseca $[\eta]$ por extrapolaciones a $c \to 0$ de dichas mediciones; y a partir de $[\eta]$ se estiman las masas molares medias y los tamaños moleculares en solución.

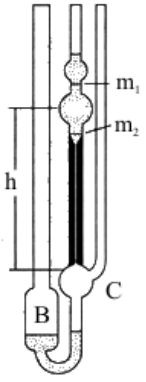
Existen varios tipos de viscosímetros capilares de vidrio. El más sencillo es el *viscosímetro de Ostwald* (fig. a) pero requiere emplear volúmenes iguales en cada medición para asegurar constancia del Δp promedio aplicado. Este problema se simplifica en el *viscosímetro de Ubbelohde* (fig. b) porque permite diluciones de la concentración inicial por agregado de solvente puro y sin modificación de la Δp media aplicada. Ello se logra obturando o no un tercer brazo, que durante la medición asegura presión atmosférica en la descarga del capilar. Ver video sobre el viscosímetro Ubbelohde en:

http://www.youtube.com/watch?v=pIoYM5F14xI

(a) Viscosímetro de Ostwald

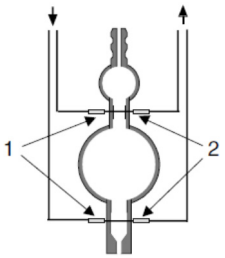


(b) Viscosímetro de Ubbelohde



Como regla práctica, el viscosímetro se elige de modo que el tiempo de retención del solvente puro (t_0) sea aproximadamente 100 s.

Los viscosímetros automáticos emplean fotosensores para detectar el tiempo de pasaje del menisco entre enrases, y una bomba de vacío para aspirar la solución luego del cambio de concentración y retermostatización del equipo. En la figura adjunta se muestra la disposición de los sensores ópticos en el viscosímetro automático; donde 1 y 2 representan las entradas y salidas de las fibras ópticas.



Condiciones de la medición

Deseamos medir el aumento de la viscosidad del solvente por presencia del polímero pero evitando el efecto de las interacciones polímero–polímero. El principal problema de la medición es la suciedad, por lo que se debe emplear solo solvente filtrado. Además, debe evitarse la evaporación del solvente saturando el aire. Por último, en lo posible se tienen que usar buenos solventes para minimizar los errores por agregación de moléculas de soluto y para evitar la adsorción de estas últimas sobre las paredes de los capilares.

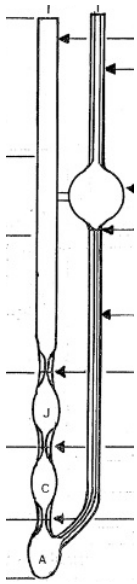
Recordemos que para la viscosidad se emplean las unidades siguientes:

$$1\ \text{Pa s} = 1\ \text{N s/m}^2 = 1\ \text{PI (PoIseuille)} = 10\ \text{dyn s/cm}^2 = 10\ \text{P (Poise)} = 1000\ \text{cP}.$$

En las mediciones de viscometría capilar, se utilizan los siguientes rangos en los valores de las variables: 1) las concentraciones (c) varían entre 0,4 y 1 g/dL (o entre 0,0004 y 0,001 g/cm3); y 2) las viscosidades (η) varían entre 0,5 y 10 cP (o entre 0,0005 y 0,01 Pa s).

La viscosidad aparente (η_a) es el cociente entre la tensión de corte y la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$); y en soluciones poliméricas lo normal es que η_a se reduzca al aumentar $\dot{\gamma}$. Para independizarnos del efecto de la velocidad de deformación, las mediciones deben hacerse a esfuerzos de corte lo suficientemente pequeños como para *asegurar el comportamiento newtoniano*, en cuyo caso: ($\eta_a = \eta_0$).

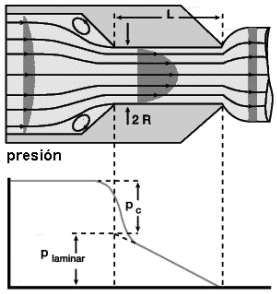
El viscosímetro ilustrado en la figura adjunta permite verificar el comportamiento newtoniano por extrapolación a $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. A tales efectos, se mide η_a a tres valores distintos de Δp medio, y por ende a tres valores distintos del $\dot{\gamma}$ medio aplicado.



Los viscosímetros capilares son equipos relativamente baratos y sencillos pero presentan varios inconvenientes: 1) ΔP no es constante en el tiempo porque [$\Delta P(t) = \rho\, g\, h(t)$]; 2) debido a los perfiles parabólicos del régimen laminar, $\dot{\gamma}$ es máxima en las paredes y nula en el centro, pudiendo calcularse una velocidad de deformación radial media con: $\left[\dot{\gamma} = \frac{8}{3\,\pi\, r^3}\left(\frac{V}{t}\right)\right]$; 3) la medición es afectada por los efectos de extremos (que no se corrigen); y 4) el flujo de salida posee energía cinética, pero este error sí puede corregirse mediante tablas de $\Delta E_{cin.}$ provistas por el fabricante.

Ecuaciones básicas y variables medidas

La figura adjunta muestra esquemáticamente el flujo en un capilar de longitud L. Se observan: a) las líneas de flujo; b) el perfil de velocidades parabólico; c) la caída de la presión a lo largo del capilar, mostrando el salto por efecto del extremo.



Adoptemos las siguientes hipótesis: i) fluido newtoniano (o $\dot{\gamma}$ lo suficientemente pequeño); ii) energía cinética de salida despreciable; y iii) pérdidas de energía por efectos de entrada y salida despreciables. En ese caso, el caudal Q que fluye por un capilar de radio r y longitud L responde a la ley de Hagen–Poiseuille:

$$Q = \frac{\Delta P\, \pi\, r^4}{8\, \eta\, L}$$

donde ΔP es la presión diferencial; y η es la viscosidad de la solución. Suponiendo que $Q(t)$ sea aproximadamente constante e igual a V/t, podemos reescribir la ecuación anterior como:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi\, \Delta P\, r^4}{8\, \eta\, L} \qquad (\text{con } V \text{ independiente de } t).$$

Reemplazando $\Delta P = \rho\, g\, h$, y despejando dt, resulta:

$$dt = \frac{8\, \eta\, L}{\pi\, \rho\, g\, r^4}\frac{dV}{h}$$

$$t = \frac{8\, \eta\, L}{\pi\, \rho\, g\, r^4}\int_{h_1}^{h_2}\frac{dV}{h}$$

Pero $\left(\int_{h_1}^{h_2}\frac{dV}{h}\right)$ es el área del capilar constante, y el cociente $\left(\frac{8\,L}{\pi\,\rho\, r^4}\right)$ también es constante. Por lo tanto, el tiempo entre enrases vale:

$$t \cong \frac{\eta}{A\,\rho} = \frac{\upsilon}{A}\,; \qquad \text{con } (A = \text{cte}) \tag{15}$$

donde el cociente $\nu = \left(\frac{\eta}{\rho}\right)$ se denomina viscosidad dinámica (o cinemática).

Despejando η, e incluyendo a la corrección por energía cinética, la ec. (15) resulta:

$$\eta = A\,\rho\,t - \frac{B\,\rho}{t}$$

con $$\left(B = \Delta\eta_{E_{cin.}} = \frac{\langle h\rangle\, g\, r^4\, m}{64\, L^2\, \eta_0^2}\right) \quad y \quad (m = 1{,}12)$$

donde $\left(B = \Delta\eta_{E_{cin.}}\right)$ es la corrección por energía cinética; $\langle h\rangle$ es la altura media entre enrases; g es aceleración de la gravedad; y η_0 es la viscosidad del solvente puro.

Nótese que $\Delta\eta_{E_{cin.}}$ se reduce disminuyendo el radio r, aumentando la longitud del capilar L, y reduciendo $\langle h\rangle$.

Para evitar problemas de *ensuciamiento*, el diámetro interno del capilar debe ser $D \geq 0{,}4$ mm. También deben evitarse los solventes de baja viscosidad, higroscópicos y muy volátiles. Por ejemplo, en una medición típica con: a) D = 0,4 mm; b) L = 12 cm; c) $\langle h\rangle$ = 14 cm; y d) t_0 (tiempo de flujo del solvente puro) = 150 s; el error en η por $\Delta E_{cin.}$ es de ±1 %.

En definitiva, si aplicamos la ec. (15) con y sin soluto, resultan:

- con solución polimérica: $\eta = A\,\rho\,t$
- con solvente puro: $\eta_0 = A\,\rho_0\,t_0$

Si bien la viscosidad se ve muy afectada por la presencia del polímero, la densidad de la solución prácticamente (ρ) no se modifica con respecto a la densidad del solvente puro (ρ_0). Entonces, suponiendo $\rho \approx \rho_0$, calculamos primero la *viscosidad relativa* (un adimensional > 1) como:

- *Viscosidad relativa*: $$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0} \qquad (\text{adim.} > 1)$$

En realidad, no nos interesan los valores absolutos de las viscosidades sino el cociente (η/η_0), a partir del cual estimamos una magnitud que se denomina viscosidad intrínseca.

A partir del cociente (η/η_0) estimado como (t/t_0), se definen las siguientes "viscosidades" (que en realidad no son tales):

- *Viscosidad específica*: $$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \qquad (\text{adim.} < 1)$$

Para eliminar el efecto de la concentración sobre la viscosidad de la solución y quedarnos solo con el efecto de la masa molar, definimos las siguientes *variables reducidas* alternativas:

- *Viscosidad reducida*: $$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \qquad \left[\frac{cm^3}{g}\right]$$

- *Viscosidad inherente*: $$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \qquad \left[\frac{cm^3}{g}\right]$$

Como en el caso de propiedades coligativas y de la intensidad de luz dispersada, se ha observado que las variables reducidas η_{red} y η_{inh} son función de la concentración y también responden a las series de potencias:

$$\eta_{red} = [\eta] + \alpha\, c + \beta\, c^2 + \cdots \tag{16}$$

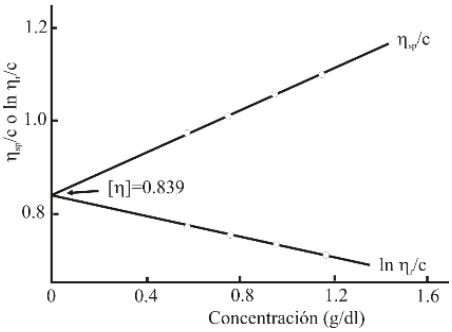
$$\eta_{inh} = [\eta] + \gamma\, c + \delta\, c^2 + \cdots \tag{17}$$

donde la *viscosidad intrínseca* $[\eta]$ es la ordenada al origen y *caracteriza únicamente a la interacción polímero–solvente*; mientras que los términos que incluyen a la concentración están determinados por las interacciones polímero–polímero y deben tenerse en cuenta si se emplean valores bajos pero finitos de *c*. Definimos entonces:

- *Viscosidad intrínseca*: $[\eta] = \lim_{c\to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c\to 0} \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$; $\left[\frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{g}}\right]; \left[\frac{\mathrm{dL}}{\mathrm{g}}\right]$

Del punto de vista práctico, $[\eta]$ se determina mediante extrapolaciones a $c \to 0$ de las mediciones de $\eta_{red}\left(=\frac{\eta_{sp}}{c}\right)$ y de $\eta_{inh}\left(=\frac{\ln \eta_{rel}}{c}\right)$ a varias concentraciones distintas.

Ejemplo. Para un poliisopreno de $\bar{M}_w$ = 101000 g/mol disuelto en THF a 4 concentraciones distintas y a 30 °C, se determinaron las funciones $\eta_{red}(c)$ y $\eta_{inh}(c)$ que se muestran en la figura adjunta. Luego, se estimó $[\eta]$ = 0,839 dL/g por extrapolación a $c \to 0$.



Ninguna de las "viscosidades" definidas anteriormente lo son en realidad; y por eso la IUPAC propuso los nombres alternativos de la siguiente tabla, que sin embargo son poco usados en la práctica.

NOMENCLATURA EMPLEADA EN MEDICIONES DE VISCOSIDADES DE SOLUCIONES

Nombre	Símbolo y definición
Viscosidad relativa *Relación de viscosidades* (IUPAC)	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$
Viscosidad específica (IUPAC)	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$
Viscosidad reducida *Número de viscosidad* (IUPAC)	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$
Viscosidad inherente *Número de viscosidad logarítmico* (IUPAC)	$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$
Viscosidad intrínseca o Índice de Staudinger *Número de viscosidad límite* (IUPAC)	$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c=0} = \left(\frac{\ln \eta_{rel}}{c}\right)_{c=0}$

La *viscosidad intrínseca* o *número de viscosidad límite* es una variable importante porque permite *estimaciones simples y baratas de las masas molares y volúmenes hidrodinámicos medios*. Sin embargo, a diferencia de las técnicas absolutas basadas en las propiedades coligativas o en la dispersión de luz, no existe en este caso una teoría fisicoquímica satisfactoria que estime por ejemplo los coeficientes α y β en la ec. (16) (equivalentes al 2° y 3° coeficientes del virial), en función de la temperatura y las interacciones polímero–solvente.

A los efectos prácticos, a partir de las ecs. (16) y (17) se han propuesto las siguientes expresiones para estimar la viscosidad intrínseca $[\eta]$ a través de las funciones de $\eta_{red}(c)$ y $\eta_{inh}(c)$.

2.1.1. Ecuaciones de Huggins y Kraemer

Se propone ajustar las mediciones de η_{red} y η_{inh} mediante las siguientes funciones lineales de *c*.

Ecuación de Huggins: $$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = [\eta]_H + k'\,[\eta]_H^2\; c \qquad (0{,}3 \le k' \le 0{,}5)$$

donde *k'* = 0,3 indica buenos pares solvente–polímero, y *k'* = 0,5 indica malos pares solvente–polímero.

Ecuación de Kraemer: $$\eta_{\text{inh.}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c} = [\eta]_K + k''\,[\eta]_K^2\; c$$

donde *k''* < 0 indica un buen solvente.

Además, los adimensionales *k'* y *k''* deben verificar:

$$|k'| > |k''|$$

$$|k'| + |k''| = 0{,}5$$

Nótese que los segundos sumandos de las ecuaciones de Huggins y Kraemer incluyen a la variable que se desea determinar: la viscosidad intrínseca.

Determinación de la viscosidad intrínseca

Por razones prácticas, se sugiere ajustar las concentraciones inicial y final para que los valores de η_{sp} varíen entre 0,2 y 0,8. El límite inferior de 0,2 se impone para evitar la adsorción del polímero en las paredes internas; y el superior de 0,8 se impone para evitar la aparición de curvatura en la función (η_{sp}/c) *vs. c* por los términos cuadráticos de las ecs (16) y (17).

Se propone el siguiente procedimiento para estimar la viscosidad intrínseca. Primero, se determinan las funciones $\eta_{sp}(c)$ y $\eta_{rel}(c)$ a partir de los tiempos entre enrases *t* y t_0 a distintas concentraciones. Segundo, se calculan η_{red} y η_{inh} dividiendo a η_r y η_{sp} por las concentraciones c_i. Tercero, se emplean las funciones de Huggins y Kraemer para ajustar a $[\eta]_H$ y $[\eta]_K$ a partir de [(η_{sp}/c) *vs c*] y [($\ln \eta_{rel}/c$) *vs. c*], respectivamente. Idealmente, los valores ajustados para $[\eta]_H$ y $[\eta]_K$ deberían coincidir, y representan la viscosidad intrínseca buscada $[\eta]$.

Con buenos solventes, el gráfico de Huggins (η_{sp}/c) *vs. c* puede mostrar altas pendientes y formas curvadas. Las mediciones más complejas corresponden al

análisis de polielectrolitos, donde generalmente se observan importantes diferencias en los valores extrapolados de $[\eta]_H$ y $[\eta]_K$.

A partir de las ecuaciones de Huggins y Kraemer, se han derivado fórmulas denominadas "de un punto" que permiten estimar a $[\eta]$ mediante una sola medición. Una de dichas fórmulas es la *ecuación de Solomon y Ciută* (1962):

$$[\eta] = \frac{\left\{2\left[\eta_{sp} - \ln\left(\eta_{sp} + 1\right)\right]\right\}^{1/2}}{c} \tag{18}$$

2.2. Ecuación de Mark–Howink–Sakurada (MHS)

Para polímeros lineales flexibles, la siguiente ecuación empírica de MHS relaciona la viscosidad intrínseca con la masa molar media viscosa ($\bar{M}_v$):

$$[\eta] = K\,(\bar{M}_v)^a \tag{19}$$

con: $(0{,}5 < a < 0{,}8)$

(0,0000005 dL/g < K < 0,0001 dL/g) o

(0,0005 cm^3/g < K < 0,1 cm^3/g)

Con buenos solventes, a varía entre 0,6 y 0,8; mientras que a = 0,5 corresponde a la condición θ o pseudo ideal no perturbada.

En la ec. (19), a es un adimensional y a K se le asignan las unidades de la viscosidad intrínseca [cm^3/g], en cuyo caso $\bar{M}_v$ también se asume adimensional, si bien en realidad sus unidades son [g/mol]. Alternativamente, e independientemente del valor real de a, puede asumirse la condición no perturbada con (a = 0,5) y expresar a $\bar{M}_v$ en [g/mol] y a K en [$cm^3\ mol^{1/2}/g^{3/2}$].

Nótese lo siguiente: 1) la ec. de MHS no es aplicable a moléculas rígidas como las proteínas globulares; 2) $[\eta]$ aumenta con M, pero con un exponente < 1; y 3) si bien en la condición no perturbada, el exponente a es siempre 0,5, se prefiere trabajar con buenos solventes para asegurar la no interacción polímero–polímero.

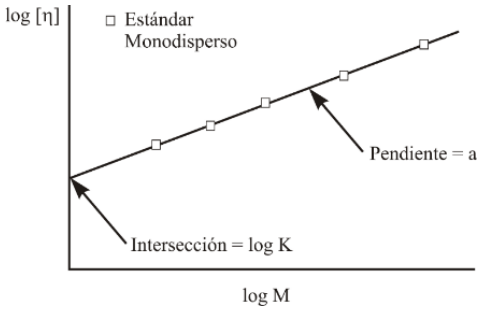
En el *Polymer Handbook* (Brandrup y otros Eds.), se encuentran tabuladas las constantes K y a para un gran número de combinaciones de polímeros, solventes, temperaturas, y rangos de pesos moleculares. Dicha información permite estimar valores de $\bar{M}_v$ de polímeros lineales a partir de mediciones de $[\eta]$ y de constantes (K, a) tomadas de tablas. Tener en cuenta que dichas constantes son válidas únicamente para las condiciones y rangos de masas molares especificados.

Determinación de K y a mediante un conjunto de patrones angostos de masa molar conocida

En el caso ideal de disponer de patrones angostos de masas molares conocidas, entonces las constantes de MHS (K y a) se estiman a partir de mediciones de la viscosidad intrínseca, y por ajuste de la ec. de MHS en forma logarítmica:

$$\log[\eta] = \log K + a \log M$$

donde *a* es la pendiente del gráfico de MHS doble logarítmico, y log*K* es la ordenada de *M* = 1 g/mol (o log*M* = 0). La figura siguiente ilustra un típico gráfico de MHS.



Ejemplo. Retomemos el ejemplo antes visto sobre la determinación de la viscosidad intrínseca de un patrón angosto de poliisopreno de $\bar{M}_w$ = 101.000 g/mol, en THF a 30 °C, que resultó: $[\eta]$ = 0,839 dL/g; y estimemos ahora la masa molar media viscosa a partir de la última medición y las constantes de MHS para el poliisopreno en las condiciones de la medición.

De la tabla de la *American Polymer Standards Corporation* en:

http://www.ampolymer.com/Mark-Houwink.html

se obtienen las siguientes constantes de MHS que para el poliisopreno en THF a 25 °C:

(a = 0,735) y (K = 0.000177 dL/g)

Entonces, reemplázandolas en la ecuación de MHS, resulta:

$$M_r \cong \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{1/a} = \left(\frac{0,839 \text{ dL/g}}{0,000177 \text{ dL/g}}\right)^{1/0,735} = 100247 \text{ g/mol}$$

El último valor resulta algo inferior al valor medido por dispersión de luz de $\bar{M}_w$ = 101.000 g/mol. Esto era de esperar, porque siendo a < 1, se cumplen las desigualdades:

$$\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w.$$

2.2.1. Constantes de MHS

Como se demuestra en la tabla siguiente, los valores del exponente *a* de Mark–Houwink–Sakurada dan idea de la forma de la molécula en solución.

a	Interpretación
0	esferas
0,5–0,8	ovillos al azar
1,0	ovillos rígidos
2,0	varillas

Nótese que: 1) *a* = 0 para moléculas *esféricas rígidas* como las proteínas globulares; y ello significa que no existe relación alguna entre la viscosidad intrínseca y la masa molar (!); 2) *a* varía entre 0,6 y 0,8 para moléculas *lineales flexibles* en buenos solventes; y 3) *a* varía entre 1 y 2 para moléculas *semirrígidas* o *rígidas* con

formas moleculares como las moléculas de ADN o como moléculas del tipo varillas rígidas (caso del Kevlar).

Las siguientes tablas muestran valores típicos de las constantes de MHS para distintas combinaciones de polímeros sintéticos, solventes, temperaturas y rangos de masas molares.

Polímero		Solvente	Temp. (ºC)	Rango de ($M\times10^{-4}$)	K^b ($\times10^3$)	a
Poliestireno (atáctico)		ciclohexano	35[a]	8–42	80	0,50
		ciclohexano	50	4–137	26,9	0,599
Polietileno (baja presión)		decalín	135	3–100	67,7	0,67
Policloruro de vinilo		alcohol bencílico	155,4[a]	4–35	156	0,50
Polibutadieno:						
98% *cis*–1,4 y 2% 1,2 vinilo		tolueno	30	5–50	30,5	0,725
97% *trans*–1,4 y 3% 1,2 vinilo		tolueno	30	5–16	29,4	0,753
Poliacrilonitrilo		DMF	25	5–27	16,6	0,81
		DMF	25	3–100	39,2	0,75
Polimetacrilato de metilo–*co*–estireno:	30/70 mol%	1–clorobutano	30	5–55	17,6	0,67
	71/29 mol%	1–clorobutano	30	4,18–81	24,9	0,63
Polietilén tereftalato		m–cresol	25	0,04–1,2	0,77	0,95
Nylon 66		m–cresol	25	1,4–5	240	0,61

[a] Condición θ. [b] Las concentraciones están en g/cm^3, y K en cm^3/g.

Se observa que las constantes de MHS dependen poco de la isomería (ver caso del PB) o de la composición química del copolímero (ver caso del polimetacrilato de metilo–*co*–estireno).

La tabla siguiente presenta los valores de los parámetros de MHS para el poliestireno en condiciones θ (o cercanas) con varios solventes.

Solvente	($K\times10^2$); (cm^2/g)	a	Temp. ºC
1–cloro-*n*–decano	8,71	0,49	8,5
cicloheptano	7,45	0,51	19,0
ciclooctano	5,88	0,53	20,5
ciclopentano	7,26	0,51	20,5
1–cloro–*n*–undecano	8,10	0,50	32,8
ciclohexano	8,37	0,50	34,5
dietil malonato	8,15	0,49	34,5
dietil oxalato	8,15	0,46	58,2
1–cloro–*n*–dodecano	7,24	0,50	58,6
dimetil succinato	8,65	0,48	67,6
metil ciclohexano	7,61	0,50	68,0
etil ciclohexano	6,08	0,53	75,0

Se observa que por la (baja) polaridad del PS, el 1–cloro–n–decano es un mejor solvente que el menos polar 1–cloro–*n*–undecano, que logra la condición θ a mayores temperaturas.

La tabla siguiente muestra las temperaturas y solventes θ de varios polímeros.

Polímero	Solvente	Temp. ºC
Polibutadieno alto *cis*	n–heptano	-1
Polietileno	bifenilo	125
Poliacrilato de n–butilo	benceno/metanol 52/48	25
Poliestireno	ciclohexano	34
Poli(oxitetrametileno)	clorobenceno	25
Tricaproato de celulosa	dimetilformamida	41

2.2.2. Masa molar media viscosa

Supongamos que un polímero exhibe una distribución de masas molares $c_i(M_i)$. En solución diluida, supondremos que la viscosidad específica global

$$(\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1)$$

se obtiene a partir de la suma de las contribuciones de las distintas fracciones (M_i, c_i). En tal caso:

$$\eta_{sp} = \sum_i (\eta_{sp})_i$$

Además, en soluciones muy diluidas podemos escribir:

$$[\eta]_i \cong \frac{(\eta_{sp})_i}{c_i} = K\, M_i^a$$

con lo cual:

$$(\eta_{sp})_i = K\, M_i^a\, c_i$$

Reemplazando más arriba, la viscosidad específica global resulta:

$$\eta_{sp} = K \sum_i (M_i^a c_i)$$

Dividiendo por c:

$$[\eta] \cong \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{K \sum_i (M_i^a c_i)}{c} = K \sum_i \left(M_i^a \frac{c_i}{c} \right)$$

Sustituyendo la fracción másica $\left(\frac{c_i}{c}\right)$ por $\left(\frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}\right)$, resulta:

$$[\eta] = \frac{K \sum_i (N_i\, M_i^{a+1})}{\sum_i N_i\, M_i}$$

Pero la viscosidad intrínseca global también debe cumplir con la ecuación de MHS ($[\eta] = K\, \bar{M}_v^a$), donde $\bar{M}_v$ es la masa molar media viscosa. Entonces, a partir de las dos últimas ecuaciones, resulta la siguiente definición para la masa molar media viscosa:

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_i (N_i\, M_i^{a+1})}{\sum_i N_i\, M_i} \right]^{1/a}$$

En el caso de los polímeros flexibles, tenemos ($0{,}5 < a < 0{,}8$), y en tales condiciones resultan las siguientes desigualdades:

$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_w$$

Este resultado es importante porque indica que la masa molar media viscosa se encuentra acotada entre $\overline{M}_n$ y $\overline{M}_w$. Además, para moléculas rígidas en buenos solventes, es $a \cong 1$; y entonces: $\overline{M}_v \cong \overline{M}_w$.

2.2.3. Mediciones y limitaciones de la viscometría capilar

a) Variaciones del exponente de MHS

En muchos casos, los exponentes de MHS se mantienen constantes en un rango muy amplio de masas molares. Pero los exponentes pueden variar mucho fuera de los rangos especificados, y no deben aplicarse fuera de dichos rangos. Las figuras que siguen muestran los gráficos de MHS de un conjunto de muestras angostas de PS y PMMA en un rango muy amplio de masas molares.

Gráficos de MHS para soluciones de poliestirenos de muy distintas masas molares. Los puntos blancos (○) muestran las mediciones en un buen solvente: benceno entre 25 y 30 ºC. Los puntos negros (●) muestran el caso de un solvente θ: ciclohexano a 34 ºC.

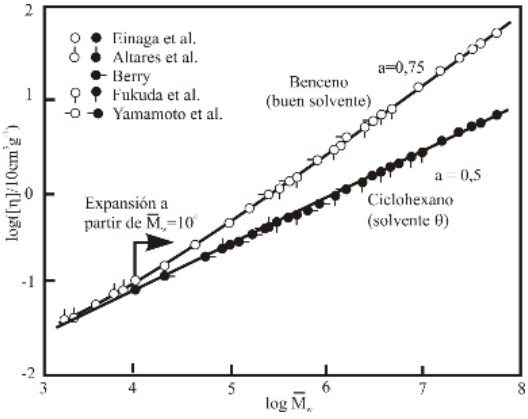
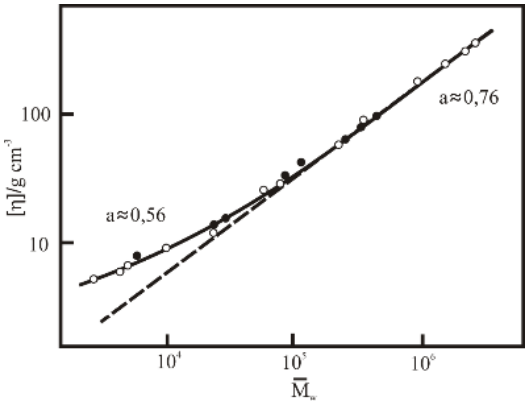


Gráfico de MHS para un conjunto de soluciones de PMMA de distintas masas molares en un buen solvente (benceno a 30 ºC), según Cohn–Ginsberg *et al.* (○), y según Dondos y Benoit (●).



En la primera figura, se observa que en condiciones θ, resulta a = 0,5 en un rango muy amplio de masas molares. Y en ambas figuras, se observa que aún en buenos solventes como el benceno a temperatura ambiente, las cadenas cortas de ambos polímeros (PS y PMMA) también tienden al comportamiento "no perturbado" con a = 0,5. Esto último se justifica en parte *por el menor efecto expansivo del volumen excluido de largo alcance en las cadenas cortas con respecto a las cadenas largas*.

Pero para M > 25000, el exponente a se incrementa en buenos solventes debido a la expansión molecular generada por el volumen excluido. (Recordar que, según el modelo de vuelo autoexcluyente en 3 dimensiones, el volumen molecular aumenta con $N^{0,6}$, y ese mismo exponente de 0,6 también aparece cuando se analizan las expansiones generadas por interacciones con buenos solventes.)

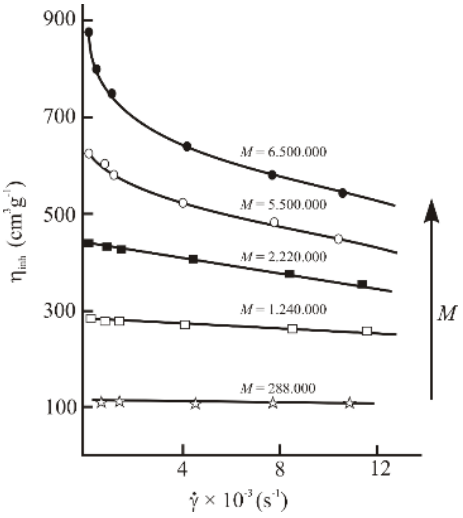
b) Incumplimiento de la hipótesis newtoniana a altas masas molares

La hipótesis newtoniana en general se cumple para viscosidades intrínsecas [η] de hasta 400 cm^3/g (= 0,4 dL/g). Pero valores de [η] > 400 cm^3/g usualmente implican promedios $\bar{M}_v$ > 10^6 g/mol, y en tales casos es necesario verificar la hipótesis newtoniana a velocidades de corte $\rightarrow$ 0. Se observa que, a muy altas masas molares, resulta imposible evitar la dependencia de η_{inh} con $\dot{\gamma}$, aun a muy bajas concentraciones, lo que limita los máximos valores de $\bar{M}_v$ medibles por viscometría capilar a aproximadamente 10^6 g/mol.

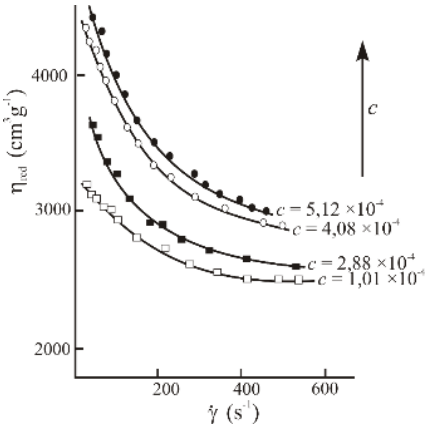
En las figuras que siguen se observa que a muy altas masas molares es imposible evitar la dependencia de η_{inh} con $\dot{\gamma}$.

Ejemplo 1. Viscosidad inherente vs esfuerzo de corte para cinco patrones angostos de poliestireno de masas molares entre 288.000 y 6.500.000 g/mol. Los puntos experimentales corresponden a soluciones de poliestireno en benceno a 25 ºC y en concentraciones muy bajas (entre 3×10^{-4} y 5×10^{-4} g/cm^{-3}).

Se observa que la estimación de [η] es solo confiable para masas molares inferiores a 10^6 g/mol.



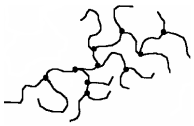
Ejemplo 2. Viscosidad reducida vs esfuerzo de corte para soluciones de un poliestireno de muy alto peso molecular (= $3{,}5\times10^7$ g/mol) en tolueno a 20 ºC. A pesar de las bajas concentraciones empleadas (entre 0,1 y 0,5 g/100 cm³), en todos los casos se observan comportamientos altamente no lineales.



En definitiva, con cadenas flexibles de muy alta masa molar es imposible estimar adecuadamente las ordenadas al origen de la viscosidad reducida aún a muy bajas concentraciones. Y en soluciones de polímeros alongados de cadenas duras como el DNA o derivados de la celulosa también se observan comportamientos no newtonianos aún a muy bajas concentraciones.

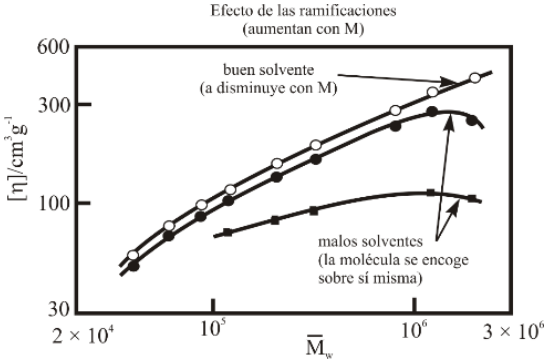
c) Polímeros con ramas largas aleatorias

En varios mecanismos de polimerización, se generan polímeros con ramas largas aleatorias, cuyo número aumenta con *M*. En estos casos, la velocidad de aumento del volumen hidrodinámico (V_h) se reduce con *M*, lo que se traduce en una disminución del exponente *a*.



La figura siguiente muestra el gráfico MHS de un conjunto de poliuretanos ramificados de $\bar{M}_w$ creciente. Se analiza el mismo conjunto de muestras, pero empleando distintos solventes.

a) En los círculos blancos (○), se empleó un buen solvente: la dimetilacetamida.
b) En los círculos negros (●) se empleó un solvente intermedio: la dimetilformamida.
c) En los cuadrados negros (■), se empleó un solvente pobre: el dimetil sulfóxido.



Se observa que en el buen solvente, la pendiente *a* disminuye con $\bar{M}_w$, por la mayor contracción volumétrica de los polímeros ramificados comparados con los lineales. Además, en malos solventes los volúmenes hidrodinámicos se reducen

con respecto a los buenos, y entonces también se reducen los valores de la viscosidad intrínseca y de su velocidad de crecimiento con $\bar{M}_w$.

2.2.4. Viscosímetro capilar tipo puente de Wheatstone fluídico

Los viscosímetros capilares de vidrio requieren mediciones independientes de los tiempos entre enrases para el solvente puro (t_o y t) a varias concentraciones poliméricas. Además, requieren un control muy estricto de la temperatura, del orden de la centésima de ºC. En cambio, los *viscosímetros tipo puente de Wheatstone fluídico* permiten determinaciones directas y más precisas de η_{sp} (o η_{rel}); y son menos sensibles a las variaciones en la temperatura. Por ejemplo, variaciones de $\pm$1 °C generan errores de $\pm$0,1 % en η_{sp}.

Así como los puentes de Wheatstone normales miden resistencias eléctricas, el puente de Wheatstone fluídico mide resistencias al flujo que son proporcionales a la viscosidad de la solución polimérica.

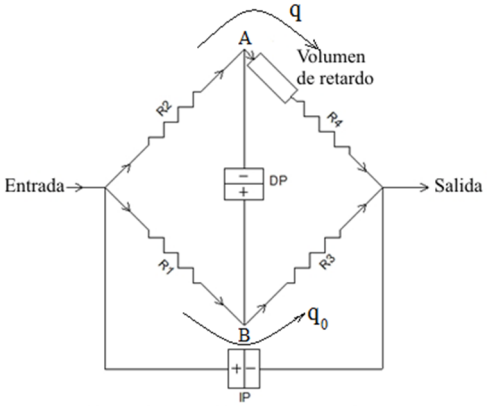
El instrumento tiene dos modos operativos muy distintos: a) como *sensor fuera de línea* para medir viscosidades intrínsecas de muestras globales de un polímero [η], y b) *como sensor cromatográfico en línea*, para medir la variación (con el volumen de retención V) de la viscosidad intrínseca del efluente de un cromatógrafo líquido de exclusión [η](*V*).

La figura adjunta muestra un esquema del equipo, donde:

R1 a R4 son cuatro capilares idénticos de acero inoxidable;

DP es un sensor de una muy pequeña presión diferencial (Δp); e

IP es un sensor de la presión a la entrada del equipo (P_i) (la presión de salida es la atmosférica).



Se considera que las caídas de presión solo ocurren en los capilares. Cuando por el sistema circula únicamente solvente puro, entonces el puente se encuentra equilibrado y $\Delta p \approx 0$.

Como *sensor fuera de línea*, se determina la viscosidad intrínseca global por extrapolación a $c \rightarrow 0$ a partir de varias mediciones de la viscosidad específica a distintas concentraciones. Las soluciones se cargan en el volumen de retardo (ver figura) y la entrada es solvente puro. Las mediciones de Δp y P_i son muy rápidas porque el capilar R4 se llena casi instantáneamente con la solución polimérica, mientras que por R1, R2 y R3 circula solvente puro. El puente se desbalancea por la mayor viscosidad de la solución que circula por R4. Las determinaciones de la

viscosidad intrínseca global son un orden de magnitud más precisas que las obtenidas en viscosímetros de vidrio convencionales.

Como *sensor cromatográfico*, se determina la *viscosidad específica instantánea* $\eta_{sp}(V)$ de la solución del efluente. En este modo operativo, el volumen de retardo se llena con solvente puro y el equipo se alimenta con el efluente de las columnas cromatográficas. El desbalance ocurre porque mientras la concentración polimérica (variable) llena casi instantáneamente a R1, R2 y R3, el volumen de retardo asegura que por R4 fluya solvente puro a lo largo de todo el cromatograma. Pero para estimar la *viscosidad intrínseca instantánea* $[\eta](V)$ se requiere también medir la *concentración másica instantánea del efluente* $c(V)$ en forma independiente; por ejemplo, mediante un refractómetro diferencial. Finalmente, por las bajísimas concentraciones del efluente cromatográfico, la viscosidad intrínseca instantánea se estima directamente como el cociente de $\eta_{sp}(V)$ y $c(V)$, sin requerir la extrapolación a $c \rightarrow 0$.

Viscosidad específica a partir de mediciones de Δp y P_i

Adoptemos las siguientes hipótesis: 1) flujo laminar en los capilares; 2) contribución despreciable de la energía cinética (porque el líquido ya la posee al ingresar al equipo); 3) comportamiento newtoniano; y 4) adsorción despreciable del polímero en las paredes internas de los capilares.

La hipótesis newtoniana se justifica por las muy bajas concentraciones empleadas, y especialmente cuando el equipo funciona como sensor cromatográfico, porque en tal caso (c << 0,0001 g/cm^3). Pero como contrapartida, las velocidades de deformación son relativamente altas (entre 1000 y 5000 s^{-1}).

La hipótesis de adsorción despreciable en los capilares se verifica a través del Δp_0 residual, que debe ser $\cong 0$ luego de una elución completa del soluto.

Según la ley de Pouiseuille, la caída de presión en un capilar (Δp) es proporcional al producto de una resistencia por un caudal. La resistencia vale ($R = k \times \eta$) si por el capilar circula la solución polimérica, y ($R = k \times \eta_0$) si circula solvente puro, con:

$$k = \frac{8\, l}{4\pi\, r^4}$$

En la operación fuera de línea, tenemos:

$$R_4 = k\ \eta$$

$$R_1 = R_2 = R_3 = R = k\ \eta_0$$

y deseamos medir:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{R_4}{R} = \eta_{sp} + 1$$

Llamemos q y q_0 a los caudales que circulan por las ramas superior e inferior, respectivamente; y A y B a los extremos superior e inferior del puente. La presión diferencial medida valdrá:

$$\Delta p = p_A - p_B = R_4\, q - R_3\, q_0 \cong \mathrm{R}_4 \left(\frac{P_i}{\mathrm{R} + \mathrm{R}_4} \right) - \mathrm{R} \left(\frac{P_i}{2\,\mathrm{R}} \right)$$

$$\Delta p = \frac{2\,R\,R_4\,P_i - R^2\,P_i - R\,R_4\,P_i}{2\,R^2 + 2R\,R_4}$$

Dividiendo a numerador y denominador por R^2, resulta:

$$\Delta p = \frac{2\,\frac{R_4}{R}\,P_i - P_i - \frac{R_4}{R}\,P_i}{2 + 2\,\frac{R_4}{R}}$$

De la anterior, despejamos al cociente $R_4/_R$ (= η_{rel}), obteniéndose:

$$\frac{R_4}{R} = \frac{P_i + 2\,\Delta p}{P_i - 2\,\Delta p} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

$$\eta_{\mathrm{sp}} = \frac{P_i + 2\,\Delta p}{P_i - 2\,\Delta p} - \frac{P_i - 2\,\Delta p}{P_i - 2\,\Delta p}$$

$$\eta_{\mathrm{sp}} = \frac{4\,\Delta p}{P_i - 2\,\Delta p} \qquad (20)$$

En las mediciones fuera de línea, se emplea la ecuación anterior para determinar η_{sp} a varias concentraciones, y luego calcular $[\eta]$ por extrapolación a $c \to 0$.

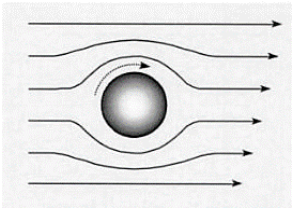
En las mediciones cromatográficas, puede demostrarse que sigue siendo válida la ec. (20) anterior. Y a partir de $\eta_{\mathrm{sp}}(V)$ y $c(V)$, se calcula la viscosidad intrínseca instantánea mediante la ecuación de un punto de Solomon y Ciută (1962):

$$[\eta] = \frac{\left\{2\left[\eta_{\mathrm{sp}} - \ln\left(\eta_{\mathrm{sp}} + 1\right)\right]\right\}^{1/2}}{c}$$

donde $c(V)$ se mide en forma independiente por refractometría diferencial.

2.3. Ecuaciones de Fox–Flory y deducción de la ecuación de MHS

En el modelo más simple, supondremos que las moléculas de polímero se comportan como *esferas rígidas de tamaños idénticos*. La figura adjunta muestra las líneas de flujo que se forman alrededor de una esfera rígida.



Para un conjunto de *esferas rígidas, impenetrables e idénticas* dispersas en un solvente, *Einstein* y *Simha* dedujeron la siguiente expresión que relaciona la viscosidad de la solución (η) con la viscosidad del solvente (η_0):

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{5}{2} \varphi_2 \right]$$

donde φ_2 es la fracción volumétrica de *esferas rígidas*. La ecuación anterior sugiere que la viscosidad solo depende de la concentración de partículas, pero no del diámetro de las esferas (o de su masa molar de moléculas con formas de esféricas rígidas, como en ciertas proteínas). Más generalmente, resulta:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \gamma \, \varphi_2$$

donde γ = 2,5 para *esferas rígidas*; y γ > 2,5 para *elipsoides* (factor de forma).

Dividiendo ambos miembros de la última ecuación por una concentración másica *c* muy baja (solución muy diluida), podemos escribir:

$$[\eta] = \frac{\gamma \, \varphi}{c} = \gamma \frac{v_p / V}{n_p \, M / V} = \gamma \frac{v_p}{\frac{N_p}{N_A} M} = \gamma \frac{N_A}{M} \frac{v_p}{N_p} = \gamma \, N_A \frac{V_h}{M} \qquad (21)$$

donde v_p es volumen de la fase partículas; n_p es el número de moles de partículas; y V_h (= v_p/N_p) es el volumen de cada partícula (o volumen hidrodinámico). Entonces, en el caso de las *esferas rígidas*, V_h resulta:

$$V_h \equiv \frac{[\eta] M}{2{,}5 \, N_A} \propto [\eta] M \qquad (22)$$

Esta última ecuación sugiere que el *volumen hidrodinámico es proporcional al producto de la viscosidad intrínseca por la masa molar*. Para *esféricas rígidas*, $\left(V_h = \frac{4 \pi R_\eta^3}{3} \right)$, donde R_η es el radio viscométrico. Y entonces:

$$R_\eta = \left(\frac{3 [\eta] M}{10 \pi \, N_A} \right)^{1/3}$$

Extrapolando estas ideas al caso de las *moléculas lineales flexibles*, se propone hacer $R_\eta \propto \langle r_g^2 \rangle^{0,5}$, y entonces:

$$V_h = V_\eta = Q \left(\left\langle r_g^2 \right\rangle \right)^{3/2} \qquad (Q\text{: cte. de proporcionalidad}) \qquad (23)$$

Entonces, igualando las ecs. (22) y (23) y despejando [η], resulta:

$$[\eta] = \frac{2{,}5 \, N_A \, Q \left(\left\langle r_g^2 \right\rangle \right)^{3/2}}{M} = \frac{\Phi \left(\left\langle r_g^2 \right\rangle \right)^{3/2}}{M} \qquad (24a)$$

con:

$$\Phi = 2{,}5 \, N_A \, Q \qquad (24b)$$

En *condición* θ, la constante Φ es *independiente de la naturaleza del polímero*, y resulta:

$$[\eta]_0 = \frac{\Phi_0 \left\langle r_g^2 \right\rangle_0^{3/2}}{M} \qquad \text{(Ec. de Fox–Flory, 1ra versión)} \qquad (25a)$$

con $\Phi_0 = 2{,}86\times10^{23}$ mol^{-1} (25b)

donde Φ_0 es una *constante universal* y su valor requiere expresar a $\langle r^2 \rangle$ y $[\eta]$ en cm^2 y cm^3/g, respectivamente.

Las ecs. (25) sugieren que, para *cadenas lineales flexibles en condiciones no perturbadas*, también resultaría:

$$V_h \propto [\eta]\, M$$

Esta última ecuación es muy importante porque constituye la base teórica para la *calibración "universal" en cromatografía líquida de exclusión* (SEC).

Multiplicando y dividiendo a la ec. (25a) por $M^{1/2}$, se obtiene:

$$[\eta]_0 = \Phi_0 \left(\frac{\left\langle r_g^2 \right\rangle_0}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} \qquad (26)$$

Pero por otro lado, hemos visto que con *cadenas lineales flexibles ideales* es:

$$\langle r_g^2 \rangle_0 \propto M$$

Entonces, reemplazando en la ecuación anterior, resulta:

$$[\eta]_0 = K'\, M^{1/2}$$

permitiendo deducir la ec. de MHS en condiciones θ (!).

Para *soluciones poliméricas diluidas en buenos solventes*, se propone modelar la expansión molecular con respecto a la condición θ de dos formas equivalentes: a) introduciendo un *factor de expansión lineal* α y manteniendo a Φ_0 como constante universal; o b) incluyendo en Φ una *funcionalidad para la interacción polímero–solvente*. Analicemos cada uno de dichos enfoques.

a) Inclusión del coeficiente de expansión lineal α y deducción de la ecuación de MHS

Si un buen solvente genera un coeficiente de expansión lineal en los eslabones α, entonces la correspondiente expansión volumétrica valdrá α^3, es decir que:

$$\left\langle r_g^2 \right\rangle^{3/2} = \alpha^3 \left\langle r_g^2 \right\rangle_0^{3/2}$$

donde $\langle r_g^2 \rangle$ y $\langle r_g^2 \rangle_0$ son los *radios de giro medios cuadráticos* en un buen solvente y en condiciones no perturbadas, respectivamente. Reemplazando esta última en la ec. (24), resulta:

$$[\eta] = \Phi_0 \left(\frac{\langle r_g^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} M^{1/2}\ \alpha^3 \qquad (27)$$

La última ecuación es válida en condiciones no–θ, y a partir de ella se obtiene:

$$[\eta] = K_\theta\ \alpha^3\ M^{1/2} \qquad \textit{(Ec. de Fox–Flory, 2da. versión)} \qquad (28a)$$

con:

$$K_\theta = \Phi_0 \left(\frac{\langle r_g^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} \qquad \text{y} \qquad \Phi_0 = 3{,}67 \times 10^{24}\ \text{mol}^{-1} \qquad (28b)$$

donde el nuevo valor de Φ_0 corresponde al caso de *buenos solventes y cadenas poliméricas gaussianas sin drenaje*. Su valor fue estimado sobre la base de cálculos teóricos y mediciones de viscosidades intrínsecas y radios de giro medio.

El *factor de expansión volumétrico* α^3 puede estimarse mediante la siguiente ecuación, que resulta del cociente de las ecs. (27) y (26):

$$\alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_0}$$

Hemos visto previamente que el *factor de expansión lineal* α tiende a 1 con pequeñas expansiones moleculares con respecto al caso no perturbado, y a $M^{1/10}$ con grandes expansiones causadas por buenos solventes. Entonces, para buenos solventes, podemos escribir que:

$$\alpha^3 \propto M^{3/10}$$

En definitiva, si α^3 tiende a 1 con pequeñas expansiones y a $M^{0,33}$ con grandes expansiones, entonces, en general resultará:

$$\alpha^3 \propto M^{a'} \quad \text{con} \quad (0 \leq a' \leq 0{,}33)$$

Y reemplazando esta última en la ec. (28a)*, se recupera la ec. de MHS en su forma más general*, es decir:

$$[\eta] = K\ \bar{M}_v{}^a$$

$$(0{,}5 < a < 0{,}8)$$

donde ($a \cong 0{,}5$) indica condición θ, y ($a > 0{,}6$) indica un buen solvente.

Nótese que si bien hemos deducido la ec. de MHS en forma teórica, se la considera *semiempírica* porque las constantes *K* y *a* deben determinarse experimentalmente empleando patrones de masas molares medias conocidas.

b) Planteo con Φ variable y estimación de los radios viscométricos medios en buenos solventes

Para cadenas lineales del tipo "collar de perlas" en buenos solventes, se incluye la interacción polímero–solvente mediante la siguiente funcionalidad para Φ:

$$R_\eta = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\frac{[\eta]\,M}{\Phi}\right)^{1/3} \qquad \textit{(Ec. de Fox–Flory + Ptitsyn–Eizner)} \tag{29a}$$

$$\Phi = 2{,}86\times10^{21}\,(1 - 2{,}63\,\varepsilon + 2{,}86\,\varepsilon^2) \qquad [\text{mol}^{-1}] \tag{29b}$$

$$\varepsilon = \frac{2\,a - 1}{3} \tag{29c}$$

donde R_η se expresa en cm si $[\eta]$ está en dL/g; a es el exponente de MHS; Φ mide el apartamiento de la constante universal de Flory por condiciones no–θ; y ε es el parámetro de corrección por condiciones no–θ (en condiciones θ valen: a = 0,5 y ε = 0).

Ejemplo. Hallar el radio molecular viscométrico medio (R_η) de un PS de $M = 10^6$ g/mol, si los siguientes parámetros de MHS son: a = 0,717 y $K = 1{,}17\times10^{-4}$ dL/g.

Se trata de un buen solvente porque a = 0,717. Entonces, aplicando las ecs de MHS y Fox–Flory + Ptitsyn–Eizner, resultan:

$$[\eta] = 0{,}000117\ \text{dL/g} \times (10^6)^{0{,}717} = 2340\ \text{dL/g} = 2340\ \text{cm}^3/\text{g};$$

$$\varepsilon = 0{,}145; \qquad \Phi = 1{,}94\times10^{21}\ \text{mol}^{-1};$$

$$R_\eta = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\frac{2340\,\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\times 10^6\ \text{g/mol}}{1{,}94\times10^{21}\ \text{mol}^{-1}}\right)^{1/3} = \frac{1}{\sqrt{6}}\,(1{,}20\times10^{-12}\ \text{cm}^3)^{1/3} = 4{,}34\times10^{-5}\ \text{cm}$$

$$R_\eta = 434\ \text{nm}$$

Comparemos este último valor con el radio basado en esferas rígidas, aplicando:

$$R_\eta = \left(\frac{3[\eta]\,M}{10\,\pi\,N_A}\right)^{1/3}$$

$$R_\eta = \left(\frac{3\times2340\,\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\times10^6\text{g/mol}}{10\,\pi\,6{,}022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}\right)^{1/3} = (3{,}71\times10^{-16}\ \text{cm}^3)^{1/3} = 7{,}18\times10^{-6}\ \text{cm}$$

$$R_\eta = 71\ \text{nm}$$

Nótese que en condiciones θ, el radio molecular es sensiblemente menor que en el caso de un buen solvente.

Radios moleculares

Los radios moleculares basados en la viscosidad intrínseca y estimados mediante las ecs. (29) son en general más confiables que los radios de giro medios *z* estimados por dispersión de luz (especialmente a bajos *M*). Pero con (*M* > 200.000 g/mol), la dispersión de luz permite estimar simultáneamente a M_w y $(R_g)_z$, y esas estimaciones pueden combinarse con las ecs. (29) para estimar la viscosidad intrínseca, o corroborar el valor de Φ en forma independiente.

Introduciendo la ec. de MHS en la ec. (29a), se obtiene la siguiente relación entre el radio molecular y la masa molar:

$$R \propto (M^{a+1})^{1/3}$$

con lo cual:

$$R = k \times M^{b} \qquad b = \frac{1+a}{3} \tag{30a}$$

Y tomando logaritmos, se obtiene el denominado *gráfico conformacional*:

$$\log R = \log k - b \log M \tag{30b}$$

Variaciones de los exponentes a y b

Hemos visto que, en general, *a* varía desde 0 para esferas compactas hasta 2 para palillos rígidos (*rods*). Entonces, por la ec. (30a), la correspondiente variación de *b* resulta:

$$(0{,}33 < b < 1)$$

Las mayores variaciones de *a* en el gráfico de MHS con respecto a las variaciones de *b* en el gráfico conformacional explican una mayor sensibilidad de *a* para detectar, p.ej. la presencia de ramas largas a través de la contracción volumétrica. Además, las tablas de las constantes de MHS (*K* y *a*) son mucho más comunes que las tablas de *k* y *b* en ecs. (30).

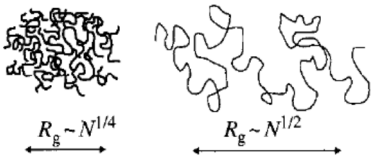
2.4. Polímeros con ramas largas y factores de contracción

En un vuelo libre en 3D con un número constante de pasos, un polímero lineal exhibirá un radio de giro medio mayor que si se permiten bifurcaciones o trifurcaciones moleculares, es decir:

$$\left\langle r_g^2 \right\rangle_{b,M} \leq \left\langle r_g^2 \right\rangle_{\ell,M} \qquad \text{con} \qquad (M_b = M_\ell)$$

donde los subíndices *b* y *ℓ* indican moléculas ramificadas y lineales, respectivamente. En condición θ, y para una misma masa molar, las moléculas lineales exhiben mayores radios de giro medios que las homólogas de ramas largas. Pero además, en condiciones no perturbadas, los radios de giro medio crecen más rápidamente con *M* en moléculas lineales que en moléculas ramificadas.

Las figuras adjuntas muestran las variaciones de R_g con *N* en moléculas ramificadas y lineales de igual masa molar.



Para polímeros ramificados en condición θ, Marriman y Hermans (1961) propusieron la siguiente modificación de la ecuación de Fox–Flory (1951):

$$V_h \propto [\eta]_w \, \bar{M}_n = \Phi \, \langle R_g \rangle_n^3 \tag{31a}$$

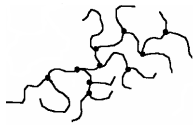
con: $$\Phi_{\text{lineal}} < \Phi_{\text{ramificado}} \tag{31b}$$

donde los subíndices *w* y *n* indican medias en peso y en número, respectivamente. Nótese que, a diferencia de la ec. (22), las ecs (31) también incluyen el tipo de media que corresponde: en peso para la viscosidad intrínseca, en número para la masa molar, y en número para el radio de giro. Además, en moléculas lineales, el aumento de $\langle R_g \rangle_n^3$ con *M* más que compensa la reducción (relativamente menor) de Φ_{lineal} en (31a).

Se define como *funcionalidad de un punto de ramificación* al número de segmentos de cadena que se unen en dicho punto. Asimismo, según sus topologías, las moléculas ramificadas pueden ser del tipo estrella, aleatorias, etc. Veamos algunos ejemplos.

Ej. 1: molécula tipo estrella con un punto de ramificación de funcionalidad *f* = 8, y ramas de igual longitud.

Ej. 2: Molécula de ramas largas aleatorias, con 10 puntos de ramificación de funcionalidad 3, y ramas de longitud aleatoria.



A partir de consideraciones teóricas aplicadas a conformaciones moleculares no perturbadas de distintas topologías, Zimm y Stockmayer (1949) derivaron expresiones teóricas para factores geométricos asociados a las contracciones moleculares por la presencia de ramas largas con respecto a moléculas homólogas lineales de igual masa molar.

2.4.1. Factores teóricos de contracción geométrica (Zimm y Stockmayer, 1949)

El *factor de contracción geométrico (g)* se define como el cociente entre los *radios de giro medios cuadráticos* del polímero ramificado con respecto al lineal *de la misma masa molar*, es decir:

$$g \equiv \frac{\left\langle r_g^2 \right\rangle_{b,M_b}}{\left\langle r_g^2 \right\rangle_{\ell,M_\ell}} \leq 1 \qquad (M_b = M_\ell)$$

Para distintas topologías moleculares, Zimm & Stockmayer (1949) dedujeron las expresiones teóricas para *g* que se muestran a continuación.

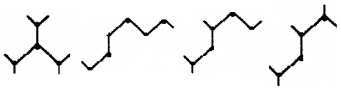
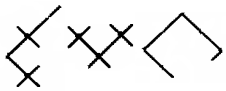
a) Polímeros estrella de funcionalidad *f*

$$g = \frac{3f - 2}{f^2}$$

f	1	3	10
g	1	0,78	0,28

b) Polímeros de ramas largas aleatorias con puntos de ramificación de funcionalidades 3 o 4

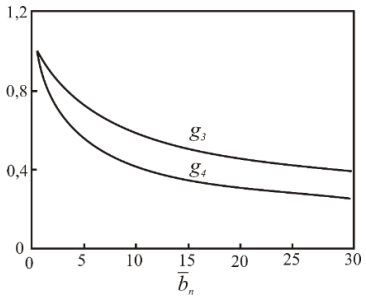
Indiquemos con g_3 y g_4 los factores de contracción geométricos asociados a moléculas con (M_b = M_l); y con 3 ó 4 puntos de ramificación por molécula, respectivamente. Las expresiones correspondientes se presentan en la tabla siguiente.

a) Moléculas con ramificaciones trifuncionales	b) Moléculas con ramificaciones tetrafuncionales
	
$g_3 = \left[\left(1+\frac{\bar{b}_n}{7}\right)^{1/2} + \frac{4\bar{b}_n}{9\pi}\right]^{-1/2}$	$g_4 = \left[\left(1+\frac{\bar{b}_n}{6}\right)^{1/2} + \frac{4\bar{b}_n}{3\pi}\right]^{-1/2}$

donde $\bar{b}_n$ es la *media en número del número de puntos de ramificación (tri– o tetrafuncionales) por molécula*. Las gráficas siguientes representan a las últimas dos ecuaciones.

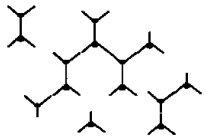
Se observa que los factores de contracción valen 1 para polímeros lineales (de b_n = 0), y disminuyen al aumentar el número de ramas por molécula.

Además, para el mismo número medio de puntos de ramificación, los sistemas con ramificaciones tetrafuncionales generan mayores contracciones que los trifuncionales.



c) Polímeros de ramas largas aleatorias y dispersos en M

El caso más complejo (y quizás también el más común) corresponde a sistemas que muestran dispersión de masas molares y aumento del número de puntos de ramificación con la masa molar.



La figura adjunta muestra el caso de moléculas con ramas largas aleatorias de f = 3.

Para el caso de ramificaciones trifuncionales, y en base a consideraciones teóricas, se desarrolló la siguiente expresión para la media en peso del factor de contracción cuando además existe una dispersión de masas molares:

$$\langle g_3 \rangle_w = \frac{6}{\bar{b}_w}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{2+\bar{b}_w}{\bar{b}_w}\right)^{1/2} \ln\left(\frac{\left(2+\bar{b}_w\right)^{1/2}+\bar{b}_w^{\,1/2}}{\left(2+\bar{b}_w\right)^{1/2}-\bar{b}_w^{\,1/2}}\right)-1\right]$$

donde $\langle g_3 \rangle_w$ y $\bar{b}_w$ son, respectivamente, las *medias en peso del factor de contracción trifuncional y del número de ramas por molécula*.

2.4.2. Factores de contracción viscométrica (Zimm y Kilb, 1959)

Como hemos señalado, y especialmente en el caso de los bajos polímeros, los tamaños moleculares estimados a través de la viscosidad intrínseca son más prácticos y confiables que los radios de giro estimados por dispersión de luz. Por ello, se prefiere medir el *factor de contracción viscométrico* (g_η o g'), que se define como:

$$g_\eta = g' \equiv \frac{[\eta]_b}{[\eta]_l} \leq 1 \qquad (M_b = M_\ell)$$

Si reemplazamos en la anterior la ec. (31) de Marriman y Hermans (1961) para el polímero ramificado y su homólogo lineal, resulta:

$$g' \equiv \frac{\Phi_b \; r_{g,b}^3}{\Phi_l \; r_{g,l}^3} = \Phi^*(g) \times g^{3/2} \qquad (M_b = M_\ell)$$

Según esta última ecuación, *g* se relacionaría con *g'* a través del exponente 3/2. Sin embargo, y sin tener en cuenta la variación de Φ^*, se han observado que los exponentes de *g* son bastante menores que 1,5. Finalmente, ante las dificultades teóricas encontradas, se ha propuesto la siguiente relación empírica entre ambos factores de contracción:

$$g' = g^e$$

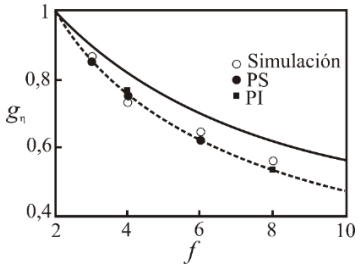
donde *e* es un *exponente empírico*.

Lamentablemente, existen muy pocas expresiones teóricas para *g'*. Topológicamente, los casos extremos del punto de vista de la contracción volumétrica son, por un lado, los *polímeros estrella de ramas iguales* (que generan una máxima contracción con la masa molar), y por otro, los *polímeros tipo peine esbeltos o peine de ramas cortas* (que generan una mínima contracción y tienden al caso lineal).

Para polímeros *del tipo estrella*, Zimm y Kilb (1959) dedujeron una expresión teórica para la función g_η *vs. f*, que se representa con una curva continua en la figura siguiente.

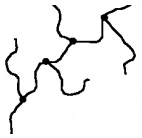
Sin embargo, la siguiente ecuación semiempírica debida a Douglas *et al*. (1990) permite un mejor ajuste de las mediciones (curva punteada):

$$g' = \left(\frac{3f - 2}{f^2} \right)^{0,58}$$



En el gráfico anterior, los resultados de simulación (círculos blancos) se comparan con mediciones de moléculas estrella en condición θ. Los círculos negros representan mediciones de PS en ciclohexano y los cuadrados negros a mediciones de poliisopreno en dioxano.

Para polímeros del tipo *peine de ramas cortas* (ver figura), se han propuesto las siguientes expresiones empíricas:

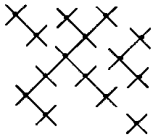


$g' = g^{1,5}$ (Kurata y Fakatsu, 1964)

$g' = g^{0,9}$ (Farmer y otros, 2006)

Desafortunadamente, para el caso tecnológicamente importante de polímeros con ramas largas aleatorias y puntos de ramificación trifuncionales, no se han desarrollado aún expresiones teóricas para g'; y se emplea la expresión empírica antes vista: $g' = g^e$.

Por último, para ramas largas tetrafuncionales, Kurata *et al*. (1972) proponen:

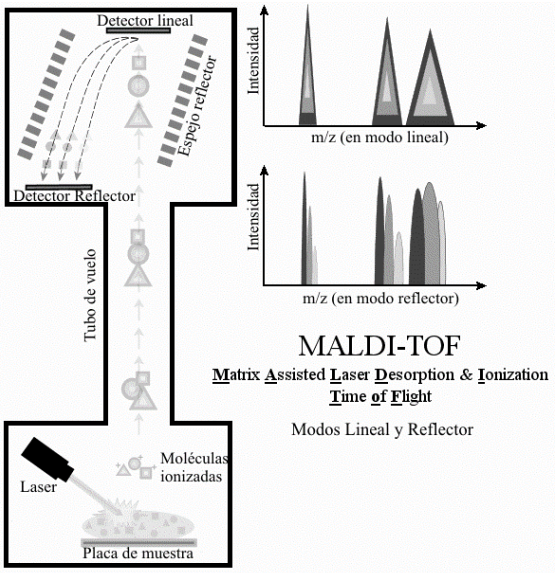


$$g' = g^{0,6}$$

3. INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPÍA DE MASAS MALDI–TOF

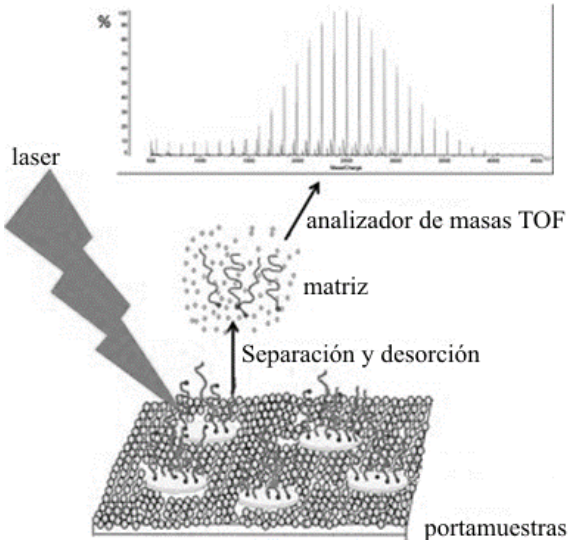
El nombre MALDI–ToF MS se traduce como "espectroscopía de masas por tiempo de vuelo mediante desorción e ionización desde una matriz asistida por láser". Se trata de una espectroscopia de masas pulsada que permite medir distribuciones de masas molares absolutas relativamente bajas (por ejemplo: < 10000 g/mol). La técnica se ha aplicado con éxito para analizar biopolímeros como DNA, proteínas, péptidos, azúcares, y también para identificar (a nivel de género, especie y cepa) aislados bacterianos fúngicos y virus.

Las figuras siguientes muestran el equipo esquemático y los cromatogramas obtenidos. El equipo funciona con alto vacío; y hasta 90 muestras se cocristalizan en matrices donantes de protones y se depositan en distintos puntos de una placa metálica. Luego, dichas muestras se analizan una a una, por desorción e ionización, aplicando pulsos de luz láser en alto vacío. La matriz absorbe la energía de la radiación y la convierte en energía de excitación con transferencia de iones al analito. El área irradiada se calienta, lo cual provoca la desorción de iones desde el sólido a la fase gaseosa. Con cada pulso del láser de alta frecuencia y longitudes de onda en la región del UV, se leen los tiempos de vuelo de cada una de las distintas especies moleculares evaporadas y se promedian los resultados obtenidos.

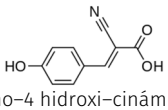


Como el fraccionamiento ocurre según la relación masa/carga, un problema básico de la técnica es lograr generar un número constante de cargas/molécula. Las muestras evaporadas son aceleradas por medio de un campo eléctrico. En el analizador por tiempo de vuelo (ToF), los iones más pequeños viajan más rápidamente que los más grandes. El detector recepta los iones y como resultado se produce un espectro que es específico de cada muestra.

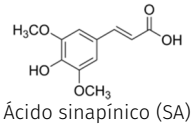
La figura siguiente presenta en la parte superior el espectro de la DMM de un oligómero, y en la parte inferior una ilustración de la separación y desorción por aplicación de un impulso de luz láser.



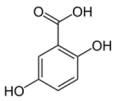
Las matrices que portan los analitos deben satisfacer los siguientes requisitos: a) absorber a la longitud de onda utilizada; b) exhibir una baja presión de vapor (< 10^{-7} Torr); c) actuar como solventes compatibles con las muestras; d) cocristalizar con las muestras; y e) ser compuestos donantes de protones. Los compuestos para matrices son a menudo ácidos y actúan como fuentes de protones que estimulan la ionización de la muestra. Los compuestos más comunes se muestran a continuación y operan con luz láser de longitud de onda 337 y 355 nm.



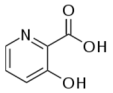
Ácido α–ciano–4 hidroxi–cinámico (α–CHCA)



Ácido sinapínico (SA)



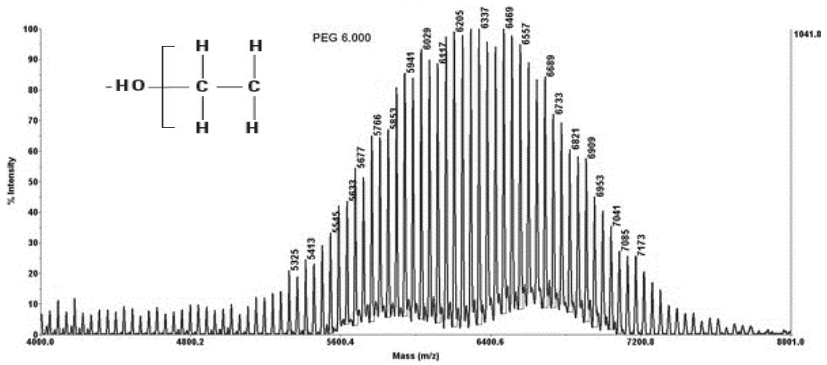
Ácido 2,5 dihidroxi benzoico (DHBA)



Ácido 3 hidroxi picolínico (3HPA)

Las moléculas de la matriz se disuelven en una solución acuosa con un disolvente orgánico como el acetonitrilo (ACN) o el etanol. Además, normalmente se añade una fuente de contra–iones como el ácido trifluoroacético (TFA). Los compuestos de la matriz deben exhibir una masa molar, que por un lado debe ser baja para permitir una fácil vaporización, y por otro lado debe ser lo suficientemente alta como para exhibir bajas presiones de vapor que impidan su evaporación espontánea. Por sus estructuras químicas que incorporan varios enlaces dobles conjugados, las matrices absorben en forma rápida y eficiente la radiación láser empleada. Además, están funcionalizadas con grupos polares para permitir su uso en soluciones acuosas y típicamente contienen un cromóforo. La solución que contiene a la matriz se mezcla con la muestra (por ejemplo, una proteína). La solución resultante se coloca en una placa MALDI (generalmente metálica y diseñada para tal fin) y los solventes se vaporizan dejando solo la matriz recristalizada y las moléculas de la muestra o analito incrustadas en los cristales MALDI. Por eso, se dice que la matriz y el analito se encuentran cocristalizados.

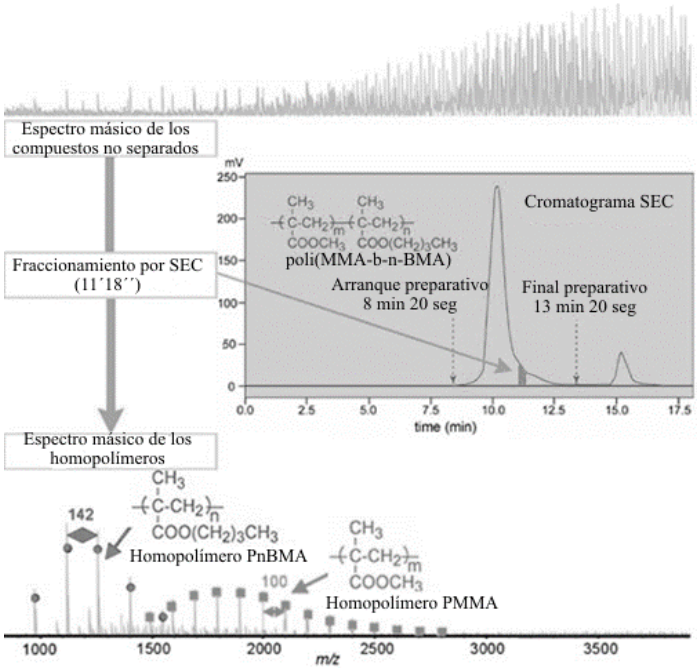
Ejemplo 1. DMM de un polietilén glicol (PEG) de masa molar media 6000 g/mol. Se observa que la técnica es capaz de fraccionar a cada una de las especies moleculares cuyas masas molares son múltiplos de la unidad repetitiva M_{ur} = 44 g/mol.



Se ha procurado (hasta ahora infructuosamente) analizar altos polímeros mediante la espectroscopia de masas convencional (MS); y como en MALDI–TOF solo ha sido posible medir distribuciones de masas molares de oligómeros. En ciertos casos, el problema se simplifica si se analiza por MS únicamente una fracción de la DMM total aislada por alguna otra técnica de fraccionamiento.

Ejemplo 2. Espectroscopia de masas convencional combinada con cromatografía de exclusión (SEC) para determinar la contaminación de un copolímero de bloques [poli(MMA–*b*–nBMA)] constituida por oligómeros de los correspondientes homopolímeros (PMMA y PnBMA).

El análisis directo de la mezcla por espectroscopía de masas es inviable (ver espectro superior de la figura adjunta). Como alternativa, y aprovechando que los homopolímeros contaminantes exhiben masas molares menores que el copolímero de bloques, se aisló por SEC una pequeña fracción del hombro de las bajas masas molares de la distribución total. Dicha fracción está marcada como una banda oscura en la cola derecha del pico principal y está constituida principalmente por una mezcla de los homopolímeros. Luego, dicha fracción se analiza en un equipo de MS y el espectro resultante se observa en la figura inferior, que muestra las DMMs de cada uno de los homopolímeros, cuyas unidades repetitivas valen 100g/mol para el PMMA y 142 g/mol para el PnBMA.



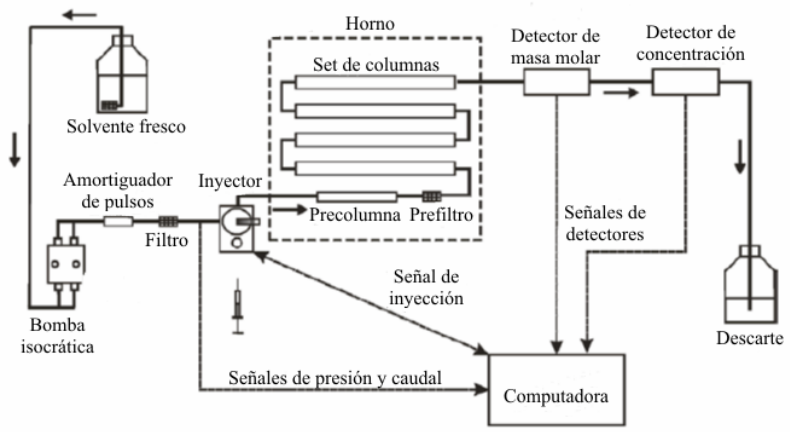
4. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE EXCLUSIÓN

4.1. Introducción

La técnica que estudiaremos se conoce por varios nombres: a) cromatografía de exclusión por tamaños (*size exclusion chromatography*, o SEC); b) cromatografía líquida de exclusión (*liquid exclusion chromatography*, o LEC); c) cromatografía de "permeación" en geles (*gel permeation chromatography*, o GPC); y d) cromatografía de filtración en geles (*gel filtration chromatography*, o GFC). Últimamente, se la identifica como SEC/GPC cuando se analizan polímeros sintéticos; y el nombre GFC se limita casi exclusivamente al análisis de biopolímeros como proteínas en soluciones acuosas.

4.1.1. El cromatógrafo de alta presión

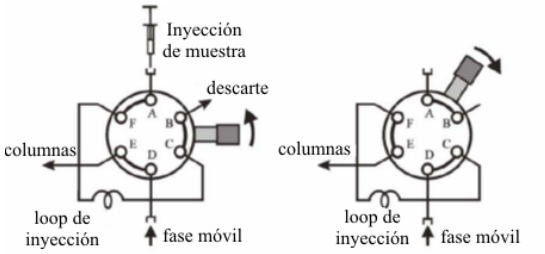
El cromatógrafo (ver figura) consta de una bomba que impulsa un caudal constante de solvente, un inyector (automático o manual) para inyectar la muestra disuelta, un conjunto de columnas de fraccionamiento y uno o más sensores del efluente. Los sistemas más comunes se denominan isocráticos cuando tanto la temperatura como la concentración del solvente *carrier* se mantienen constantes.



Los detectores se clasifican globalmente en sensibles a la concentración másica y en sensibles a la masa molar (aunque en realidad estos últimos son sensibles a ambas variables). Las concentraciones másicas de las muestras a inyectar son del orden de 1 g/100 ml o menores. La bomba de desplazamiento positivo asegura que fluya el caudal deseado, independientemente de la contrapresión que ejercen los distintos conjuntos de columnas empleadas. Contrapresiones excesivas (> 300 atm) son indeseables porque degradan las columnas y las muestras.

El inyector manual

Las muestras se cargan a presión atmosférica. Para introducir las muestras al sistema de alta presión, se emplean, por ejemplo, válvulas de 6 vías con capilares de inyección enrollados (*loops*) de volúmenes calibrados entre 5 y 100 μL. Ver figura siguiente.



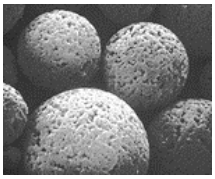
a) Posición de Inyección b) Posición de Medición y Purga

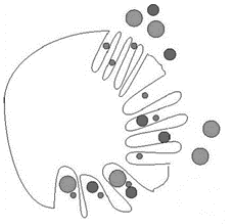
Fraccionamiento según tamaños moleculares en las columnas porosas

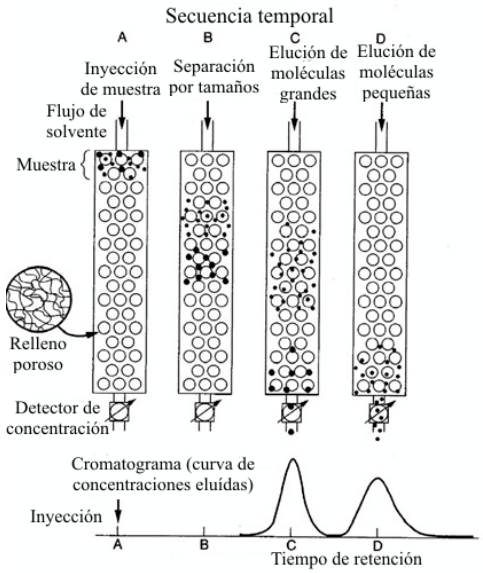
Las columnas están rellenas de micropartículas porosas con distribuciones de tamaños de poros en el rango de los tamaños de las moléculas del polímero en solución. Las moléculas más grandes acceden a un menor volumen de poros y, por lo tanto, emergen primero. En el extremo final del cromatograma emergen las moléculas de solvente, y bien separadas de las del alto polímero. A efectos ilustrativos, las figuras siguientes muestran a las moléculas del polímero como esferas

rígidas de distintos volúmenes hidrodinámicos. Los diámetros de las partículas porosas del relleno cromatográfico varían entre 7 y 20 μm. Las partículas de diámetros menores a 7 μm generan contrapresiones demasiado elevadas y no pueden exhibir poros lo suficientemente grandes como para fraccionar las altas masas molares. El límite superior del fraccionamiento es 10^7 g/mol, pero en ese límite, el fraccionamiento ya se torna muy pobre (la resolución del fraccionamiento aumenta al disminuir los diámetros moleculares).

Partículas porosas de poli(estireno–divinil benceno): micrografía e ilustración.







Además, las muestras de muy altos polímeros pueden degradarse por corte tanto durante su preparación como durante el análisis debido a las altas caídas de presión en el filtro precolumna o en las columnas rellenas. (Las moléculas lineales flexibles de muy alta masa molar están expuestas a una degradación por corte que generalmente las divide por la mitad.)

La variable independiente de los cromatogramas es el tiempo de retención *(t)* o el volumen de retención *(V)*, y se mide a partir del momento de la inyección. En general, es preferible emplear el volumen de retención para que tanto las calibraciones como los cromatogramas resulten independientes del caudal del solvente (que se fija alrededor de 1 ml/min.).

Tipos de sensores

El cromatograma principal se representa como $c(V)$, donde c es la concentración másica instantánea (o local) y V es el volumen de retención. A tales efectos, se emplean los refractómetros diferenciales (*differential refractometers*, DR) o los espectrofotómetros UV–Vis a una longitud de onda en la que preferentemente absorba el polímero pero no el solvente. Si solamente se emplean sensores másicos, entonces la técnica es no absoluta (o relativa), ya que requiere de una calibración con patrones angostos de masas molares conocidas a efectos de transformar el

eje de volúmenes de retención (*V*) en masas molares (*M*). Pero si además se dispone de un sensor sensible a la masa molar, como el fotómetro de dispersión (*light scattering photometer*, o LS), entonces la técnica se transforma en absoluta y en principio no requeriría de calibraciones con patrones.

Los sensores en línea de la viscosidad específica (*specific viscometer*, SV) también permiten estimar masas molares y volúmenes hidrodinámicos, pero no se consideran detectores absolutos porque requieren conocer las constantes de MHS en las condiciones del análisis.

Naturaleza del solvente y temperatura de operación

La mayoría de los polímeros sintéticos son no polares, y entonces tanto los rellenos de las columnas como los solventes orgánicos empleados deben ser también no polares. En cambio, si se analizan analitos polares (la mayor parte de los biopolímeros y los polielectrolitos en general), entonces deben emplearse columnas y solventes polares.

Debe asegurarse que tanto el solvente *carrier* como las soluciones inyectadas se encuentren libres de partículas que pueden "taponar" y hasta inutilizar las columnas. Para ello, las muestras a inyectar deben haber sido filtradas por filtros con diámetros de poro de ~0,5 μm. Sin embargo, dichos filtros no alcanzan a separar eventuales microgeles de tamaños menores a 0,5 μm. Si se inyectan microgeles, estos emergen antes del cromatograma de la fracción disuelta y son muy detectables por el sensor de LS.

Equipos de bajas y altas temperaturas

Algunos polímeros, como el PE y el PP, solo se disuelven en solventes a altas temperaturas (≈ 130 ºC) y por ello requieren de equipos especiales, con capacidad de termostatización a alta temperatura. Pero afortunadamente buena parte de los polímeros sintéticos se disuelve a temperatura ambiente (o menor de 50 ºC), y en estos casos basta con termostatizar solamente las columnas y los sensores o, idealmente, trabajar en laboratorios perfectamente termostatizados.

Objetivos de la técnica y calidad de las mediciones

El principal objetivo de la técnica es la determinación de las DMMs y sus medias. Por falta de patrones específicos, a veces dichas características se presentan en "pesos moleculares equivalentes de PS"; o aún más crudamente, como "distribuciones de los volúmenes de retención". Estas formas inferiores de medición son, sin embargo, muy útiles para analizar las características globales de las distribuciones y compararlas con distribuciones deseadas del mismo polímero. Pero la técnica de SEC permite además estimar otras importantes variables, que se listan a continuación.

1) En el caso de los copolímeros, puede estimarse la variación de la composición química con la masa molar.

2) En el caso de homopolímeros ramificados aleatorios con un número de ramas por molécula creciente con la masa molar, puede estimarse la función de ramificación, es decir, la variación (con la masa molar) del número medio de ramas largas/molécula.

3) Con muestras de polímeros que contienen aditivos líquidos de baja masa molar puede estimarse la cantidad y naturaleza química de los aditivos.

Por último, se llevan a cabo estudios fisicoquímicos y fluodinámicos de soluciones poliméricas empleando, por ejemplo, el sistema de bombas dosificadoras y los sensores específicos, y sin incluir las columnas de fraccionamiento.

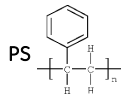
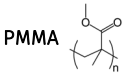
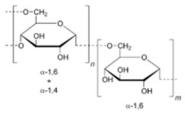
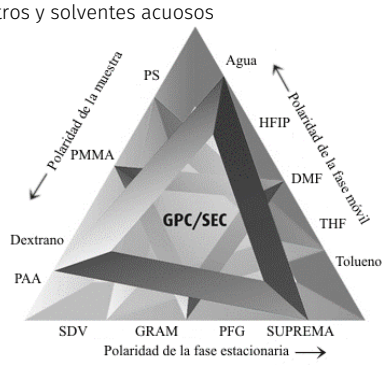
En general, la SEC se considera una técnica muy precisa pero relativamente poco exacta. Por un lado, las mediciones de una misma muestra son muy reproducibles. En efecto, empleando recalibraciones y manteniendo las mismas condiciones operativas, se observan diferencias en las masas molares medias de $\pm$3%, aun luego de varios meses entre los sucesivos análisis. Sin embargo, se han observado resultados muy dispares (de hasta $\pm$100 %) cuando una misma muestra es analizada en distintos laboratorios (*round robin tests*).

4.1.2. Columnas de fraccionamiento

El fraccionamiento debe ser de carácter entrópico y no entálpico. Y para minimizar las interacciones entálpicas, las polaridades del solvente, del sustrato y del analito deben ser similares entre sí. Las figuras siguientes muestran las características de varios tipos de columnas comerciales (de *Polymer Standards Service*, de Mainz, Alemania) para analizar: a) polímeros sintéticos no polares, polares y semipolares; b) biopolímeros; y c) polímeros iónicos. A continuación, se describe cada uno de los distintos tipos de columnas.

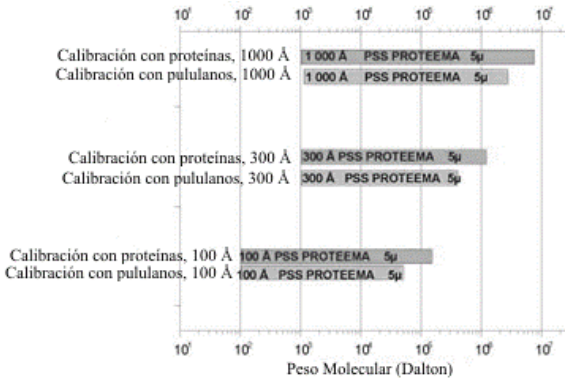
a) Columnas para polímeros no polares, polares y semipolares

Según la naturaleza de la muestra, se ofrecen distintas combinaciones de solventes y sustratos. En la tabla siguiente se muestran las combinaciones sugeridas para las distintas combinaciones de polímeros a analizar, rellenos cromatográficos y solventes. El relleno SDV se emplea para analizar polímeros no polares, como el PS en tolueno o THF (ver triángulo intermedio). Los rellenos GRAM y PFG se emplean para analizar polímeros semipolares, como el PMMA en DMF (ver triángulo más pequeño). El relleno cromatográfico SUPREMA se emplea para analizar polímeros polares como el PAA en solventes acuosos (ver triángulo más grande).

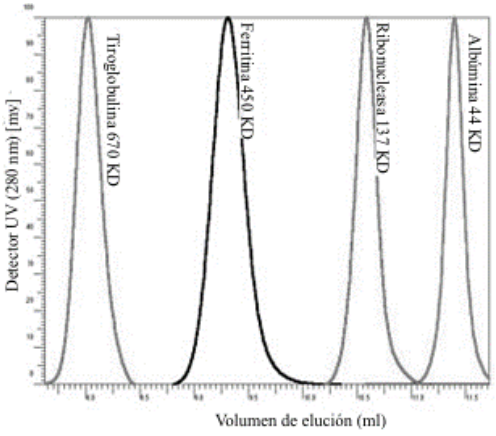
Polímeros de polaridades crecientes	Combinaciones de rellenos, polímeros y solventes según su polaridad	Solventes de polaridades crecientes
PS 	**SDV** (copolímero entrecruzado de estireno y divinil benceno): para polímeros y solventes no polares o semipolares **GRAM:** para polímeros polares en solventes orgánicos semipolares **PFG:** para polímeros cristalinos en solventes orgánicos fluorinados **SUPREMA:** para polímeros aniónicos y neutros y solventes acuosos	Tolueno
PMMA 		THF (tetrahidro furano)
Dextrano  PAA (poliácido acrílico)		DMF (dimetil formamida) HFIP (hexafluoro isopropanol)
		Agua

b) Columnas para proteínas e hidratos de carbono

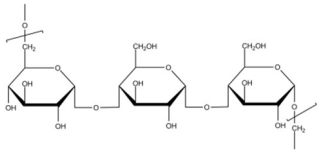
La tabla adjunta muestra los rangos nominales de fraccionamiento de columnas PROTEEMA, de diámetros nominales de poros: 1000, 300 y 100 Å.

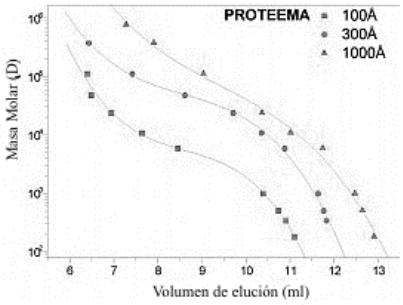


Para columnas PROTEEMA 300 Å, la figura siguiente muestra los cromatogramas de cuatro proteínas de masas molares uniformes entre 670 y 44 kD.



Calibraciones de columnas PROTEEMA 100, 300 y 1000 Å con patrones de pululanos. Los pululanos $(C_6H_{12}O_5)_n$, contienen unidades de maltotriosa.

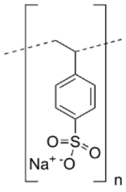


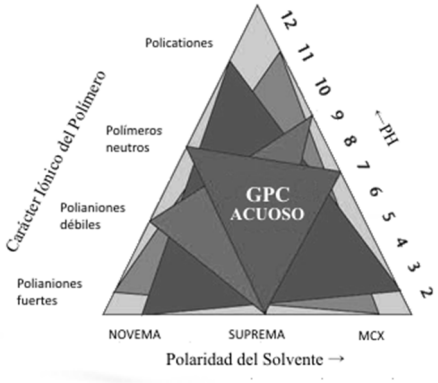


c) Columnas para polímeros iónicos

En el análisis de polímeros iónicos es muy importante minimizar las interacciones entálpicas mediante un control adecuado del pH, y existen columnas para trabajar a distintos pH (ver figura siguiente). Por ejemplo, las columnas SUPREMA fueron diseñadas para trabajar a pH = 7.

Un ejemplo de polímero iónico es el polisulfato de estireno:



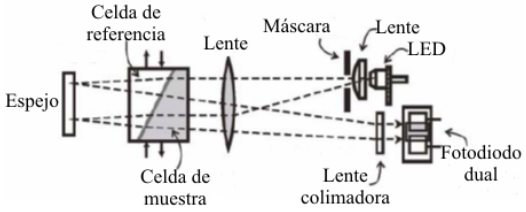


4.1.3. Detectores de concentración

a) Refractómetro diferencial Waters 2414

Aun a muy bajas concentraciones, los polímeros generalmente aumentan el índice de refracción de la solución con respecto al índice de refracción del solvente puro. El refractómetro diferencial (DR) mide diferencias del índice de refracción, y es el sensor de concentración total instantánea más "universal".

En el esquema adjunto, la solución polimérica desvía el haz principal de luz dos veces seguidas, y la radiación es detectada por un fotodiodo dual (que marca 0 cuando circula solvente puro).



La siguiente ecuación sugiere que los cromatogramas generados por el refractómetro diferencial son proporcionales a la concentración másica instantánea $c(V)$ siempre y cuando la variación específica del índice de refracción $\frac{\partial n}{\partial c}$ se mantenga constante con M y con la composición en el caso de los copolímeros o mezclas de homopolímeros:

$$s_{\mathrm{DR}}(V) \propto \Delta n(V) = \frac{\partial n}{\partial c} c(V)$$

donde $s_{DR}(V)$ es el cromatograma medido; y Δn es la diferencia entre el índice de refracción de la solución y el índice de refracción del solvente puro. En homopolímeros se ha observado que $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$ exhibe una muy pequeña dependencia con M que se hace despreciable a M < 15000 g/mol); pero este efecto generalmente se desprecia.

Para mezclas de homopolímeros A y B o copolímeros de composición variable, el refractómetro diferencial no provee información cuantitativa sobre la concentración total porque en estos casos tenemos:

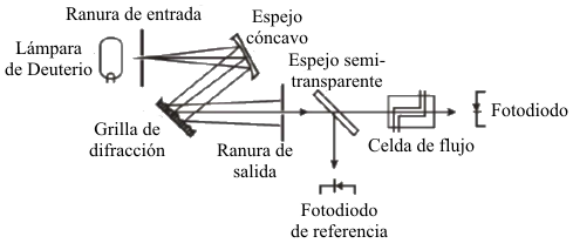
$$s_{\mathrm{DR}}(V) \propto c_A(V) \times \left(\frac{\partial n_A}{\partial c_A}\right) + c_B(V) \times \left(\frac{\partial n_B}{\partial c_B}\right)$$

Sin embargo, también es común despreciar las variaciones de $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$ con la naturaleza de polímero y asumir que la señal es proporcional a la concentración másica instantánea o local del copolímero.

b) Detector UV de longitud de onda fija y seleccionable

Los sensores que absorben en el UV se emplean porque muchos solventes son transparentes al UV.

El detector UV de la figura adjunta no posee partes móviles.



Cuando varios grupos atómicos absorben radiación UV a la misma longitud de onda λ, entonces la absorbancia medida responde a la ley de Beer:

$$A(V,\lambda) = \log \frac{I_0}{I_t(V,\lambda)} = \ell \sum_i \varepsilon_i(\lambda)\ c_i(V)$$

donde I_t, I_0 son las intensidades de la luz transmitida por la solución y por el solvente puro, respectivamente; ℓ es el camino óptico en la celda de flujo; y ε_i es la absortividad molar de los grupos atómicos a esa longitud de onda.

Con mezclas de dos homopolímeros, o con copolímeros de secuencias largas, se puede escribir la siguiente expresión para el cromatograma UV:

$$s_{\mathrm{UV}}(V) \propto c_A(V) \times \varepsilon_A + c_B(V) \times \varepsilon_B$$

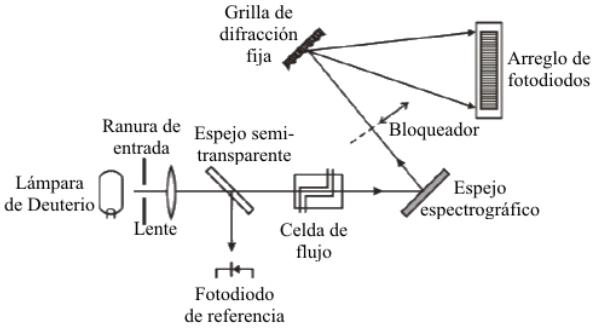
donde (c_i, ε_i) son la concentración másica y absortividad de los distintos tipos de unidades repetitivas *i*.

c) Detector UV–vis de múltiples longitudes de onda

Este detector genera espectros UV–vis completos e instantáneos del efluente cromatográfico y permite, por ejemplo, identificar la naturaleza química de aditivos líquidos de baja masa molar que eluyen después del pico polimérico.

El sensor también permitiría hallar la variación de la composición de copolímeros con unidades repetitivas A y B que absorben a distintas longitudes de onda.

El equipo de la figura no posee partes móviles.



4.1.4. Detectores sensibles a la masa molar: ecuaciones y limitaciones

A efectos de estimar las variables reducidas asociadas, los sensores sensibles a la masa molar: el fotómetro de dispersión de luz (LS) y el viscosímetro en línea (SV)

requieren de mediciones independientes de la concentración másica instantánea mediante, por ejemplo, el refractómetro diferencial (DR).

Analicemos las ecuaciones generales cuando se usan las siguientes combinaciones de detectores: DR/LS, DR/SV, y DR/LS/SV.

Para la combinación DR/LS, supongamos, por ejemplo, disponer de un fotómetro de dispersión de luz de bajo ángulo (LALS). Los cromatogramas se representan por las ecuaciones:

$$s_{\mathrm{DR}}(V) \propto c(V)$$

$$s_{\mathrm{LS}}(V) \propto c(V) \times M_w(V) \times \left(\frac{\partial n}{\partial c}(V) \right)^2$$

Y la masa molar media en peso local (o instantánea) $M_w(V)$, se calcula del cociente de ambas señales:

$$M_w(V) \propto \frac{s_{\mathrm{LS}}(V)}{s_{\mathrm{DR}}(V) \times \left(\frac{\partial n}{\partial c}(V) \right)^2}$$

Por último, se obtiene la MMD discreta $c(\log M_w)$ a partir de $c(v)$ y $M_w(V)$, [o $\log M_w(V)$], por eliminación de la variable intermedia V.

Para la combinación DR/SV podemos escribir:

$$s_{DR}(V) \propto c(V)$$

$$s_{SV}(V) = \eta_{\mathrm{sp}}(V) = \frac{4\Delta P}{P_i - 2\Delta P}$$

$$[\eta](V) = \frac{s_{SV}(V)}{s_{DR}(V)} = K \times M_v^a(V)$$

Si se conocen las constantes de MHS (K y a) del polímero analizado, entonces la masa molar media viscosa local $M_v(V)$ se obtiene de:

$$M_v(V) \propto \left(\frac{s_{SV}(V)}{s_{DR}(V) \times K} \right)^{1/a}$$

Si, en cambio, se dispone de una calibración universal representada por:

$$\log\{[\eta] \times M\}(V) = \log J(V)$$

entonces:

$$M_v(V) = \frac{J(V)}{[\eta](V)}$$

Y como antes, la MMD $c(\log M_v)$ se obtiene a partir de $c(V)$ y $M_v(V)$.

Por último, la *triple detección* DR/LS/SV permite determinar simultáneamente a $M_w(V)$ y $[\eta](V)$ y a partir de ellas estimar el volumen hidrodinámico como:

$$V_h(V) \propto \frac{M_w(V) \times [\eta](V)}{N_A}$$

Lamentablemente, tanto la dispersión de luz como la viscosimetría exhiben bajas sensibilidades a los bajos *M*. Y además en ambos casos las masas molares locales se calculan como cocientes de señales, y esto genera grandes errores de estimación en las colas de los cromatogramas. Por ello, las estimaciones de *M*(*V*) solo son confiables en los rangos intermedios de los cromatogramas; y además, debe tenerse en cuenta que, cuando los sensores se conectan en serie, los cromatogramas generados "corriente abajo" deben ser corregidos por los corrimientos generados por los volúmenes interdetectores.

4.1.5. Fraccionamiento según el volumen hidrodinámico

De manera ideal, el fraccionamiento en las columnas debería basarse exclusivamente en el volumen de las moléculas de polímero en solución (o volumen hidrodinámico, V_h), y dicho proceso no tendría que depender de la naturaleza química del polímero analizado. De hecho, la principal ventaja de la técnica de SEC/GPC es su "universalidad" para fraccionar según volúmenes hidrodinámicos, independientemente de la naturaleza química de los polímeros. En cambio, nótese que en HPLC de adsorción–desorción (LAC) debe elegirse una combinación específica de solvente y sustrato cromatográfico para cada grupo químico a ser fraccionado.

Para asegurar que el mecanismo de fraccionamiento sea únicamente la exclusión por tamaños, deben evitarse todas las posibles interacciones entálpicas entre solvente y soluto, solvente y sustrato, y soluto y sustrato. El fraccionamiento de SEC/GPC debe ser solo de naturaleza entrópica, porque una molécula flexible pierde entropía configuracional al ingresar a los poros desde la fase continua interpartículas. Los volúmenes hidrodinámicos de moléculas lineales flexibles de homopolímeros se suponen proporcionales a alguna dimensión media como la distancia extremo a extremo $\langle R_e \rangle$, o (más comúnmente) el radio de giro $\langle R_g \rangle$. Recordar que en condiciones ideales "no perturbadas" V_h resulta independiente de la naturaleza química del polímero y del solvente y se verifican las siguientes expresiones:

$$V_h \propto R_g^3 \qquad \text{con} \qquad R_g \equiv \sqrt{\frac{1}{N}\sum_i s_i^2} = \left\langle R_g^2 \right\rangle^{1/2}$$

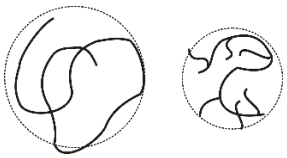
Además, para polímeros lineales se verifica que:

$$V_h \propto [\eta] M = \Phi_0 \left\langle R_g^2 \right\rangle^{3/2} \qquad \text{con} \qquad R_g = \frac{R_e}{\sqrt{6}}$$

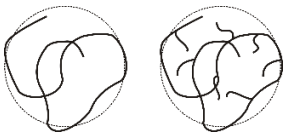
Sin embargo, como deben emplearse buenos solventes para evitar interacciones entre las moléculas del soluto, se introduce una expansión en los volúmenes hidrodinámicos que dificulta la estimación de R_g en condiciones no θ.

La principal limitación de la técnica de SEC/GPC es que, aun suponiendo fraccionamiento perfecto según volúmenes hidrodinámicos, solo en los homopolímeros lineales existe una correspondencia biunívoca entre V_h y M. En tal caso, la DMMs instantáneas en las celdas de detección serían estrictamente monodispersas en la masa molar; y por eso se dice que los homopolímeros lineales son *cromatográficamente simples*. Lamentablemente, casi todos los otros tipos de polímeros son *cromatográficamente complejos*, porque incluso suponiendo resolución perfecta según V_h, existe toda una distribución local de las masas molares en las celdas de detección. Tal es el caso de: a) mezclas de homopolímeros; b) copolímeros lineales de composición química variable; y c) homopolímeros con número variable de ramas largas. Por ejemplo, en este último caso, las moléculas ramificadas exhiben un menor V_h que su homólogo lineal de igual masa molar; y por lo tanto, a un mismo V_h existirá toda una variedad de masas molares instantáneas o "locales". Esto se ilustra en las figuras siguientes.

Supongamos dos moléculas de igual masa molar pero una lineal y la otra ramificada. Entonces: ($V_{h,\text{lineal}} > V_{h,\text{ramificada}}$) si bien ($M_{\text{lineal}} = M_{\text{ramificada}}$)



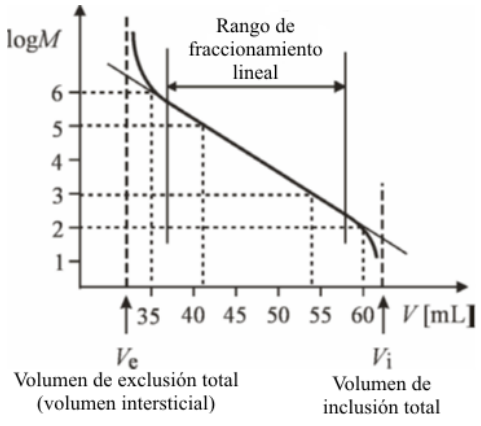
Si, en cambio, ambas moléculas exhiben el mismo volumen hidrodinámico ($V_{h,\text{lineal}} = V_{h,\text{ramificada}}$), entonces: ($M_{\text{lineal}} < M_{\text{ramificada}}$)



Las DMMs de polímeros cromatográficamente complejos son razonablemente exactas cuando las distribuciones de masas molares instantáneas en las celdas de detección son muy angostas con respecto a la DMM global que se desea medir.

4.1.6. Curva de calibración y ensanchamiento instrumental

La figura adjunta ilustra una típica *curva de calibración* de la forma: log*M vs. V*. Se observa un tramo intermedio cuasi "lineal" y una saturación con ausencia de fraccionamiento para especies de masas molares superiores a 10^7 g/mol. En cambio, en general no existe saturación en las bajas masas molares.



Por la naturaleza logarítmica de la curva de calibración, nótese la enorme pérdida de resolución al aumentar *M*. Por ello, el fraccionamiento es muy bueno a bajas *M* pero empeora con *M* creciente.

El otro problema que afecta principalmente a las muestras angostas o muy multimodales es el *ensanchamiento instrumental* (EI) o *band broadening* (BB). Las razones principales del ensanchamiento instrumental (EI) son la dispersión axial en las columnas de fraccionamiento y los efectos de extremos de columna. Otras causas son los flujos laminares en capilares, los volúmenes finitos de las celdas de detección, y los volúmenes finitos de inyección. Por estas razones, los cromatogramas de polímeros estrictamente uniformes en su masa molar no son funciones impulsivas del tipo delta de Dirac sino que lucen como distribuciones angostas y unimodales, cuya forma además varía con la masa molar.

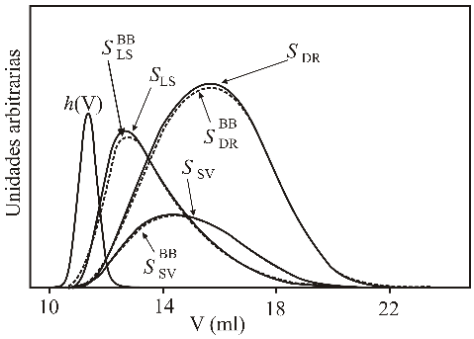
La no corrección por el EI genera los siguientes errores en las estimaciones de la dispersidad global: a) $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ resulta sobreestimada si la MMD se calcula a partir del cromatograma másico y una calibración directa con patrones angostos; y b) $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ resulta subestimada si la MMD se calcula a partir de los cromatogramas másicos y de dispersión de luz (LS).

La función del EI es en general no uniforme con la masa molar y se representa mediante $g(V,\bar{V})$, donde $\bar{V}$ es el volumen medio de retención de una muestra monodispersa de masa molar *M*. Se emplea el modelo de Tung para describir el efecto del EI. Según este modelo, el cromatograma medido *s*(*V*) se estima como un producto de convolución entre la función de ensanchamiento $g(V,\bar{V})$ y un hipotético cromatograma no ensanchado (o corregido) por el EI, que indicamos $s^c(V)$:

$$s(V) = \int_0^\infty g(V,\bar{V})\, s^c(\bar{V})\, d\bar{V}$$

Para estimar el cromatograma corregido $s^c(V)$ a partir de la medición *s*(*V*) y de una función conocida del EI $g(V,\bar{V})$ se han propuesto numerosas técnicas numéricas para resolver la operación de deconvolución (o filtrado inverso) asociada. Afortunadamente, la corrección por EI no se requiere en los casos más normales donde la MMD global es ancha y unimodal con respecto a la función del EI. Esto se ilustra en el ejemplo simulado de la figura siguiente. Para un polímero de una DMM ancha y unimodal de dispersidad global relativamente alta ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$ = 4,5), la figura presenta un ejemplo simulado con los efectos de un EI uniforme *h*(*V*), sobre los cromatogramas de DR, LS y SV.

Las curvas de puntos muestran los cromatogramas medidos ensanchados (o *band broadened* BB). Las curvas continuas muestran los cromatogramas corregidos por el efecto del EI.



4.1.7. Modelos de partición

El volumen de retención ($V_{ret.}$) está limitado entre un valor mínimo que corresponde a la exclusión total de moléculas (por ser demasiado grandes con respecto a los poros), y un valor máximo que corresponde a la inclusión total de las moléculas en todos los poros, incluyendo las del solvente, es decir:

$$V_{excl.\ total} \leq V_{ret.} \leq V_{incl.\ total}$$

Pero, además, $V_{ret.}$ está limitado entre el volumen intersticial y la suma de los volúmenes intersticial y de poros, con lo cual:

$$V_{intersticial} \leq V_{ret.} \leq (V_{intersticial} + V_{poros})$$

Entonces resulta:

$$V_{excl.\ total} \leq V_{ret.} \leq (V_{excl.\ total} + V_{poros})$$

Las moléculas más grandes que surgen en $V_{excl.\ total} = V_{intersticial}$ no sufren fraccionamiento. En cambio, las moléculas intermedias que sí son fraccionadas en los poros deben cumplir:

$$V_{ret.} = V_{excl.\ total} + K_{SEC}\, V_{poros} \qquad \text{con} \qquad (0 < K_{SEC} < 1)$$

Para un dado sistema cromatográfico, K_{SEC} varía con la masa molar, con el tamaño de las moléculas de polímero en solución, con el volumen de retención y con las distribuciones de masas molares y volúmenes de poros, es decir:

$$K_{SEC} = f\,(M, R_g, V_p \text{ y sus distribuciones})$$

Valores de $K_{SEC} > 1$ indican la presencia de fenómenos de adsorción. Se han desarrollado numerosos modelos teóricos de fraccionamiento en SEC que modelan el coeficiente de partición K_{SEC} para distintas especies moleculares, para distintas geometrías de poros, incluyendo consideraciones termodinámicas y estadísticas, etcétera.

* * *

En lo que sigue, analizaremos las potencialidades y limitaciones de las distintas combinaciones posibles de sensores cromatográficos.

4.2. Configuración 1. Sensor de concentración y calibración con patrones angostos

4.2.1. La calibración directa

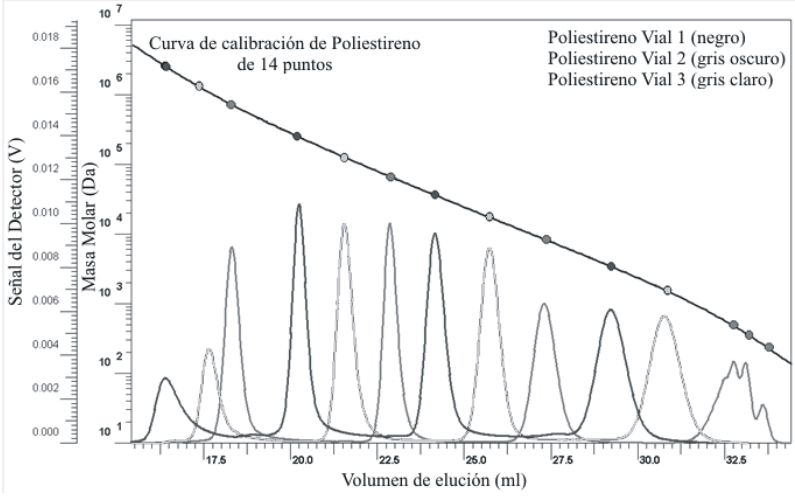
La situación ideal es disponer de patrones angostos del polímero que se desea analizar. Lamentablemente, en lo comercial se dispone de patrones angostos de un conjunto relativamente reducido de homopolímeros. En las listas siguientes se presentan los patrones disponibles, clasificados según requieran solventes orgánicos o acuosos.

Patrones para solventes orgánicos	Patrones para solventes acuosos
Poliestireno	
Poli(α–metilestireno)	
Poliisopreno	Polióxido de etileno
Polibutadieno	Polisulfonato de estireno
Polietileno	Dextranos
Polióxido de etileno	Pululanos
Polimetacrilato de metilo	Poliácido acrílico
Politetrahidrofurano	
Poliácido acrílico	

Nótese que no existen patrones angostos ni de copolímeros ni de polímeros de DMMs anchas como el PET o el Nylon 6,6.

Calibración con patrones angostos

En la figura siguiente se muestran los cromatogramas másicos de 12 patrones de PS que cubren un rango de M_{picos} entre 550 y 3.000.000 g/mol. Se muestran tres cromatogramas superpuestos indicados con distintos tono de grises que se obtuvieron por inyección de mezclas de distintos patrones.



La curva de calibración log$M(V)$ se ajusta con los volúmenes de retención de los picos o máximos de los patrones, cuyas masas molares (M_{pico}) son normalmente

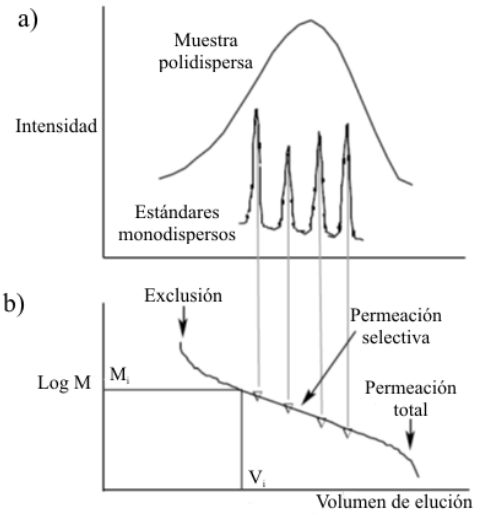
provistas por los fabricantes. En ciertos casos, solo se dispone de los valores de $\bar{M}_n$ o de $\bar{M}_w$. Si se dispone de ambos valores medios $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$, entonces se puede estimar M_{pico} como $\sqrt{\bar{M}_n \times \bar{M}_w}$. (El uso de la media geométrica de $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$ para estimar M_{pico} presupone que las DMMs de los patrones responden a funciones normal logarítmicas.)

Nótese que, por la alta resolución de la técnica a bajas masas molares, el patrón de PS de menor peso molecular medio se fracciona en los picos del dímero, trímero y tetrámero a múltiplos de las masas molares de unidades repetitivas del estireno (= 104 g/mol). Esto permite determinar 3 puntos de la curva de calibración con el mismo patrón.

Homopolímeros lineales: distribución de masas molares y masas molares medias a partir de cromatogramas másicos y calibraciones directas

Consideremos la forma de calcular la DMM de un homopolímero incógnita cuando se dispone de: a) un cromatógrafo con sensor de concentración; y b) un conjunto de patrones angostos del mismo polímero que se desea analizar.

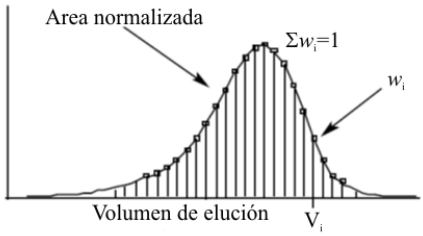
La fig. a) compara el cromatograma másico del polímero en estudio con el cromatograma másico de una mezcla de cuatro patrones angostos; y la fig. b) muestra la calibración directa obtenida a partir de los patrones. El cálculo requiere de los siguientes pasos.



Primero, se digitaliza el cromatograma del polímero en análisis a intervalos regulares de ΔV, lo que genera un conjunto de duplas (V_i, h_i), donde h_i son las alturas del cromatograma por encima de la línea de base.

Segundo, se normalizan las alturas del cromatograma h_i en las fracciones másicas $w_i = (h_i/\Sigma h_i)$ de las hipotéticas especies moleculares que describirán la distribución discreta.

Tercero, mediante la curva de calibración se transforman los volúmenes de retención V_i en masas molares M_i. Cuarto, puede demostrarse que (a pesar de que las fracciones másicas hipotéticas w_i se encuentran equiespaciadas en ΔV (y no en ΔM), las masas molares medias pueden calcularse directamente a partir de las duplas (M_i, w_i) mediante las fórmulas habituales que se muestran a continuación.



$$\bar{M}_w = \sum w_i \, M_i$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}}$$

$$[\eta] = \sum w_i \left[\eta_i\right] = K \sum w_i \, M_i^a$$

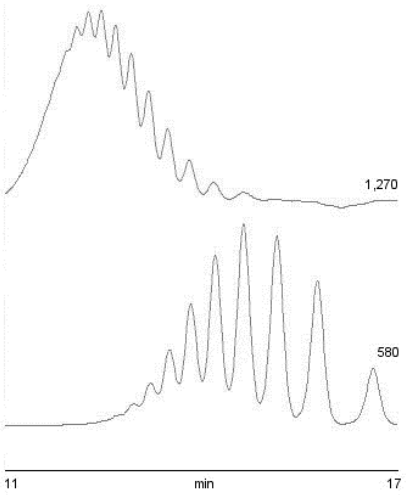
Nótese también que: a) puede estimarse la viscosidad intrínseca global si se conocen las constantes de MHS para la combinación de polímero–solvente– temperatura; y b) es posible representar una DMM discreta hipotética de la forma w_i *vs.* M_i. Pero en tal caso nótese que los puntos discretos de la distribución no resultan equiespaciados en *M* y por ello no es válido representar a la distribución continua equivalente uniendo a dichos puntos con tramos rectos (!).

4.2.2. DMMs continuas y la distorsión cromatográfica

Estrictamente, las DMMs son funciones *discretas* y, por ejemplo, los homopolímeros exhiben solo masas molares a múltiplos de la masa molar de la unidad repetitiva.

En el caso de los *oligómeros*, la resolución en SEC alcanza para medir las funciones discretas reales a partir de los picos individuales a múltiplos de la unidad repetitiva.

La figura adjunta muestra los cromatogramas de dos patrones de PS. En el cromatograma superior, el máximo de los máximos exhibe *M* = 1270 g/mol. En el cromatograma inferior, el máximo de los máximos exhibe *M* = 580 g/mol.



La baja resolución de la técnica a altos *M* impide resolver las miles de especies moleculares distintas, y por ello lo normal es representar a las DMMs como funciones continuas. Si bien las distribuciones continuas pueden representarse con ejes lineales o logarítmicos de *M*, veremos a continuación que los ejes logarítmicos son más afines al fraccionamiento cromatográfico, y por ello son más usados.

Si se desea representar a las masas molares con *ejes lineales*, entonces las distribuciones continuas deben representarse como $\left(\frac{dw}{dM}\right)$ *vs M*; y verificar las siguientes restricciones: a) el área bajo la distribución continua debe representar a la masa total inyectada; y b) entre dos masas molares arbitrarias M_1 y M_2, el cociente

del área bajo la curva entre M_1 y M_2 y el área total debe representar a la fracción másica de especies moleculares con masas molares entre M_1 y M_2. Es decir, debe verificarse que:

$$\int_0^{\infty} \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}M}(M)\,\mathrm{d}M = W \quad \text{= Masa total de la muestra} \tag{32}$$

y $$\left(\int_{M_1}^{M_2} \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}M}(M)\,\mathrm{d}M \right) \Big/ W \quad \text{= Fracc. másica de especies con } M \text{ entre } M_1 \text{ y } M_2$$

En cambio, empleando ejes logarítmicos de abscisas, las distribuciones continuas se representan como $\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}(\log M)}\right)$ *vs* $\log M$, y debe verificarse lo siguiente:

$$\int_0^{\infty} \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}(\log M)}(M)\,\mathrm{d}\log M = W \quad \text{= Masa total de la muestra} \tag{33}$$

$$\left(\int_{M_1}^{M_2} \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}(\log M)}(M)\,\mathrm{d}\log M \right) \Big/ W \text{ = Fracc. másica de especies con } M \text{ entre } M_1 \text{ y } M_2$$

Por otro lado, el área bajo la curva del cromatograma másico continuo $s_{DR}(V)$ también debe verificar que:

$$\int_0^{\infty} s_{\mathrm{DR}}(V)\,\mathrm{d}V = W \tag{34}$$

Igualando (32) y (34), derivando, y teniendo en cuenta que las variaciones positivas en *M* se corresponden con variaciones negativas en *V*, se obtiene:

$$-\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}M}(M)\,\mathrm{d}M = s_{\mathrm{DR}}(V)\,\mathrm{d}V$$

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}M}(M) = -\frac{s_{\mathrm{DR}}(V)}{\left(\mathrm{d}M \big/ \mathrm{d}V\right)} \tag{35}$$

La ec. (35) representa a la distorsión cromatográfica e indica que las ordenadas de $\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}M}\right)$ *vs. M* lineal, se calculan dividiendo a las alturas del cromatograma másico continuo por la pendiente de la curva calibración de la forma *M*(*V*), es decir con escala lineal para *M* en lugar de log*M*.

Supongamos ahora el caso más simple, donde la curva de calibración en su forma log*M*(*V*) resulta "lineal". En tal caso, la pendiente ($\frac{\mathrm{d}\log M}{\mathrm{d}V}$) es constante, y multiplicando el miembro derecho de la ec. (35) por el cociente (dlog*M*)/(dlog*M*), se obtiene:

$$-\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}M}(M) = \frac{s_{\mathrm{DR}}(V)}{\mathrm{d}M \big/ \mathrm{d}V}\left(\frac{\mathrm{d}\log M}{\mathrm{d}\log M}\right) = \frac{s_{\mathrm{DR}}(V)}{\frac{\mathrm{d}\log M}{\mathrm{d}V}\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}\log M}} = \frac{s_{\mathrm{DR}}(V)}{\frac{\mathrm{d}\log M}{\mathrm{d}V}}\frac{\mathrm{d}\log M}{\mathrm{d}M}$$

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}M}(M) = -\frac{1}{\left(\frac{\mathrm{d}\log M}{\mathrm{d}V}\right)}\frac{s_{\mathrm{DR}}(V)}{M} \tag{36}$$

La última ecuación indica que, con calibraciones "lineales" con $\left(\frac{\mathrm{d}\log M}{\mathrm{d}V}\right)$ constante, las ordenadas de la DMM continua con eje lineal $[\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}M}(M)]$ se obtienen dividiendo por M a las ordenadas de $s_{\mathrm{DR}}(V)$. En definitiva, con calibraciones "lineales" conviene representar a la DMM con eje de log M. En efecto, igualando las ecs. (33) y (34), resulta:

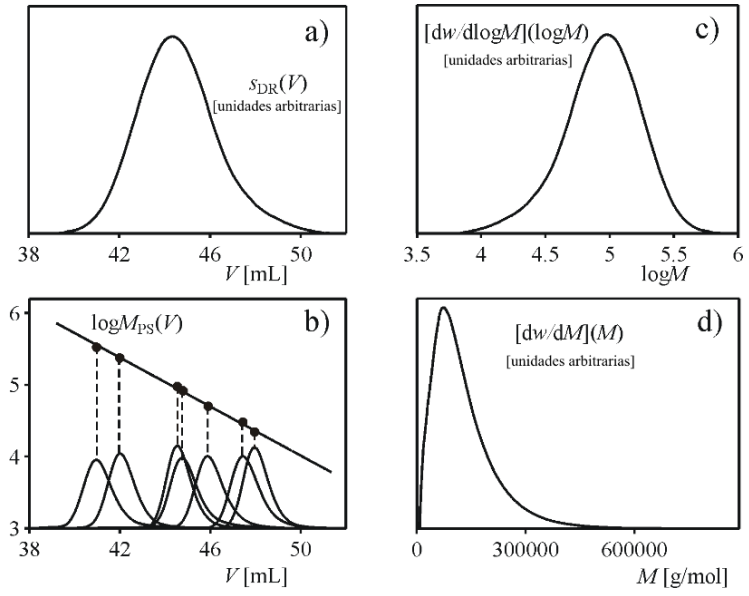
$$-\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}(\log M)}(\log M)\,\mathrm{d}(\log M) = s_{\mathrm{DR}}(V)\,\mathrm{d}V$$

$$-\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}(\log M)}(\log M) = \frac{s_{\mathrm{DR}}(V)}{\frac{\mathrm{d}(\log M)}{\mathrm{d}V}} \tag{37}$$

Pero como $\left(\frac{\mathrm{d}\log M}{\mathrm{d}V}\right)$ es constante, podemos representar a la MMD como $\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}(\log M)}\right)$ *vs.* $(\log M)$, uniendo directamente a los puntos equiespaciados en log M y sin necesidad de corregir las alturas del cromatograma másico.

Ej.: DMM de un PS lineal a partir de un cromatograma másico y una calibración lineal

Consideremos los datos de las figs. a) y b). La fig. a) muestra el cromatograma másico medido discreto $s_{\mathrm{DR}i}(V_i)$, que consta de 118 puntos a intervalos regulares ΔV = 0,088 ml. La fig. b) muestra los cromatogramas másicos de patrones angostos de PS con su correspondiente calibración "lineal" $\log M_{\mathrm{PS}}(V)$.



En las figs. c) y d) se presentan las DMMs resultantes cuando se emplean abscisas logarítmicas y lineales, respectivamente. La fig. c) muestra la distribución continua [d*w*/dlog*M*] *vs.* (log*M*) que se obtiene directamente uniendo las ordenadas de los puntos resultantes de transformar el eje *V* en el eje log*M*. Nótese que, debido a la calibración "lineal", los puntos de la fig. c) se encuentran equiespaciados en $\Delta(\log M)$ y que la fig. c) resulta una imagen especular de la fig. a).

La fig. d) expone la distribución continua con eje lineal de *M*: [d*w*/d*M*](*M*). Fue obtenida dividiendo primero a cada una de las alturas de la fig. c) por los *M* correspondientes y luego uniendo los puntos resultantes no equiespaciados en el eje de *M* lineal. Nótese que el no equiespaciado de los puntos no se observa cuando se representa a la distribución con una curva continua [fig. d)].

Consideremos, por último, el cálculo de las masas molares medias. Los puntos del cromatograma másico discreto $c_j(V_j)$ se encuentran equiespaciados en ΔV pero no en ΔM. Sin embargo, suponiendo que la distribución se compone de unas pocas especies moleculares discretas $c_j(M_j)$, entonces puede demostrarse que las masas molares medias se calculan aplicando las fórmulas tradicionales directamente a los pares de valores (c_j, M_j); es decir con:

$$\overline{M}_{\mathrm{n}} = \frac{\sum c_j}{\sum c_j / M_j} \qquad \overline{M}_{\mathrm{w}} = \frac{\sum M_j\, c_j}{\sum c_j}$$

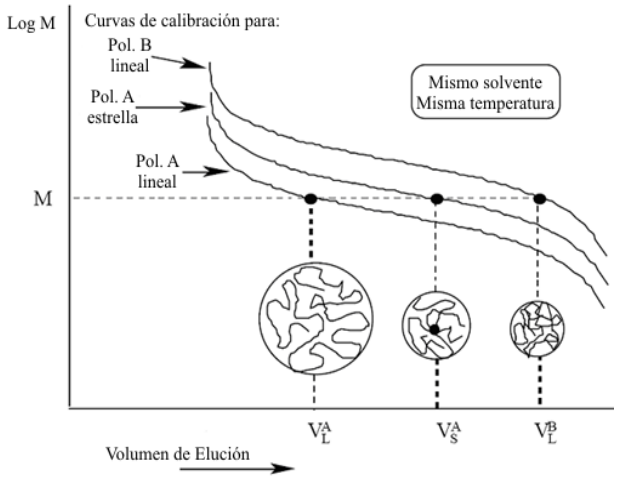
$$\overline{M}_{\mathrm{z}} = \frac{\sum M_j{}^2\, c_j}{\sum M_j\, c_j} \qquad \overline{M}_{\mathrm{v}} = \left[\frac{\sum M_j{}^{\mathrm{a}}\, c_j}{\sum c_j}\right]^{1/\mathrm{a}}$$

En el ejemplo anterior resultan $\overline{M}_n$ = 79.500 g/mol y $\overline{M}_w$ = 128.500 g/mol. Cabe notar que es numéricamente más exacto calcular las masas molares medias directamente a partir de los cromatogramas originales que a partir de puntos interpolados a intervalos regulares de *M* empleando la DMM de la fig. c).

4.2.3. La calibración universal (Benoit *et al.*, 1968)

Aun asumiendo un fraccionamiento perfecto según volúmenes hidrodinámicos, las calibraciones directas log*M vs. V* dependen de la topología molecular y de la naturaleza química del polímero analizado.

En la figura siguiente se comparan las calibraciones directas de 2 homopolímeros lineales (PA y PB), con la calibración de un homopolímero también PA, pero de topología estrella de 4 ramas.



A una misma masa molar, se observa que los volúmenes hidrodinámicos del PA lineal son mayores que los volúmenes hidrodinámicos del PB lineal, y que los volúmenes hidrodinámicos del PA estrella son intermedios entre los dos primeros.

El concepto de la calibración "universal" se basa en que la técnica fracciona según V_h; y que en condiciones θ no perturbadas, se verifica:

$$V_h \propto [\eta] \times M$$

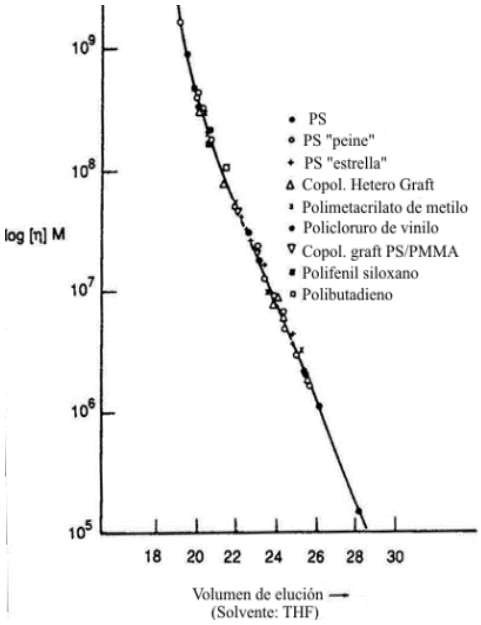
Basados en la última expresión, Benoit y col. (1968) propusieron reemplazar a las muchas posibles calibraciones directas por una única calibración universal de la forma: log{$[\eta]\times M$} *vs. V*, en lugar de log*M vs. V*.

La calibración resultante es solo "universal" para el dado conjunto de condiciones cromatográficas, y generalmente se la representa como:

$$\log J(V) = \log\{[\eta]\times M\}(V)$$

La figura siguiente fue tomada del artículo original de Benoit y col. (1968) y demuestra que el concepto de calibración universal es aplicable a muy distintos tipos de polímeros.

Nótese que, independientemente de la naturaleza química y la topología molecular en cada volumen de retención, se verifican las siguientes igualdades:



$$J(V) = [\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 = [\eta]_3 M_3 = \ldots$$

donde 1, 2, etcétera, representan a los distintos tipos de polímeros.

Determinación de la calibración $J(V)$ con patrones angostos de PS

Deseamos determinar $J(V)$ a partir de una calibración directa obtenida con patrones lineales angostos de PS [$\log M_{PS}(V)$]. Además, conocemos las constantes de MHS para el PS (K_{PS} y a_{PS}) en las condiciones de análisis. Reemplazando la expresión de MHS $\{[\eta]_{PS} = K_{PS} M_{PS}^{a_{ps}}\}$ en $J(V) = \{[\eta]_{PS} \times M_{PS}\}(V)$, resulta:

$$J(V) = \left\{K_{PS}\ M_{PS}^{\ a_{PS}+1}\right\}(V)$$

Masas molares instantáneas de un polímero desconocido X empleando el concepto de la calibración universal

Existen dos soluciones posibles. La primera es medir en línea la viscosidad intrínseca instantánea del polímero desconocido $[\eta]_X(V)$, y directamente aplicar:

$$M_X(V) = \frac{J(V)}{[\eta]_X(V)} = \frac{\left\{K_{PS}\ M_{PS}^{\ a_{PS}+1}\right\}(V)}{[\eta]_X(V)}$$

La segunda es conocer los valores de las constantes de MHS del polímero analizado (K_X y a_X) en las condiciones del análisis. En tal caso, reemplazando a $[\eta]_X(V) = K_X M^{a_X}(V)$ en $\{[\eta]_X \cdot M_X\}$, resulta:

$$\{[\eta]_X \times M_X\} = J = K_X M_X^{\ a_X+1}$$

Y entonces:

$$M_x(V) = \left[\frac{J(V)}{K_x}\right]^{1/(a_x+1)} = \left[\frac{\left\{K_{PS} M_{PS}^{\,a_{PS}+1}\right\}(V)}{K_x}\right]^{1/(a_x+1)}$$

La última expresión permite calcular la masa molar del polímero en estudio a partir de la calibración directa para el PS y las constantes de MHS del PS y del polímero en estudio. Nótese que dicha expresión se deriva directamente del concepto de la calibración universal y sin necesidad de explicitar a dicha calibración como $\log\{[\eta]\times M\}$ *vs. V*. Nótese también que esta última ecuación implica suponer *valores constantes* para K_x y a_x, y por ello en principio resultaría inaplicable a polímeros de ramas largas aleatorias donde el exponente a_x disminuye con *M*.

4.2.4. Generalización de la calibración universal (Hamielec y Ouano, 1978)

Supongamos analizar un polímero cromatográficamente complejo en un equipo ideal con resolución infinita; es decir: con fraccionamiento según los volúmenes hidrodinámicos y en ausencia de ensanchamiento instrumental. A pesar de la resolución perfecta, la naturaleza compleja del analito hace que coexista una variedad de masas molares en la celda de detección.

Desafortunadamente, no existen patrones de polímeros sintéticos perfectamente uniformes en *M*. Si disponemos de las masas molares medias $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$, etcétera de los patrones polidispersos, entonces serían posibles varias calibraciones universales $\log([\eta]M)$ según qué masa molar media se decida elegir. Surge entonces la pregunta de cuál de dichas medias debería usarse para obtener una calibración universal más representativa.

Con resolución infinita y polímeros cromatográficamente complejos, todas las moléculas presentes en la celda de medición exhibirán un único V_h pero una variedad de masas molares M_i. Además, en cada volumen de retención, las distintas especies moleculares presentes en la celda deben verificar:

$$J_{PS}(V) = [\eta]_1(V)\, M_1(V) = [\eta]_2(V)\, M_2(V) = \ldots = [\eta]_i(V)\, M_i(V)$$

Supongamos que la viscosidad intrínseca global instantánea se obtiene por suma de las contribuciones másicas individuales. En tal caso, la media en peso de la viscosidad intrínseca será:

$$[\eta]_w(V) = \sum_i [\eta]_i(V)\, \omega_i(V)$$

donde $\omega_i(V)$ es la fracción másica de la fracción *i*. Entonces:

$$[\eta]_w(V) = \sum_i \frac{J_{PS}(V)}{M_i(V)} \omega_i$$

$$[\eta]_w(V) = J_{PS}(V) \sum_i \left[\frac{\omega_i}{M_i(V)}\right]$$

Y recordando que $\bar{M}_n(V) = \left[\sum_i \frac{w_i}{M_i}\right]^{-1}$, resulta:

$$J_{PS}(V) = \log\{[\eta]_w(V) \times \bar{M}_n(V)\}$$

La última ecuación sugiere lo siguiente: 1) la calibración universal debería determinarse a partir de los $\bar{M}_n$ globales de los patrones usados; y 2) la calibración universal de la forma $\log\{[\eta]_w \times \bar{M}_n\}(V)$ combinada con mediciones de viscosidad intrínseca permitirían determinar valores instantáneos exactos de $M_n(V)$. Por lo antedicho, resulta desafortunado que no existan comercialmente sensores en línea para $M_n(V)$. Nótese que la función $M_n(V)$ la representamos sin la barra sobre la *M*, a efectos de enfatizar que se trata de una media local o instantánea y no de la media en número del polímero global.

4.3. Configuración 2. Detección dual DR/UV para estimar la DMM y la variación de la composición química en copolímeros

Se desea aplicar detección dual DR/UV para analizar un copolímero genérico poli(A–*co*–B) cuya composición es variable con la masa molar. A tales efectos, supondremos, por ejemplo, que mientras que la señal del DR [$\Delta n(V)$] detecta a ambos tipos de unidades repetitivas (A y B), la señal de UV [$A(V)$] responde solo a las unidades del tipo A. En tal caso, podemos escribir las siguientes ecuaciones para cada uno de los cromatogramas medidos.

a) Cromatograma UV

$$A(V) = \kappa_A \, c_A(V) = \kappa_A \, p_A(V) \, c(V)$$

donde κ_A es el coeficiente de extinción del homopolímero PA a la longitud de onda seleccionada; $c_A(V)$ es la concentración másica instantánea de unidades repetitivas de A; p_A es la fracción másica de A en el copolímero; y $c(V)$ es la concentración másica total instantánea.

b) Cromatograma DR

$$\Delta n(V) = \left\{ \nu_A \; p_A(V) + \nu_B \left[1 - p_A(V) \right] \right\} c(V)$$

donde (ν_A, ν_B) son las variaciones específicas del índice de refracción para los homopolímeros PA y PB.

Supongamos además que se conocen los valores de las constantes ν_A, ν_B y κ_A. (Dichas constantes se estiman mediante apropiadas calibraciones de los sensores, inyectando concentraciones conocidas de homopolímeros PA y PB.) En tal caso, las incógnitas $c(V)$ y $p_A(V)$ se estiman mediante:

$$c(V) = \frac{\Delta n(V)}{\nu_B} + \frac{\nu_A - \nu_B}{\kappa_A \; \nu_B} A(V)$$

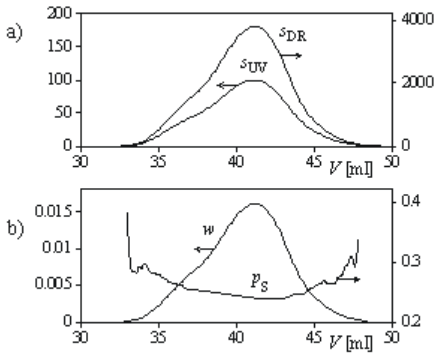
$$p_A(V) = \frac{\nu_B \left[\dfrac{A(V)}{\Delta n(V)} \right]}{\kappa_A + (\nu_A - \nu_B) \left[\dfrac{A(V)}{\Delta n(V)} \right]}$$

Nótese que, mientras que $c(V)$ se calcula como una combinación lineal de las mediciones [$\Delta n(V)$ y $c(V)$], $p_A(V)$ requiere calcular un cociente de señales, por lo cual las mediciones de $p_A(V)$ son solo confiables en un rango intermedio de los cromatogramas DR y UV.

Ej.: Análisis de un caucho SBR grado 1502 (un copolímero aleatorio de composición másica global de estireno de 23,5 %)

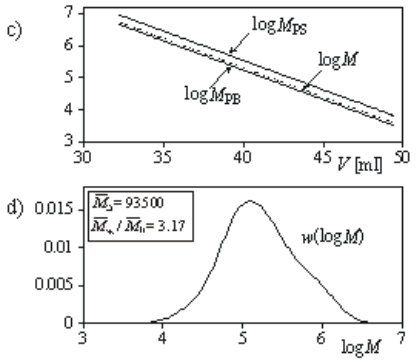
Supongamos que a λ = 256 nm, la señal UV responde a los grupos fenilo del estireno, pero no a las unidades del PB.

La fig. a) muestra los cromatogramas medidos. A partir de ellos (y antes de calcular las masas molares), aplicamos las ecuaciones anteriores para calcular $c(V)$ y $p_S(V)$. Los resultados se presentan en la fig. b).



Se observa que la composición química del copolímero casi no varía con M y que aparecen errores en las colas de los cromatogramas. Por otra parte, las masas molares del copolímero log$M(V)$ se estimaron por interpolación con $p_S(V)$ entre las calibraciones directas obtenidas con patrones de PS y PB (ver fig. c).

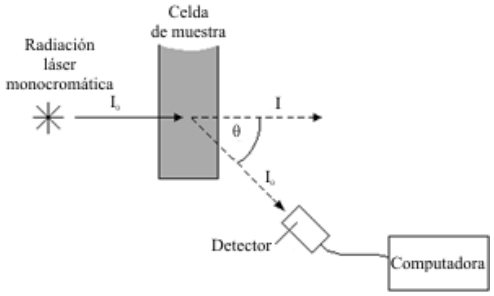
Por último, a partir de $c(V)$ y log$M(V)$, se elimina la variable intermedia V y se estima la DMM de la fig. d). En este caso, nótese que la calibración interpolada del copolímero resulta casi una recta. Por este motivo, los puntos de la distribución se encuentran casi equiespaciados en log$M$ y la MMD se representa como w(log$M$).



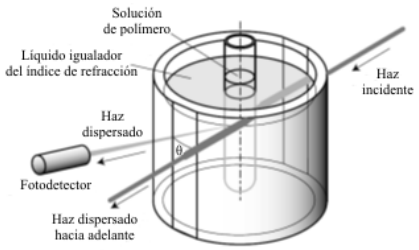
4.4. Configuración 3. Detección dual DR/LS para la determinación de la DMM y los radios de giro

Repasemos primero los conceptos generales de la dispersión de luz estática vistas en el capítulo 6. Los equipos "fuera de línea" permiten estimar los valores globales de la masa molar media en peso ($\overline{M}_w$) y del radio de giro cuadrático medio $\langle R_g^2 \rangle$. A tales efectos, la solución de la muestra es irradiada con una luz monocromática y polarizada en el rango visible y se mide la luz dispersada a ángulos θ variables entre cerca de 0 º y hasta cerca de 180 º.

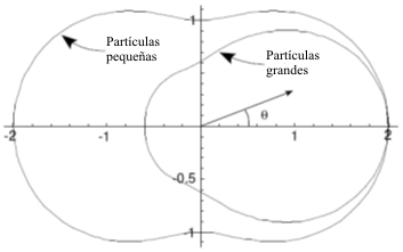
La figura siguiente muestra un esquema general de la medición



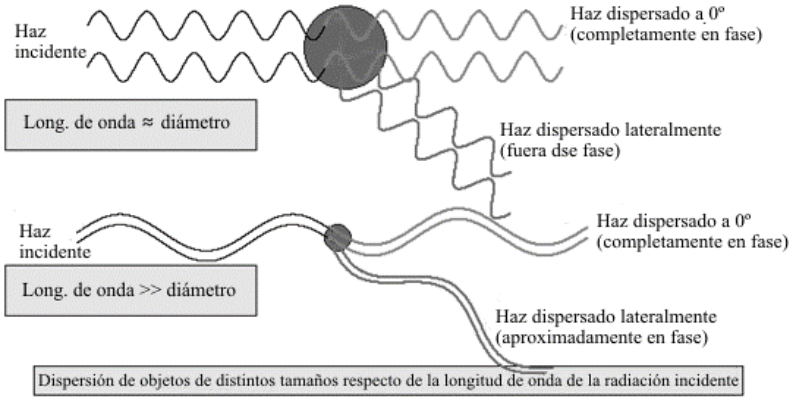
La figura adjunta ilustra la celda de medición del equipo *Brookhaven/ Malvern*.



La figura adjunta presenta la intensidad de luz dispersada a distintos ángulos cuando se analizan partículas chicas y grandes con respecto a la longitud de onda del haz incidente.

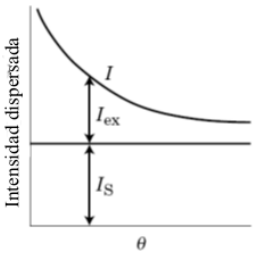


Las partículas grandes exhiben tamaños moleculares similares a la longitud de onda incidente, y esto genera el fenómeno indeseable de la interferencia destructiva, que no ocurre a $\theta = 0°$ pero aumenta con θ. En el gráfico siguiente se ilustra el fenómeno de la interferencia destructiva.



La intensidad de la luz dispersada (I) contiene contribuciones tanto del polímero (I_{ex}) como del solvente (I_S). La dispersión en exceso I_{ex} es el incremento de la intensidad dispersada de la solución de polímero, I, sobre la del solvente puro, I_s.

Las moléculas del solvente son pequeñas, y por eso I_S no depende de θ. En cambio, I_{ex} depende fuertemente de θ para los altos polímeros, como se muestra en la figura adjunta.



4.4.1. Sensores cromatográficos

El objetivo principal de los sensores de dispersión de luz es estimar la masa molar instantánea del efluente cromatográfico [$M_w(V)$], y para ello deben estimarse los "excesos" de Rayleigh a $\theta \cong 0$ º. Estos excesos pueden determinarse de dos maneras distintas: mediante extrapolaciones a 0° de varias señales medidas a distintos ángulos finitos, o directamente por medio del empleo de sensores de bajo ángulo.

Para distintos ángulos θ arbitrarios se calcula el conjunto de cromatogramas $s_{LS}(\theta,V)$ a partir de los correspondientes "excesos" de Rayleigh (I_{ex}) y de la intensidad del haz incidente (I_0) como:

$$s_{LS}(\theta,V) = \Delta R(\theta,V) = \frac{r^2}{V_d}\frac{I_{ex}(\theta,V)}{I_0(V)}$$

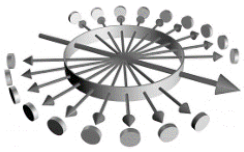
donde r es la distancia al detector; V_d es el volumen "efectivo" de dispersión (menor que el volumen de la celda); I_{ex} es el "exceso" de luz dispersada con respecto al solvente puro; e I_0 es la intensidad de la luz monocromática incidente (normalmente roja). Del conjunto de cromatogramas a varios ángulos, se obtiene un único cromatograma extrapolado a $\theta = 0$ º, que denominaremos:

$$s_{\mathrm{LS},\theta\to 0}(V) = \Delta R_{\theta\to 0}(V) = \frac{r^2}{V_d}\frac{I_{ex,\theta\to 0}(V)}{I_0(V)}$$

A continuación, se presentan los varios tipos posibles de sensores LS "en línea".

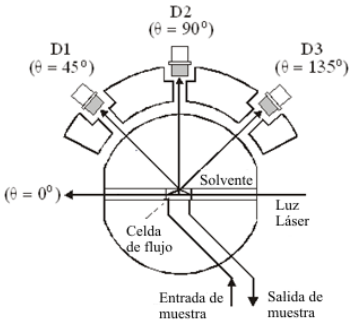
Sensor Wyatt de 18 ángulos

A cada volumen de retención se mide el exceso de intensidad de luz dispersada a 18 ángulos distintos y del conjunto de señales se estima la señal extrapolada a $\theta \to 0$. Se emplea para analizar altos polímeros, de hasta 10^8 g/mol y radios moleculares.



Sensor Wyatt de 3 ángulos

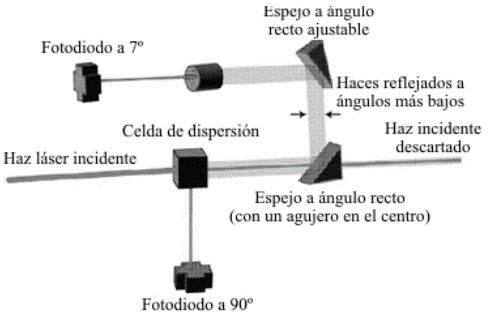
Con bajos polímeros no afecta la interferencia destructiva, y entonces puede usarse solo la medición a 90 º. Este sensor permite estimar la interferencia destructiva pero no realizar extrapolaciones a $\theta \to 0$. Se lo emplea para analizar polímeros de $M < 10^5$ g/mol.



Sensor de dos ángulos (90 º y 7 º)

Con bajos polímeros se usa el fotodiodo a 90 º.

Con altos polímeros se usa el sensor que colecta la luz dispersada a bajos ángulos (en una sección circular alrededor de los 7 º), lo que evita la necesidad de extrapolar a 0 º.



4.4.2. Ecuaciones básicas

Combinemos ahora la señal del refractómetro diferencial que supondremos proporcional a la concentración másica instantánea $c(V)$ con el (o los) cromatograma(s) del sensor de dispersión de luz.

Aplicando la teoría de dispersión de luz estática a las mediciones de $c(V)$ y $R_\theta(V)$ a un ángulo de medición arbitrario θ, resultan las siguientes expresiones generales:

$$\frac{H\,c(V)}{R_\theta(V)} = \frac{1}{M_w(V)\,P(V)} + 2\,A_2\,c(V) \tag{38}$$

$$H = \frac{4\,\pi^2\,n^2\,(\partial n/\partial c)^2}{\lambda^4\,\mathrm{N_{Av}}} \tag{39}$$

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{16\,\pi^2\,n^2}{3\,\lambda^2} R_g^2(V)\ \ \mathrm{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{40}$$

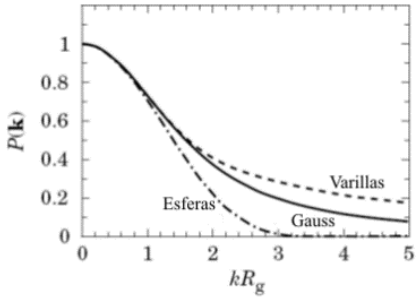
donde $M_w(V)$ es la masa molar media en peso instantánea;
* H es la "constante" óptica;
* A_2 es el 2do. coeficiente del virial;
* n es el índice de refracción del solvente;
* $\partial n/\partial c$ es la variación específica del índice de refracción de la solución (variable para copolímeros!);
* λ es la longitud de onda del haz incidente;
* $P(\theta)$ es el factor de forma que $\to 1$ cuando $\theta \to 0$; y
* R_g^2 (= $\langle R_g^2 \rangle_w$) es el radio de giro medio en peso, es decir: $\langle R_g^2 \rangle_w = \sum_i \omega_i \langle R_g^2 \rangle_i$.

En la ec. (38), nótese que el *exceso de Rayleigh reducido* $R_\theta(V)/c(V)$ elimina el efecto de la concentración sobre la medición, por lo que dicha variable resulta proporcional a $M_w(V)$.

La ec. (40) es válida para *cadenas aleatorias gaussianas* en el límite de $\theta \to 0$. Pero, más generalmente, el factor de forma depende del módulo del vector de dispersión (k), que a su vez depende de n, λ y θ según:

$$k = \frac{4\,\pi\,n}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2}$$

La figura adjunta presenta la variación del factor de forma P con el producto $k\,R_g$ para cadenas aleatorias gaussianas, partículas esféricas y varillas. Nótese que, independientemente de la forma molecular, $P(\theta) \to 1$ con $\theta \to 0$.



Para determinar $M_w(V)$ mediante las ecs. (38–40) se requieren dos extrapolaciones: 1) a $\theta \to 0$ para que $P(\theta) \to 1$; y 2) a $c \to 0$ para que el término [2 $A_2\,c(V)$] también tienda a 0.

En mediciones globales no cromatográficas (ver capítulo 6), se estiman valores medios mediante los Gráficos de Zimm, donde se representa a ($H\,c/R_\theta$) *vs.* ($\sin^2(\theta/2)$ + cte.$\times c$). La figura siguiente expone el Gráfico de Zimm para las mediciones de una muestra a 5 concentraciones distintas.

Extrapolando las mediciones a (c = 0), se genera una recta de pendiente:

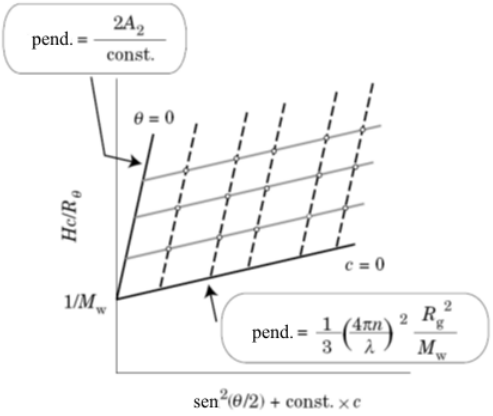
$(1/3)(4\,\pi\,n/\lambda)^2\,{R_g}^2/M_w$.

Extrapolando las mediciones a θ = 0°, se genera una recta de pendiente:

$$2\,A_2/\text{const.}$$

Y ambas rectas extrapoladas se intersectan en:

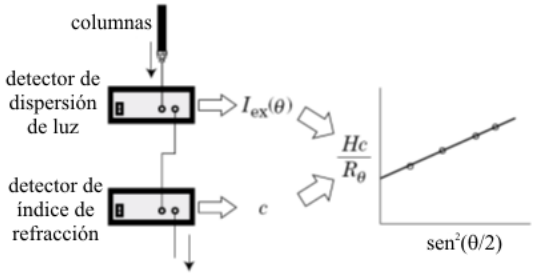
$$1/M_w.$$



Los gráficos de Zimm de muestras globales permiten estiman los siguientes valores medios: a) $^1/_{\overline{M}_w}$ a partir de las ordenadas al origen de ambas extrapolaciones; b) A_2 de la pendiente de la recta extrapolada a $\theta \to 0$; y c) $\langle R_g^2 \rangle$ de la pendiente de la recta extrapolada a $c \to 0$ y el valor de $\overline{M}_w$.

Analicemos ahora las mediciones cromatográficas. En SEC, la extrapolación a $c \to 0$ se hace innecesaria por las bajísimas concentraciones del eluyente luego del fraccionamiento cromatográfico. Por ello, se anula el segundo sumando de la derecha de la ec. (38), y se simplifica el Gráfico de Zimm. El uso de un detector de dispersión de luz en línea en serie con un detector de concentración permite obtener un gráfico de Zimm para cada fracción del eluyente y, a partir del mismo, estimar el peso molecular y el radio de giro en función del volumen de retención, sin requerir de patrones de calibración. Lo anterior se ilustra en la figura siguiente para un sensor de dispersión de múltiples ángulos conectados en serie con un refractómetro diferencial.

Del conjunto de las señales de LS, y a cada volumen de retención, se calculan ($H\,c/R_\theta$) y $\text{sin}^2(\theta/2)$, y el gráfico de Zimm se reduce a una única recta (ver gráfico adjunto).



La ordenada al origen del gráfico de Zimm es $1/M_w(V)$. Entonces,, calculamos en línea el valor instantáneo de M_w mediante:

$$M_w(V) = \frac{1}{H}\left(\frac{R_{\theta\to 0}(V)}{c(V)}\right)$$

Además, podemos calcular el radio de giro medio cuadrático instantáneo mediante:

$$\frac{\text{Pendiente}}{\text{Ordenada al origen}} = \frac{16\,\pi^2\,\langle R_g^2\rangle_w}{3\,\lambda^2}$$

Nótese que con un sensor de bajo ángulo (LALS) se estima $M_w(V)$ como antes, pero no puede estimarse $R_g(V)$. (Para los radios de giro, se requiere medir a múltiples ángulos y determinar la pendiente del Gráfico de Zimm.)

Por último, la tabla siguiente muestra valores de la variación específica del índice de refracción ($^{\partial n}/_{\partial c}$) para varias combinaciones de polímeros en THF y en solventes acuosos a temperatura ambiente.

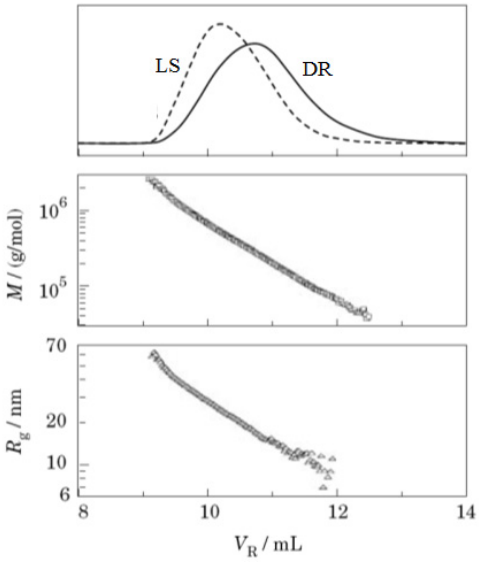
Polímero	Solvente	$^{\partial n}/_{\partial c}$ (g/ml)
Resina epoxi	Tetrahidrofurano	0,1869
Polibutadieno	Tetrahidrofurano	0,1295
Policarbonato	Tetrahidrofurano	0,1855
Polimetilmetacrilato	Tetrahidrofurano	0,0830
Poliestireno	Tetrahidrofurano	0,1845
Policloruro de vinilo	Tetrahidrofurano	0,1010
Poliuretano	Tetrahidrofurano	0,1469
Dextrano	Buffer acuoso	0,1470
Hidroxietil almidón	Buffer acuoso	0,1354
Poliacrilamida	Buffer acuoso	0,1420
Polióxido de etileno	Buffer acuoso	0,1350

4.4.3. Ejemplos de medición

Ej. 1. Análisis de un PE ramificado mediante DR/LS a múltiples ángulos

Se analiza un polietileno ramificado en tetrahidrofurano mediante un refractómetro diferencial (DR) en serie con un sensor de dispersión de luz (LS). La figura superior muestra los cromatogramas medidos.

Nótese que, a bajas masas molares, la señal del DR es más sensible que la señal de LS, y lo opuesto ocurre a altas masas molares, por eso se generan errores en los extremos de la DMM.



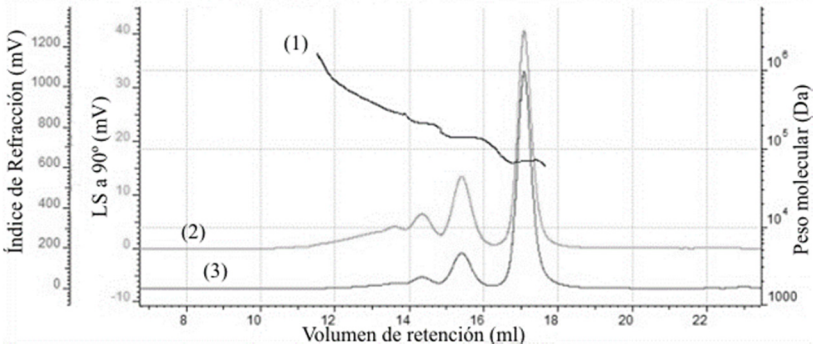
El gráfico intermedio muestra la denominada calibración local o *ad hoc* de las masas molares [log*M vs* V_R]. Dicha calibración fue estimada directamente a partir del cociente de señales empleando solo la señal de LS a θ = 90 º y no la señal de LS extrapolada a $\theta \to 0$. Esto claramente introduce errores en los resultados, pero

el ejercicio puede ser útil a efectos comparativos. Nótese que la DMMs podría luego obtenerse a partir de $c(V_R)$ y $\log M(V_R)$.

El gráfico inferior muestra la variación del radio de giro medio en peso con el volumen de retención. Se observa que dichas estimaciones son solo confiables para $M > 200.000$ g/mol.

Ej. 2. Determinación de agregados moleculares en la proteína del suero bovino (BSA)

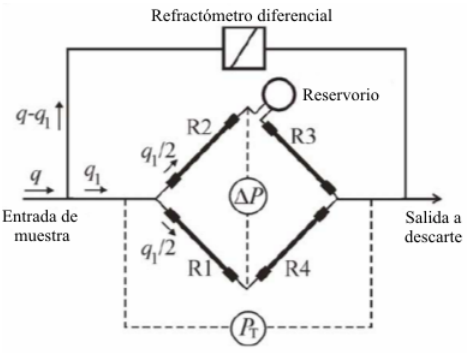
Las moléculas de BSA son rígidas, esféricas, y de masa molar fija. Sin embargo, en soluciones acuosas no todas las moléculas se encuentran aisladas sino que algunas se asocian en agregados físicos mal llamados "dímeros", "trímeros" y superiores. En la figura siguiente, la curva (3) es el cromatograma másico $c(V)$; la curva (2) es el cromatograma de LS a 90°; y la curva (1) es la calibración *ad hoc* que resulta del cociente de ambas señales. Nótese que, comparado con el cromatograma másico de la curva 3, la intensidad del cromatograma LS (curva 2) aumenta con la masa molar. La señal másica indica la presencia de un componente principal de masa molar 32000 g/mol que corresponde a las moléculas individuales, y también la presencia "dímeros" (de masa molar 66000 g/mol), "trímeros" (de masa molar 198000 g/mol), y superiores.



Como cada fracción analizada es estrictamente uniforme en su masa molar, nótese lo siguiente: a) a lo largo de cada fracción, las calibraciones resultan tramos horizontales; y b) como cada fracción exhibe una única masa molar, sus cromatogramas másicos representan directamente a las correspondientes funciones de ensanchamiento instrumental.

4.5. Configuración 4. Detección dual DR/SV para polímeros con ramas largas

En la figura adjunta, se representa la conexión en paralelo de un refractómetro diferencial (tramo superior) con un viscosímetro en línea del tipo puente de Wheatstone fluídico (tramo inferior).



El objetivo es el análisis de polímeros de ramas largas aleatorias para determinar: a) la DMM; y b) la variación del número de ramas largas por molécula con la masa molar.

4.5.1. DMM y radios de giro medios

El DR provee el cromatograma másico $c(V)$ y el viscosímetro provee el cromatograma de la viscosidad específica $[\eta_{sp}(V)]$, que se calcula mediante:

$$\eta_{sp}(V) = \frac{\eta(V) - \eta_0(V)}{\eta_0(V)} = \frac{4\,\Delta P(V)}{P_T(V) - 2\,\Delta P(V)}$$

donde $\Delta P(V)$ y $P_T(V)$ son las mediciones correspondientes. Se aplica el siguiente procedimiento de cálculo.

1) Se determina la viscosidad intrínseca del cociente de los cromatogramas:

$$[\eta]_w(V) \cong \frac{\eta_{sp}(V)}{c(V)}$$

2) Se estima una calibración local o *ad hoc* $M_v(V)$ introduciendo a $[\eta]_w(V)$ en la calibración "universal" $[J_{PS}(V) = \log\{[\eta]_w \times M\}(V)]$.

3) Se aplica la siguiente *ec. de Fox–Flory + Ptitsyn–Eizner* para estimar el radio de giro medio instantáneo en buenos solventes:

$$R_g^{\,3}(V) = \frac{1}{6^{3/2}}\left(\frac{[\eta]\,M}{\Phi}\right)$$

$$\Phi = 2{,}55\times10^{21}\,(1 - 2{,}63\,\varepsilon + 2{,}86\,\varepsilon^2); \qquad \varepsilon = \frac{2\,a - 1}{3}$$

donde a es el exponente de MHS; y cuando a = ½, ε = 0.

4) A partir del cromatograma másico $c(V)$ y la calibración *ad hoc* $M_v(V)$, se estima la MMD de la forma:

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}(\log\ M_v)}(\log\ M_v)$$

5) A partir de $R_g(V)$ y $M_v(V)$, se estima el diagrama conformacional log R_g *vs.* log M.

4.5.2. Evolución del número medio de ramas largas trifuncionales por molécula con la masa molar

La estimación de la variación con M de la media en número del número medio de ramas por molécula $b_n(M)$ se basa en las ecuaciones antes presentadas para los factores de contracción definidas sobre la base de los radios de giro medio cuadráticos y las viscosidades intrínsecas. Primero, Zimm y Stockmayer (1949) definieron el siguiente factor de contracción geométrico:

$$g \equiv \frac{\left\langle R_g^2 \right\rangle_b}{\left\langle R_g^2 \right\rangle_l} \leq 1; \quad (M_b = M_l)$$

donde se comparan los radios cuadrático medios de la molécula ramificada y su homóloga lineal a un mismo M (y no a un mismo V!).

Para polímeros aleatorios con ramas largas trifuncionales, el factor geométrico resulta:

$$g_3 = \left[\left(1+\frac{\bar{b}_n}{7}\right)^{1/2} + \frac{4\bar{b}_n}{9\pi}\right]^{-1/2}; \qquad \left(M_b = M_l\right)$$

donde $\bar{b}_n$ es la media en número del número de puntos trifuncionales por molécula. Despejando $\bar{b}_n$, resulta:

$$\bar{b}_n(V) = \frac{7.07}{g_3^2(V)} + 3.57 - \sqrt{62.7 + \frac{50.4}{g_3^2(V)}}$$

Las determinaciones de R_g por LS generan errores inaceptables para M < 200000 g/mol. Por eso, se prefiere calcular a $g_3(V)$ indirectamente a través mediciones del factor de contracción viscométrico (Zimm & Kilb, 1959):

$$g' \equiv \frac{[\eta]_b}{[\eta]_l} \leq 1 \quad \left(M_b = M_l\right)$$

y luego estimar $g(V)$ a través de la correlación empírica:

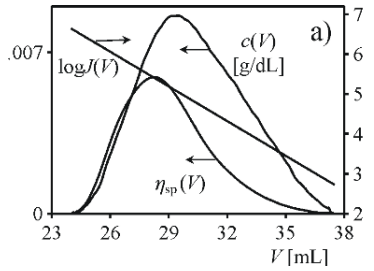
$$g' = g^{\varepsilon}$$

donde el exponente ε vale 1,2 para el PP y el PVAc.

Ejemplo: DMM y número de ramas largas por molécula en un poliacetato de vinilo (PVAc) mediante detección DR/SV y calibración "universal"

El PVAc es un polímero con ramas largas aleatorias y puntos de ramificación trifuncionales.

En la fig. (a), se presentan los datos del problema, a saber: 1) el cromatograma másico $c(V)$; 2) el cromatograma de viscosidad específica $\eta_{SV}(V)$; y 3) la calibración universal $J_{PS}(V) = \log\{[\eta] M\}(V)$.



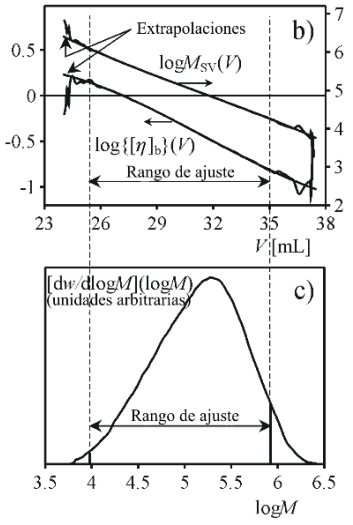
La DMM se estima mediante el procedimiento ilustrado en las figs. b) y c) siguientes. Primero, calculamos la viscosidad intrínseca instantánea del polímero ramificado (*branched*) mediante el cociente de señales (ver fig. b):

$$[\eta]_b(V) = \frac{\eta_{sp}(V)}{c(V)}$$

Luego, con $J(V) = \{M_{SV} \times [\eta]_b\}(V)$, se halla la calibración *ad hoc* mediante:

$$\log M_{SV}(V) = \log J(V) - \log[\eta]_b(V).$$

Por último, a partir de $c(V)$ y $\log M_{SV}(V)$, se representa la DMM de la forma $\left(\frac{dc}{d \log M}\right)$ *vs* $(\log M)$, ver fig. c). Para ello, las masas molares de las colas de la DMM se hallaron extrapolando la calibración calculada en el rango de ajuste intermedio del cromatograma.



Para determinar la variación del número medio de ramas/molécula con $\log M$, $\left[\bar{b}_n \; vs \; (\log M)\right]$ se aplicó el procedimiento de las figs. d)–f).

En la fig. d) se compara el gráfico de MHS para el polímero ramificado con el gráfico de MHS de su homólogo lineal. Para el polímero ramificado, log $[\eta]_b$ vs. log M_{SV} se obtuvo a partir de log $[\eta]_b(V)$ y log $M_{SV}(V)$ de fig. b). Para el homólogo lineal, las viscosidades intrínsecas se calcularon con la ec. de MHS:

$$\log [\eta]_l = \log K + a \log M$$

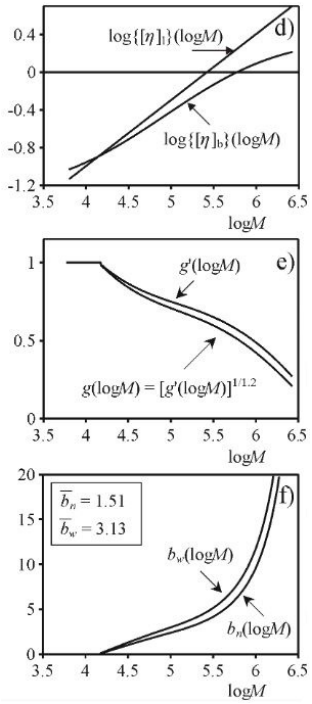
y empleando constantes (K, a) tomadas de tabla.

La fig. e) muestra las variaciones de g´ y g con log M. A tales efectos, primero se emplean los gráficos de la fig. d) para determinar g' mediante:

$$\log g' = \log [\eta]_b - \log[\eta]_l$$

Luego, como para nuestro polímero es $(g' = g^{1,2})$, calculamos g(log M) mediante:

$$g(\log M) = [g'(\log M)]^{1/1,2}$$



Por último, calculamos la variación del número medio de ramas por molécula vs. la masa molar $\bar{b}_n(\log M)$ mediante la ecuación:

$$\bar{b}_n(\log M) = \frac{7.07}{g^2(\log M)} + 3.57 - \sqrt{62.7 + \frac{50.4}{g^2(\log M)}}$$

Se aplicó una fórmula similar para calcular la variación de la media en número $\bar{b}_w(\log M)$, y los resultados se muestran en la fig. f). Se observa que, mientras la cola de bajos *M* se compone de moléculas esencialmente lineales, la cola de altos M contiene especies moleculares de hasta 15 ramas largas por molécula.

4.6. Configuración 5. Aplicaciones de la detección triple SV/LS/DR

Consideremos algunas potencialidades de la detección triple SV/LS/DR con los sensores conectados en serie. Indiquemos con $s_{\mathrm{DR}}(V) = K\, c(V)$ el cromatograma másico generado por el refractómetro diferencial (DR), y $s_{\mathrm{LS}}(V)$ el cromatograma de un sensor de LS de pequeño ángulo. La masa molar instantánea se calcula del cociente de ambas señales mediante:

$$M_{\mathrm{w}}(V) \cong \mathrm{K}_{\mathrm{LS}} \frac{s_{\mathrm{LS}}(V)}{s_{\mathrm{DR}}(V+\delta)}$$

donde δ es el volumen entre detectores y la K_{LS} representa a una constante óptica. La DMM de la forma $\frac{dc}{d(\log M_w)}(\log M_w)$ se determina a partir de *c*(*V*) y la calibración

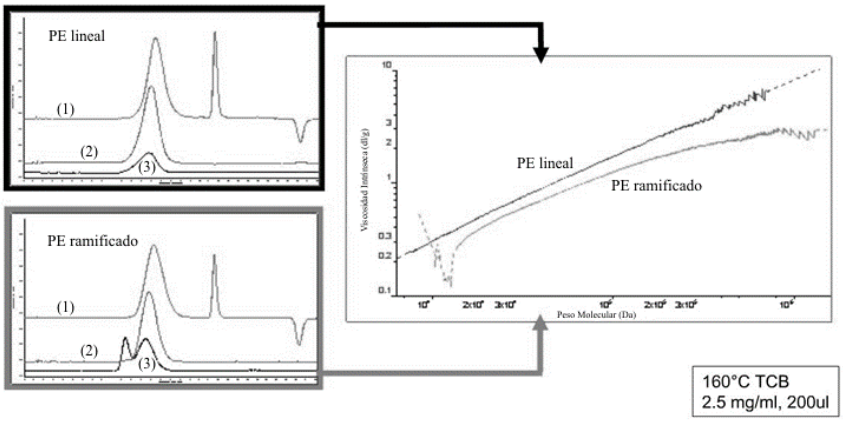
local $\log M_w(V)$. Puede demostrarse que, en teoría, la DMM calculada estima correctamente el $\bar{M}_w$ global, pero sobreestima el $\bar{M}_n$ global; y por lo tanto se subestima la dispersidad global.

Por otra parte, la viscometría en línea y la calibración universal proveen una estimación independiente de $\langle R_g^2 \rangle_w$ mediante:

$$\left\langle R_g^2 \right\rangle_w = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\frac{[\eta]_w \, M_n}{\Phi} \right)^{1/3}$$

Entonces, sustituyendo los valores de $\langle R_g^2 \rangle_w$ en la ec. (40), podríamos, por ejemplo, estimar el factor de forma $P(\theta)$ de un polímero ramificado.

Ej. 1. Mediante la detección triple SV/LS/DR, estimar los diagramas de MHS para dos polietilenos de DMMs muy anchas: el PE lineal NBS 1475 y el PE ramificado NBS 1476.



A la izquierda de la figura anterior, se muestran los cromatogramas de: a) el PE lineal (en el rectángulo superior); y b) el PE ramificado (en el rectángulo inferior). En ambos experimentos, los cromatogramas DR corresponden a las curvas superiores (1); los cromatogramas SV corresponden a las curvas intermedias (2); y los cromatogramas $LS_{\theta \to 0^\circ}$ corresponden a las curvas inferiores (3).

A la derecha de la figura anterior, se representan los gráficos de MHS resultantes, que se determinaron como sigue. Primero, se estimaron las calibraciones locales $\log M_w(V)$ mediante los sensores DR/LS; y las viscosidades intrínsecas $[\eta](V)$ por DR/SV. Luego, se eliminó la variable intermedia y se representó a $\log[\eta]$ *vs.* $\log M_w$. Se concluye lo siguiente: 1) el PE lineal genera un gráfico de MHS que es también "lineal"; y 2) en el PE ramificado, la fracción de bajas masas molares es esencialmente lineal y el grado de ramificación aumenta con *M*.

4.7. Conclusiones sobre SEC/GPC

Generales

A pesar de sus limitaciones, la cromatografía líquida de exclusión es la técnica más universal e importante para medir las distribuciones de masas molares de polímeros y sus medias. La característica de "universalidad" surge porque en ausencia de efectos entálpicos, el fraccionamiento ocurre según los volúmenes de las moléculas en solución. Esto permite plantear una calibración "universal" que es independiente de la naturaleza química y de la topología del polímero analizado. El límite superior del fraccionamiento en SEC es aproximadamente 10^7 g/mol, que generalmente alcanza para analizar la mayor parte de las DMMs de los polímeros sintéticos no entrecruzados. (Nótese que, si bien la técnica es incapaz de fraccionar masas molares mayores que 10^7 g/mol, por LS/DR podrían estimarse las masas molares medias en peso de la fracción excluida.)

El análisis de los homopolímeros lineales es relativamente simple y exacto. En estos casos, y exceptuando el problema siempre presente del ensanchamiento instrumental (EI), el fraccionamiento perfecto según volúmenes hidrodinámicos también garantiza un fraccionamiento perfecto según masas molares. En cambio, los copolímeros, los homopolímeros ramificados, y las mezclas de homopolímeros, son cromatográficamente complejos, porque aún con fraccionamiento perfecto según volúmenes hidrodinámicos, se generan distribuciones de masas molares en las celdas de detección. Sin embargo, los errores por los efectos combinados del ensanchamiento instrumental y la naturaleza compleja de la muestra resultan despreciables si las DMMs globales son mucho más anchas que las DMMs locales en las celdas de detección. En el caso de los copolímeros, la señal del refractómetro diferencial genera errores en la estimación de la concentración másica instantánea, pero la detección dual DR/UV permite estimar adecuadamente la masa instantánea y la variación de la composición química con la masa molar.

Sensores sensibles a la masa molar

Los sensores sensibles a la masa molar representan un gran aporte a la cromatografía de exclusión por que transforman a la técnica en "absoluta", pero también exhiben varios problemas. La principales limitaciones del sensor de LS son: a) la imposibilidad de medir masas molares menores a 20.000 g/mol, b) la casi imposibilidad de medir masas molares de copolímeros, y c) la dificultad para medir radios de giro moleculares de masas molares menores a 200.000 g/mol. Pero, afortunadamente, ambos últimos inconvenientes se resuelven de manera parcial mediante la viscometría capilar. Por un lado, las masas molares de copolímeros se estiman combinando la calibración universal con mediciones instantáneas de la viscosidad intrínseca. Y además, la viscometría capilar genera menos errores en la estimación de las masas molares bajas y en los correspondientes volúmenes hidrodinámicos. Por eso, ambos sensores sensibles a las masas molares son complementarios entre sí, lo que le confiere una gran potencialidad a la detección triple DR/LS/SV.

Si bien el viscosímetro es más sensible a las bajas masas molares que el sensor de LS, también exhibe limitaciones con masas molares < 15.000 g/mol. Por esto, y por los grandes errores que implican los cocientes de señales en las colas de los cromatogramas, pueden ser necesarias las calibraciones directas y/o extrapolar adecuadamente las calibraciones locales de los sensores LS o SV hacia los extremos de los cromatogramas. Por último, cuando se emplean dos o más sensores en serie, debe recalcarse la importancia de corregir por los volúmenes interdetectores.

El ensanchamiento instrumental (EI)

La corrección por el EI es importante cuando las muestras analizadas son muy angostas o multimodales. Debido al EI, las dispersidades globales resultan: a) sobreestimadas cuando las MMDs se estiman a partir de un sensor de composición y la calibración universal; y b) subestimadas cuando la MMD se estima mediante la combinación DR/LS. La corrección por este efecto requiere conocer la función del ensanchamiento y resolver numéricamente un problema numéricamente mal condicionado de deconvolución o de filtrado inverso. La determinación de la función de EI es complicada porque no existen patrones monodispersos de polímeros sintéticos, salvo en el límite de las muy bajas masas molares y en el caso de algunos biopolímeros. Los errores en las técnicas absolutas basadas en las propiedades coligativas y en la dispersión de luz para estimar los valores de $\overline{M}_n$ y $\overline{M}_w$ de patrones angostos no permiten conocer la dispersidad real de los patrones, y por lo tanto esas mediciones tampoco permiten estimar indirectamente la función del EI.

6. Referencias bibliográficas

Douglas, J.F., J. Roovers, K.F. Freed (1990), Macromolecules 23, 4168.

Farmer, B.S., K. Terao, J.W. Mays (2006), Int. J. Polym. Anal. Charact., 11,3.

Flory, P.J. (1949) *The configuration of real polymer chains*, J. Chem. Phys., 17, 303-310.

Grubisic, Z., P. Rempp, H. Benoit (1967), *A Universal calibration for GPC*, J. Polym. Sci. Part B, 5, 753.

Hamielec, A.E., A.C. Ouano (1978*), Generalized universal molecdular weight calibration parameter in GPC*, J. Liq. Chromatogr., 1, 111.

Kurata, M., M. Abe, M. Iwama, M. Matsushima (1972), Polym. J., 3, 729.

Kurata, M., M. Fukatsu (1964) J. Chem. Phys., 41, 2934.

Marriman, H.J., J.J. Hermans (1961), *Dimensions and Hydrodinamic properties of cellulosic molecules in dilute solutions*, The Journal of Phys. Chem., 65, 3, 385.

Solomon, O.F., I.Z. Ciută (1962), *Determination de la viscosité intrinsèque de solutions de polimèrs par une simple determination de la viscosite*, J. Appl. Polym. Sci., 6, 683.

Zimm, B.H., W.H. Stockmayer (1949), *The dimensions of chain molecules containing branches and rings*, J. Chem. Phys. 17, 1301.

Zimm, B.H., R.W. Kilb (1959), *Dynamics of branched polymer molecules in dilute solutions*, J. Polym. Sci., 37,19.

Capítulo 8.
Coloides poliméricos

1. Introducción a las dispersiones coloidales de polímeros sintéticos

1.1. Definición de sistemas coloidales

Según Hiemenz (1986): "se considera un *coloide* a cualquier partícula cuyas *dimensiones* estén entre 10^{-9} m (10 Å o 1 nm) y 10^{-6} m (1 μ o 1000 nm)". Si bien esos límites son arbitrarios, definen una región. Los coloides también pueden definirse en función de la *masa* de las partículas o de su *número*. D.J. Shaw (1980) dice que la mayoría de los sistemas coloidales son "microheterogéneos". La química de los coloides es entonces la ciencia de i) *las grandes moléculas* (macromoléculas); y ii) *los sistemas multifase finamente divididos* (partículas pequeñas).

Una característica importante de los sistemas coloidales es la *superficie* que ofrecen. El *área específica* de las partículas, A_{sp}, se define como:

$$A_{sp} = \frac{A_{tot}}{m_{tot}} = \frac{4\pi r^2 N}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho N} = \frac{3}{r\rho} \qquad [m^2/g] \qquad (1a)$$

donde A_{tot} y m_{tot} representan el área y la masa total de las partículas, r es el radio de partícula, ρ su densidad y N el número total de partículas; siendo la segunda y tercera igualdades válidas para partículas esféricas.

Otras características de los sistemas coloidales son: *forma y tamaño* de las partículas (que definen su morfología), *propiedades superficiales* (incluyendo a las eléctricas), e *interacciones partícula-partícula y partícula-solvente*.

Los efectos de adsorción y de doble capa eléctrica, que determinan una buena parte de las propiedades físicas de los sistemas coloidales, tienen lugar en la interfaz entre la fase dispersa y el medio de dispersión.

Algunas áreas donde las partículas / gotas / burbujas se encuentran en *estado coloidal* son: 1) *química industrial*: catálisis, jabones y detergentes, pinturas, adhesivos, tintas, papel, agentes de espesamiento, pigmentos; 2) *química analítica*: intercambio iónico, cromatografía; 3) *medioambiente*: aerosoles, niebla, humo, espumas, suelos, polvo; 4) *biología*: proteínas, sangre, ácidos nucleicos, virus; 5) *materiales*: aleaciones, cerámicos, cemento, fibras, plásticos; 6) *consumo doméstico*: leche, cerveza, mayonesa, cosméticos.

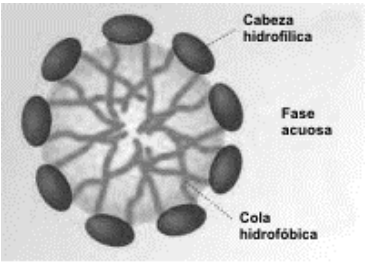
1.2. Clasificación

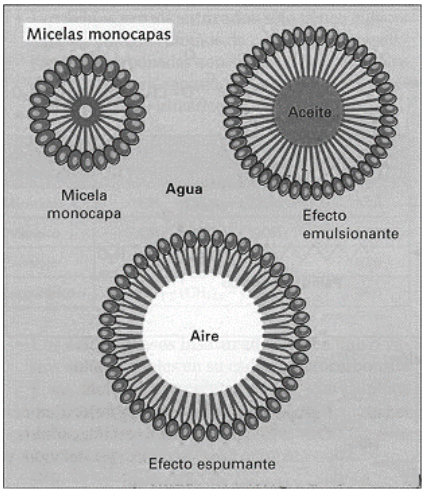
Se los suele clasificar como *coloides liofílicos*; y *coloides liofóbicos*. Los liofílicos (*liquid-loving*) presentan gran afinidad por el solvente y forman una única fase. Los

liofóbicos (*liquid-hating*), en cambio, presentan poca afinidad con el solvente, formando 2 fases. Cuando el solvente o el medio de dispersión es agua, entonces se los conoce como *hidrofílicos* e *hidrofóbicos*.

A veces la distinción entre liofílicos y liofóbicos no es tan clara (p.ej, en micelas o agregados de pequeñas moléculas que se forman espontáneamente). La formación de micelas ocurre a la concentración micelar crítica (CMC). Se observa como una separación de fases, pero las moléculas que forman las micelas mantienen su identidad (no hay enlaces covalentes como en el caso de las partículas de polímero).

En las figuras adjuntas, se muestra una representación esquemática de las micelas (abajo) y del efecto de estabilización superficial a partir de emulsificantes o surfactantes (a la derecha).





Los términos i) *continuo*, para referirse al *medio*; y ii) *disperso*, para denominar a las *partículas*, son de uso habitual en el área de coloides. En efecto, se trata de *solvente* y *soluto* en sistemas liofílicos y de *dos fases diferentes* en sistemas liofóbicos. Debe notarse que aun cuando se trate de un sistema liofílico, en él puede haber regiones hidrofóbicas (p.ej. proteínas, que tienen grupos hidrocarbonados, y grupos amino, carboxilo, etcétera)

Si bien los sistemas coloidales pueden denominarse como *dispersiones*, para enfatizar la *naturaleza coloidal de las partículas dispersas*, los coloides liofílicos son *soluciones* y se los suele llamar así, a pesar que el término ignora la naturaleza coloidal de las moléculas de soluto.

Los coloides liofóbicos se conocen con distintas denominaciones, dependiendo de la naturaleza de las fases involucradas, como se indica en la siguiente tabla.

Fase Continua	Fase Dispersa	Denominación
Gas	Líquido	Niebla, aerosol
Gas	Sólido	Humo, aerosol
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Suspensión, solución coloidal, gel
Sólido	Gas	Espuma Sólida
Sólido	Líquido	Gel
Sólido	Sólido	Aleación

1.3. Principales características de los sistemas coloidales

La siguiente tabla compara las principales características de los sistemas liofílicos y liofóbicos.

Liofílicos (hidrofílicos)	Liofóbicos (hidrofóbicos)
Estables a concentraciones elevadas.	Sólo estables a bajas concentraciones.
Poco afectado por pequeñas cantidades de electrolitos.	Muy sensibles a electrolitos.
Estables a diálisis prolongadas.	Inestables a diálisis.
Se redispersan tras desecación.	Coagulación irreversible tras desecación.
Coagulación en gel.	Coagulación en gránulos.
Dispersión de luz reducida.	Dispersión de luz importante.
Forman soluciones espontáneamente.	No se forman espontáneamente.
Viscosidad mucho mayor que la del medio de dispersión (más acusada).	Viscosidad mayor que la del medio de dispersión.

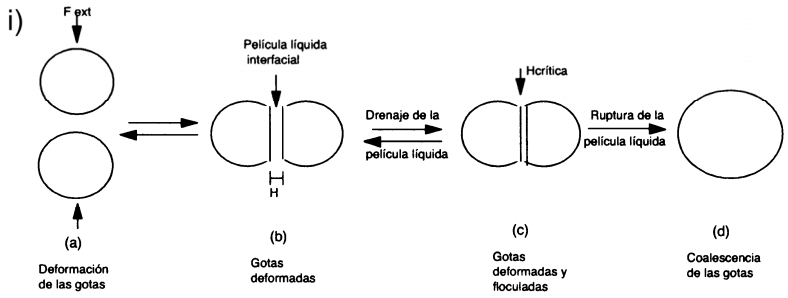
Además difieren en su estabilidad termodinámica. Los *liofílicos* son más estables y los *liofóbicos* más inestables.

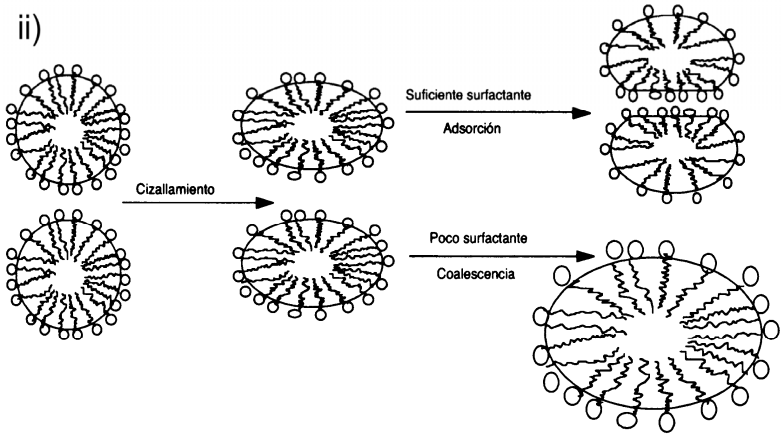
En lo que sigue, se va a considerar principalmente a los sistemas coloidales *liofóbicos* (de al menos 2 fases) con una fase dispersa *sólida* (y polimérica) y la otra fase continua *líquida* (normalmente acuosa). Ejemplos: polímeros en *dispersión, emulsión, miniemulsión, microemulsión, microsuspensión*.

1.4. Sistemas estables e inestables

Coalescencia: es el proceso por el cual dos (o más) partículas pequeñas se unen para dar una partícula de mayor tamaño. La coalescencia produce una reducción del área total de partículas.

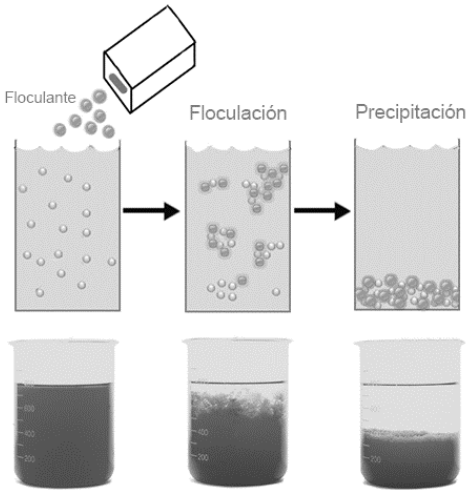
Las figuras siguientes muestran los fenómenos de coalescencia, deformación de gotas, cizallamiento; y la influencia de la cantidad de surfactante en la estabilización o no de las mismas.





Floculación: es el proceso por el cual las partículas pequeñas se juntan, como en un "racimo de uvas", en un flóculo, pero no se unen en una sola partícula, sino que mantienen su identidad.

En la floculación que se representa en la figura adjunta, no hay reducción sensible de la superficie, a pesar de que ciertos sitios pueden quedar bloqueados en los puntos en los que se tocan las partículas.



En la *coalescencia*, desaparecen las evidencias de las partículas pequeñas. En la *floculación*, las partículas pequeñas mantienen su identidad pero pierden su independencia cinética (el flóculo se mueve como una unidad). Las partículas que dan lugar a los *flóculos* se denominan "partículas primarias".

Un sistema puede ser relativamente estable (en el *sentido cinético*) con respecto a la *coalescencia*, y ser inestable con respecto a la *floculación*.

También se suele hablar de la estabilidad para describir el comportamiento de los sistemas coloidales ante fuerzas de sedimentación. Puede suceder que un sistema sea inestable con respecto a la sedimentación, pero en cambio sea relativamente estable (cinéticamente) con respecto a la floculación o a la coalescencia.

Los términos *agregación*, *coagulación* y *floculación* se suelen utilizar para describir pérdida de estabilidad. Mientras que en general la *floculación* se considera un *proceso reversible*, la *coagulación* es *irreversible*.

1.5. Forma de las partículas

De acuerdo a su forma, las partículas coloidales pueden clasificarse en: *corpusculares*, *laminares* y *lineales*. La forma exacta puede ser compleja, pero las partículas se pueden tratar teóricamente en términos de modelos que involucren formas simples: a) *Esferas* (Ej. emulsiones, látex, aerosoles líquidos, algunas proteínas); b) *Elipsoides de revolución*: ciertas partículas corpusculares que se desvían de la forma esférica (Ej. algunas proteínas, ciertos látex de tipo *core-shell*); c) *Plato o disco* (Ej. suspensiones de óxido férrico y de arcillas); d) *Vara o hebras* (Ej. polímeros lineales, fibras, proteínas lineales como el colágeno de la piel y la queratina de uñas y pelo). Esas formas simples de las partículas primarias, pueden variar totalmente cuando se produce la agregación de las mismas.

Cuando se encuentran en solución, la forma de las moléculas se altera continuamente y por ejemplo el modelo de una vara rígida suele ser inadecuado. Por tal razón las moléculas de polímero suelen considerarse como *random coils*.

Las partículas coloidales se suelen solvatar con una capa molecular y la misma debe tratarse como parte de dicha partícula (cuando se encuentra dispersa en el solvente).

1.6. Emulsiones

Una *emulsión* es una mezcla heterogénea de (al menos) un líquido inmiscible en otro, en forma de gotas de diámetro mayor de 0.1 μ. Las emulsiones son normalmente poco estables. Su estabilidad aumenta con el agregado de surfactantes, polímeros solubles en el medio, etcétera.

Debido a que en la mayoría de los casos uno de los líquidos de la emulsión es agua o una solución acuosa, las emulsiones suelen describirse como: a) Aceite en agua (O/W); y b) Agua en aceite (W/O).

Algunas preguntas que definen características importantes de las emulsiones son: i) ¿Cuáles son las fases continua y dispersa al formar la emulsión y cómo se las controla?; ii) ¿Qué factores controlan la estabilidad del sistema, cuáles afectan el *creaming* o la sedimentación de la fase dispersa, la coalescencia o coagulación de las gotas?; y iii) ¿Qué factores afectan la reología compleja de los sistemas emulsificados y cómo se la controla?

La preparación de una emulsión requiere de la formación de un gran área interfacial entre los dos líquidos inmiscibles y de una gran cantidad de energía, para lograr la *energía interfacial* requerida. Por ejemplo, si una muestra de 10 ml de aceite es emulsificada en agua para dar una emulsión de diámetro de gota igual a 0.2 μ, el area interfacial O/W aumenta en 10^6.

El trabajo necesario para generar una unidad de área interfacial es:

$$W = \sigma \, \Delta A \tag{1b}$$

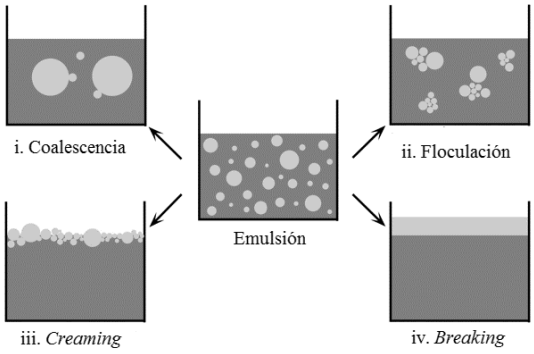
donde σ es la tensión interfacial entre las dos fases líquidas y ΔA representa el cambio de área interfacial. Si se toma σ = 52 mN/m (típica de un fluido hidrocarbonado), entonces el trabajo requerido para producir la dispersión es del orden de 10^8 ergios. En consecuencia el sistema es *termodinámicamente inestable* y rápidamente evoluciona para reducir esa energía (reduciendo el área interfacial). Si se agrega alguna sustancia (emulsificante) de manera que se reduzca σ = 1 mN/m, entonces *W* se ve reducida al orden de 10^6 ergios, pero el sistema será aún inestable. Sólo llevando σ y *W* a cero el sistema sería realmente estable. Como se puede ver *"la termodinámica es el enemigo del fabricante de emulsiones"* (Myers, 1991).

Respecto de la estabilidad de las emulsiones, hay cuatro términos que se suelen utilizar. Ellos son a) *coalescencia*; b) *breaking*; c) *floculación*; d) *creaming* / *sedimentación*.

La *coalescencia* se refiere a la unión de 2 (o más) gotas para formar una única gota de mayor volumen, pero de menor área interfacial. Este proceso es energéticamente favorable, implica cambios importantes en la fase dispersa a nivel microscópico (tamaños de gota y su distribución), pero parece no involucrar cambios macroscópicamente observables.

El *breaking* de una emulsión implica la separación de las dos fases involucradas. Este proceso, que es consecuencia de la coalescencia total de las gotas (las que pierden su identidad), da lugar a la pérdida total de la estabilidad de la emulsión.

La floculación involucra la adherencia de gotas de la emulsión, dando lugar a flóculos, en los que se mantiene la identidad de las gotas primarias. Como se dijo, la floculación puede ser reversible.



El *creaming* ocurre sin la pérdida de la identidad de las gotas primarias y tiene lugar en la mayoría de las emulsiones en las que hay diferencia de densidades entre las fases. Si la fase dispersa es la más densa, el proceso de separación es la *sedimentación*.

1.7. Coloides poliméricos

"Hay algo de magia en el campo de los coloides poliméricos que atrae a los químicos, físicos, ingenieros y formuladores. Es fácil producir un látex sintético, pero puede resultar increíblemente difícil entender: a) lo que pasa durante el proceso de producción; y b) lo que explica el comportamiento posterior del látex", Robert M. Fitch (1997).

La siguiente nomenclatura es de uso habitual en el área:

Coloides poliméricos: El campo de los coloides poliméricos involucra a aquellos sistemas situados en la *intersección de la ciencia de los polímeros con la de los coloides particulados*. Estos son una dispersión de pequeñas partículas en un medio fluido. En el caso de coloides poliméricos, las partículas están compuestas de polímeros, que son mayoritariamente sintéticos y producidos por vía radicalaria.

Látex: Se refiere a un líquido de apariencia lechosa similar al obtenido de ciertas plantas (caucho del *Hevea braziliensis*). En el caso del látex del árbol del caucho, se trata de un coloide hidrofóbico donde las partículas son de caucho natural y están suspendidas en un medio acuoso que contiene proteínas y otras sustancias que actúan como estabilizadores. Los coloides poliméricos se suelen denominar látex sintéticos (cuando se los produce) o simplemente látex.

Polimerización en Emulsión: Este es un término un poco confuso. Proviene del hecho histórico que cuando un "monómero insoluble" es *emulsificado* en agua con un surfactante adecuado, y luego se adiciona un iniciador soluble en fase acuosa, como resultado de la polimerización se obtiene un coloide polimérico particulado. Sin embargo, el monómero no necesita ser insoluble, y tampoco es necesario formar una emulsión para producir un coloide polimérico particulado por radicales libres. Además, en las polimerizaciones en emulsión convencionales, la polimerización no ocurre en las gotas.

Polimerizaciones en Medio Disperso: Incluye además de las polimerizaciones en emulsión, a los procesos en *miniemulsión*, *microemulsión* y *dispersión*. Los coloides poliméricos generalmente tienen un aspecto lechoso, pero pueden tener una apariencia traslúcida y azulada cuando las partículas son suficientemente pequeñas.

Viscosidad de los látex: puede ser baja y similar a la del agua, pero puede ser muy alta bajo ciertas condiciones (altos contenidos de sólidos).

Forma de las partículas: son generalmente esféricas, aunque se ha observado casi cualquier morfología concebible (partículas uniformes, partículas tipo conos de helados, partículas framboidales, partículas dobles).

Tamaño de partícula: el diámetro de partícula varía en un rango aproximado entre 10 nm y 1000 nm.

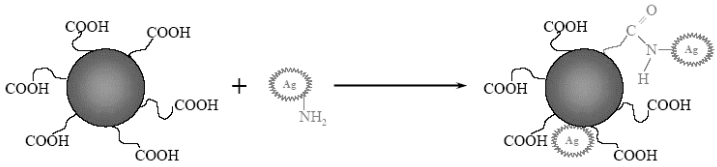
Tensión superficial: varía entre 20 mN/m y 73 mN/m (agua pura).

Área interfacial: es muy grande (como en cualquier coloide); un litro de látex con partículas esféricas de 10 nm puede tener un área interfacial partícula/líquido de alrededor de 3×10^9 cm^2.

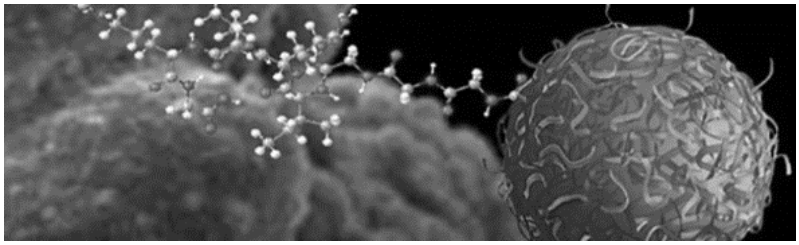
Energía interfacial: por ser grande el área interfacial, la energía libre asociada también es grande; la correspondiente al caso anterior es de $3{\times}10^{10}$ ergios ($3{\times}10^3$ J).

La química de los coloides poliméricos involucra, no sólo a los procesos de formación de las partículas, sino también a las reacciones en la interfaz partícula-fluido (en las que normalmente participan los grupos funcionales superficiales). En la siguiente figura se muestra una reacción entre grupos carboxilo superficiales de una partícula de látex y una proteína antigénica que permite obtener complejos

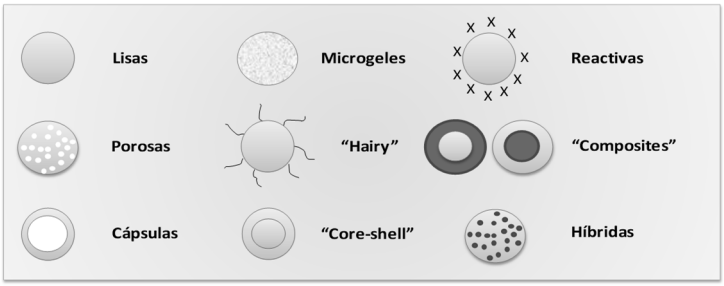
látex-proteína, que son empleados en ensayos de inmunoaglutinación para la detección de enfermedades.



Las partículas de látex pueden emplearse también en aplicaciones de inmunocromatografía (o cromatografía de flujo lateral) para la detección de embarazos o de distintas enfermedades, reemplazando a las nanopartículas de oro habitualmente utilizadas a nivel comercial. Para este propósito, y a efectos de mejorar su visualización, se debe trabajar con nanopartículas de látex coloreadas, como se muestra en la siguiente figura, lo que significa un desafío adicional en lo que refiere a su síntesis y a su interacción con sistemas biológicos (Femia et al., 2020).

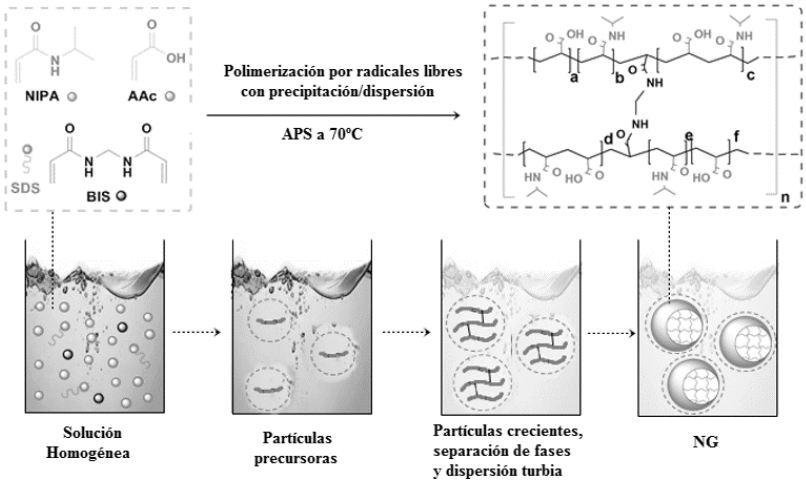


Las características finales y las aplicaciones de los látex dependen, entre otros factores, de la microestructura y morfología de las partículas. Existen varios tipos de partículas, con variadas características, que le confieren diferentes propiedades al producto final y que se muestran en la siguiente figura. Así, en el caso de morfologías externas esféricas, se puede tener micro/nanopartículas lisas (o compactas), porosas, cápsulas, micro/nanogeles, partículas peludas o *hairy* (presentan cadenas flexibles en su superficie), partículas con morfología *core-shell* y funcionalizadas (o reactivas), que permiten controlar el balance hidrofílico-hidrofóbico en la interfaz agua-polímero y también permiten la unión de diversas biomoléculas a través de los grupos reactivos. Además, las partículas pueden estar compuestas por materiales orgánicos e inorgánicos, dando lugar a *composites* o nanocompuestos, y también a partículas híbridas. En algunos casos, se puede tener partículas que posean varias de estas características combinadas, como por ejemplo partículas tipo *core-shell*, que a su vez sean *hairy* y presenten funcionalidad química superficial (reactivas).



Respecto de la física, es posible producir coloides poliméricos con distribuciones de tamaños de partículas (DTP o PSD) angostas (sistemas *monodispersos*). Por esa razón se los suele utilizar como *modelos* para estudios reológicos y de dispersión de luz; y se los utiliza como estándares de microscopía electrónica y de otras técnicas de caracterización de partículas.

Los coloides poliméricos, no sólo incluyen a sistemas con partículas sólidas, sino también a los denominados nanogeles (NG). Estos son redes poliméricas entrecruzadas de tamaño nanométrico. Dichas redes presentan una serie de propiedades intrínsecas ideales para aplicaciones biomédicas, como un alto contenido acuoso, flexibilidad, compatibilidad celular y excelente dispersabilidad/solubilidad en agua. Por estas características, los NGs son principalmente estudiados como vehículos transportadores de principios activos, los cuales pueden colapsar o hincharse significativamente liberando o absorbiendo grandes cantidades de agua, en función de las condiciones del medio (pH, temperatura), facilitando así la liberación controlada de fármacos y proteínas en el destino deseado bajo la acción de un dado estímulo externo. El agente entrecruzante utilizado en la producción de los NG juega un papel muy importante en sus propiedades, influyendo por ejemplo en el grado de hinchamiento y en su morfología interna. En la figura siguiente se muestra un ejemplo de la producción de NGs sensibles al pH.



Los mismos se han sintetizado a partir de n-isopropilacrilamida (NIPA) y ácido acrílico (AAc) en presencia del entrecruzante bis acrilamida (BIS), persulfato de amonio (APS) como iniciador y dodecilsulfato de sodio (SDS) como emulsificante.

1.7.1. Polimerizaciones en medio disperso (emulsión, miniemulsión, microemulsión, dispersión)

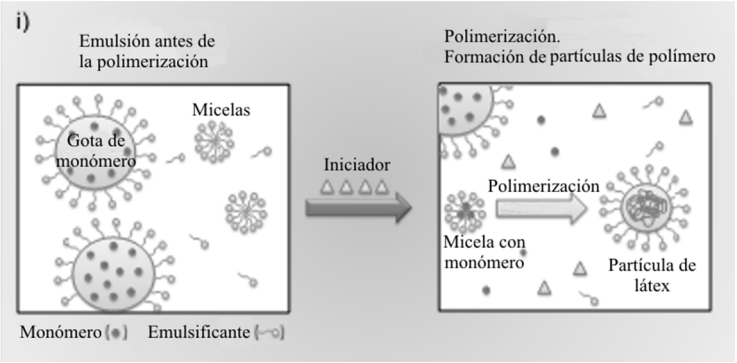
Polimerización en emulsión

Ella involucra a un *iniciador normalmente soluble en agua*, un monómero insoluble en agua y un emulsificante o surfactante (agente de estabilización formador de micelas). El principal sitio de la polimerización son las partículas de polímero (*partículas de látex*) formadas espontáneamente *in situ* (al principio del proceso). Por tanto la denominación *polimerización en emulsión* es confusa, porque si bien se parte de gotas de monómero dispersas en agua, la polimerización no ocurre en ellas, sino en partículas notablemente más pequeñas.

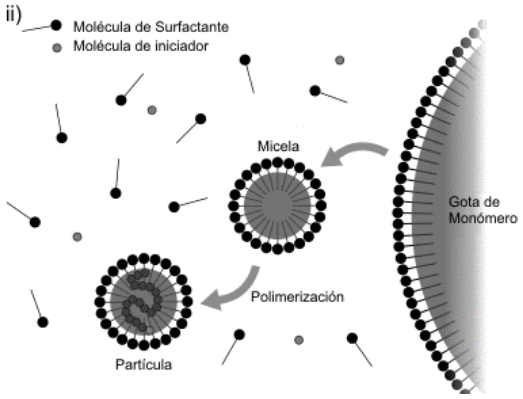
Las polimerizaciones en emulsión inversa se utilizan para la preparación de dispersiones (basadas en solventes orgánicos) de polímeros producidos a partir de monómeros solubles en agua. El proceso es similar a la polimerización en emulsión convencional, pero la fase dispersa es una solución (acuosa) del polímero y monómero y la fase continua es un solvente orgánico (ej. polimerización de acrilamida).

La polimerización en emulsión ocurre en un medio heterogéneo y de naturaleza coloidal compuesto normalmente por un medio de dispersión, monómero, emulsificante, iniciador y buffer, pudiendo estar también presentes agentes de transferencia de cadena. En las polimerizaciones en emulsión directas, el agua, como medio de dispersión, presenta la ventaja de ser económica, no tóxica y poseer una capacidad calorífica elevada. El monómero es una sustancia orgánica con una solubilidad en agua normalmente baja (que depende de su naturaleza química). Además, en presencia de emulsificantes o estabilizantes se evita la coagulación de las partículas, porque cada partícula está rodeada por una capa de moléculas de emulsificante con carga eléctrica, que produce repulsión electrostática entre las partículas. Otras formas posibles de estabilización son la estérica y la formación de una *hairy layer* (ligada a polímeros / monómeros solubles en agua). Existen emulsificantes iónicos, no iónicos, surfactantes reactivos y estabilizantes poliméricos.

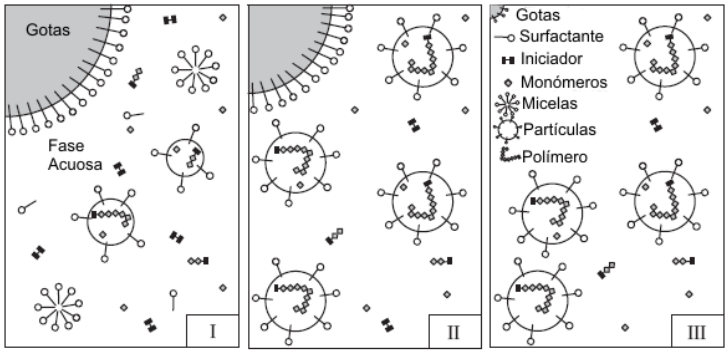
En la figura i) siguiente se muestra un esquema del sistema de reacción antes y durante la polimerización en emulsión, con sus principales componentes.



En la siguiente figura ii) se muestra un esquema de la polimerización. Se observa la coexistencia de cuatro fases: medio de dispersión, gotas, micelas y partículas, donde las *partículas de polímero* son la fase dispersa o discreta y la fase acuosa es la continua o *serum*.



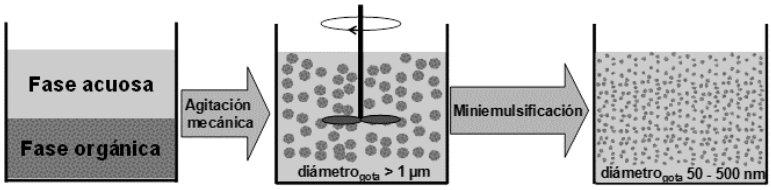
Las polimerizaciones en emulsión se describirán en detalle en el Capítulo 13, mostrándose que el sitio principal de la polimerización son las partículas de polímero *hinchadas* con monómero. A manera de adelanto, en la siguiente figura se muestran los tres intervalos de una polimerización en emulsión convencional, desde el inicio de una reacción *batch*, hasta conversión 100%, correspondiendo el Intervalo I a la nucleación (o formación de partículas) y los Intervalos II y III al crecimiento de las mismas. El Intervalo I termina cuando ya no hay más micelas y el Intervalo II cuando desaparecen las gotas de monómero.



Polimerización en miniemulsión

En las polimerizaciones en miniemulsión (ME), el tamaño de las gotas de monómero se reduce sustancialmente (50 – 1000 nm) con la utilización de un emulsificante adecuado, de un equipo de miniemulsificación eficiente (sonicador, homogeneizador de alta presión, sistema rotor-estator) y estabilizando las gotas de monómero resultantes contra la degradación difusional (maduración de Ostwald) mediante el uso de un coestablizador hidrofóbico (o cosurfactante) de bajo peso molecular (p. ej., hexadecano). Así, el surfactante disponible se adsorbe sobre la superficie (incrementada) de las minigotas y no se forman micelas.

Para obtener una ME directa se prepara una fase acuosa que contiene agua emulsificante y buffer, y una fase orgánica constituida por el (los) monómero(s), el coestabilizante y en algunos casos un polímero preformado u otro material insoluble en agua que se desee incorporar. El proceso comienza con la mezcla de ambas fases por agitación mecánica formando una pre-emulsión, que luego es homogenizada (por miniemulsificación) para obtener la ME. La siguiente figura resume esquemáticamente los pasos antedichos. Independientemente de la técnica que se emplee para la miniemulsificación, esta etapa involucra los procesos de: a) deformación y ruptura de las gotas; b) estabilización con el emulsificante de la nueva área interfacial formada; y c) coalescencia de las gotas no estabilizadas.



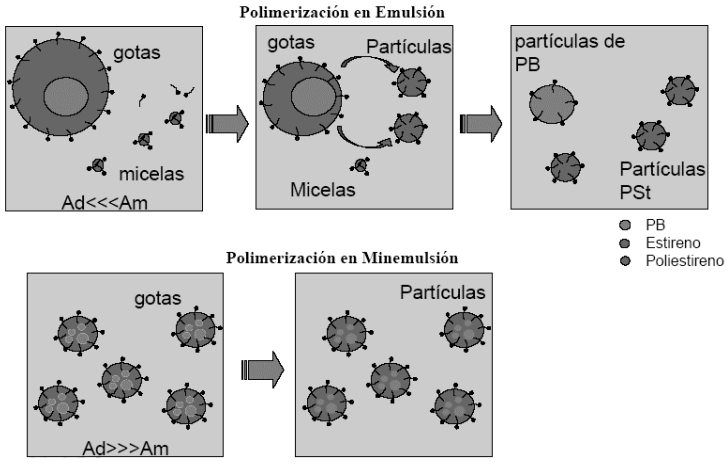
Se ha investigado el proceso de miniemulsificación por ultrasonido, analizándose la formación de las ME y realizando el seguimiento del mismo mediante mediciones de tensión superficial (interfacial) y turbidimetría, como será descripto en detalle en el Capítulo 13. Al comienzo del proceso de miniemulsificación el tamaño de gotas se reduce rápidamente (y su número aumenta fuertemente). Durante el

proceso, el emulsificante presente en la fase acuosa se debe distribuir en una mayor área interfacial asociada a la formación de gotas más pequeñas.

Como la energía del ultrasonido se aplica en una región limitada alrededor de la sonda del sonicador, es necesario mantener agitada la dispersión a homogenizar para que todas las gotas de monómero pasen a través de esta región. Generalmente, la operación de sonicación se lleva a cabo en un recipiente refrigerado para eliminar el calor generado (Ronco, 2014).

El sistema resultante de la miniemulsificación es termodinámicamente inestable (o *cinéticamente estable* por un corto período de tiempo: algunas horas o días). Cuando se adiciona iniciador (soluble en agua o en fase orgánica), los radicales entran a las gotitas de monómero, que se transforman en partículas de polímero. Nótese que en las polimerizaciones en ME *no coexiste una fase monómero separada* (como en el caso de las polimerizaciones en emulsión). Si todas las gotas se *nuclean* (forman partículas), entonces el número final de partículas es igual (o próximo) al número inicial de gotas.

En la siguiente figura, se comparan en forma esquemática, para un sistema en el que está presente un segundo material orgánico: polibutadieno (PB), el proceso de nucleación bajo polimerizaciones en emulsión convencional (arriba) y en ME (abajo), que en este caso da lugar a la formación de partículas híbridas de poliestireno (PS) y PB. Nótese que la presencia de micelas de emulsificante en las polimerizaciones en emulsión hace que las mismas sean el principal sitio de nucleación, produciéndose una difusión del monómero (estireno: St) desde las gotas hacia el principal sitio de reacción (las partículas de polímero), dificultándose la formación de las partículas híbridas por la imposibilidad de migración del PB desde las gotas hacia las partículas. En cambio, en las polimerizaciones en ME, la nucleación directa de las gotitas reduce (o evita) las limitaciones difusionales observadas en las polimerizaciones en emulsión convencionales.



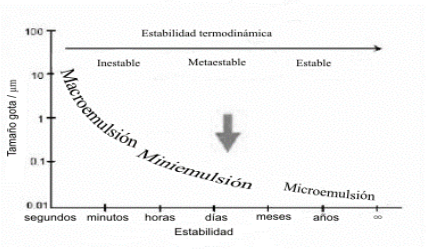
Esto permite la incorporación de compuestos insolubles en agua (monómeros, polímeros preformados, catalizadores, agentes de transferencia catalíticos, materiales inorgánicos) directamente en el sitio de la reacción. Las polimerizaciones en ME son también útiles en la producción de látex de alto contenido de sólidos (y relativamente baja viscosidad), que se logra como consecuencia de la distribución de tamaños de partículas ancha que resulta, en comparación con la que se obtiene en las polimerizaciones en emulsión convencionales.

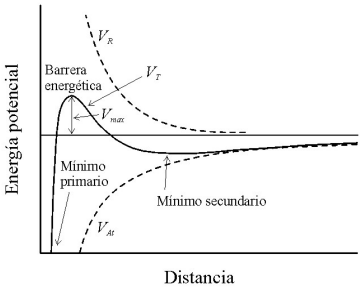
El estudio de la estabilidad de las ME por dispersión de luz múltiple y el tratamiento de las polimerizaciones en ME será considerado en detalle en el Capítulo 13, con la ayuda de ejemplos experimentales.

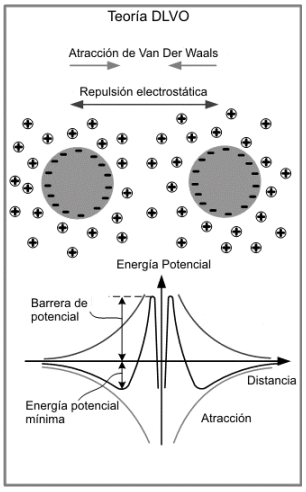
Polimerización en microemulsión / nanoemulsión

Las emulsiones son *termodinámicamente inestables.* Sin embargo, una vez que han sido formadas pueden permanecer como tales durante un largo tiempo, siempre que la velocidad de coalescencia de las gotas de la fase dispersa sea suficientemente baja. En tal caso, la emulsión tendrá una cierta *estabilidad cinética*. La misma situación se da en el caso de las miniemulsiones, en las que se consigue un menor tamaño de gota merced a la utilización de un cosurfactante insoluble en la fase continua.

En cambio, la s*olubilización en micelas* y la formación de *microemulsiones* son procesos espontáneos, que dan lugar a sistemas termodinámicamente estables. La principal razón para que exista esta diferencia, es que las fuerzas atractivas de Van der Waals entre las gotas de la fase dispersa se incrementan con el tamaño de las gotas y sólo resultan de importancia por encima de un tamaño mínimo. Las gotas de las microemulsiones están por debajo de ese tamaño mínimo y por eso resultan estables. En las siguientes figuras se representa esquemáticamente el problema antes mencionado de estabilidad de emulsiones y dispersiones, con la influencia del tamaño de gotas (superior izquierda) y una descripción de las fuerzas de atracción y repulsión involucradas (derecha), así como de la energía potencial resultante (inferior izquierda).







En un sistema coloidal, y como consecuencia del movimiento browniano, las partículas están continuamente colisionando. De esta manera, la estabilidad coloidal estará determinada por el signo y la magnitud de la interacción neta entre las partículas en tales encuentros. Los dos tipos de interacciones coloidales más importantes son: a) fuerzas atractivas de van der Waals; y b) fuerzas repulsivas electrostáticas. Estas interacciones forman la base de la teoría conocida como DLVO, desarrollada independientemente por Derjaguin y Landau (1941) y Verwey y Overbeek (1948).

El potencial de van der Waals domina a distancias muy grandes y muy pequeñas. A distancias pequeñas el potencial de repulsión (V_R) tiene un valor finito, mientras que el potencial de atracción (V_{At}) aumenta rápidamente tendiendo a infinito; es decir, que la atracción de van der Waals es infinitamente fuerte si las partículas se ponen en contacto. A estas distancias en el diagrama aparece un mínimo primario en el que se produce la coagulación del sistema. A distancias intermedias aparece una barrera de energía potencial cuya altura es V_{max}. Dos partículas coloidales necesitarán poseer una energía suficiente para superar esta barrera y formar un agregado. Así, la altura de la barrera de energía potencial determinará la estabilidad del sistema coloidal, que dependerá del potencial eléctrico difuso de las dobles capas y de la concentración de electrolito en el medio. Un aumento en la fuerza iónica por incremento de la concentración de sal provoca un descenso en V_R y una disminución de la barrera de potencial. De esta forma, el número de colisiones que conducen a la coagulación en el mínimo primario aumenta, disminuyendo la estabilidad del coloide. Alcanzada una concentración de electrolito conocida como concentración crítica de coagulación (c.c.c.), la barrera energética desaparece y todas las colisiones entre partículas son eficaces, lo que determina la inestabilidad del sistema.

En las microemulsiones, los tamaños de gotas son menores que las longitudes de onda del visible y por eso resultan ópticamente transparentes. Esto puede resultar ventajoso para efectuar experimentos fotoquímicos.

Las microemulsiones del tipo O/W sólo se forman en un rango pequeño de concentraciones de emulsificante, a altas relaciones emulsificante/monómero. Las microemulsiones pueden adoptar una gran variedad de organizaciones estructurales: globulares, bicontinuas, laminares. En las regiones ricas en agua o en aceite, las microemulsiones son pequeños glóbulos de tamaño uniforme (10 nm), que pueden ser: a) *microemulsiones directas* (gotitas de aceite dispersas en agua); y b) *microemulsiones inversas* (gotitas de agua dispersas en aceite).

En la región de inversión de fases, donde las mezclas contienen cantidades comparables de agua y aceite, se suele hablar de una estructura bicontinua con dominios de agua y aceite conectados al azar. Una característica remarcable de las microemulsiones es que pueden pasar de una estructura W/O a una dispersión O/W sin ninguna discontinuidad aparente.

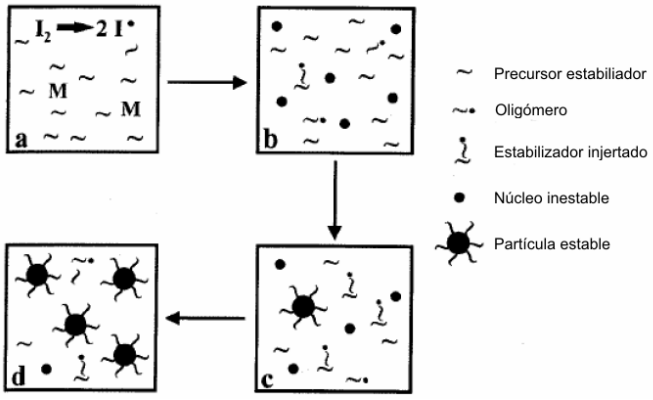
Las polimerizaciones en *microemulsión*, que se utilizaron por primera vez alrededor de 1980, involucran a reacciones llevadas a cabo en microemulsiones del tipo aceite en agua o del tipo agua en aceite. Como se dijo, las microemulsiones son dispersiones termodinámicamente estables e isotrópicas. Su estabilidad se debe a su muy baja tensión interfacial, que se logra a través de la adición de emulsificantes apropiados y en alta concentración. La nucleación se produce por la entrada de radicales en las gotitas de la microemulsión, y no existe fase monómero *separada* durante la polimerización.

A través de las polimerizaciones en microemulsión se producen partículas más pequeñas que las obtenidas por emulsión convencional (20-60 nm de diámetro), presentan distribuciones de tamaños angostas y los látex son estables. Se obtiene así un mayor número de partículas de polímero, lo que resulta en un sistema más compartimentalizado (respecto de la emulsión convencional). Bajo estas condiciones, la vida media de los radicales propagantes aumenta, obteniéndose pesos moleculares ultra altos.

Polimerización en dispersión

En ella el polímero precipita desde la fase continua (en la que no es soluble) formando partículas, que se hinchan con el monómero y la polimerización ocurre, además de en la fase continua (donde el monómero es soluble), en las partículas de polímero. La polimerización en dispersión se lleva a cabo normalmente en solventes orgánicos, que resultan solventes pobres del polímero formado. También se emplean mezclas de agua y alcohol (p.ej. para producir partículas de PS en medio acuoso).

En la siguiente figura se muestra un esquema de la formación y estabilización de las partículas en polimerizaciones en dispersión, donde se pasa de una reacción homogénea inicial a un sistema particulado final.



En efecto, el sistema es inicialmente homogéneo [monómero, solvente, iniciador y estabilizador de partículas (usualmente polímeros no cargados como la polivinilpirrolidona) o precursor del estabilizador, que lo produce vía reacciones de injerto]. El sistema se torna heterogéneo porque el polímero (insoluble en el solvente) precipita con el avance de la polimerización (una vez que las cadenas crecen hasta una longitud crítica), formando núcleos inestables (nucleación). Dichas partículas se estabilizan por adsorción del estabilizador. La nucleación finaliza cuando el número de partículas estables crece hasta un valor tal en el que las nuevas partículas formadas (inestables) son capturadas por las partículas estables ya existentes. Luego, la polimerización prosigue en las partículas, que absorben monómero desde la fase continua.

La polimerización en dispersión permite obtener partículas esféricas con diámetros intermedios (0.5-15 μm) entre los resultantes de los procesos en emulsión/miniemulsión y en suspensión (estos últimos son mucho mayores que los obtenidos en medio disperso).

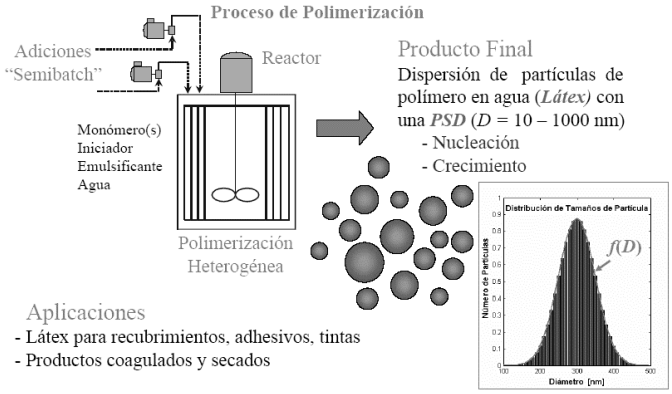
Una de las ventajas de este proceso es que el medio de dispersión puede ser tanto acuoso como hidrocarbonado, pudiéndose producir partículas en un rango de tamaños muy amplio. Los primeros estudios se efectuaron en solventes hidrocarbonados y después se incorporaron hidrocarburos clorados y mezclas acuosas. Así por ejemplo, se estudió la polimerización en dispersión de St en mezclas de alcoholes, usando hidroxipropilcelulosa como estabilizante estérico. Al considerar alcoholes puros o mezclas de alcohol/agua como medios de dispersión, se obtuvieron partículas de 1-2μ. Además, al reemplazar el agua de las mezclas etanol/agua por 2-metoxietanol se obtuvieron partículas monodispersas de hasta 15 μ, notándose que a mayor concentración de 2-metoxietanol en la mezcla resultaban partículas de mayor tamaño. Se concluyó entonces que la polaridad del medio de dispersión controla el tamaño de partícula. Más tarde, se consideró también la polimerización en dispersión de St, en metanol, etanol, isopropanol y t-butanol, correlacionándose el tamaño final de las partículas con las diferencias en los parámetros de solubilidad de las mezclas monómero-solvente y del polímero.

En general, las variables que se suelen utilizar para controlar la reacción, el tamaño medio de las partículas y la PSD son: i) la composición de la mezcla de solventes, ii) la temperatura, iii) la concentración de iniciador, iv) la concentración de estabilizante, y v) la velocidad de agitación.

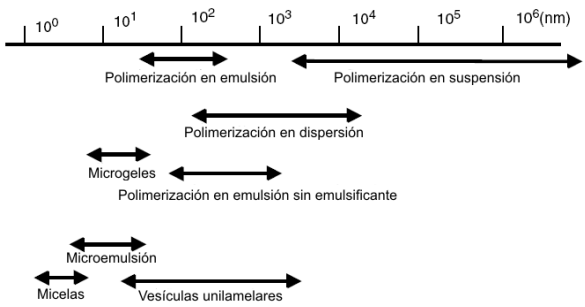
Como en los sistemas en emulsión, la reacción puede llevarse a cabo en forma: a) no sembrada (*one-shot*), en la que todo el monómero se agrega al comienzo de la reacción (discontinua); y b) sembrada (*seed and feed*), en la que se prepara una siembra inicial que contiene bajos sólidos, y a la misma se le adiciona monómero durante un período dado (semicontinua).

1.8. Sistema de reacción y tamaños de partícula

En lo que sigue se muestra esquemáticamente un sistema de polimerización en el que se lleva a cabo un proceso heterogéneo que produce un látex para aplicaciones diversas, y cuya característica diferencial es su PSD, representada como $f(D)$.

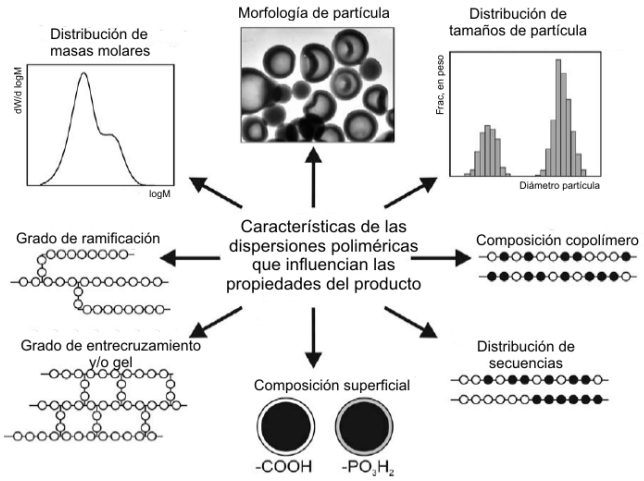


En la siguiente figura se muestra el rango de tamaños de partícula típicos obtenidos en los principales procesos de polimerización heterogéneos. Se observa claramente que las polimerizaciones en suspensión y en emulsión no permiten cubrir todo el rango de producción de partículas (entre 30 nm y 1 mm); y que las polimerizaciones en dispersión y en microemulsión cubren tamaños intermedios e inferiores de la escala. Aunque no se las ha indicado, las polimerizaciones en miniemulsión cubren un rango de tamaños similar al de las polimerizaciones en emulsión convencional.



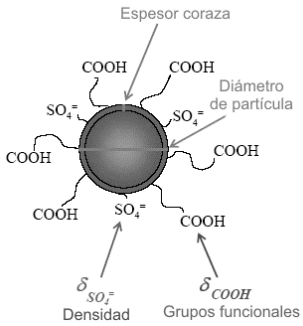
1.9. Características de los sistemas dispersos que influyen sobre las propiedades finales del producto

La siguiente figura muestra las características microestructurales de los polímeros en medio disperso que influyen sobre las propiedades de los materiales poliméricos (en masa, film, látex).



Obsérvese que además de la microestructura del polímero (peso molecular, grado de ramificación, composición química, distribución de secuencias, grado de entrecruzamieto), aparecen características propias de los sistemas dispersos (tamaños y morfología de partícula, carga superficial).

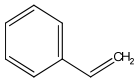
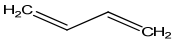
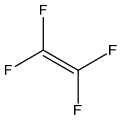
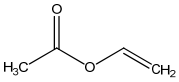
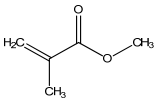
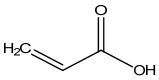
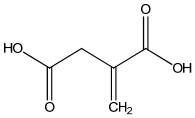
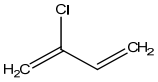
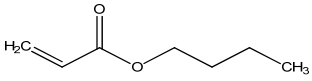
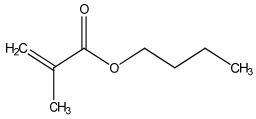
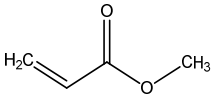
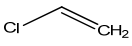
Para el caso de partículas esféricas con morfología de tipo *core-shell* y funcionalidad superficial carboxilo, el esquema de la figura adjunta amplía en escala algunas de sus principales características, tales como el diámetro de partícula, espesor de la coraza, naturaleza y densidad de los grupos funcionales superficiales y densidad total de carga.



Los coloides poliméricos hidrofóbicos tienen variadas aplicaciones (cauchos SBR, NBR y cloropreno, termoplásticos como el PVC y el PMMA, plásticos de ingeniería como el ABS y el MBS, recubrimientos, pinturas, adhesivos, tintas, ceras, formulaciones de concreto, complejos latex-proteína y nanogeles para uso biomédico, entre muchos otros). Los látex se producen en reactores tanque agitados (discontinuos, semicontinuos, continuos y trenes de estos últimos), normalmente a presión atmosférica y a temperaturas moderadas (5 a 80°C). Dependiendo de la política de operación elegida, se pueden controlar: a) el tamaño de las partículas (o la PSD), b) la microestructura y los pesos moleculares medios (o distribución de pesos moleculares: MWD), c) la morfología de las partículas, d) el grado de entrecruzamiento y la porosidad interna (micro/nano geles), e) los grupos superficiales y su densidad carga, y f) el comportamiento reológico del látex, entre otras variables.

En general, las propiedades de los polímeros en medio disperso quedan definidas por: a) las *características del látex*: materia activa, pH, viscosidad (y comportamiento reológico), estabilidad (mecánica, química, al pH, a la congelación/ descongelación, a la temperatura), tensión superficial, temperatura mínima de formación de film (MFFT); y b) las *características del film*: dureza, elasticidad, flexibilidad, brillo, adherencia al sustrato, resistencia a la tracción/compresión, resistencia al bloqueo, resistencia a la abrasión, resistencia al frote húmedo, amarillamiento, envejecimiento, resistencia a solventes/agua, permeabilidad al agua/gases, Tg, estabilidad térmica, biodegradabilidad/ biodesfragmentabilidad.

Las propiedades antedichas, como ya se dijo, dependen de las características microestructurales (morfología, PSD, MWD, grados de ramificación/ injerto/entrecruzamiento, composición química, distribuciones de secuencias, etcétera) y de la morfología interna de las partículas (nanomorfología), cuando se trata de partículas no homogéneas. En la siguiente tabla se muestran algunos de los monómeros utilizados para la producción de polímeros en medio disperso (con su fórmula química) y las principales aplicaciones de los productos resultantes, tanto cuando se los emplea como tales (recubrimientos, adhesivos, tintas), como cuando se los coagula y seca para producir polímeros en masa (cauchos, termoplásticos, plásticos de ingeniería).

Monómero	Fórmula	Ejemplos de usos comunes
Estireno		Ingrediente del caucho sintético SBR, también utilizado en recubrimiento de papel.
Butadieno		Ingrediente del caucho sintético SBR, también utilizado en recubrimiento de papel. Ingrediente de modificadores de impacto
Tetrafluoretileno		Politetrafluoretileno (ej. Teflón®) Ingrediente en polímeros fluorados (ej. Vitón ®)
Acetato de vinilo		Poliacetato de vinilo (adhesivo) Ingrediente en pinturas
Metacrilato de metilo		Ingrediente en recubrimientos
Ácido acrílico		Ingrediente minoritario en formulaciones de pinturas
Ácido itacónico		Ingrediente minoritario en formulaciones de pinturas
2 cloro-1,3 butadieno (cloropreno)		Caucho neopreno
Acrilato de butilo		Ingrediente gomoso en recubrimientos y adhesivos
Metacrilato de butilo		Ingrediente gomoso en recubrimientos y adhesivos
Acrilato de metilo		Comonómero en recubrimientos y adhesivos
Cloruro de vinilo		PVC (usualmente producido en suspensión, a veces en emulsión)

Se producen más de 20 millones de toneladas por año de polímeros en medio disperso (principalmente en emulsión), lo que significa aproximadamente el 10% de la producción total de polímeros.

1.10. Tamaños de partícula: importancia y principales definiciones

1.10.1. Importancia

La distribución de tamaños de partícula es una característica física de gran importancia en sistemas coloidales particulados (liofóbicos) tales como aerosoles, emulsiones, suspensiones, dispersiones y polvos. El comportamiento reológico y la estabilidad química de emulsiones y dispersiones, los procesos de coagulación, las velocidades de reacción y difusión, y ciertas propiedades magnéticas y ópticas se ven influenciadas por la PSD (Collins, 1997). En aplicaciones industriales, la PSD puede afectar el sabor y textura de ciertos alimentos, las propiedades de las pinturas, la calidad de tintas y toners, los procesos de fabricación de cerámicas, y la velocidad de consumo de combustibles y explosivos. En aplicaciones biológicas y farmacéuticas, la PSD tiene una influencia significativa en la manufactura de emulsiones parenterales y en la formulación de cosméticos, así como en su estabilidad (Bondoc y Fitzpatrick, 1998). Adicionalmente, las nanopartículas presentan propiedades que dependen directamente de sus tamaños. Por ejemplo, la velocidad de disolución de ciertos materiales es parcialmente gobernada por el tamaño de las partículas (Hoo y col., 2008).

En los coloides poliméricos, la PSD es una de las propiedades de mayor importancia dado que afecta su formulación, su procesabilidad, y las propiedades de uso final del material (propiedades reológicas, mecánicas y físicas), cuando se los utiliza en adhesivos, recubrimientos, pinturas o tintas. Por ejemplo, la PSD resulta clave para la producción de látex de alto contenido de sólidos; donde una PSD bimodal permite una reducción de la viscosidad del látex con respecto a una PSD unimodal de igual tamaño medio de partícula (Do Amaral y col., 2005). Para una dada concentración de sólidos, una PSD uniforme con partículas de tamaño pequeño produce un látex de alta viscosidad y con comportamiento no newtoniano.

En procesos de polimerización en emulsión y en dispersión, la PSD también afecta la formación de partículas (etapa de nucleación), su crecimiento (influenciado por la absorción y desorción de radicales libres en las partículas de polímero, y la terminación de radicales), y la interacción entre partículas (Barandiaran y col., 2007). Por estas razones, el conocimiento preciso de la PSD es necesario no sólo para caracterizar el producto final, sino también para entender e interpretar los mecanismos fisicoquímicos que tienen lugar en estos procesos heterogéneos, así como también para diseñar y desarrollar políticas de control en línea en este tipo de polimerizaciones.

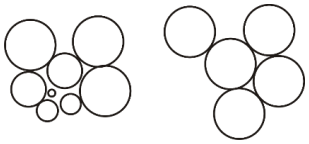
En el caso de los recubrimientos, la PSD de la fase dispersa es crítica, y si contiene partículas con diámetros cercanos al espesor del recubrimiento, pueden obtenerse films irregulares y no uniformes. También, el brillo del film resulta influenciado por la PSD, y en general se incrementa cuando las partículas son pequeñas y la PSD es angosta (Collins, 1997).

En resumen, la importancia de la PSD en polímeros dispersos radica en que: a) es una característica directamente ligada con sus propiedades de uso final, tales

como el comportamiento reológico del látex, la estabilidad a la coagulación, el proceso de formación del *film* y la MFFT, las características del *film* (permeabilidad a gases y humedad, transparencia/opacidad); y b) contiene información básica de la reacción y tiene influencia sobre los procesos cinéticos que determinan la velocidad de polimerización y las reacciones que determinan la microestructura molecular.

En las polimerizaciones en emulsión convencionales se trabaja con contenidos de sólidos finales < 55%. Con polimerizaciones en miniemulsión es posible trabajar a mayores contenidos de sólidos (65%) con viscosidades relativamente bajas (o no tan altas). Esto está relacionado a la PSD más ancha obtenida en miniemulsión.

Un látex altamente polidisperso flocula más fácilmente que otro monodisperso (siendo iguales el resto de las características del látex). Esto se muestra esquemáticamente en la figura adjunta.



1.10.2. Principales definiciones: PSD y diámetros medios

El tamaño de partícula y/o la morfología de las partículas pueden afectar las propiedades de los látex en muchas aplicaciones industriales. Para partículas de morfología irregular, es difícil hallar un conjunto finito de parámetros que pueda describir adecuadamente sus dimensiones físicas. Para caracterizar tamaños en este tipo de aplicaciones, puede utilizarse el diámetro de una esfera ficticia equivalente (Karlsson y Schade, 2005).

Normalmente, un sistema disperso presenta partículas en un dado rango de diámetros, y la población puede ser descripta por una PSD. El volumen, el área o el diámetro (o el radio) son posibles variables representativas del tamaño de las partículas. En el caso de partículas esféricas, esas variables están relacionadas entre sí en forma no-lineal, y por esta razón las correspondientes PSDs adoptan diferentes formas. En el modelado matemático de los procesos de polimerización suele utilizarse el volumen de partícula como variable representativa del tamaño, aunque también podría utilizarse el diámetro (o el radio). Además, en los reactores de polimerización las partículas se encuentran hinchadas con distinta cantidad de monómero, por lo cual frecuentemente se definen también tamaños de partículas hinchadas. Sin embargo, las principales técnicas analíticas utilizadas para estimar tamaños medios y/o PSDs utilizan muestras de látex altamente diluidas en agua, por lo que en estos casos puede considerarse a las partículas como *no hinchadas* (o libres de monómero). En lo que sigue, se adopta al diámetro de partícula no hinchada como la variable indicativa de tamaño para definir la PSD de los látex.

La variable independiente de la PSD (diámetro) puede definirse en forma continua o discreta; y el eje de ordenadas de la distribución puede representar el número o la masa de partículas (como variable absoluta o por unidad de volumen del medio de dispersión). Entonces, se definen las siguientes distribuciones: i) $f(D)$ es la PSD diferencial continua en número y representa el número de partículas (o

la fracción en número) por unidad de volumen del medio, exhibiendo diámetros en el intervalo [*D*, *D+dD*]; ii) *w*(*D*) es la PSD diferencial continua en masa y representa la masa de partículas (o la fracción en masa) por unidad de volumen del medio, exhibiendo diámetros entre [*D*, *D+dD*]; iii) $f(D_i)$ es la PSD diferencial discreta en número, definida en el rango [D_{min}, D_{max}] a intervalos regulares ΔD, y representa el número (o fracción en número) de partículas por unidad de volumen del medio, contenidas en el rango [D_i, $D_i+\Delta D$], con i=1, ..., N; $D_i=D_{min}+(i-1)\,\Delta D$; y $\Delta D=(D_{max}-D_{min})/(N-1)$; y iv) $w(D_i)$ es la PSD diferencial discreta en masa, y representa la masa (o fracción en masa) de partículas por unidad de volumen del medio, contenidas en el intervalo [D_i, $D_i+\Delta D$]. Dado que la mayoría de los métodos de estimación de PSD se basan en versiones discretas, se utilizarán en adelante expresiones discretas para representar a las PSDs. Debe notarse que, si $f(D_i)$ [o $w(D_i)$] representa fracción en número [o en masa], debe cumplirse que $\sum_{i=1}^{N} f(D_i) = 1$ [o que $\sum_{i=1}^{N} w(D_i) = 1$]. Por simplicidad, se suelen representar a $f(D_i)$ y $w(D_i)$ como fracciones en número y en masa, respectivamente.

Para obtener $w(D_i)$ a partir de $f(D_i)$ se debe multiplicar esta última por la masa de las partículas de cada fracción. Para partículas esféricas homogéneas de densidad uniforme, la relación entre $w(D_i)$ y $f(D_i)$ viene dada por:

$$w(D_i) = k\,\frac{1}{6}\pi D_i^3 \rho f(D_i) \propto D_i^3\, f(D_i) \tag{2a}$$

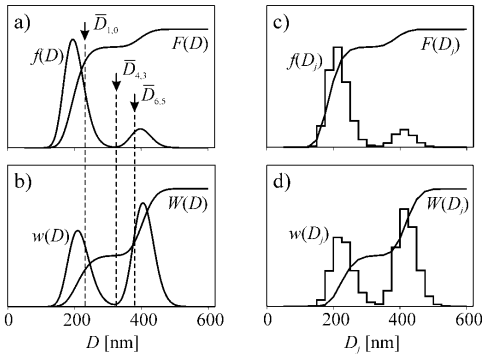
donde ρ es la densidad de las partículas, y k es una constante tal que asegura normalización y puede calcularse como en (2b), según:

$$\sum_{i=1}^{N} w(D_i) = 1 \qquad k = \left[\frac{1}{6}\pi\rho \sum_{i=1}^{N} D_i^3\, f(D_i)\right]^{-1} \tag{2b}$$

Finalmente resulta:

$$w(D_i) = \frac{D_i^3\, f(D_i)}{\sum_{i=1}^{N} D_i^3\, f(D_i)} \tag{2c}$$

En la figura adjunta se muestran las PSD, como: a) continuas (en número) diferencial y acumulada (*F*); b) continuas (en masa o volumen) diferencial y acumulada (*W*); c) discretas (en número) diferencial y acumulada; y d) discretas (en masa) diferencial y acumulada.



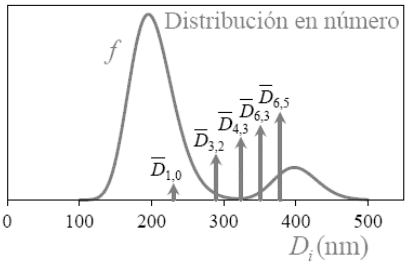
Nótese de la figura anterior que las distribuciones acumuladas se obtienen integrando a las distribuciones diferenciales continuas, o sumando a las diferenciales discretas.

Si bien las PSD discretas deberían representarse como histogramas (c, d), en la práctica se las suele indicar como funciones continuas, especialmente cuando el intervalo ΔD es relativamente pequeño.

Los sistemas dispersos son frecuentemente caracterizados mediante algún diámetro medio (en lugar de la PSD completa). Para una PSD, es posible definir infinitos diámetros medios, $\overline{D}_{a,b}$, mediante:

$$\overline{D}_{a,b} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} f(D_i) D_i^a}{\sum_{i=1}^{N} f(D_i) D_i^b}\right]^{\frac{1}{a-b}}; \quad a, b = 1, 2, 3, \ldots; \quad a > b \tag{2d}$$

Por ejemplo, $\overline{D}_{1,0} = \overline{D}_n$, es el diámetro medio en número, y $\overline{D}_{4,3} = \overline{D}_w$, es el diámetro medio en peso. En la siguiente figura se muestra una distribución discreta en número $f(D_i)$ para D_{min} = 100 nm , D_{max} = 500 nm, y ΔD = 2 nm. Con flechas verticales, se indican 5 diámetros medios diferentes, que (como se verá más adelante) surgen a partir de las mediciones realizadas con distintas técnicas analíticas de caracterización de partículas.



$\overline{D}_{1,0} = 232.1$ $\overline{D}_{3,2} = 290.2$ $\overline{D}_{4,3} = 324.7$

$\overline{D}_{6,3} = 352.2$ $\overline{D}_{6,5} = 378.7$

- Diámetros medios

$$\overline{D}_{a,b} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} f(D_i) D_i^a}{\sum_{i=1}^{N} f(D_i) D_i^b}\right]^{\frac{1}{a-b}} \quad a, b = 1,2,3,\ldots; a>b$$

$\overline{D}_{1,0}$: Diámetro medio en número

$\overline{D}_{3,2}$: Diámetro medio de superficie

$\overline{D}_{4,3}$: Diámetro medio en peso

1.10.3. Determinación del número de partículas

El número de partículas N_p no se puede medir directamente. Es por ello que se lo estima a partir de mediciones del tamaño de las partículas y de la masa de polímero (o de la conversión de monómeros durante una polimerización). Para el caso de partículas monodispersas de diámetro (no-hinchado) D, el volumen de polímero V_p se relaciona con el diámetro y el número de partículas, según:

$$V_p = \frac{\pi D^3}{6} N_p = \frac{m}{\rho} \tag{3}$$

donde m y ρ representan la masa y la densidad del polímero, respectivamente.

Luego, a partir de la segunda igualdad resulta:

$$N_p = \frac{6m}{\pi \rho D^3} = \frac{6 m_m x}{\pi \rho D^3} \tag{4}$$

donde m_m y x son la masa de monómero (cargada inicialmente en el reactor) y la conversión gravimétrica, respectivamente. Para el caso *no-monodisperso* se puede derivar una expresión similar para el cálculo de N_p a partir del conocimiento de la PSD.

La concentración de partículas se puede calcular sobre la base del volumen total de látex o del volumen de la fase acuosa. En este último caso resulta $N_{pw} = N_p / V_w$ donde V_w representa el volumen de la fase acuosa.

De la ec. (4) se puede notar que pequeños errores en la medición de D, producen cambios significativos en la estimación de N_p. Esta es una de las razones por las que resulta muy difícil seguir el proceso de nucleación de las partículas a lo largo de las polimerizaciones en medio disperso.

1.10.4. Varianzas, polidispersidades y formas de la PSD

Las varianzas de las distribuciones en número y en peso (para el caso de funciones continuas) se calculan respectivamente, según:

$$\sigma_f^2 = \int_0^\infty \frac{f(D)}{N_p} (D - \overline{D}_n)^2 \, dD \tag{5}$$

$$\sigma_w^2 = \int_0^\infty \frac{w(D)}{c} (D - \overline{D}_w)^2 \, dD \tag{6}$$

donde c representa la concentración másica de partículas (o de polímero).

Como en el caso de las distribuciones de masas molares, se puede definir un índice de polidispersidad para las PSDs. En este caso se define $\overline{D}_w / \overline{D}_n$ como una medida del ancho de la PSD, que se relaciona con la varianza σ_f según:

$$\frac{\overline{D}_w}{\overline{D}_n} = 1 + \left(\frac{\sigma_f}{\overline{D}_n} \right)^2 \tag{7}$$

Nótese que, de acuerdo a la ec. (7), la polidispersidad de la PSD sólo puede usarse para comparar anchos de distribuciones que presenten el mismo valor de $\overline{D}_n$.

En algunos casos, se suelen utilizar expresiones analíticas para definir la forma de la PSD. Así por ejemplo, se utilizan las distribuciones gaussianas (G) o normales-logarítimicas (NL), que quedan totalmente definidas sobre la base de dos parámetros. Las siguientes expresiones se emplean para describir PSDs diferenciales continuas (en número) con formas G y NL, respectivamente.

$$f_G(D) = \frac{N_p}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} \exp\left\{ -\frac{[D - \overline{D}_n]^2}{2\sigma_G^2} \right\} \tag{8}$$

$$f_{NL}(D) = \frac{N_p}{\sqrt{2\pi}\, D\, \sigma_{NL}} \exp\left\{ -\frac{\left[\ln(D) - \ln(\overline{D}_g)\right]^2}{2\sigma_{NL}^{\,2}} \right\} \tag{9}$$

donde σ_G y σ_{NL} representan las desviaciones estándar y $\overline{D}_g$ es el diámetro medio geométrico de $f_{NL}(D)$, que se calcula a través de:

$$\ln(\overline{D}_g) = \frac{\int_0^\infty f_{NL}(D) \ln(D)\, dD}{\int_0^\infty f_{NL}(D)\, dD} \tag{10}$$

Para una distribución NL, se verifica que $\overline{D}_g \leq \overline{D}_{1,0}$

2. MEDICIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA DE POLÍMEROS DISPERSOS

2.1. Clasificación de las técnicas de medición de PSD

En la actualidad no existe un método directo para medir la PSD de un sistema coloidal. En su lugar, se utilizan técnicas de estimación que se basan en la *observación directa* de las partículas; o en la utilización de *mediciones indirectas*, las cuales se relacionan con la PSD a través de algún modelo determinado. En la literatura se han reportado alrededor de 400 técnicas diferentes para estimar PSDs (Scarlet, 1981; Karlson y Schade, 2005). En el caso particular de sistemas coloidales, las técnicas más frecuentemente utilizadas pueden clasificarse dentro de alguna de las siguientes categorías: i) Técnicas de Observación Directa; ii) Técnicas de Dispersión de Radiación; iii) Técnicas de Fraccionamiento; iv) Otras Técnicas, tal como se indica en el siguiente cuadro, donde se incluyen los principales métodos de análisis para cada una de las categorías antedichas.

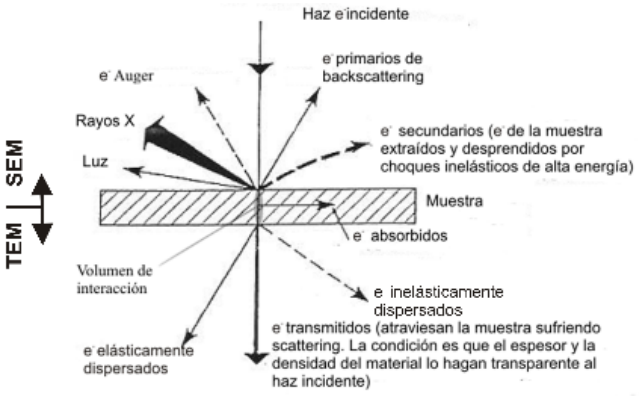
- **Observación Directa: Microscopía (*TEM, SEM*)**
- **Dispersión de Luz**
  - **Dinámica (DLS, QELS, PCS)**
  - **Elástica (ELS)**
  - **Turbidimetría (T)**
- **Fraccionamiento**
  - **Cromatografía**
    - **Hidrodinámica (HDC)**
    - **Capilar (CHDF)**
  - **Campo y Flujo (FFF)**
    - **"Flujo" (FFFF)**
    - **"Térmica" (TFFF)**
    - **"Eléctrica" (EFFF)**
    - **"Sedimentación" (SFFF)**
  - **Sedimentación**
    - **Centrífuga de disco (DCP)**
    - **Ultracentrifugación**
- **Otras: Atenuación Acústica, DWS, 3D-DLS**

Las técnicas i) a iii) efectúan normalmente las mediciones sobre muestras diluidas, mientras que las clasificadas como iv) trabajan sobre muestras más concentradas, e incluyen por ejemplo a la espectroscopía de difusión de onda (DWS) y a la dispersión de luz dinámica en 3 dimensiones (3D-DLS).

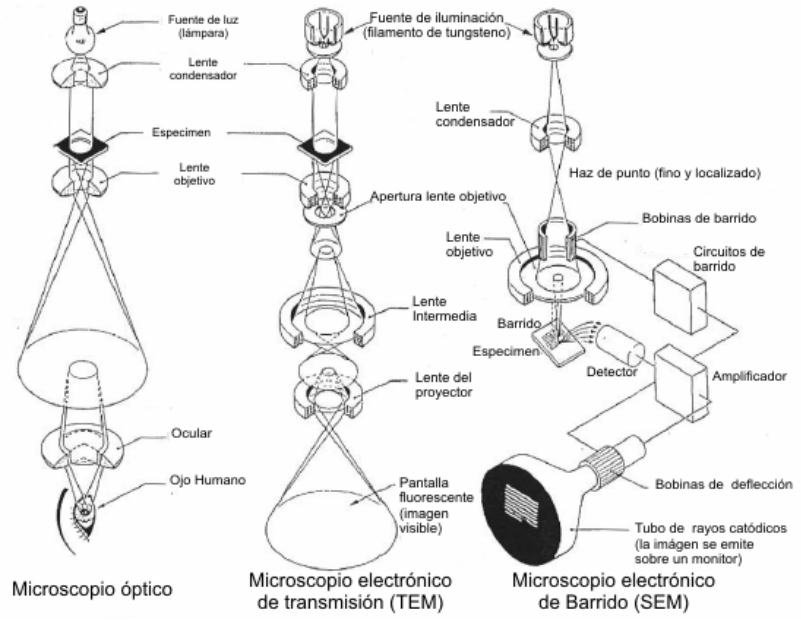
2.2. Técnicas de observación directa

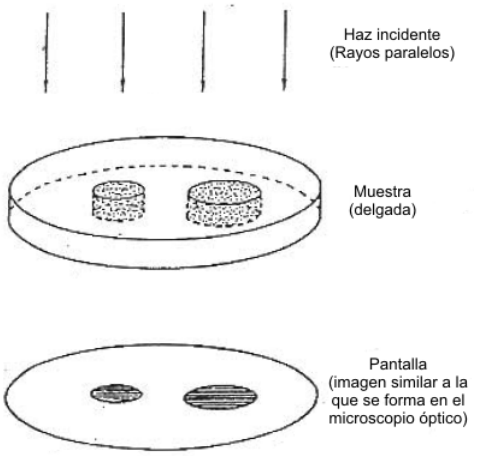
Básicamente abarcan a la *microscopía óptica* (OM) y a la *microscopía electrónica* (EM) y permiten la visualización directa de las partículas y su medición. La OM, con luz blanca (longitudes de onda del visible entre 400 y 800 nm) y lentes de refracción de vidrio, no es capaz de ver partículas menores de 200 nm. Debido al límite de resolución de la OM, se ha recurrido al uso de un haz de electrones para poder visualizar a las partículas pequeñas, en las denominadas microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM).

En EM, la siguiente figura muestra la interacción de los electrones con la materia, notándose que los fenómenos producidos entre los electrones y los átomos de la materia se explican a partir de la dispersión de luz (elástica e inelástica).



En la siguiente figura se comparan esquemáticamente los principios de la OM con las EM (TEM y SEM). Actualmente, el poder de magnificación de estas técnicas se encuentra cercano a 250.000 en TEM, y 60.000 en SEM.





En la figura adjunta, se muestra el origen del contraste en una micrografía de TEM de una muestra (no cristalina).

2.2.1. Microscopía electrónica

Para los sistemas coloidales de interés en este Capítulo, las microscopías electrónicas TEM y SEM son quizás las técnicas más confiables para estimar PSDs; y se utilizan frecuentemente como método de referencia para evaluar otras técnicas de medición de tamaños de partícula.

El uso de electrones presenta ventajas y también desventajas respecto del empleo de luz blanca. En el caso particular de TEM, ellas son:

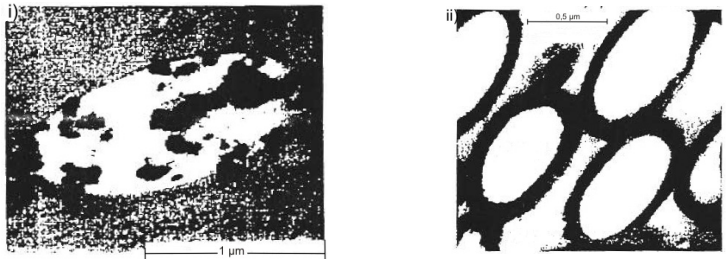
1) *Ventajas*: a) el uso de longitudes de onda muy pequeñas permiten observar detalles (en escala nanométrica); b) se puede obtener información de la estructura

interna de las partículas porque los electrones *penetran* a los polímeros; c) se pueden utilizar técnicas de teñido (positivo y negativo) para mejorar el contraste y diferenciar las fases.

2) *Desventajas*: a) el haz de electrones puede *destruir* a las muestras de polímeros, causando depolimerización y evaporación bajo las condiciones de *alto vacío* del microscopio. Las mediciones de tamaños se deben hacer tomando ciertas precauciones que eviten la *contracción*; b) los polímeros orgánicos no tienen mucha densidad de electrones y por ello las muestras muy delgadas y las partículas de polímero muy pequeñas son difíciles de ver. Se requiere utilizar tratamientos especiales, tales como los denominados *staining*, *shadowing*, que se comentarán luego.

A pesar de sus desventajas, TEM es probablemente el método más comúnmente utilizado para investigar el tamaño y la morfología (externa e interna) de las partículas. Para observar morfologías internas de partículas de polímero (de tipo multifase) se suelen utilizar técnicas de: A) seccionamiento con micrótomo [que permite obtener secciones de espesor suficientemente pequeño como para ser observadas por TEM (p. ej. 20 nm)]; y B) teñido con metales pesados, pudiendo este último ser *i) positivo* (*positive staining*), en el que se produce una reacción selectiva de un compuesto de un metal pesado con el polímero o con un dominio seleccionado en las partículas; y *ii) negativo* (*negative staining*), en el que no hay reacción con el polímero, sino que se introduce en la fase acuosa y forma un residuo entre las partículas luego de la evaporación del agua.

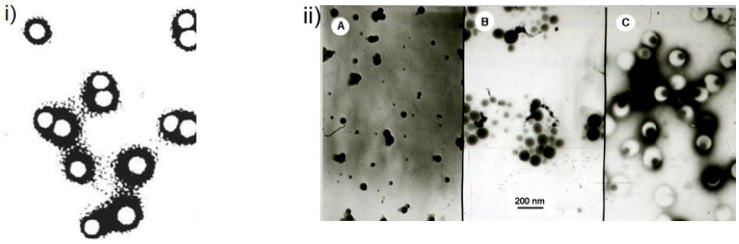
Las siguientes figuras muestran la morfología interna de partículas de polímero heterogéneas. Para ello, las partículas se encastran en una matriz de plástico incompatible (p. ej. una resina epoxi). A la izquierda se ven microdominios de PS dentro de una partícula de látex de PMMA. A la derecha se observan partículas núcleo-coraza (*core-shell*) de PMMA/PS (secciones transversales obtenidas por microtomía, teñido de la fase PS).



Ambas micrografías muestran teñido positivo con RuO_4. Para ello, las muestras, luego de ser cortadas por micrótomo, fueron expuestas a vapores de RuO_4. Este reacciona oxidando al PS, pero no al PMMA, lográndose un buen contraste. En este caso sería imposible observar la morfología en una muestra no teñida.

La parte izquierda de la siguiente figura muestra el teñido negativo de partículas de PS. El mismo se utiliza para poder medir adecuadamente las PSDs de partículas

muy pequeñas (o cuyos bordes no se aprecian claramente), que de lo contrario son difíciles de resolver por TEM. La micrografía de la izquierda corresponde a un latex de PS de diámetro medio de 70 nm teñido con una sal potásica del ácido fosfotungsténico (KPT). Las tres imágenes de la derecha corresponden a: A) partículas de PB de PSD ancha, teñidas positivamente con OsO_4; B) partículas con morfología *core-shell*, cuyo núcleo es el PB de la imagen A con una coraza de poliacrilato de butilo (PBA); y C) partículas de PB/PBA (además de la tinción positiva con OsO_4, en este caso se observa tinción negativa con ácido fosfotungsténico: PTA).



Como alternativa al KPT (o PTA) suelen utilizarse nitrato de uranilo, acetato de uranilo o molibdato de amonio. Todos ellos son electrolitos fuertes y por lo tanto tienden a coagular el látex. En consecuencia, se suele recomendar teñir después que las partículas se han depositado sobre el film de las rejillas.

En el caso particular de SEM, sus ventajas y desventajas son:

1) *Ventajas*: a) normalmente no se produce la destrucción del material de la muestra; b) los contornos de las superficies se pueden observar sin necesidad de teñido, pudiéndose, en el caso de partículas, capturar detalles de su estructura superficial; y c) se puede observar una imagen similar a una de 3-D.

2) *Desventajas*: a) se observa sólo la superficie de la muestra y por tanto no da información sobre morfología interna; y b) los materiales no conductores pueden acumular carga estática que distorsiona el haz de electrones; para evitarlo normalmente se recubre la superficie a observar con un conductor metálico (p. ej. oro) en un método similar al *shadowing*.

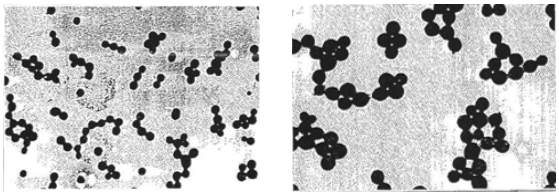
A veces se emplea una combinación de TEM y SEM, por ejemplo para observar la evolución de la coalescencia de partículas en la formación de películas (las formas por SEM y la morfología interna de las partículas por TEM). Existen instrumentos comerciales que combinan las dos técnicas y son conocidos como STEM (*scanning transmission electron microscope*). STEM-en-SEM es una técnica que extiende las capacidades de SEM y presenta ventajas considerables en el procesamiento y análisis de señales, en comparación con TEM. En ella, la imagen se forma no sólo explorando la superficie de la muestra (como en el caso de SEM), sino también colectando los electrones transmitidos a través de ella (como en el caso de TEM), obteniéndose información de la estructura interna y superficial de las partículas (Bogner y col., 2005; Do Amaral y col., 2005; Bogner y col., 2007).

Preparación de las muestras en EM

En TEM el procedimiento involucra los siguientes pasos: 1) se recubren las rejillas de microscopía (Cu, 200 mallas) con una película de nitrocelulosa o de polivinil formal (Formvar); 2) se introducen las rejillas en congelador a -18°C; 3) se prepara una mezcla 50/50 de: i) la muestra de látex diluida al 0.3% y ii) una solución de PTA al 1%, para contrastar el medio dispersante y delimitar la superficie de las partículas; 4) se deposita una gota de la emulsión preparada en el paso anterior sobre la rejilla congelada, se coloca en un desecador al vacío y se liofiliza; 5) se examina la rejilla en TEM: se toman fotos de varios campos con el objeto de buscar representatividad (más de 2000 para una PSD completa y varios cientos para un tamaño medio; números a analizar para cada problema particular); y 6) se hace un recuento de las partículas en un tablero con puntero para digitalización, o sistema automático similar. Este procedimiento se suele modificar, tomando en cuenta la tecnología del instrumento empleado y las características de cada muestra particular.

En las siguientes figuras se muestran i) micrografías de TEM de dos muestras diferentes de copolímeros de acetato de vinilo / acrilato de metilo obtenidos a dos conversiones diferentes; ii) el resultado de la medición de tamaños y fracción en número de partículas para determinar la PSD; y iii) la representación gráfica de la PSD resultante.

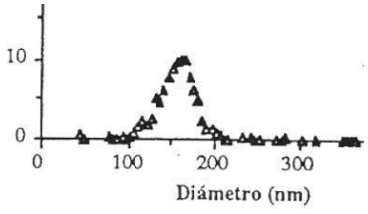
i)



ii)

Diámetro (nm)	Porcentaje en nro. de partícula
42,5	4,6e-1
47,5	9,2e-2
77,5	1,8e-1
82,5	9,2e-2
87,5	9,2e-2
92,5	2,7e-1
97,5	9,2e-2
102,5	2,7e-1
107,5	6,4e-1
112,5	1,5e+0
117,5	2,3e+0
122,5	1,9e+0
127,5	2,6e+0
132,5	5,2e+0
137,5	4,7e+0
142,5	6,2e+0
147,5	7,6e+0
152,5	8,8e+0
157,5	9,6e+0
162,5	9,9e+0
167,5	9,9e+0
172,5	7,9e+0
177,5	6,0e+0
182,5	4,8e+0
187,5	2,3e+0
192,5	1,3e+0
197,5	1,2e+0
202,5	6,4e-1
207,5	4,6e-1
212,5	9,2e-2
217,5	9,2e-2
232,5	1,8e-1
242,5	1,8e-1
247,5	9,2e-2
252,5	9,2e-2
272,5	9,2e-2
277,5	9,2e-2
282,5	1,8e-1
302,5	9,2e-2
317,5	9,2e-2
347,5	9,2e-2
352,5	9,2e-2
357,5	9,2e-2
362,5	9,2e-2

iii)

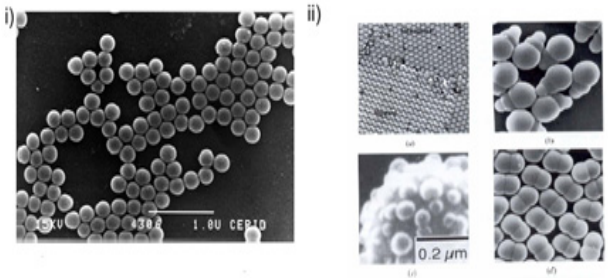


En SEM el procedimiento de preparación involucra los siguientes pasos: 1) se coloca el látex diluido y previamente tratado sobre un portamuestras de vidrio o Cu; y 2) se efectúa el secado y recubrimiento con oro (la imagen se forma por la emisión de electrones secundarios que no son emitidos por los polímeros).

En ambos casos (TEM y SEM), y para evitar aglomeración durante el secado, se suelen agregar dispersantes. Además, es necesario realizar la calibración de la escala de medición del tamaño con un estándar "monodisperso" (normalmente de PS) de tamaño conocido.

Problemas asociados a la medición de tamaños de partícula por microscopía electrónica

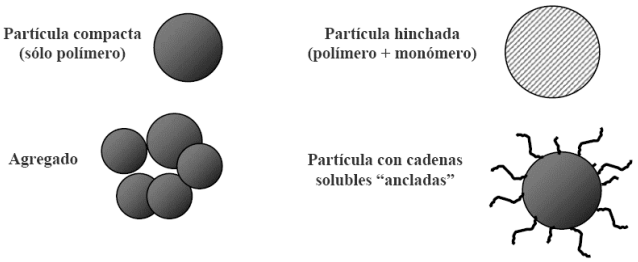
La EM (TEM, SEM) es la técnica más directa utilizada para determinar tamaño y morfología de partículas, permitiendo la inspección visual de las mismas, como se muestra en la siguiente figura.



Además, se la utiliza para evaluar y calibrar otras técnicas. La EM permite: a) observar detalles de unos pocos nanómetros y medir tamaños directamente; b) obtener información de la estructura interna de las partículas; y c) el uso de técnicas de teñido para mejorar el contraste.

Sin embargo, presenta algunos problemas / desventajas**:** i) son relativas y precisan calibración (con látex monodispersos medidos previamente por EM); ii) estrictamente sólo permiten medir partículas rígidas; iii) para lograr una buena resolución de las PSDs más anchas deben contarse miles de partículas; iv) tienden a subestimar el ancho de la PSD; v) son experimentalmente costosas y consumen mucho tiempo; y vi) el haz de electrones puede producir daño a la muestra. Por dichos motivos, en gran cantidad de aplicaciones industriales, TEM y/o SEM no son una alternativa viable para estimar la PSD. Aspectos más detallados respecto de las técnicas de EM y su aplicación a la caracterización de tamaños de partículas pueden consultarse en la literatura (Karlsson y Schade, 2005; Li y col., 2006).

Además, las partículas no se miden en su propio medio (no se determinan tamaños hidrodinámicos). Así por ejemplo, en todos los casos que se muestran esquemáticamente a continuación, la técnica resultará adecuada para analizar a las partículas compactas, pero presentará problemas en los demás casos porque TEM mostrará partículas secas (compactas).



En lo que sigue consideraremos los siguientes problemas adicionales: deformación y contracción de las partículas; y falta de representatividad del muestreo.

1) Deformación y contracción de las partículas

Las partículas blandas y deformables requieren de tratamientos especiales previos al: i) secado, ii) calentamiento por el haz de electrones, y iii) condiciones de alto vacío al que son sometidas durante la observación por EM, porque los tratamientos i) – iii) pueden resultar en un cambio del tamaño de la partícula real.

El tratamiento de las partículas blandas consiste en su *fijación* (o endurecimiento). Así por ejemplo, las partículas duras (p. ej, PS) dan lugar a micrografías de gran calidad. Sin embargo, las partículas blandas (p. ej. PVAc, PBA, PB y sus copolímeros) se *deforman* por aplastamiento o pueden formar film, siendo difícil su observación en el microscopio.

Para la fijación de las partículas blandas se utilizan los siguientes procedimientos alternativos: a) irradiación UV o γ (entrecruzamiento por foto-oxidación); b) adición de St + radiación γ; c) adición de Br_2, tetróxido de osmio (OsO_4), o tetróxido de rutenio (RuO_4); y d) congelación.

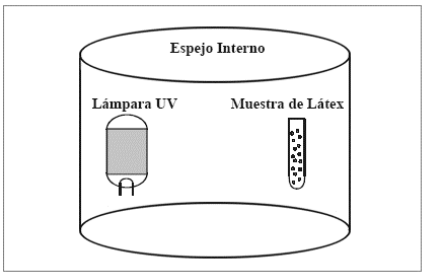
Los primeros intentos sobre fijación de partículas se refieren al tratamiento de látex de PB con OsO_4, exponiendo la muestra a vapores de una solución al 1%. Además, se ha considerado la fijación de látex de SBR por entrecruzamiento con Br_2, observándose un aumento del diámetro de hasta el 25%, dependiendo de la composición de B. En cambio, se han mostrado importantes reducciones en el diámetro al fijar por radiación UV látex de metacrilatos, acetato de vinilo y copolímeros acrílicos. Por otra parte, Llosent (1993) irradió látex de SBR y NBR con UV hasta 12 horas y látex de PBA y copolímeros de St/BA (acrilato de butilo), en un trabajo que se comentará a continuación. Finalmente, se ha estudiado el agregado de pequeñas cantidades de St y uso posterior de radiación γ sobre látex de poliacetato de vinilo (PVAc). Esta técnica procura producir una estructura más rígida, dando lugar a un aumento del diámetro (para volúmenes aditivos, si se agrega 10% de St el aumento de *D* es menor del 5%; y si se agrega 5% el aumento de *D* es menor del 2%, similar al error de reproducibilidad).

En lo que sigue se muestran algunos ejemplos sobre fijación de látex reportados por Llosent (1993).

a) Fijación de látex de SBR y NBR con radiación UV (0 - 10 hrs)

La siguiente figura muestra el esquema del sistema utilizado para la irradiación de los látex, mientras que la tabla adjunta corresponde a los resultados obtenidos

luego de la irradiación UV de un látex industrial de SBR, que incluye los cambios observados en la T_g y en los diámetros medios (analizados por SEM y por DLS) a lo largo del proceso de irradiación.

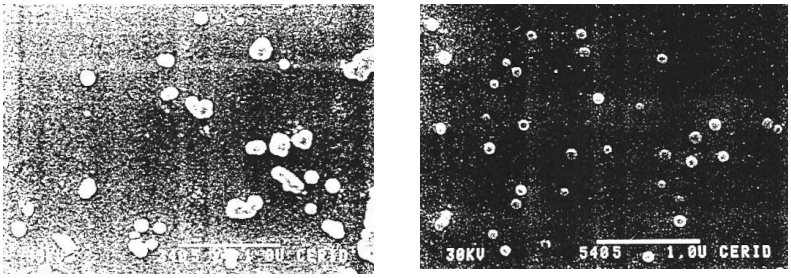


Evaluación por DSC, SEM y DLS

Tiempo de Irradiación (hrs)	DSC T_g (° C)	DSC Δc_p (J/g °C)	SEM $\overline{D}_n$ (nm)	DLS $\overline{D}_{6,5}$ (nm)
0.0	- 58	0.43	-	74
0.5	- 50	0.28		69
1.5	- 38	0.20	-	68
2.0			60	70
2.5	+ 14	0.10		71
4.0			61	71
6.0			60	70
10.0			62	70

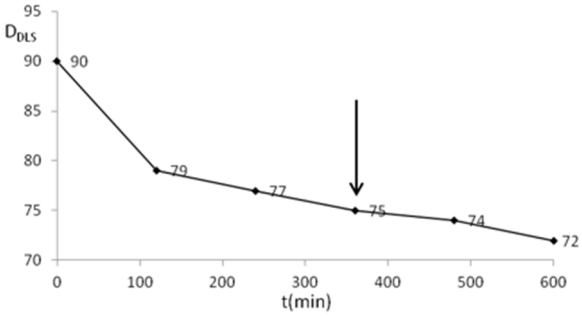
La radiación UV: i) induce *foto-oxidación y entrecruzamiento* (también produce degradación); y ii) *no tiene efecto sobre el tamaño* de las partículas del látex de SBR (tampoco sobre las de NBR, pero si en las de PBA, como se muestra en el item b siguiente).

El mismo tratamiento con radiación UV se hizo sobre un látex blando de NBR. En la siguiente figura se muestran micrografías tomadas a muestras irradiadas durante 4 horas (a la izquierda) y 8 horas (a la derecha), notándose una mejora en la observación de las partículas en este último caso.



b) Fijación de látex de PBA y de copolímeros de BA/St con radiación UV (tiempo irradiación: 0 - 10 hrs)

La figura siguiente muestra el efecto de la radiación UV sobre el diámetro de partícula, medido por DLS, para un látex de PBA. Las micrografías de 6 horas (flecha) y 8 horas de irradiación permiten una adecuada observación, conteo y evaluación de la PSD.



En la siguiente tabla, se presenta también la evolución del tamaño de partícula con el tiempo de irradiación UV para un látex de BA/St. Se observa que mientras los látex de BA/St no se ven afectados por la radiación UV, el de PBA sufre una importante contracción, con una reducción en el diámetro del 20% por efecto de 10 horas de irradiación UV (aunque el mayor cambio se produjo en las 2 primeras horas).

Polímero	Técnica	$\overline{D}$ (nm)	Tiempo de Irradiación (hr)					
			0	2	4	6	8	10
PBA	DLS	$\overline{D}_{6,5}$	90	79	77	75	74	72
	TEM	$\overline{D}_{1,0}$	-	72	67	65	60	56
PBuA/St	DLS	$\overline{D}_{6,5}$	68	67	66	66	66	68
	TEM	$\overline{D}_{1,0}$	63	-	-	-	-	63

Nótese que tanto en los copolímeros de B/St, como de BA/St la variación en *D* fue poco significativa. Finalmente, la PSD obtenida luego de la irradiación debe ser corregida sobre la base de la evolución de *D* vs. tiempo de irradiación, extrapolando *D* a tiempo cero cuando el tamaño haya cambiado por efecto de la irradiación.

2) Contracción por exposición al haz de electrones

Se ha observado que: a) la contracción de las partículas, que se pensaba que ocurría sólo con "partículas blandas", se produce también con partículas de PS rígidas (duras); b) las técnicas que se utilizan para el endurecimiento (*fijación*) de partículas blandas, evitan su deformación, pero no su contracción bajo el haz de electrones; c) la reducción del diámetro de partículas resulta exponencial, ocurriendo la mayor contracción en los primeros minutos de exposición, lo que se observó en látex de PVAc y de PMMA.

Los primeros antecedentes sobre contracción de las partículas fueron reportados en 1950, mostrándose resultados de 17 laboratorios diferentes que evidenciaban importantes variaciones. Posteriormente, se observó el efecto de contracción en látex de PS dentro de los 3 primeros minutos de exposición y luego incrementos de tamaño por contaminación. Más tarde, se observó una contracción en látex de PS, con una curva de forma hiperbólica (14,3% de disminución en 15 minutos de exposición, dependiente de la intensidad del haz). Por otra parte, Kourti (1989) observó contracción aún en partículas endurecidas o recubiertas con platino/carbón, en PVAc y PSt/PMMA.

La conclusión de las observaciones antedichas es que para evitar los problemas de contracción se debe minimizar el tiempo de exposición al haz de electrones.

3) Problemas de muestreo

En un mililitro de látex normalmente se tiene entre 10^{12} y 10^{15} partículas, por lo que es muy difícil contar con una muestra representativa, más aún cuando las PSD son anchas o multimodales. Además, se debe tener en cuenta que el operador del microscopio selecciona normalmente un área muy pequeña de la muestra para realizar la observación y tomar las fotos.

A manera de ejemplo (Kourti, 1989), se considera una muestra bimodal (de modos monodispersos) compuesta por 50% en peso de partículas con D = 50 nm; y 50% en peso de partículas con D = 200 nm. El diámetro promedio en peso resulta entonces:

$$\overline{D}_w = \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} f(D_i) D_i^4}{\sum_{i=1}^{N} f(D_i) D_i^3}\right] = \frac{\sum_{i=1}^{N} w(D_i) D_i}{\sum_{i=1}^{N} w(D_i)} = 0.5 \times 50 + 0.5 \times 200 = 125 \quad ; \overline{D}_w = 125 \text{ nm}$$

Para obtener la distribución en peso correcta hay que contar 64 partículas chicas por cada (1) partícula grande. Esto es porque:

$$\overline{D}_w = \frac{64 \times (50)^4 + 1 \times (200)^4}{64 \times (50)^3 + 1 \times (200)^3} = 125$$

Claramente, contar 100 partículas de D = 200 nm es razonable, pero contar 6400 de D = 50 nm resulta casi imposible en la práctica. Si por ejemplo se contaran 32 de 50 nm por cada 1 de 200 nm, se obtendría D_w = 150 nm. Si en cambio se contaran 10 de 50 nm por cada 1 de 200 nm, resultaría D_w = 180 nm.

Finalmente, se debe resaltar que cuando la PSD es tan ancha (ej: 80 – 800 nm) que para medir y contar se necesitan magnificaciones diferentes, el problema es aún más difícil porque se debe elegir el número de partículas de cada magnificación en la proporción correcta para estimar adecuadamente la PSD. (Se debe tener en cuenta que el cambio de tamaño por variación de magnificación es no lineal, requiriéndose factores de corrección). Además, las muestras utilizadas para la determinación de la PSD por EM son infinitesimalmente pequeñas comparadas con las que se utilizan en otras técnicas.

2.2.2. Desarrollos especiales en EM y otras microscopías

La denominada SEM ambiental (ESEM) está diseñada para observar muestras húmedas, sin necesidad de recubrir las partículas, ni de condiciones de alto vacío, permitiendo analizar fenómenos dinámicos sin preparación previa de la muestra (Karlsson y Schade, 2005). Sin embargo, al igual que SEM, ESEM sólo permite la observación superficial de las partículas. El origen de ESEM está ligado a las condiciones de alto vacío requeridas en EM estándar, que introduce restricciones en

la preparación y análisis de ciertas muestras (principalmente las biológicas). El primer instrumento comercial de ESEM apareció a comienzos de los 1990s.

ESEM extiende las posibilidades de SEM, pero sólo permite realizar observaciones superficiales y brinda poca información sobre el volumen de la muestra. La denominada *wet*-STEM permite analizar muestras en estado líquido (Bogner y col., 2005; Do Amaral y col., 2005; Bogner y col., 2007), obteniéndose información superficial e interna de las partículas inmersas en su propio medio de dispersión. *Wet*-STEM es básicamente un ESEM trabajando bajo condiciones de transmisión. Aunque *wet*-STEM podría utilizarse en principio para la estimación de la PSD, aún no se han reportado resultados; pero permite la observación de nano-objetos suspendidos en una fase líquida (nanopartículas, nanotubos de carbono, miniemulsiones, latex, bacterias, bacteriófagos).

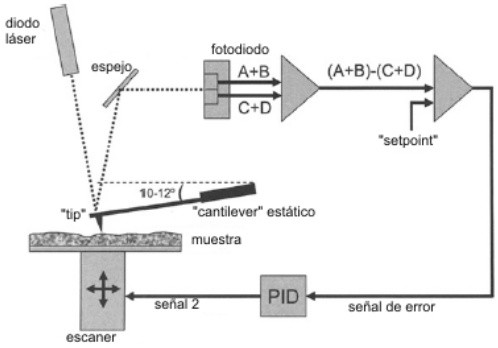
En las últimas décadas, las microscopías de barrido de sonda (SPMs: *scanning probe microscopy*), dentro de las cuales se destacan la microscopía de barrido de efecto túnel (STM: *scanning tunneling microscopy*) y la microscopía de fuerza atómica (AFM: *atomic force microscopy*), se han transformado en herramientas esenciales para la caracterización de superficies de materiales. Tanto STM como AFM poseen una altísima resolución y permiten medir distintas propiedades superficiales (magnetismo, conductividad, fuerzas de adhesión, etcétera) en forma local en superficies de muestras conductoras (STM) y no conductoras (AFM).

Una de las principales ventajas respecto a otras técnicas de caracterización superficial a nivel micro y nanométrico (p.ej. SEM y TEM) es que las SPMs son técnicas no destructivas que pueden operar en prácticamente cualquier ambiente incluyendo aire, líquido y vacío. Otra gran ventaja es que en la mayoría de los casos no hace falta ningún tratamiento especial de la muestra para poder realizar el análisis.

Microscopía de fuerza atómica

La AFM fue desarrollada a partir de 1986, y se está utilizando para la caracterización de objetos a nanoescala. La misma ha logrado resolver algunas de las desventajas de la EM, dado que permite estudiar muestras en estado líquido o seco, a temperatura ambiente, sin necesidad de condiciones de vacío, y siendo simple la preparación de la muestra (Karlsson y Schade, 2005). Además, el sistema se puede termostatizar entre temperatura ambiente y 250 ºC, permitiendo investigar muestras biológicas (células, proteínas, ADN). Se puede obtener medidas de rugosidad superficial, altura de capas o defectos como la forma y la distribución de los objetos o estructuras encontradas en la superficie; y determinar contraste de materiales de diferente naturaleza a través de las medidas de fase.

En la figura siguiente, se muestran los componentes de un equipo de AFM (operado en modo contacto) que incluyen una palanca flexible o *cantilever* para soportar la punta, un sistema para detectar la deflección (fuerza) del *cantilever* con un circuito de retroalimentación y un *escaner* para controlar la posición relativa de la punta y de la muestra.



Los microscopios de AFM operan detectando, midiendo o controlando las fuerzas entre la punta y la superficie, utilizando para la evaluación las fuerzas de interacción entre dos sólidos a distancias pequeñas y el denominado potencial de *Lennard-Jones*. Así, a partir del mismo se determina el contacto entre punta y superficie. Distancias más pequeñas que esta define el régimen de AFM modo contacto; y lejos del contacto el régimen de AFM no-contacto.

Las curvas de fuerza registran la deflexión del cantilever frente a la distancia punta-muestra, y permiten estudiar el comportamiento de los materiales al penetrar y salir la punta de la superficie. La información extraída proporciona conocimientos sobre adhesión, dureza y deformación plástica experimentada por la muestra al ser sometida a una fuerza.

Existen varios métodos para detectar los cambios inducidos sobre el cantilever. En la variante más extendida, se hace incidir sobre el mismo un haz de luz láser, cuyo reflejo se observa en un detector fotoeléctrico segmentado. Los cambios producidos en el voltaje detectado permiten conocer en todo momento la magnitud de la deflexión del cantilever. La naturaleza e intensidad de las fuerzas ejercidas depende en gran medida de la separación entre la punta y la muestra.

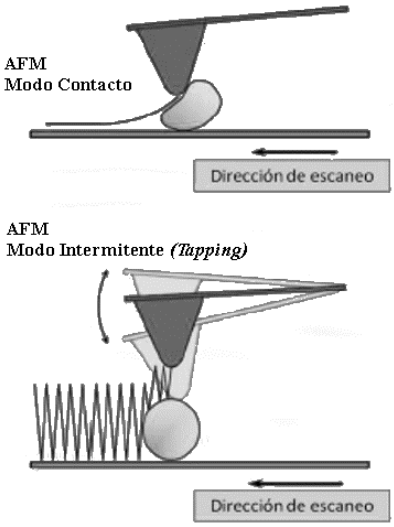
En el modo estático, más comúnmente conocido como modo de contacto, el extremo de la punta se encuentra permanentemente en contacto físico con la superficie de la muestra. Al desplazarse sobre dicha superficie, los accidentes topográficos de la misma producen variaciones de la deflexión que permiten obtener una imagen topográfica. El hecho que punta y muestra estén en permanente contacto convierte a esta variante de AFM en un método muy invasivo, haciendo que las muestras muy delicadas resulten fácilmente dañadas y/o arrastradas por la punta.

Para evitar los efectos invasivos del AFM de contacto surgieron los modos dinámicos, en los que no existe un contacto continuo entre la punta y la muestra. En la siguiente figura se compara en forma esquemática el AFM en modo contacto y el AFM en modo intermitente (*tapping*) operado sobre una muestra esférica blanda.

En los modos dinámicos, se acopla el *cantilever* a un oscilador piezoeléctrico. Con esta variante se obtiene una mejor resolución, reduciéndose el ruido de medición. Existen dos métodos de operación diferenciados en el modo dinámico.

En el modo de modulación de amplitud (AM-AFM), también conocido como modo de contacto intermitente o *tapping*, se emplea la amplitud de la oscilación del *cantilever* como señal de realimentación. El modo de modulación de frecuencia (FM-AFM) o de no-contacto (NC-AFM) emplea la frecuencia de oscilación como señal de realimentación.

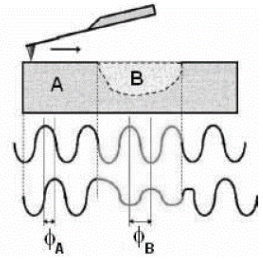
En el modo *tapping*, sólo existe contacto entre punta y muestra en el punto más bajo del recorrido oscilatorio, reduciéndose el daño sobre la muestra. Al ser poco invasivo, permite estudiar pequeños objetos levemente adheridos a sustratos, lo que resulta muy difícil en AFM de contacto. Por otro lado, las grandes amplitudes que se emplean en *tapping* evitan que la punta se quede adherida a la superficie de la muestra como ocurre en AFM de contacto.



Los ajustes de la posición vertical del escáner durante el barrido para mantener la amplitud de oscilación constante en todo momento, proporciona la imagen topográfica de la superficie (o imagen de alturas).

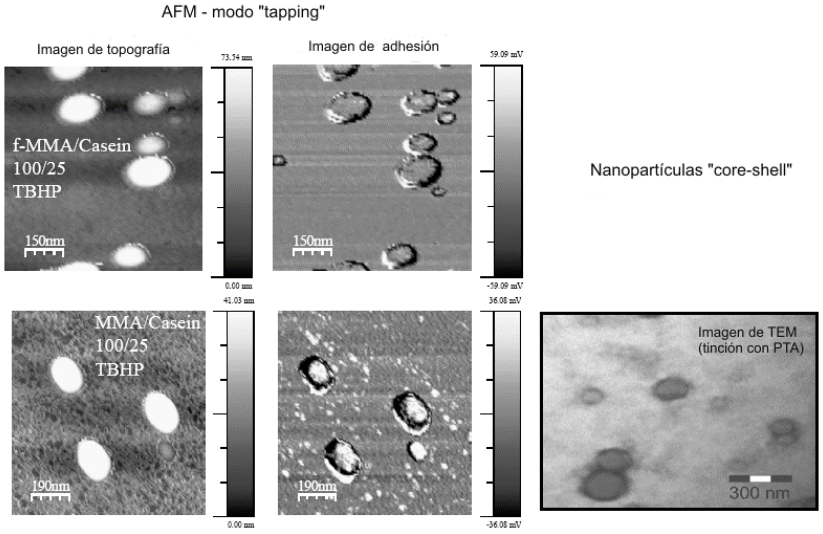
La interacción punta-muestra provoca por lo general un desfasaje entre la señal periódica que alimenta al cantilever y la oscilación real de este, como se muestra en la siguiente figura. El registro de dicho desfasaje permite obtener la denominada imagen de fase. Este desfasaje depende en gran medida de ciertas propiedades de la muestra, de modo que en superficies heterogéneas (compuestas de diferentes materiales o con alguna de sus características que varía localmente), el contraste de las imágenes de fase refleja dicha heterogeneidad. Así, las imágenes de fase permiten detectar, por lo general de manera cualitativa, variaciones en la composición química, adhesión, y otras propiedades de superficie de la muestra, que no se manifiestan necesariamente en imágenes topográficas.

En la figura adjunta se representa a las variaciones en el desfasaje entre la señal que hace oscilar al cantilever (curva superior) y la oscilación real del mismo (curva inferior) originadas por heterogeneidades locales en las características de la muestra.

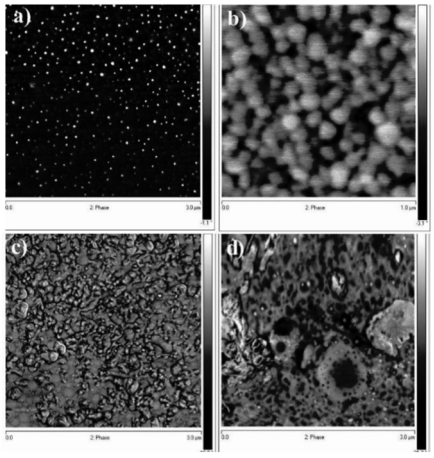


El modo FM-AFM/NC-AFM fue desarrollado con el objetivo de mejorar la sensibilidad del AFM *tapping* cuando se opera en vacío, hasta el punto que permite alcanzar resolución atómica verdadera de manera rutinaria. La denominación NC se debe a que la distancia entre la punta y la muestra es lo suficientemente elevada como para que solo se establezcan fuerzas atractivas.

La siguiente figura muestra imágenes de AFM de partículas polímero acrílico-caseína con morfología *core-shell*. Se muestran imágenes de topografía, que permiten evaluar el tamaño; e imágenes de adhesión. A efectos comparativos, se muestra también una micrografía de TEM, en la que se observa la misma morfología y similares tamaños a los vistos por AFM (Picchio, 2016).



En lo que sigue se muestran algunos resultados de la observación de películas.



La figura adjunta corresponde a imágenes tomadas sobre films caseina-acrílicos (copolímero de BA/MMA), con altas y bajas concentraciones de caseína: (a) superficie de la película y (b) corte transversal, para una concentración de caseína de 50%; (c) superficie de la película y (d) corte transversal para una concentración de caseína de 3%.

Para bajas concentraciones de caseína, dicha proteína está principalmente localizada sobre la superficie de la película. Por otro lado, para látex con altas concentraciones de caseína la superficie de la película está principalmente compuesta

por el polímero acrílico, lo cual implica una migración de la proteína hacia el interior de la película durante el proceso de secado. Esto se confirmó a través de las imágenes de fase de AFM que se muestran en la figura, en donde la fase blanda (color oscuro) corresponde al copolímero acrílico y los dominios duros (color claro) a la caseína. Con una concentración de caseína del 50%, la superficie está principalmente compuesta por el copolímero acrílico blando, con pequeños dominios duros (a); mientras que la parte interior del film (como se muestra en la imagen b de un corte transversal) exhibe agregados duros de caseína sin coalescer. Por otro lado, las películas con una concentración de caseína del 3% mostraron una superficie dura, correspondiente a la proteína (c) y en la imagen de corte se observaron partículas con morfología *core-shell* parcialmente coalescidas (d), con un *core* blando acrílico y un *shell* duro de caseína.

2.2.3. Principales conclusiones del uso de microscopías para la caracterización de partículas

La EM es una técnica excelente para la inspección visual de las partículas y para determinar si una PSD es angosta o ancha. En especial para la caracterización de partículas secas (en un ambiente bajo vacío: 10^{-6} mm Hg) y rígidas, que son expuestas al haz de electrones por cortos períodos de tiempo (la contracción por exposición al haz de electrones se produce tanto para látex duros, como para blandos). En el caso de látex blandos se produce la deformación de las partículas (o formación de film) y se requiere de tratamientos previos para su fijación, antes de proceder a su observación, que pueden modificar el tamaño de las partículas.

Para ciertos tipos de látex "cuasi-monodispersos" (o con distribución angosta) la PSD obtenida es confiable. Pero en muchos casos, que involucran PSDs anchas y problemas de contracción o deformación, los resultados obtenidos no son confiables y las polidispersidades resultantes son normalmente subestimadas.

Para partículas que se comportan de manera diferente cuando están secas o en dispersión (ej. partículas carboxiladas o con otros grupos funcionales superficiales), los tamaños obtenidos por EM difieren de los hallados por otras técnicas de medición, porque en EM las partículas se miden fuera de su medio.

Algunos desarrollos especiales en EM y la AFM permiten observar partículas sin requerimientos de alto vacío (o en su medio) y mejorar la caracterización de los sistemas particulados con morfologías internas y de los films obtenidos a partir de ellos.

2.3. Técnicas de dispersión de radiación

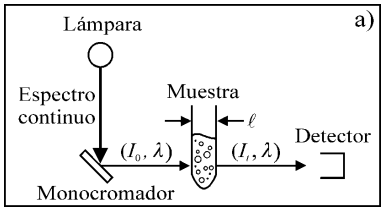
En estas técnicas *se mide simultáneamente sobre un gran número de partículas* en la muestra; e incluye a las técnicas basadas en *dispersión de luz*, dispersión de rayos-X y dispersión de neutrones (por ej., dispersión de rayos-X a ángulo pequeño: SAXS, y dispersión de neutrones a ángulo pequeño: SANS). A diferencia de las técnicas de EM y de fraccionamiento (que veremos luego en este Capítulo), las técnicas de dispersión de radiación *no requieren de calibración previa*. Las principales

técnicas de dispersión de radiación se basan en la dispersión de luz. Las más utilizadas son: i) dispersión de Fraunhofer (FD); ii) *dispersión de luz estática* (ELS, o SLS); iii) *dispersión de luz dinámica* (DLS); y iv) *turbidimetría* (T). Típicamente, SAXS y SANS se utilizan para medir partículas de tamaño pequeño (D < 100 nm), y FD se utiliza en la caracterización de partículas grandes (D > 1.5 μm). En el rango de tamaños intermedio (normalmente encontrado en las dispersiones coloidales y en particular en los látex), las técnicas de ELS, DLS y T resultan adecuadas, y se han utilizado ampliamente para determinar diámetros medios y PSDs de polímeros en medio disperso.

ELS, DLS y T son las técnicas de dispersión de luz más empleadas para la caracterización de látex, debido a que son sencillas, rápidas, no destructivas, poseen una buena repetitividad, y no requieren de calibración previa. Adicionalmente, las longitudes de onda comúnmente utilizadas en ELS, DLS, y T resultan ideales para el análisis de las partículas que presentan los tamaños típicamente encontrados en látex de aplicación industrial. En lo que sigue, se presentarán las principales características, aplicaciones, ventajas y desventajas de las técnicas de T, DLS y ELS.

2.3.1. Turbidimetría

La turbidez es una medida de la atenuación de un haz de luz (blanca) al atravesar una dispersión de partículas. En un experimento de T, normalmente se mide a distintas longitudes de onda (en el vacío) λ_j (j = 1, ..., S). La técnica es simple, rápida, repetitiva, económica, y puede ser aplicada a una gran variedad de tamaños de partícula (desde unos pocos nanómetros a varios micrones). Un equipo para medición de turbidez es básicamente un espectrofotómetro como el esquematizado en la siguiente figura, donde se muestra un diagrama esquemático del proceso de medición (a) y una fotografía de un espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer modelo Lambda 25, indicado a manera de ejemplo (Clementi, 2011).



El equipo consta de dos lámparas, una halógena (visible) y una de deuterio (UV), las cuales emiten radiación en un espectro de longitudes de onda continuo. Mediante un monocromador, se selecciona una componente de longitud de onda determinada, la cual incide sobre la muestra a analizar. Finalmente, un detector mide la intensidad de luz transmitida (en la misma dirección del haz incidente), I_t, y se calcula la turbidez mediante:

$$\tau(\lambda_i) = \frac{1}{\ell} \ln\left[I_0(\lambda_i) / I_t(\lambda_i)\right] \tag{11a}$$

donde $\tau(\lambda_j)$ es el espectro de turbidez (o de extinción de luz), l es el camino óptico recorrido por el haz de luz (igual al espesor de la cubeta portamuestra), e I_0 es la intensidad de luz incidente. Así definida, la extinción incluye tanto a la dispersión como a la absorción. De la misma manera, el espectro de absorbancia se determina mediante:

$$A(\lambda_i) = \log_{10}\left[I_0(\lambda_i) / I_t(\lambda_i)\right] \tag{11b}$$

donde *A* representa a la absorbancia. Además, el espectro de transmitancia se determina como $T(\lambda_i) = I_t(\lambda_i) / I_0(\lambda_i)$.

Para partículas esféricas, isotrópicas y homogéneas, suspendidas en un medio no absorbente y en ausencia de dispersión múltiple, puede obtenerse una expresión para el espectro de turbidez $\tau(\lambda_j)$ a partir de la teoría de dispersión de luz de Mie, en función de la eficiencia (o coeficiente) de extinción Q_{ext}, del diámetro D_i de las partículas, y de su concentración (o número). Para partículas *monodispersas* de diámetro D, $\tau(\lambda_j)$ se relaciona con el número total de partículas N_p (o su concentración en número por unidad de volumen) y con el diámetro de partícula, mediante:

$$\tau(\lambda_i) = \frac{\pi}{4} N_p \, Q_{\text{ext}}(x_i, m_i) \, D^2 \tag{12}$$

$$x_i = \pi D \left[n_{m0}(\lambda_i) / \lambda_i\right] \tag{13a}$$

$$m_i = n_p(\lambda_i) / n_{m0}(\lambda_i) \tag{13b}$$

donde x_i es el parámetro de tamaño (o tamaño relativo), $n_{m0}(\lambda_i)$ representa la parte real del espectro de índices de refracción del medio, m_i el índice de refracción relativo (o relación de índices de refracción) a λ_i, que brinda información sobre el contraste óptico entre las partículas y el medio, $n_p(\lambda_i)$ es el espectro de índices de refracción de las partículas.

Para el cálculo de Q_{ext} en el caso más general se utiliza la teoría de Mie (1908). De acuerdo a ella, si se irradia con luz monocromática (de longitud de onda λ_j) una partícula de diámetro D_i e índice de refracción $n_p(\lambda_j)$, inmersa en un medio homogéneo de índice de refracción $n_m(\lambda_j)$, la eficiencia de extinción de la luz, Q_{ext}, está dada por:

$$Q_{\text{ext}}(m_j, x_{i,j}) = \left(\frac{2}{x_{i,j}^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\left\{a_n(x_{i,j}, m_j) + b_n(x_{i,j}, m_j)\right\} \tag{14}$$
$$i = 1 \ldots, N; \quad j = 1 \ldots, S$$

donde $x_{i,j}(D_i, \lambda_j) = \pi D_i n_m(\lambda_j)/\lambda_j$ es el parámetro de tamaño; y las funciones a_n y b_n están dadas por:

$$a_n(m_j, x_{i,j}) = \frac{m_j\,\psi_n(m_j\,x_{i,j})\,\psi_n'(x_{i,j}) - \psi_n(x_{i,j})\,\psi_n'(m_j\,x_{i,j})}{m_j\,\psi_n(m_j\,x_{i,j})\,\xi_n'(x_{i,j}) - \xi_n(x_{i,j})\,\psi_n'(m_j\,x_{i,j})}$$

$$b_n(m_j, x_{i,j}) = \frac{\psi_n(m_j, x_{i,j})\,\psi_n'(x_{i,j}) - m_j\,\psi_n(x_{i,j})\,\psi_n'(m_j, x_{i,j})}{\psi_n(m_j, x_{i,j})\,\xi_n'(x_{i,j}) - m_j\,\xi_n(x_{i,j})\,\psi_n'(m_j, x_{i,j})}$$

donde ψ_n y ξ_n son funciones de Ricatti- Bessel. El índice de refracción, $n_p(\lambda_j)$, es en general una magnitud compleja, compuesta básicamente por dos términos: una componente real asociada a la *dispersión de la radiación*, y otra componente imaginaria asociada a la *absorción de la radiación*. Para la mayoría de los látex, el término imaginario resulta despreciable para longitudes de onda por encima de los 350 nm, por lo que en esa región las partículas sólo dispersan radiación (no absorben).

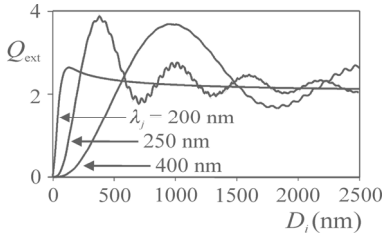
Para partículas no absorbentes, si se cumple que $m\,x_{i,j} \ll 1$ y $|m_j\,x_{i,j}| \ll 1$, entonces se dice que el sistema se encuentra en la *región de Rayleigh*. Nótese que la condición $x_{i,j} \ll 1$ se alcanza cuando $D_i \ll \lambda_j/n_m(\lambda_j)$, es decir, cuando el diámetro de las partículas es pequeño comparado con la longitud de onda de la luz en el medio de dispersión. En forma similar, la condición $|m_j\,x_{i,j}| \ll 1$ se logra cuando $D_i \ll \lambda_j/n_p(\lambda_j)$, es decir, cuando el diámetro de las partículas es pequeño comparado con la longitud de onda de la luz dentro de la partícula. En tales condiciones, los términos de orden $n>4$ en la expansión en serie de la ec. (14) pueden despreciarse, obteniéndose la siguiente expresión simplificada, que es la predicha a través de la teoría de Rayleigh, 1871 (Bohren y Huffman, 1998):

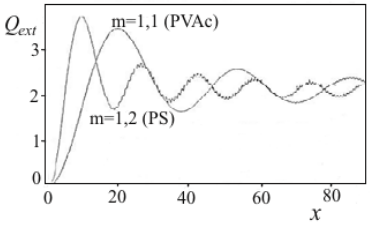
$$Q_{\text{ext}}(m_j, x_{i,j}) = \frac{8}{3}\,x_{i,j}^4\left(\frac{m_j^2 - 1}{m_j^2 + 2}\right)^2 \qquad \begin{matrix} i = 1, \ldots, N; \\ j = 1, \ldots, S \end{matrix} \qquad (15)$$

Nótese que según la expresión anterior, bajo el régimen de Rayleigh existe una dependencia de Q_{ext} con D^4. En la parte izquierda de la siguiente figura se muestra el coeficiente Q_{ext} en función del diámetro D_i para partículas de PS en agua, para tres longitudes de onda diferentes, a los cuales se tiene: n_m = 1,4002 y n_p = 2,1345 + 0,8250 i, a λ_j = 200 nm; n_m = 1,3727 y n_p = 1,7985 + 0,0080 i, a λ_j = 250 nm; y n_m = 1.3430 y n_p = 1.6114, a λ_j = 400 nm. Nótese que a λ_j = 200 nm y 250 nm, n_p tiene parte imaginaria mayor a cero, y por lo tanto a estas longitudes de onda las partículas de PS absorben radiación (Clementi, 2011)

Tambien en la figura de la izquierda se observa que el coeficiente Q_{ext} exhibe una serie de máximos y mínimos, donde el primer máximo ocurre a un D_i menor cuanto menor es λ_j. Además, a medida que λ_j aumenta, Q_{ext} exhibe oscilaciones de mayor amplitud, notándose también fluctuaciones secundarias superpuestas a las oscilaciones principales. Independientemente del λ_j de la radiación incidente, Q_{ext} se aproxima al valor 2 para D_i grandes comparados con λ_j (es decir, para partículas

tales que $D_i >> \lambda_j$). Normalmente, las partículas de látex tienen $D_i < 1500$ nm, y por lo tanto la condición $Q_{ext} \approx 2$ es prácticamente inalcanzable para las longitudes de onda normalmente utilizadas ($\lambda_j > 200$ nm).





En la figura de la derecha anterior también se muestra al coeficiente Q_{ext}, pero en función del tamaño adimensional x (= $\pi D / \lambda_m = \pi D n_m / \lambda$) para dos polímeros (PS y PVAc) con distinta relación de índices de refracción, m. Nótese que: i) el primer máximo se produce a un menor valor de x, cuanto mayor es el valor de m; ii) el valor de Q_{ext} en el primer máximo es mayor a mayores valores de m; iii) a grandes valores de x, m afecta poco a Q_{ext}; iv) la curva de Q_{ext} vs. x presenta oscilaciones secundarias que se hacen más irregulares a mayores valores de m.

La pregunta que se plantea a partir de la información previamente expuesta es si será posible estimar los tamaños de partículas a partir de mediciones de turbidez. Consideremos primero el caso más simple.

Suspensiones monodispersas

a) Método de la turbidez específica

De acuerdo a lo descripto en la ec. (12), la turbidez depende del número y del diámetro de las partículas. Es decir: $\tau = \frac{\pi}{4} N_p Q_{ext}(m,x) D^2$; y entonces $\tau = \tau(N_p, D)$ no depende sólo de D.

Definimos a ϕ como la fracción volumétrica de partículas (volumen partículas / volumen fase acuosa), la que se puede escribir como:

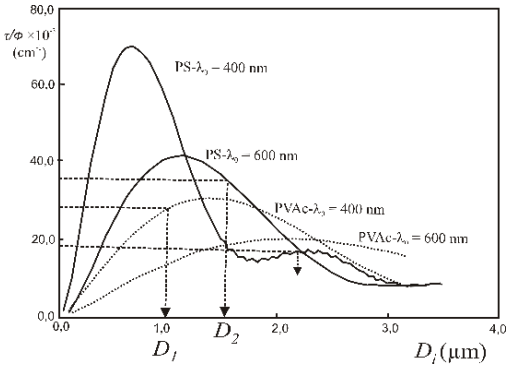
$$\phi = N_p \frac{\pi D^3}{6}$$

A partir de las dos expresiones anteriores, se obtiene la ec. (16a), donde se observa que la turbidez específica τ/ϕ es independiente de N_p.

$$\frac{\tau}{\phi} = \frac{3}{2} \frac{Q_{ext}(m,x)}{D} \qquad (16a)$$

Obsérvese que para los 2 casos extremos de partículas muy pequeñas y partículas muy grandes, resulta: a) en el régimen de Rayleigh (partículas muy pequeñas), $\frac{\tau}{\phi} \propto D^3$; y b) en el otro extremo, para partículas muy grandes, $\frac{\tau}{\phi} \approx \frac{3}{D}$.

Si se grafica τ/ϕ en función de *D*, como en la figura adjunta, se puede observar que debido a la naturaleza oscilatoria de Q_{ext}, no existe una relación biunívoca entre dichas variables (Kourti, 1989).



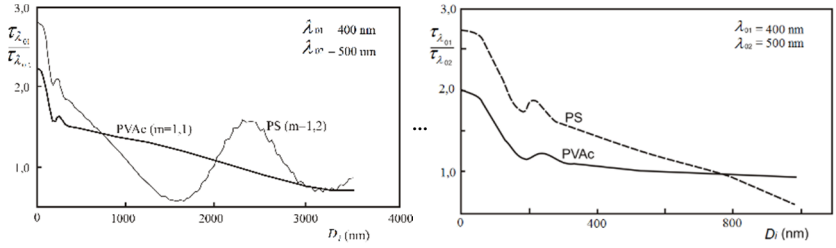
Nótese que para el caso del PS (curvas en línea llena), la medición de τ/ϕ a dos longitudes de onda diferentes (400 y 600 nm) permite encontrar un valor de $D=D_2$, existiendo múltiples soluciones cuando se mide a una única longitud de onda. Similares resultados se observan para látex de PVAc (curvas en línea discontinua), notándose que si se posee la información que las partículas son menores de 1,2 μm bastaría medir a una única longitud de onda (400 nm) para obtener $D=D_1$. Sin embargo, conviene resaltar que en el caso más general se requieren mediciones a al menos 2 longitudes de onda (preferiblemente bien espaciadas) para obtener *D*.

b) Método de la relación de turbidez

La relación de turbidez a longitudes de onda diferentes también es independiente de N_p, como se indica en la siguiente ecuación.

$$\frac{\tau_{\lambda_{01}}}{\tau_{\lambda_{02}}} = \frac{Q_{\text{ext}}\left[\frac{n_p}{n_m}, \frac{n_m D}{\lambda_{01}}\right]_{\lambda_{01}}}{Q_{\text{ext}}\left[\frac{n_p}{n_m}, \frac{n_m D}{\lambda_{02}}\right]_{\lambda_{02}}} \qquad (n_p\ ,\ n_m) \text{ determinadas a } (\lambda_{01}\ ,\ \lambda_{02}) \qquad (16b)$$

En las siguientes figuras se muestra la relación de turbidez en función de *D* (en dos ejes que abarcan diferentes rangos de diámetros) para PS y para PVAc.



De la observación de las figuras anteriores se nota que: *i)* el método da mejores resultados para mayores valores de m, donde la variación de la relación de turbidez con *D* es más pronunciada; y *ii)* es aconsejable medir la turbidez a 3 (o más)

longitudes de onda (2 o más relaciones de turbidez) para obtener una mejor estimación de *D*. Nótese además que en los siguientes casos límite la relación de turbidez resulta independiente de *D*.

En el régimen de Rayleigh

$$\frac{\tau_{\lambda_{01}}}{\tau_{\lambda_{02}}} = \frac{\left[\frac{m^2-1}{m^2+2}\right]^2_{\lambda_{01}} \lambda_{02}^4 \, n^4_{m_{\lambda 01}}}{\left[\frac{m^2-1}{m^2+2}\right]^2_{\lambda_{02}} \lambda_{01}^4 \, n^4_{m_{\lambda 02}}}$$

Para partículas muy grandes

$$\frac{\tau_{\lambda_{01}}}{\tau_{\lambda_{02}}} = 1$$

Por lo tanto, hay que verificar que las partículas no estén en ninguno de los dos casos extremos para utilizar relaciones de turbidez, porque en dichos casos no se puede obtener información sobre *D*.

c) Uso del espectro completo de turbidez para estimar *D*

Se supone disponer de mediciones en un amplio rango de longitudes de onda. Además, se define la concentración másica *c*, en unidades de (masa / vol. fase acuosa), como

$$c = \rho N_p \frac{\pi D^3}{6} \tag{17a}$$

con N_p expresado en (número/vol. fase acuosa). Luego, introduciendo esta última en la ec. (12), resulta

$$\tau(\lambda_i) = \left(\frac{6c}{\rho \pi D^3}\right)\frac{\pi}{4} Q_{\text{ext}}(x_i, m_i) D^2 = \left(\frac{3c}{2\rho D}\right) Q_{\text{ext}}(x_i, m_i) \tag{17b}$$

Se busca entonces estimar *D*, tal que minimice el siguiente funcional

$$J_\tau = \sum_i \left(\tau_{\text{exp}}(\lambda_i) - \tau(\lambda_i)\right)^2 \tag{17c}$$

donde τ_{exp} representa el espectro de turbidez medido experimentalmente y τ el estimado teóricamente a partir de la ec. (17b), con $x_i = \pi D \, n_m(\lambda_i)/\lambda_i$ y $m(\lambda_i) = n_p(\lambda_i)/n_m(\lambda_i)$.

En el caso particular en que se desconoce $n_p(\lambda_i)$, entonces se puede utilizar la ecuación de Cauchy para su evaluación, la que es válida en ausencia de absorción de luz por las partículas (como se detallará en la siguiente sección) y se expresa según:

$$n_p(\lambda_i) = K_1 + \frac{K_2}{\lambda_i^2} + \frac{K_3}{\lambda_i^4} + \ldots \tag{17d}$$

con K_1, K_2, K_3 constantes. En este caso, en base al funcional J_τ de la ec. (17c) se podría estimar no sólo *D*, sino algún parámetro de $n_p(\lambda_i)$, como por ejemplo K_2.

Suspensiones polidispersas

Para partículas polidispersas de distribución de tamaños $f(D_j)$, la ec. (12) se generaliza mediante:

$$\tau(\lambda_i) = \frac{\pi}{4} \sum_{j=1}^{N} f_j \, Q_{\text{ext}}(x_{i,j}, m_i) \, D_j^2 \qquad ; \quad (i=1, ..., S) \qquad (18a)$$

En este caso, los métodos antes vistos para sistemas monodispersos, se extienden al caso polidisperso, como se indica a continuación.

a) Método de la turbidez específica

En el caso de una distribución diferencial continua, la turbidez y la fracción volumétrica de partículas en el látex se pueden escribir respectivamente, según:

$$\tau(\lambda_i) = \frac{\pi}{4} N_p \int Q_{ext}(x,m) D^2 f^n(D) dD$$

$$\phi = N_p \frac{\pi}{6} \int D^3 f^n(D) dD$$

donde $f^n(D)$ representa la PSD normalizada y como antes ϕ la fracción volumétrica de partículas. Luego, la turbidez específica resulta:

$$\frac{\tau(\lambda_i)}{\phi} = \frac{3}{2} \frac{\int Q_{ext}(x,m) D^2 f^n(D) dD}{\int D^3 f^n(D) dD} \qquad (18b)$$

En principio, los parámetros de una PSD con forma conocida se podrían estimar a partir de mediciones de turbidez a distintas longitudes de onda, requiriéndose un mínimo de 2 mediciones de turbidez específica a 2 longitudes de onda diferentes para estimar una PSD de 2 parámetros. Sin embargo, hay ciertos casos donde no se puede estimar la PSD completa.

i) Partículas muy pequeñas en relación a λ (régimen de Rayleigh)

$$\frac{\tau(\lambda_0)}{\phi} = L_{\lambda_0} \frac{\int D^6 f^n(D) dD}{\int D^3 f^n(D) dD} = L_{\lambda_0} \overline{D}_{6,3}^3 \qquad (19a)$$

$$L_{\lambda_0} = \left[\frac{4\pi^4}{\lambda_m^4} \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)^2 \right]_{\lambda_0} \qquad ; \quad \lambda_m = \lambda_0 / n_m \qquad (19b)$$

Nótese que, en este caso, el empleo de mediciones a longitudes de onda diferentes *no agrega información independiente* sobre la forma de la PSD. Es decir que para partículas cuya distribución está en el régimen de Rayleigh, sólo se puede determinar el diámetro medio de turbidez $\overline{D}_\tau = \overline{D}_{6,3}$.

ii) Partículas muy grandes (Q_{ext} = 2)

$$\frac{\tau}{\phi} = \frac{3}{2} \frac{\int 2D^2 f^n(D) dD}{\int D^3 f^n(D) dD} = \frac{3}{\overline{D}_{3,2}} \qquad (20a)$$

Es decir que para partículas muy grandes (respecto de la longitud de onda) sólo se puede determinar el diámetro medio $\overline{D}_\tau = \overline{D}_{3,2}$ (diámetro medio de superficie).

b) Método de la relación de turbidez

Sea λ_{0b} una longitud de onda base (o de referencia); entonces la relación de turbidez (o turbidez reducida) para el caso polidisperso resulta:

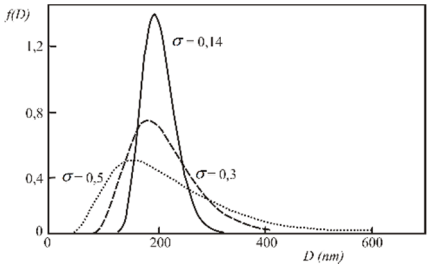
$$\frac{\tau(\lambda_0)}{\tau(\lambda_{0b})} = \frac{\int Q_{ext}(x,m)_{\lambda_0} D^2 f^n(D) dD}{\int Q_{ext}(x,m)_{\lambda_{0b}} D^2 f^n(D) dD} \qquad (20b)$$

Nótese que, de acuerdo a lo visto anteriormente, se espera que para una PSD de forma conocida y de dos parámetros se requieran mediciones de τ a (al menos) 3 longitudes de onda (una como base) para poder estimar la PSD. Además, este método no da información sobre los tamaños de partícula en los dos casos extremos de partículas Rayleigh y de partículas muy grandes.

c) Estimación de la PSD asumiendo distribución normal-logarítmica

Si se dispone de un conjunto de mediciones de turbidez en función de la longitud de onda (τ vs. λ), el problema a resolver para estimar la PSD consiste en invertir la ec. (18a); es decir que involucra la resolución de un problema inverso.

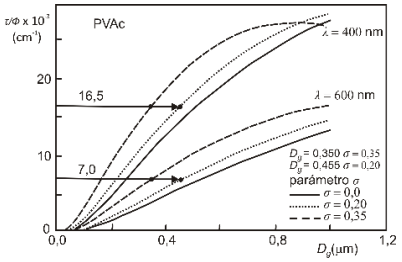
Supongamos ahora que se dispone de mediciones a un número finito de longitudes de onda y que se aproxima la PSD por una distribución normal logarítmica del tipo como las que se muestran en la siguiente figura, en la que se representan 3 PSDs para $\overline{D}_g$ = 200 nm y tres valores diferentes de σ_{NL}.

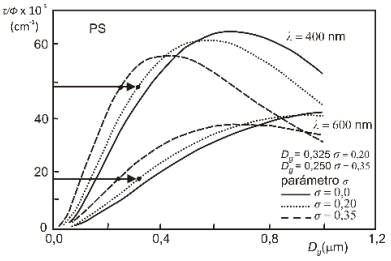


$$f(D) = f_{NL}(D)$$

$$f_{NL}(D) = \frac{N_p}{\sqrt{2\pi}\, D\, \sigma_{NL}} \exp\left\{ - \frac{\left[\ln(D) - \ln(\overline{D}_g)\right]^2}{2\,\sigma_{NL}^2} \right\}$$

En lo que sigue, eligiendo la forma normal-logarítmica para la PSD, se grafican los valores τ/ϕ dados por la ec. (18b) en función de D_g, para valores predeterminados de σ y λ_0 (parámetros) y para m=1.1 (PVAc, izquierda) y m=1.2 (PS, derecha). (Debe observarse que para la mayor parte de los coloides poliméricos, 1.1 < m < 1.2.) Por simplicidad se nota $\sigma_{NL}=\sigma$.





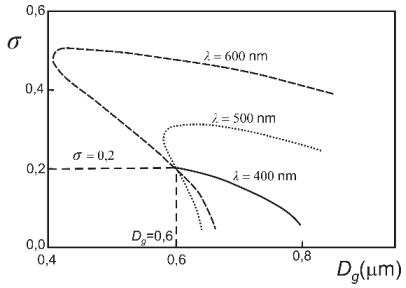
Para una longitud de onda dada, hay un número infinito de pares (D_g, σ) que definen un valor de τ/ϕ. Teóricamente, si las partículas no son muy chicas (Ray-

leigh), ni muy grandes, las mediciones de τ/ϕ a dos o más longitudes de onda pueden definir un único par (D_g,σ). Sin embargo, en la práctica y debido a la presencia de ruido, es posible encontrar más de una solución.

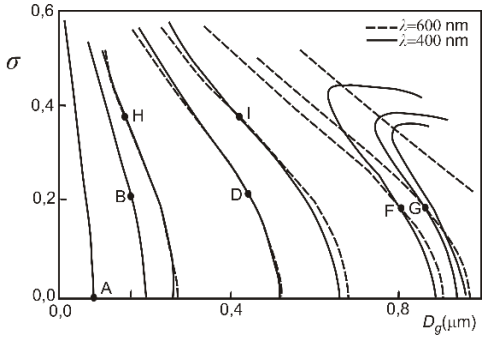
Así por ejemplo, en el caso del PVAc mostrado en la figura de la izquierda, que involucra mediciones a 2 longitudes de onda (400 y 600 nm), si las mediciones de τ/ϕ son 16,5 a 400 nm y 7,0 a 600 nm, entonces tanto (D_g,σ) = (0,35, 0,35), como (D_g, σ) = (0,455, 0,2) son buenas soluciones. La figura de la derecha muestra un ejemplo similar para partículas de PS.

Para analizar en qué casos es posible hallar una solución única, se grafican curvas de igual τ/ϕ para diferentes valores de λ en un plano σ vs. D_g. (Una curva de τ/ϕ constante a una dada λ define las PSDs que, en ausencia de error experimental, dan una misma turbidez específica a esa λ). Si dos o más curvas de τ/ϕ constante se cortan en un sólo punto, entonces queda definida la PSD normal-logarítmica.

En la figura adjunta, se representa para el caso de un látex de PS, curvas de τ/ϕ constante a 3 longitudes de onda diferentes, mostrándose los valores de (D_g, σ) que definen la PSD normal logarítmica resultante.



En esta otra figura se muestra, para látex de PVAc, una representación de σ vs. D_g de curvas de τ/ϕ constante a dos longitudes de onda (400 y 600 nm).



Se observa lo siguiente: i) las intersecciones están muy bien definidas para D_g grandes (puntos F,G); ii) las curvas τ/ϕ constante se encuentran muy cercanas alrededor de la intersección para D_g intermedios (H,D,I); iii) a D_g muy pequeños las curvas τ/ϕ constante a dos λ se ven coincidentes (A,B), lo que hace que sea difícil estimar la PSD completa. Los resultados equivalentes para látex de PS, aunque no se los muestra, son cualitativamente coincidentes. Sin embargo, se observa que con mayores valores de *m* es posible definir mejor las PSDs de partículas de menor tamaño.

Discusión sobre estimación de la PSD en presencia de incertidumbres

Las principales incertidumbres en las mediciones turbidimétricas provienen de: a) errores experimentales en τ/ϕ constante (menor del 2% de error de reproducibilidad en τ, y errores de dilución y gravimétricos en ϕ); b) errores en m, o en $m(\lambda_i)$ por incertidumbres en $n_p(\lambda_i)$ y en $n_m(\lambda_i)$; c) errores en la forma supuesta para la PSD.

A partir de resultados obtenidos en ejemplos simulados (o sintéticos), que no se muestran por brevedad, se ha observado que: 1) en ausencia de errores, se estiman (D_g, σ) en forma correcta, salvo para D muy pequeños (región de Rayleigh); 2) el efecto del error en τ/ϕ sobre la estimación de (D_g, σ) depende de los valores de m y x (en ciertas regiones es imposible estimar la PSD, pero siempre se puede hallar un diámetro promedio); 3) el método de la relación de turbidez es demasiado sensible a errores experimentales en τ, y por tanto no es recomendable para estimar PSDs (D_g, σ); 4) el método de la turbidez específica es preferible al de la relación de turbidez, porque en el primero hay una medición adicional (la concentración), y siempre es posible estimar un diámetro promedio; 5) los errores en m tienen una influencia muy grande, existiendo una gran sensibilidad de la PSD a corrimientos en m (para m constantes); y en general, los errores en m producen mayores incertidumbres en la PSD que los errores en τ/ϕ (la magnitud de dichos errores depende de los valores de m, x); 6) la turbidimetría es tan sensible a m, que puede ser utilizada para su medición (usando dispersiones monodispersas de tamaño conocido); de esa manera se puede obtener $n_p(\lambda_i)$ para una dada dispersión coloidal; 7) la influencia del error en la forma de la PSD sobre la estimación de los diámetros medios (p. ej., $\overline{D}_n$ y $\overline{D}_w$) es menor que la debida a errores en m; 8) las PSDs bimodales son difíciles de determinar por turbidimetría porque las partículas pequeñas en general contribuyen muy poco a la medición τ/ϕ.

Elección de la longitud de onda

La determinación adecuada de la PSD o de un valor promedio por turbidimetría depende de los valores de m, x. El valor de m de una dispersión coloidal se podría cambiar, p.ej. agregando otras sustancias al medio. Además, x podría variarse cambiando los valores de λ_0 a los que se realizan las mediciones. Como regla general, se prefiere efectuar mediciones a λ_0 bien distanciadas para tener una mejor estimación de la PSD. De esa forma, se reduce la probabilidad de que τ sea proporcional a un mismo momento de la PSD en ambas mediciones

Obtención de la PSD sin suposición de su forma

A menudo las PSDs poseen formas complejas que involucran múltiples modos y distintos grados de asimetría y curtosis. En tales casos, asumir una forma predeterminada para la distribución puede no ser suficiente para obtener estimaciones aceptables de la PSD.

Para partículas polidispersas, la ec. (18a) previamente presentada se utiliza como base para estimar la PSD, $f(D_j) = f_j$. Dicha ecuación representa un sistema de S ecuaciones algebraicas con N incógnitas [las ordenadas de la PSD] y por lo

tanto admite una representación de tipo matricial. Incluyendo un error aditivo y usando notación vectorial, la ec. (18a) se puede reescribir según:

$$\boldsymbol{\tau} = k_\tau \, \mathbf{A}_\tau \, \mathbf{f} + \boldsymbol{\varepsilon}_\tau \tag{21a}$$

$$a_{\tau(i,j)} = \frac{\pi}{4} Q_{\text{ext}}(x_{i,j}, m_i) \, D_j^2 \qquad \begin{matrix} (i = 1,\cdots, S); \\ (j = 1, \ldots, N) \end{matrix} \tag{21b}$$

donde k_τ es una constante; $\boldsymbol{\tau}$ (S×1) es un vector cuyas componentes son las mediciones $\tau(\lambda_j)$; $\mathbf{A}_\tau$ (S×N) es una matriz cuyas componentes están dadas por la ec. (21b), y $\boldsymbol{\varepsilon}_\tau$ (S×1) es un vector que incluye el ruido experimental aleatorio presente en las mediciones y la incertidumbre en el modelado del proceso real de medición.

A partir de la medición de turbidez, $\boldsymbol{\tau}$, y del conocimiento de los índices de refracción de las partículas, $n_p(\lambda_i)$, y del medio, $n_{m\,0}(\lambda_i)$ (requeridos para el cálculo de Q_{ext}), es posible estimar la PSD, $\mathbf{f}$, por inversión numérica de la ec. (21a). Desafortunadamente, se trata de un problema inverso mal condicionado, debido a que la matriz $\mathbf{A}_\tau$ es cuasi-singular. Por lo tanto, una estimación de la PSD no puede obtenerse mediante una inversión directa de la ec. (21a), como por ejemplo mediante la pseudo-inversa $[(\mathbf{A}_\tau^{\mathrm{T}} \mathbf{A}_\tau)^{-1} \mathbf{A}_\tau^{\mathrm{T}}]$.

Otro inconveniente de la técnica de turbidimetría radica en que el índice de refracción de las partículas, $n_p(\lambda_i)$, debe conocerse en todo el rango de longitudes de onda a las cuales se realiza la medición. Desafortunadamente, $n_p(\lambda_i)$ es una propiedad óptica desconocida para la gran mayoría de los látex de interés industrial.

En general, la función índice de refracción se puede expresar en términos de sus partes real e imaginaria, según

$$n(\lambda_i) = n_0(\lambda_i) + \sqrt{-1} \; k_0(\lambda_i) \tag{22}$$

donde las funciones $n_0(\lambda_i)$ y $k_0(\lambda_i)$ están asociadas a la dispersión y absorción de luz, respectivamente. Para muchos polímeros $k_0(\lambda_i)$ es despreciable en la región del visible y la extinción de luz se debe principalmente a dispersión. En otros casos sin embargo, la absorción puede contribuir en forma importante a la extinción por debajo de 350 nm. Para unos pocos polímeros, se conoce la función compleja $n_p(\lambda_i)$ en la región (completa) UV-vis. En general, sólo se conocen unos pocos valores discretos de $n_{p0}(\lambda_i)$ en la región del visible (p.ej., se reportan valores de n_{p0} a 589.3 nm). En ausencia de absorción de luz, es posible utilzar la ec. (17d) de Cauchy para la estimación de la parte real de $n_p(\lambda_i)$ a partir de mediciones experimentales realizadas a algunas pocas longitudes de onda.

El espectro $n_p(\lambda_i)$ se determina normalmente a partir de *films* obtenidos de muestras de polímero en masa. Sin embargo, las partículas de látex pueden exhibir morfología interna, solvatación y/o moléculas adsorbidas en la interfaz. Estos efectos normalmente se desprecian, pero constituyen fuentes de error adicionales, porque como se dijo anteriormente la turbidimetría es muy sensible a errores en m_i.

Se han propuesto numerosos métodos para estimar $f(D_i)$ (o $\mathbf{f}$) a partir de la ec. (21), sobre la base del conocimiento de $\boldsymbol{\tau}$; los cuales se basan normalmente en técnicas de regularización (RT) de Tikhonov, que no se tratarán en el presente libro, pero que básicamente proponen estimar $\mathbf{f}$ tal que minimice las diferencias entre el espectro de turbidez medido y el calculado a partir de la PSD estimada, es decir el siguiente funcional:

$$J_\tau = \sum_{i=1}^{S} \left(\hat{\tau}(\lambda_i) - \tau(\lambda_i)\right)^2 \tag{23a}$$

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}} \left\| k_\tau \mathbf{A}_\tau \hat{\mathbf{f}} - \tau \right\| \tag{23b}$$

donde $\hat{\boldsymbol{\tau}}(\lambda_i)$ representa el espectro estimado y $\hat{\mathbf{f}}$ es la PSD estimada.

El problema planteado no tiene solución única y su resolución requiere del ajuste de un parámetro de regularización ($\alpha > 0$). Ese parámetro debe seleccionarse adecuadamente: i) si α es demasiado pequeño, la solución resulta oscilatoria; ii) si α es muy grande se obtiene una distribución suave, pero se pierden algunas características de la PSD.

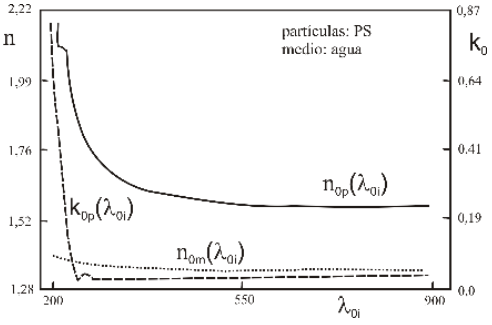
Numerosos autores estimaron la PSD de diferentes sistemas particulados sobre la base de mediciones de turbidimetría, considerando variaciones en la PSD y en el índice de refracción de las partículas. Así por ejemplo, se consideraron mediciones de turbidez *simuladas* en intervalos de longitudes de onda entre 200 y 900 nm, para estimar la PSD de látex de PS, utilizando la técnica de RT [ec. (23c)] y un método para el ajuste automático de α (validación cruzada).

$$\hat{\mathbf{f}} = \left[(\mathbf{A}_\tau^{\mathrm{T}} \mathbf{A}_\tau + \alpha \mathbf{H})^{-1} \mathbf{A}_\tau^{\mathrm{T}} \right] \boldsymbol{\tau} \tag{23c}$$

donde **H** es la matriz de regularización, que en el caso más simple se puede asumir igual a la matriz identidad **I**.

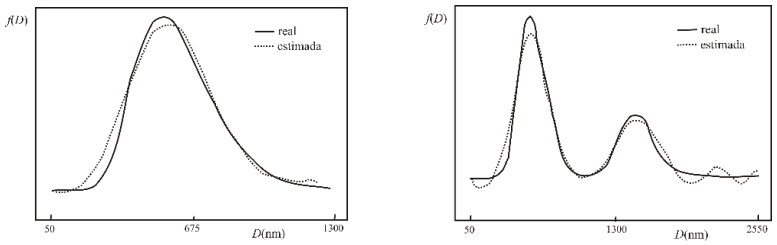
En dichas simulaciones se consideraron distribuciones unimodales y bimodales en el rango 50 nm < *D* < 4000 nm, observándose que es posible estimar adecuadamente la PSD. En lo que sigue se presentan algunos de los resultados obtenidos.

En la figura adjunta se muestra la variación de las componentes real e imaginaria del índice de refracción de las partículas de PS y del índice de refracción del medio (agua) con la longitud de onda, requeridas para la implementación del método antedicho.



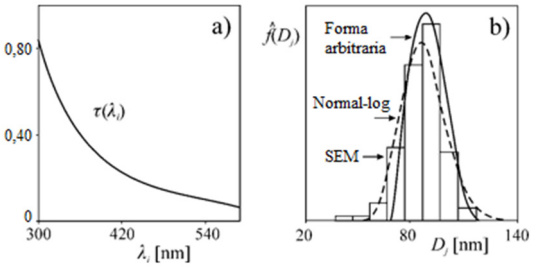
En las dos figuras inferiores se muestran dos de las PSDs investigadas (indicadas como real) y su comparación con las estimadas por turbidimetría con la aplicación

de la técnica de RT para la resolución del problema inverso. En ambos casos, se observa que la metodología utilizada produjo buenos resultados para las PSDs anchas que se consideraron en estos ejemplos simulados.



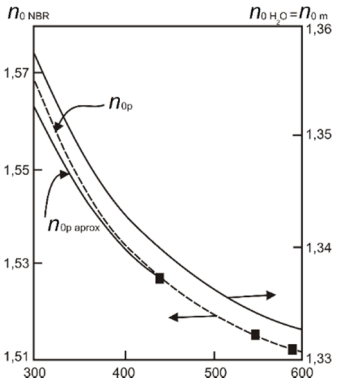
La pregunta pendiente es si esta técnica es también capaz de estimar PSDs angostas y/o que se encuentren en una región cercana a la de Rayleigh. Para responder a ese interrogante, Llosent et al. (1996) abordaron el problema de estimación de PSDs de látex industriales de estireno-butadieno (SBR) y acrilonitrilo-butadieno (NBR) cuyos tamaños se encuentran dentro de la región Rayleigh (o muy cercanos a ella). En lo que sigue, se considera la estimación de la PSD de un latex comercial de NBR a partir de mediciones de turbidimetría.

En la siguiente figura se muestra el espectro de turbidez medido (a la izquierda) y las PSDs resultantes (a la derecha) obtenidas por la aplicación de la metodología previamente descripta.



Se muestran los resultados que surgen de: i) suponer a la PSD como normal-logarítmica; y ii) no efectuar suposiciones sobre la forma de la distribución, en comparación con la PSD en forma de histograma obtenida por SEM (después de 12 hr de irradiación UV). El espectro de índice de refracción de las partículas, requerido para la estimación de la PSD, se determinó sobre la base de mediciones realizadas sobre films de caucho, llevadas a cabo en un refractómetro Bellingham Abbe 60 con lámparas de sodio (589,3 nm) y de mercurio (435,8 y 546,1 nm).

En la figura adjunta se muestran los espectros de índice de refracción del agua (línea llena superior) y del caucho NBR ajustados a los datos experimentales (cuadrados negros). Obsérvese que se realizaron dos ajustes diferentes, que dieron lugar a n_{0p} y a $n_{0p,aprox}$ (en este último caso con $K_3 = 0$, para eliminar la posible correlación entre K_2 y K_3).



Nótese que, como la PSD está cercana a la región de Rayleigh, la estimación sin suposición sobre la forma produce una cola izquierda de caída abrupta. En la siguiente tabla se muestran los diámetros medios (en nm) del látex de NBR obtenidos a partir de las distribuciones estimadas.

Técnica de Medición	$\overline{D}_{1,0}$	$\overline{D}_{4,3}$	$\overline{D}_{6,3}$	$\overline{D}_{6,5}$
SEM	86	92	93	95
Turbidimetría (forma arbitraria)	90	93	94	95
Turbidimetría (normal-logarítmica)#	87	93	95	97
Turbidimetría (monodispersa)*	98	98	98	98

Se obtuvo $\overline{D}_g$= 86.7 nm, σ = 0.14 (PSD representada en la figura)

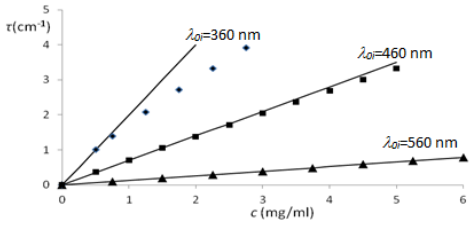
* Al considerar a la PSD como monodispersa se obtuvo $\overline{D}_\tau$= 98 nm.

Se observa una razonable concordancia entre las estimaciones obtenidas con las distintas técnicas y criterios.

Preparación de muestras en turbidimetría

Se debe evitar la dispersión de luz múltiple en las mediciones y para ello es necesario trabajar con suspensiones suficientemente diluidas. En la práctica, se trabaja en un rango de concentraciones en el que la turbidez τ, medida a la menor longitud de onda λ_{0i} a emplear, varíe linealmente con la concentración c de partículas.

En la figura adjunta se muestra el efecto de la concentración de partículas sobre la turbidez (prueba de linealidad) medida a 3 longitudes de onda: λ_{0i}=360 nm (♦), λ_{0i}=460 nm (■) y λ_{0i}=560 nm (▲).



Obsérvese que a menores longitudes de onda se requiere una concentración más baja para evitar la dispersión múltiple. Además, debe tenerse en cuenta que el extremo demasiado diluido conduce a una menor relación señal a ruido, pudiendo ocasionar lecturas erróneas de τ.

Normalmente, las partículas de látex están estabilizadas con emulsificantes o por grupos provenientes del iniciador o de monómeros funcionales. En consecuen-

cia, al diluir la muestra para su medición por turbidimetría se debe evitar su desestabilización. Para ello, se suele adicionar emulsificante al medio (normalmente el mismo que se usó para la síntesis) o se diluye con una solución de emulsificante por debajo de la CMC. Además, para muestras de látex extraídas a conversiones < 100%, la dilución del látex produce la extracción del monómero desde las partículas hinchadas. Las diluciones que se utilizan previo a la medición (para evitar la dispersión múltiple) son tan grandes, que se puede asegurar partículas libres de monómero (no-hinchadas) en la mayor parte de los casos (aún con monómeros no demasiado solubles), a menos que se diluya con agua saturada en el monómero. Las relaciones de dilución normalmente utilizadas suelen variar entre los siguientes extremos: i) 20/1 para partículas chicas, bajos contenidos de sólidos, baja conversión; y ii) 4000/1 para partículas grandes, altos contenidos de sólidos, conversión completa.

Se debe tener en cuenta que la presencia de monómero en las partículas daría lugar a errores en la estimación de su tamaño si los índices de refracción no fueran corregidos (la incertidumbre es mayor a bajas conversiones). Además, para monómeros que pueden solubilizarse en agua, las partículas en la muestra diluida serán de menor tamaño que las partículas hinchadas de la muestra original.

El problema es aún más complejo para copolimerizaciones o en la producción de partículas *core-shell* porque 2 (o más) monómeros y el copolímero contribuyen a la densidad y a los índices de refracción. Además, la extracción de los monómeros desde las partículas por dilución, depende de su solubilidad relativa.

Finalmente, existen algunos casos aún más complejos. Así por ejemplo, cuando se requiere medir tamaños de gotas en miniemulsiones, se debe preparar la muestra diluyendo con agua saturada en el(los) monómero(s) contenidos en las gotas, para evitar la maduración/ruptura de la miniemulsión.

La medición de tamaños de micro/nanogeles es también dificultosa porque la fracción de agua contenida en cada partícula depende de las condiciones del medio (temperatura, pH).

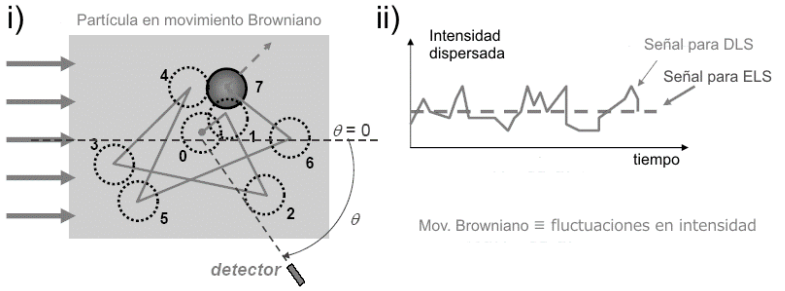
2.3.2. Dispersión de luz dinámica

DLS es quizás la técnica más utilizada para estimar PSDs y diámetros medios de sistemas coloidales liofóbicos. DLS es conocida también como QELS (*Quasi Elastic Light Scattering*) o como PCS (*Photon Correlation Spectroscopy*).

Los primeros experimentos de PCS (R. Foord et al., 1970) fueron una extensión de un trabajo previo de espectroscopía de pulsación de luz realizado en 1960 y debido a Cummins. Ambos experimentos están relacionados con la variación en el tiempo de las fluctuaciones de la intensidad de la luz dispersada.

En 1964, Pecora demostró que las fluctuaciones temporales de la intensidad de luz contenían información del movimiento de las partículas, más precisamente de su coeficiente de difusión traslacional d_t. Entonces, conociendo las relaciones analíticas entre d_t y el diámetro de partícula D, es posible calcular este último.

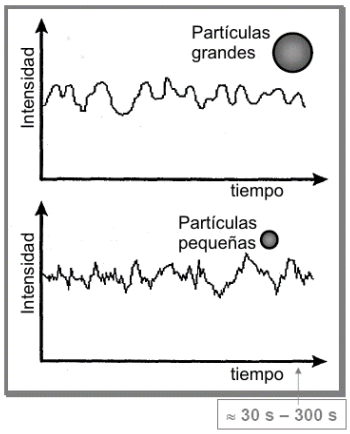
En un experimento de DLS, una muestra diluida del látex es irradiada con un haz de luz láser de longitud de onda λ_0. El movimiento Browniano de las partículas en suspensión origina fluctuaciones temporales en la intensidad de la luz dispersada, $I_{\theta_r}(t)$, a un ángulo de medición, θ_r, como se indica esquemáticamente en la siguiente figura, donde en i) se indican las variaciones en la posición de una partícula como consecuencia de su movimiento, la luz laser irradiada y la detección de la luz dispersada a un ángulo θ; y en ii) la señal representativa de la intensidad de luz dispersada (en línea llena) y de su valor promedio (en línea discontinua).



De lo antedicho, la intensidad de luz dispersada puede pensarse como compuesta por dos componentes: a) una promediada en el tiempo; y b) otra variable (o fluctuante).

Las partículas están en constante movimiento Browniano (cambiando permanentemente sus posiciones). El campo eléctrico de la luz dispersada (que depende de la posición) cambia constantemente, entonces la intensidad de luz dispersada fluctúa en el tiempo. (Recordar que la intensidad de luz dispersada es proporcional al módulo del campo eléctrico al cuadrado, como se discutió en la sección 5 sobre dispersión de luz del Capítulo 6.)

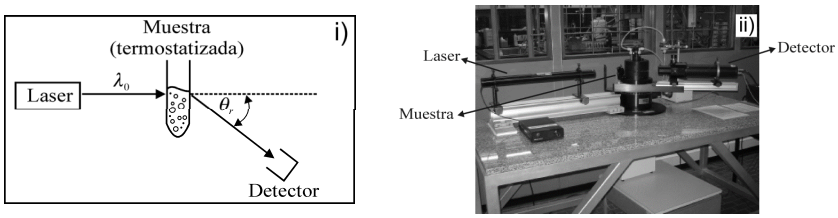
Se puede probar que las fluctuaciones de la intensidad de luz son inversamente proporcionales al coeficiente de difusión traslacional de las partículas, con las pequeñas partículas moviéndose más rápidamente que las partículas más grandes, como se muestra en el siguiente esquema.



Obsérvese que las fluctuaciones son de mayor frecuencia para partículas más pequeñas que se mueven rápidamente.

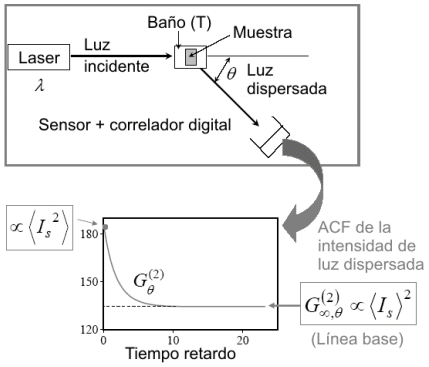
Actualmente, la técnica de DLS permite caracterizar muchos sistemas coloidales en un rango aproximado de tamaños que va desde 1 nm a 5 micrones, incluyendo a los latex.

A cada ángulo θ_r, la medición de DLS es la *función de autocorrelación* de la intensidad de luz dispersada a dicho ángulo, $I_{\theta_r}(t)$. En la siguiente figura se muestra: i) un esquema de la medición; y ii) una fotografía de un equipo comercial (Brookhaven Instruments Inc.) de propósito múltiple (permite efectuar mediciones dinámicas y estáticas a diferentes ángulos), que se comercializaba en la década de los '90.

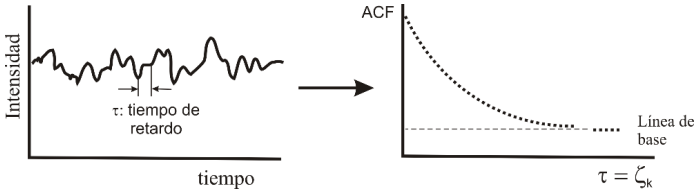


El equipo consta de una fuente de luz láser de He-Ne (λ_0 = 632.8 nm), la cual incide sobre la muestra a analizar, que se encuentra convenientemente termostatizada mediante un baño a temperatura controlada. Un detector constituido por un tubo fotomultiplicador montado sobre un brazo móvil permite obtener mediciones de la intensidad de luz dispersada a los θ_r comprendidos entre 20 º y 160 º.

En la figura siguiente se muestra esquemáticamente el sistema de medición de DLS y la función de autocorrelación (ACF) de la intensidad de luz dispersada asociada a dicha medición, indicándose su proporcionalidad con el promedio del cuadrado de la intensidad (a tiempo cero) y con la intensidad promedio al cuadrado (a elevados tiempos de retardo: línea base).



La siguiente figura muestra la transformación de la medición de la intensidad de luz dispersada (en función del tiempo) en la ACF, donde la variable independiente es el tiempo de retardo τ (o ζ_k en variable discreta).



Nótese que la información dinámica de interés en esta medición, está contenida en las fluctuaciones; y estas son descriptas a través de las ACF.

La ACF indica cómo está de correlacionado un proceso (o una variable) consigo misma a distintos tiempos. Para un dado ángulo de detección, las fluctuaciones de la intensidad [indicadas como $I_s(t)$] permiten calcular la ACF discreta de la intensidad de la luz dispersada (a la salida del correlador digital) $G^{(2)}(\xi_k)$, como:

$$G^{(2)}(\xi_k) = \lim_{N_s \to \infty} \frac{1}{N_s} \sum_{t=1}^{N_s} I_s(\xi_t)\, I_s(\xi_{t+k}) \qquad (k = 1, .., M) \qquad (24)$$

donde ξ_k es el tiempo de retardo (discreto), N_s (típicamente mayor que 10^6) es el número total de mediciones y M es el número de puntos de la ACF $G^{(2)}(\xi_k)$, que está asociado al número de canales del autocorrelador.

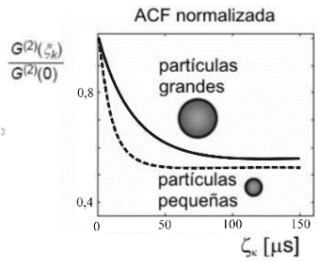
La ACF medida $G^{(2)}(\xi_k)$ se relaciona con la función de autocorrelación (normalizada) del campo eléctrico, $g^{(1)}(\xi_k)$, a través de la ecuación de Siegert, dada por:

$$G^{(2)}(\xi_k) = G_\infty^{(2)} \left\{ 1 + \beta \left[g^{(1)}(\xi_k) \right]^2 \right\} \qquad ; \quad (k = 1, ..., M) \qquad (25)$$

donde $G_\infty^{(2)}$ representa la línea de base de la ACF, y β (<1) es una constante instrumental, que depende principalmente de la óptica del detector. La línea base se obtiene directamente a partir de la medición y, como se mencionó previamente, se relaciona con la intensidad promedio de la luz dispersada mediante:

$$G^{(2)}_{\infty,\theta_r} \propto \left\langle I_{\theta_r}(t) \right\rangle^2 = I(\theta_r)^2 .$$

En la figura adjunta se compara la ACF correspondiente a partículas monodispersas grandes y pequeñas, observándose un decaimiento más rápido de la ACF para éstas últimas.



Suspensiones monodispersas

Para el caso de partículas esféricas monodispersas de diámetro D_0, y bajo la condición de dispersión de luz simple (sin interacción entre las partículas), $g^{(1)}(\xi_k)$ presenta un decaimiento exponencial, según:

$$g^{(1)}(\xi_k) = e^{-\Gamma \xi_k} = e^{-\frac{\gamma \xi_k}{D_0}} \qquad ; \quad (k = 1,\ldots, M) \qquad (26)$$

con

$$\Gamma = d_t\, q^2 \tag{27a}$$

$$d_t = \frac{k_B\, T}{3\pi\eta\, D_0} \tag{27b}$$

$$q = \frac{4\,\pi\, n_{m0}}{\lambda_0}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{27c}$$

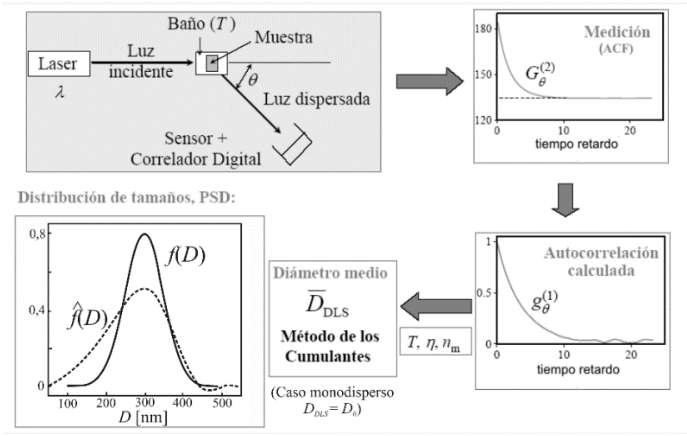
$$\gamma = \frac{k_B\, T q^2}{3\pi\eta} = \frac{16\pi}{3}\left(\frac{n_{m0}}{\lambda}\right)^2 \frac{k_B T}{\eta}\sin^2(\theta/2) \tag{27d}$$

donde Γ es la constante de decaimiento (o ancho de banda), d_t es el coeficiente de difusión traslacional de las partículas de diámetro D_0, k_B (=0.0138 g nm^2/s^2 K) es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η (g/nm s) es la viscosidad del medio. La ec. (27b) fue propuesta por Stokes-Einstein, es válida para partículas esféricas inmersas en un fluido newtoniano, y establece que el coeficiente de difusión traslacional de una partícula esférica depende de su tamaño, y de la temperatura y viscosidad del medio, pero resulta independiente de la densidad y composición de la partícula. Nótese que para valores fijos de λ, θ, y T, γ adopta un valor constante en un dado medio.

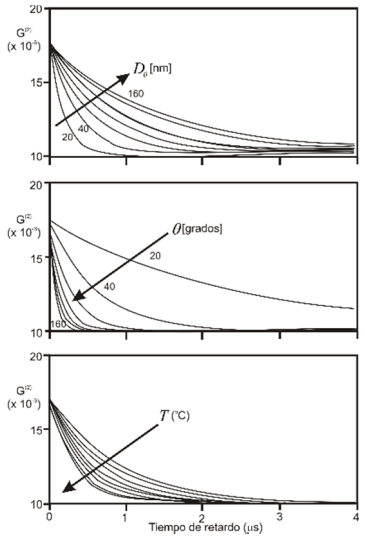
Luego, para el cálculo de D_0 se utiliza el siguiente procedimiento: i) a partir de la función de autocorrelación medida $G^{(2)}$ a un dado ángulo, y a través de la ecuación de Siegert (ec. 25), se calcula $g^{(1)}$; ii) tomando logaritmos sobre $g^{(1)}$ (ec. 26) se calcula Γ; iii) conociendo el índice de refracción del medio n_{m0} se calcula d_t (ecs. 27a, 27c); iv) si se conoce T y η se puede calcular D_0 (ec. 27b).

Nótese que la estimación de D_0 *no requiere del conocimiento del índice de refracción de las partículas, de la concentración de partículas, ni de su densidad*.

La siguiente figura muestra esquemáticamente como se determina el tamaño (o el tamaño medio y la PSD en el caso más general de muestras polidispersas) a partir de mediciones de DLS.



A continuación, se presentan resultados de simulación, donde se muestran los efectos sobre la ACF, de variaciones en el diámetro de partícula, la temperatura de medición y el ángulo de detección.

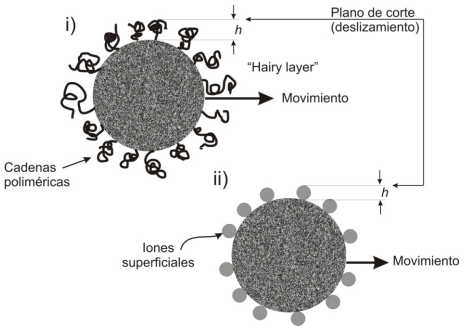


Obsérvese que: i) tal como se mostró anteriormente, las mediciones de diámetros más pequeños deben efectuarse con mayor velocidad de adquisición de datos para la ACF; ii) las mediciones a distintos ángulos proveen de información diferente, debiéndose analizar para cada problema en particular si se justifica medir a múltiples ángulos, y en tal caso a cuáles; iii) la variación de *T* modifica en forma apreciable la ACF, por lo que es muy importante medir a *T* controlada (constante y conocida con precisión).

Además, la variación de *T* afecta a la viscosidad y ambas al coeficiente de difusión traslacional

El diámetro determinado por DLS es un *tamaño hidrodinámico* que resulta mayor que el tamaño de partícula seca. Sin embargo, excepto para partículas muy pequeñas, las capas superficiales de moléculas de solvente o de emulsificante, o los iones asociados a partículas cargadas, no tienen un efecto muy apreciable sobre el tamaño medido.

En la figura adjunta se muestra esquemáticamente el *espesor de la capa superficial* δ_h de dos partículas diferentes: i) una con cadenas de polímero superficial y ii) otra con iones superficiales. Las partículas mostradas tienen el mismo tamaño compacto (*core particle*), pero diferentes diámetros hidrodinámicos.

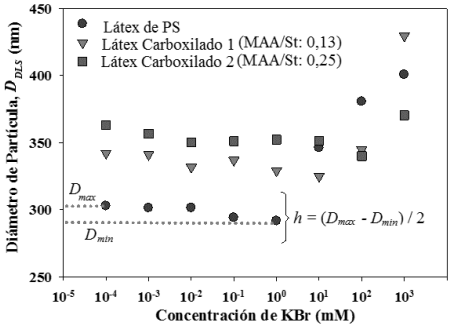


En sistemas acuosos, las partículas tienen normalmente carga superficial (cientos a miles de grupos con terminales iónicos ubicados en los extremos de las cadenas de polímero). Para mantener la *electroneutralidad*, las partículas están rodeadas por un número igual de contraiones ubicados como una *nube difusa*. Esta nube de contraiones y sus esferas de solvatación se mueven con las partículas cuando estas difunden con movimiento Browniano.

La mayor parte de la nube estará dentro del denominado *shear plane* y por lo tanto el radio hidrodinámico será mayor que el radio de la partícula compacta. Si se agrega una sal inerte, entonces aumenta la fuerza iónica, se comprime la parte difusa de la doble capa eléctrica y por tanto el efecto antedicho puede eliminarse. Sin embargo, la adición de sales disminuye la estabilidad del látex y pueden formarse agregados. (Estos últimos pueden detectarse observando la intensidad de luz dispersada promediada en el tiempo, o el diámetro medido por DLS).

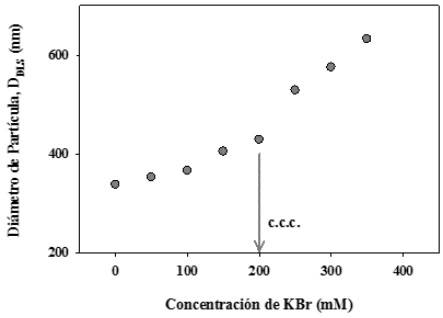
A continuación se muestra el uso de DLS para la determinación del espesor de la *hairy layer* y de la concentración crítica de coagulación (c.c.c).

La figura adjunta muestra la variación de los diámetros medios de partícula de tres látex (uno de PS y 2 carboxilados, en los que se uso ácido metacrílico: MAA), debida a cambios crecientes de la concentración de KBr (representados en forma logarítmica en abcisas).



Para el látex de PS, las líneas de puntos indican los diámetros máximo (D_{max}) a baja fuerza iónica y mínimo (D_{min}) a mayor fuerza iónica que permiten calcular el espesor de la *hairy layer*, *h*. Nótese en este caso que, al aumentar la [KBr] por encima de 10^0 se produce un gran incremento en el diámetro medido, debido a que empieza a haber coagulación en el sistema.

La figura adjunta muestras resultados experimentales de DLS obtenidos para la determinación de la c.c.c. de un látex carboxilado. En ella se presenta la evolución de los diámetros medidos por DLS al aumentar la concentración de KBr a pH 6, notándose que a la c.c.c se produce un cambio brusco en el diámetro medido.



Suspensiones polidispersas

Para partículas polidispersas la interpretación de las mediciones es más difícil. La ACF del campo eléctrico es la suma de exponenciales decrecientes ponderadas por la intensidad de luz dispersada por las partículas de cada tamaño; y la PSD debe obtenerse por resolución de un problema inverso.

Para látex polidispersos en tamaños, la ec. (26) se generaliza según:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = k_{\theta_r} \sum_{i=1}^{N} e^{-\frac{\gamma(\theta_r)\xi_k}{D_i}} h_{\theta_r}(D_i) \qquad ; \quad (k= 1,\ldots, M) \qquad (28)$$

donde k_{θ_r} es una constante que asegura la condición de normalización $g_{\theta_r}^{(1)}(0) = 1$; y $h_{\theta_r}(D_i)$ es la *distribución de tamaños basada en la intensidad de la luz dispersada* (PLID), la cual se encuentra normalizada y expresa la fracción de intensidad dispersada por las partículas de tamaño D_i.

De la misma forma que para transformar la PSD (en número) a la PSD (en masa) se requiere multiplicar por un coeficiente (proporcional a D^3), la PLID se relaciona con la PSD (en número), $f(D_i)$, de la siguiente forma:

$$h_{\theta_r}(D_i) = C_I(\theta_r, D_i)\, f(D_i) \qquad (29)$$

donde $C_I(\theta_r, D_i)$ representa la intensidad de luz dispersada a un ángulo θ_r por una partícula de diámetro D_i. Nótese que de acuerdo a esta ecuación, la distribución basada en la intensidad a un ángulo dado difiere de la obtenida a otro θ_r (la PLID depende del ángulo, pero la PSD obviamente no).

La resolución del problema inverso de la ec. (28) o de su equivalente vectorial-matricial permite estimar la PLID. El diámetro medio que surge naturalmente de las mediciones de DLS, denominado $\overline{D}_{DLS}$, se relaciona con la PLID a través de:

$$\overline{D}_{DLS} = \frac{\sum_{i=1}^{N} h(D_i)}{\sum_{i=1}^{N} \frac{h(D_i)}{D_i}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} f(D_i) C_I(D_i)}{\sum_{i=1}^{N} \frac{f(D_i) C_I(D_i)}{D_i}} \qquad (30)$$

Dado que $C_I = C_I(\theta_r, D_i)$ depende no sólo del diámetro de partícula, sino también del ángulo de detección, entonces $\overline{D}_{DLS}$ adopta distintos valores a distintos θ_r, es decir que es un diámetro promedio dependiente del ángulo de observación. Además, dicho diámetro no se corresponde con ningún diámetro medio absoluto $\overline{D}_{a,b}$, excepto para partículas Rayleigh donde se puede probar que $\overline{D}_{DLS} = \overline{D}_{6,5}$.

Cálculo de C_I

De acuerdo a la teoría de Mie, y considerando luz de longitud de onda λ_0 en el vacío, el coeficiente C_I representa la intensidad de luz dispersada a un ángulo θ_r (por unidad de intensidad de luz incidente) por una partícula de diámetro D_i e índice de refracción $n_{p0} = n_p(\lambda_0)$, inmersa en un medio homogéneo de índice de refracción $n_{m0} = n_m(\lambda_0)$. Para luz polarizada perpendicularmente con respecto al plano de dispersión, el coeficiente C_I se calcula como:

$$C_I(D_i, \theta_r) = \left(\frac{\lambda_0^2}{4\pi^2}\right) \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[a_n\, \pi_n(\theta_r) + b_n\, \tau_n(\theta_r) \right] \right|^2 \qquad \begin{matrix} i=1\ldots, N; \\ r=1, , R \end{matrix} \qquad (31a)$$

donde a_n y b_n se corresponden con las definiciones mostradas en el tratamiento de turbidimetría; y $\pi_n(\theta_r)$ y $\tau_n(\theta_r)$ están asociadas a las funciones de Legendre $P_n^1(\theta_r)$, mediante:

$$\pi_n(\theta_r) = \frac{P_n^1(\theta_r)}{sen(\theta_r)} \tag{31b}$$

$$\tau_n(\theta_r) = \frac{dP_n^1(\theta_r)}{d\theta_r} \tag{31c}$$

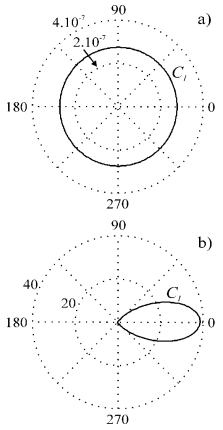
Nótese que la nomenclatura $C_I(D_i, \theta_r)$ no indica la dependencia de C_I con n_{m0} y n_{p0}, pero en realidad tal dependencia está incorporada a través de las funciones a_n y b_n, aunque no se la ha indicado en forma explícita por cuestiones de simplicidad.

En la región de Rayleigh, la ec. (31a) se reduce a:

$$C_I(D_i, \theta_r) = \left(\frac{\pi n_{m0}}{\lambda_0}\right)^6 \left(\frac{m_0^2 - 1}{m_0^2 + 2}\right)^2 D_i^6 \tag{32a}$$

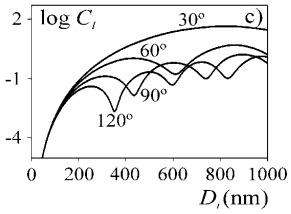
donde $m_0 = n_{p0}/n_{m0}$. Según la ecn. (32a), en el régimen de Rayleigh la intensidad de luz dispersada depende del tamaño de partícula, y de las propiedades ópticas de las partículas y del medio de dispersión, pero es independiente del ángulo θ_r.

En la figura adjunta se muestra la representación de C_I tanto en un diagrama polar en función del ángulo θ_r para una partícula de PS (en agua) y para dos diámetros diferentes [a) 25 nm y b) 550 nm]; como en función del diámetro, para c) cuatro ángulos diferentes [30 º, 60 º, 90 º, y 120 º].



Nótese que para D_i = 25 nm [fig. a)], C_I posee la misma amplitud a todo θ_r (régimen de Rayleigh). Por el contrario, para D_i = 550 nm [fig. b)], existe una gran dependencia de C_I con θ_r, con mayores amplitudes a los θ_r comprendidos entre 0 y 45 º. Además, existe una diferencia sustancial (varios órdenes de magnitud) en la amplitud del C_I para las partículas de D_i = 25 nm y 550 nm. Es decir, la intensidad de luz dispersada por una partícula de 550 nm resulta notablemente mayor a la de 25 nm.

En la fig. c) adjunta se muestra (en escala logarítmica) que para D_i pequeños (región de Rayleigh) todos los C_I correspondientes a los diferentes θ_r se superponen. Se observa además que, a medida que θ_r baja, se reducen las oscilaciones en C_I.

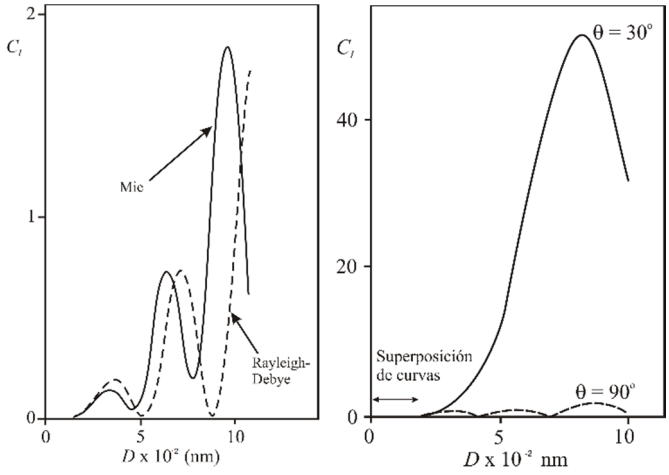


El denominado régimen de Rayleigh-Debye es válido hasta tamaños de partícula un poco más grandes que las partículas Rayleigh y del orden de la inversa del vector de onda *q*. En ese caso, para partículas esféricas e isotrópicas, resulta:

$$C_I = \left\{ \frac{3}{(qr)^3} \left[sen(qr) - qr\cos(qr) \right] \right\}^2 r^6 = \phi^2 r^6 \qquad (32b)$$

con *q* definido por la ec. (27c) ; $r = D/2$; y $0 < \phi < 1$ (ϕ variable). Nótese que en la ec. (32b) C_I es independiente del índice de refracción de las partículas.

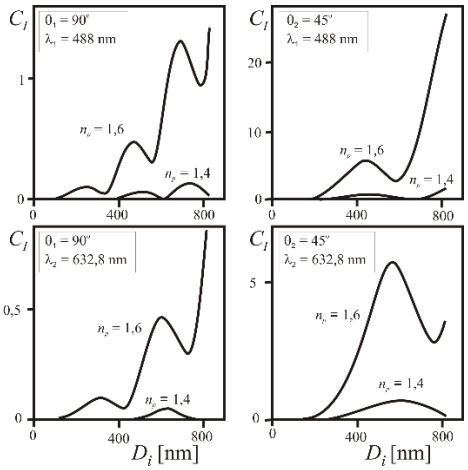
En las siguientes figuras se compara las predicciones de C_I según las teorías de Rayleigh-Debye y de Mie, mostrándose también el efecto del ángulo sobre C_I y la región de superposición de curvas. En la figura de la izquierda se comparan predicciones de C_I a 90° (en eje de ordenadas lineal), notándose la validez de la aproximación Rayleigh-Debye sólo a bajos diámetros (< 300 nm) y el gran apartamiento respecto de la teoría de Mie a mayores tamaños. En la figura de la derecha se muestra la variación de C_I con el diámetro a 30° y 90°, observándose la región de superposición, donde no aumenta el contenido de información por la medición a diferentes ángulos.



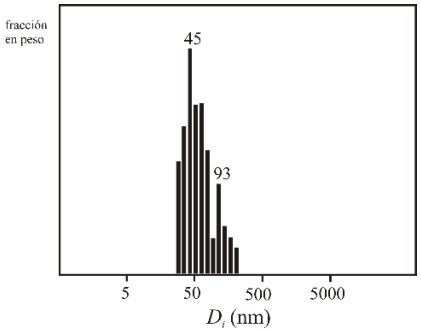
La intensidad dispersada es en consecuencia una función muy fuerte del tamaño y, para partículas más grandes, también del ángulo, notándose que puede resultar difícil detectar las más pequeñas, en presencia de otras grandes, a menos que estén en muy alta concentración. Obsérvese también que el peso relativo de las partículas de distintos tamaños varía notablemente con el ángulo de detección. Así, para partículas grandes C_I es mucho mayor a ángulos menores. Por tal motivo, las mediciones a ángulos bajos resaltan la presencia de las partículas más grandes.

Las figuras adjuntas muestran otras variaciones de C_I con el diámetro a 45° y 90°, y para 2 laser diferentes (Ar: 488 nm; y He-Ne: 632.8 nm).

De lo aquí mostrado y de lo discutido previamente, se observa que la técnica de DLS es capaz, en general, de detectar pequeñas fracciones de partículas grandes. Sin embargo, presenta inconvenientes para detectar partículas chicas.



Esto puede verse en el ejemplo de la figura adjunta, donde se muestra el resultado de la caracterización por DLS de un estándar de PS. Nótese que el mismo aparece "contaminado" con una pequeña fracción de partículas de mayor tamaño (probablemente provenientes de la formación de agregados).



Por último se debe destacar que, para estimar PSDs anchas en general se requiere del conocimiento del índice de refracción de las partículas (n_{p0}), para transformar las PSDs basadas en la intensidad (o PLIDs) en PSDs basadas en el número o peso. En cambio, n_{p0} no se requeriría para estimar las PSDs en los siguientes casos: i) PSDs monodispersas (o muy angostas); y ii) PSDs con todos sus diámetros en la región de Rayleigh-Debye (D < 300 nm). En lo que sigue, se plantea el problema a resolver para la estimación de PSDs y de diámetros medios a partir de las ACF medidas.

Estimación de la PSD

A efectos de estimar la PSD (en lugar de la PLID), si se introduce la ec. (29) en la ec. (28), resulta:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = k_{\theta_r} \sum_{i=1}^{N} e^{\frac{\gamma(\theta_r)\xi_k}{D_i}} C_I(\theta_r, D_i) f(D_i) \qquad ;\ k = 1, \ldots, M \qquad (33)$$

La ec. (33) representa un sistema de M ecuaciones algebraicas con N incógnitas, las cuales pueden expresarse en formato matricial mediante:

$$\mathbf{g}_{\theta_r} = k_{\theta_r}\ \mathbf{A}_{\theta_r}\ \mathbf{f} + \boldsymbol{\varepsilon}_g \qquad (34)$$

donde $\mathbf{g}_{\theta_r}$ (M×1) es el vector cuyas componentes son las "mediciones" $\mathbf{g}_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$, $\mathbf{A}_{\theta_r}$ (M×N) es la matriz cuyas componentes están dadas por: $a_{\theta_r}(k,i) = e^{-\gamma(\theta_r)\xi_k/D_i} C_I(\theta_r, D_i)$, y $\boldsymbol{\varepsilon}_g$ (M×1) representa el ruido experimental y la incertidumbre en el modelado del proceso real de medición.

Tal como en el caso de turbidimetría, la PSD puede estimarse invirtiendo la ec. (34), pero desafortunadamente, debido a la cuasi-singularidad de la matriz $\mathbf{A}_{\theta_r}$, resulta un problema inverso mal condicionado y por lo tanto no es posible realizar la inversión directa $\left[\left(\mathbf{A}_{\theta_r}^T \mathbf{A}_{\theta_r}\right)^{-1} \mathbf{A}_{\theta_r}^T\right] \mathbf{g}_{\theta_r}$. Nuevamente, se hace necesaria la utilización de alguna técnica de regularización o procedimiento alternativo.

Estimación de diámetros medios por el método de los cumulantes

Frecuentemente, las mediciones de DLS se utilizan sólo para determinar un diámetro promedio a cada ángulo θ_r, al cual se lo denomina $\overline{D}_{DLS}(\theta_r)$; y en la mayor parte de los casos se reporta el diámetro medido a un único ángulo. Estos diámetros pueden calcularse a través del denominado método de los cumulantes (Koppel, 1972), el cual consiste básicamente en aproximar el logaritmo de $\mathbf{g}_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$, con un polinomio en ξ_k. Así, partiendo de la función de autocorrelación de la luz dispersada, $\boldsymbol{G}_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$, y utilizando la ec. (25) debida a Siegert, es posible escribir la siguiente expresión:

$$\ln\left[\frac{G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)}{G_{\infty,\theta_r}^{(2)}} - 1\right] = \ln\left[\beta^{0.5}\, g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)\right] = \ln[\beta^{0.5}] - \kappa_1(\theta_r)\,\xi_k + \frac{\kappa_2(\theta_r)}{2}\xi_k^2 - \frac{\kappa_3(\theta_r)}{6}\xi_k^3 + \ldots \tag{35a}$$

y por lo tanto:

$$\ln\left[g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)\right] = -\kappa_1(\theta_r)\,\xi_k + \frac{\kappa_2(\theta_r)}{2}\xi_k^2 - \frac{\kappa_3(\theta_r)}{6}\xi_k^3 + \ldots \tag{35b}$$

donde los $\kappa_n(\theta_r)$ ($n = 1, 2, \ldots$) son los *cumulantes de n-ésimo orden*. El cumulante de primer orden, $\kappa_1(\theta_r)$, es igual a la frecuencia de decaimiento promedio, $\overline{\Gamma}(\theta_r)$, y se relaciona con el $\overline{D}_{DLS}(\theta_r)$ mediante:

$$\kappa_1(\theta_r) = \overline{\Gamma}(\theta_r) = \frac{\gamma(\theta_r)}{\overline{D}_{\mathrm{DLS}}(\theta_r)} = \overline{d}_t(\theta_r)\, q^2 \tag{36}$$

Se ha probado que el coeficiente de difusión promedio se corresponde, para sistemas polidispersos, con el promedio z (es decir $\bar{d}_t = \bar{d}_{t,z}$).

Por otro lado, el cumulante de segundo orden, $\kappa_2(\theta_r)$, puede utilizarse para obtener una medida de la polidispersidad de la distribución, y viene dado por:

$$\kappa_2(\theta_r) = Q(\theta_r)\,[\overline{\Gamma}(\theta_r)]^2 \tag{37}$$

donde $Q(\theta_r)$ es en realidad un índice de dispersión en coeficientes de difusión, que suele reportarse, además del diámetro medio, como resultado de las mediciones. Nótese que ese índice de dispersión no se corresponde con el cociente de diámetros medios $\overline{D}_w/\overline{D}_n$ obtenidos, por ejemplo, a partir de mediciones de EM. (En este caso se verifica que $Q(\theta_r) \geq 0$, con el valor nulo para partículas monodispersas).

El método de los cumulantes cuadrático (donde se asume: κ_3, κ_4, ... = 0) se utiliza normalmente para distribuciones unimodales angostas y es el recomendado por la *Particle Characterization International Standard Organization* (PCISO, 1996) para determinar tamaños medios de partícula por DLS.

La ventaja de este método radica en que permite calcular los cumulantes , $\kappa_n(\theta_r)$, (n = 1, 2, ...) y el $\overline{D}_{DLS}(\theta_r)$ sin requerir estimaciones previas de la PSD.

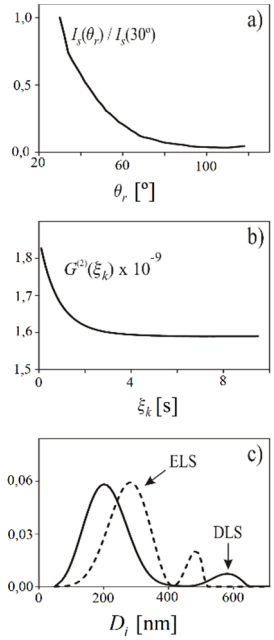
Ejemplo: Medición de un látex industrial

A manera de ejemplo, en lo que sigue, se considera la caracterización por DLS de un látex industrial para la formulación de un adhesivo de tipo PSA (*pressure sensitive adhesive*). La medición de DLS se llevó a cabo a una temperatura de 30ºC, a un ángulo de detección de 90º, y durante un tiempo de medición de 200 s.

La función de autocorrelación de la intensidad de luz dispersada obtenida, $G^{(2)}_{90^\circ}(\xi_k)$, se muestra en la figura adjunta (parte b).

A partir de $G^{(2)}_{90^\circ}(\xi_k)$, se calculó $g^{(1)}_{90^\circ}(\xi_k)$, mediante la ecuación de Siegert; y la PSD estimada (en número) se obtuvo mediante inversión de la ec. (34) utilizando una RT (ver curva en trazo continuo de la fig. c).

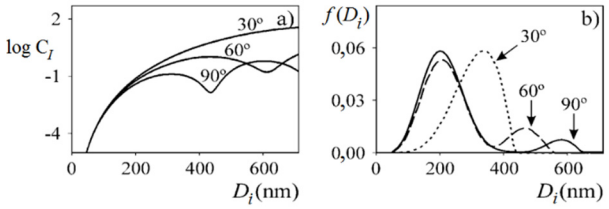
Nótese que la PSD estimada presenta una forma bimodal, que se la compara con la obtenida por dispersión de luz elástica (estática, ELS o SLS), que se muestra en línea de trazo discontinuo en la fig c y se la obtuvo a partir de la medición mostrada en la fig. a, utilizando la metodología que se describirá en la sección 2.3.3.



La siguiente tabla muestra los diámetros medios $\overline{D}_{a,b}$ más conocidos, expresados en nm y obtenidos a partir de la PSD estimada (suponiéndola de forma arbitraria o monodispersa). Nótese que, debido a la bimodalidad de la PSD estimada, se observa una gran diferencia entre los diámetros medios resultantes. Además, cuando se supuso a la PSD como monodispersa, se obtuvo un diámetro medio que resultó $\overline{D}_{1,0}<\overline{D}_{DLS}<\overline{D}_{4,3}$.

Técnica de Medición	$\overline{D}_{1,0}$	$\overline{D}_{4,3}$	$\overline{D}_{6,3}$	$\overline{D}_{6,5}$
ELS (forma arbitraria)	295	368	390	413
ELS (monodispersa)	358	358	358	358
DLS (forma arbitraria)	234	434	487	538
DLS (monodispersa)	344	344	344	344

Una desventaja de la técnica de DLS para su aplicación en la estimación de PSDs, radica en que las estimaciones obtenidas dependen fuertemente del ángulo de detección utilizado. Este hecho puede interpretarse a partir del carácter oscilatorio de los coeficientes de Mie, C_I. La siguiente figura muestra los coeficientes C_I en función del diámetro D_i para tres ángulos (30 º, 60 º y 90 º) y en el rango de tamaños de interés para el ejemplo investigado, observándose que los máximos y mínimos de C_I ocurren a valores de D_i diferentes. De la fig. a) puede concluirse que el contenido de información en la medición de DLS sobre una misma población de partículas depende del ángulo; y por lo tanto, en presencia de ruido experimental en las mediciones, la relación señal-a-ruido para un determinado tamaño de partícula puede variar según el ángulo de detección elegido. Como consecuencia de esto, a distintos ángulos normalmente se obtendrán diferentes estimaciones de la PSD. Respecto del análisis del látex industrial previamente considerado, en la fig. b) puede observarse que las estimaciones obtenidas a partir de mediciones de DLS realizadas a 30 º, 60 º y 90 º resultan muy diferentes, notándose además que la medición a 30 º no permite estimar la bimodalidad de la PSD.

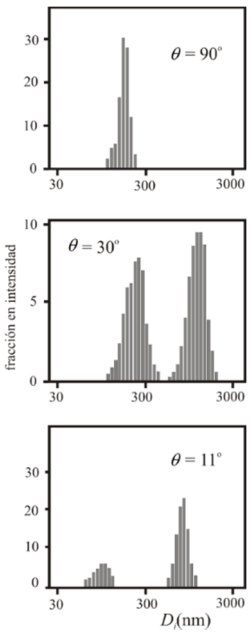


Estimación de la PSD a partir de mediciones a múltiples ángulos

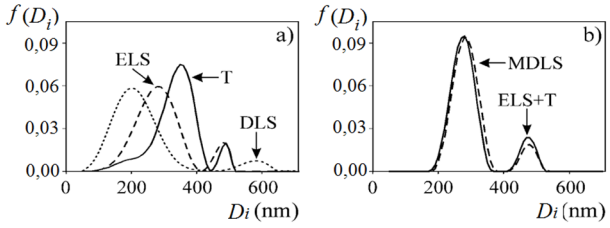
En lo que sigue, se muestra la ventaja de medir a más de un ángulo para mejorar la estimación de la PSD de la población total de partículas. Con este propósito, en la siguiente figura se muestran los resultados obtenidos a partir de la medición por DLS a simple ángulo de un látex de PS. Se presentan los resultados de la medición a tres ángulos de detección diferentes (90 º, 30 º y 11 º), mostrándose las distribuciones basadas en la intensidad (PLID).

Obsérvese que la detección a 30 º y 11 º permite ver dos modos en la PSD, aunque centrados en tamaños diferentes; pero la detección a 90 º sólo permite ver el modo de menor tamaño de la distribución. Aunque esto no es muy habitual, suele darse cuando el modo de mayor tamaño de la PSD se encuentra en una región de tamaños coincidente con un valle del coeficiente de Mie C_i.

Una forma de mejorar la calidad de la estimación de la PSD es tratar simultáneamente las mediciones efectuadas a los distintos ángulos. Aunque sin dar detalles del tratamiento de datos, en lo que sigue se muestran resultados obtenidos por dispersión de luz dinámica a múltiples ángulos (MDLS). Mayor información sobre este tema puede verse en Clementi (2011).



Retomando el análisis del látex industrial previamente estudiado, en la siguiente figura se muestran a) los resultados obtenidos mediante las técnicas individuales basadas en dispersión de luz (T, DLS y ELS); y b) los resultados hallados por combinación de las técnicas de ELS y T (ELS+T) y de MDLS. Para el caso de MDLS, se utilizaron mediciones efectuadas entre 30 º y 130 º, a intervalos de 10 º, y a una temperatura de 30 ºC.



En la siguiente tabla se muestran algunos de los diámetros medios (expresados en nm) obtenidos a partir de las distribuciones estimadas a través del uso de las técnicas combinadas, que se muestran en la parte b de la figura anterior. Nótese que las PSDs estimadas a partir de las mediciones de ELS y de T individuales difieren considerablemente de la obtenida mediante la técnica combinada. Además, las PSDs obtenidas por MDLS y por ELS+T concuerdan razonablemente.

Técnica de Medición	$\overline{D}_{1,0}$	$\overline{D}_{4,3}$	$\overline{D}_{6,3}$	$\overline{D}_{6,5}$
ELS+T	302	371	396	420
MDLS	302	360	383	407

Ventajas y desventajas de la técnica de DLS

a) *Ventajas*

La medición es absoluta en el sentido que no se requieren estándares de calibración. Además, es "no invasiva", pudiéndose recuperar la muestra después de la medición. La medición es rápida, obteniéndose buenos resultados en unos pocos minutos o hasta en un minuto; y se efectúa sobre una muestra de millones de partículas, por lo que no existen problemas de representatividad o muestreo. La preparación de la muestra es muy simple, requiriéndose normalmente la dilución de la muestra original; debiéndose analizar para cada caso el diluyente más adecuado a utilizar. Finalmente, permite tratar partículas hinchadas, solvatadas, *hairy* y con iones superficiales; midiéndose tamaños hidrodinámicos.

b) *Desventajas*

El método obtiene distribuciones en base a la intensidad de coeficientes de difusión, que se pueden convertir en distribuciones de tamaños basadas en la intensidad (PLIDs) y no tan directamente en PSDs. La distribución obtenida presenta baja resolución, pudiéndosela mejorar a través de mediciones a varios o múltiples ángulos, en la denominada MDLS. Además, como en cualquier técnica basada en la dispersión de luz, se debe eliminar el polvo (dispersores indeseados). Finalmente, para PSDs anchas o bimodales, la combinación de DLS con alguna técnica de fraccionamiento por tamaños (CHDF, SFFF, DCP, HDC), que se tratarán al final de este Capítulo, resulta más adecuada.

2.3.3. Dispersión de luz estática

La medición de ELS (o SLS), a la que ya nos hemos referido anteriormente, provee información acerca de la intensidad de luz (promedio en el detector), $I(\theta_r)$, que es dispersada por la muestra a un dado ángulo de medición θ_r (r = 1, ..., R), al ser irradiada por un haz de luz monocromática (normalmente láser) de longitud de onda λ_0.

Para partículas esféricas e isotrópicas, y en ausencia de dispersión múltiple, puede obtenerse una expresión para $I(\theta_r)$, a partir de la teoría de Mie en función de los coeficientes $C_I(\theta_r, D_i)$, el diámetro D_i de las partículas, y su concentración (o número). Por ejemplo, para partículas monodispersas de diámetro D_0, $I(\theta_r)$ se relaciona con el número total de partículas N_p (o su concentración en número) y con el tamaño de partícula mediante:

$$I(\theta_r) = k_I' \; N_p \; C_I(\theta_r, D_0) \qquad ; \quad r = 1, ..., R \qquad (38)$$

donde k_I' es una constante. Una ventaja de la técnica de ELS respecto de T, es que sólo se mide a una única longitud de onda (λ_0) y por lo tanto los índices de refracción del medio (n_{m0}) y de las partículas (n_{p0}), requeridos para obtener información sobre los tamaños de partícula, sólo deben conocerse a λ_0.

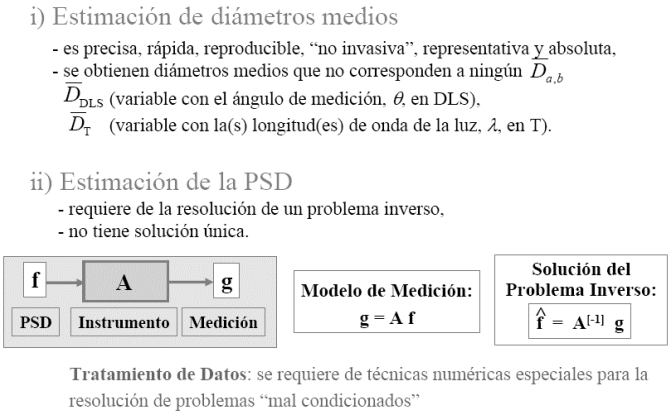
Para el caso de látex polidispersos, de distribución de tamaños dada por $f(D_i)$, la ecuación anterior puede generalizarse mediante:

$$I(\theta_r) = k_I' \sum_{i=1}^{N} C_I(\theta_r, D_i) f(D_i) \qquad ; \quad r = 1, ..., R \qquad (39)$$

Para el látex industrial considerado en la sección anterior, la figura y tabla mostradas en el tratamiento del ejemplo de DLS, presentan la medición de ELS, la PSD estimada y los diámetros medios calculados; y la figura y tabla mostradas para la resolución del mismo ejemplo experimental mediante el uso de técnicas combinadas, presenta la PSD y los diámetros medios obtenidos a partir de la utilización conjunta de ELS y turbidimetría (ELS+T).

2.3.4. Problemas comunes de las técnicas de dispersión de luz

Cuando se analizan las técnicas de dispersión de luz estudiadas (T, DLS, ELS), se observa que ellas presentan algunas cuestiones en común. Entre ellas, se pueden mencionar a las indicadas a continuación.



En el esquema anterior, se indican los problemas comunes asociados a: i) la estimación de los diámetros medios de partícula; y ii) la estimación de la PSD. Salvo en los casos límite, como para partículas muy pequeñas (Rayleigh), el diámetro medio obtenido por DLS o por T no se corresponde con ningún tamaño medio conocido, $\overline{D}_{a,b}$, de la PSD. Además, la estimación de la PSD a partir de mediciones de dispersión de luz, siempre demanda resolver un problema inverso mal condicionado que no tiene solución única y requiere de procedimientos numéricos especiales para su resolución (Clementi, 2011).

2.4. Técnicas de fraccionamiento

A diferencia de las técnicas basadas en dispersión de luz, en las cuales se mide simultáneamente sobre la población total de partículas de la muestra, en las técnicas de fraccionamiento se detecta la concentración en número (o en masa) de las distintas fracciones obtenidas luego de la separación de las partículas según sus tamaños. Estas técnicas utilizan un sistema de detección capaz de determinar el número (o masa), y en algunos casos el tamaño, de cada fracción de partícula por medio de uno o más sensores normalmente basados en los principios de dispersión de luz, según las técnicas antes descriptas.

Las técnicas de fraccionamiento (o separativas) incluyen a i) las técnicas de sedimentación basadas en principios de centrifugación (por ejemplo, ultracentrifugación analítica: AUC, y fotosedimentometría centrífuga de disco: DCP); ii) las técnicas de cromatografía de columna rellena (por ejemplo, cromatografía hidrodinámica: HDC, donde se utilizan rellenos no porosos y cromatografía de exclusión por tamaños: SEC para partículas, en las que se emplean rellenos porosos; iii) los métodos de cromatografía de columna no rellena (por ejemplo, fraccionamiento hidrodinámico capilar: CHDF); iv) las técnicas de fraccionamiento de campo y flujo: FFF, que combinan el fraccionamiento debido al flujo del fluido en un ducto o canal con el producido con un campo externo capaz de interactuar con las partículas (por ejemplo, FFF en campo de flujo: FFFF, FFF en campo de sedimentación: SFFF y FFF en campo térmico: TFFF). Los principios fisicoquímicos involucrados en los métodos i) y iv) son conocidos teóricamente y por tal motivo no se requiere calibración para la transformación del eje de tiempos de elución de los fractogramas en diámetros de partícula. En cambio, en los métodos ii) y iii) se requiere calibración, la que se efectúa con estándares de distribución angosta y tamaño medio conocido como se verá más adelante en el estudio de dichas técnicas.

La transformación de los fractogramas en PSDs requiere en principio de correcciones por línea de base y ensanchamiento de banda. Luego, además de la transformación del eje de tiempos de elución (abscisas) en diámetros de partícula, se requiere de la transformación de las ordenadas en número o masa de partículas. Para esto último, se requiere procesar la respuesta del detector (normalmente de turbidez), como se verá con cada técnica en particular.

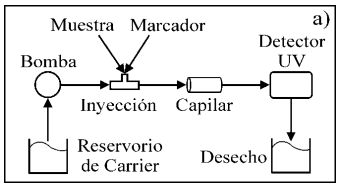
En lo que sigue, estudiaremos en detalle la técnica de CHDF y luego describiremos más brevemente las otras técnicas de fraccionamiento previamente mencionadas.

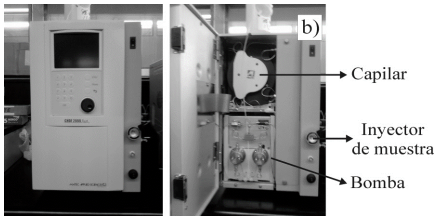
2.4.1. Fraccionamiento hidrodinámico capilar

En la técnica de fraccionamiento hidrodinámico capilar (CHDF), la PSD se determina mediante: i) el fraccionamiento por tamaños de las partículas en un capilar; ii) la determinación del número de partículas (o de la concentración en número) de cada fracción, mediante un sensor turbidimétrico (generalmente UV), además de la aplicación de la siguiente ecuación, previamente presentada en este Capítulo para el tratamiento de datos de turbidimetría, como ec. (12):

$$\tau(\lambda_j) = \frac{\pi}{4} N_p \, Q_{\text{ext}}(\lambda_j, D_0) \, D_0^2$$

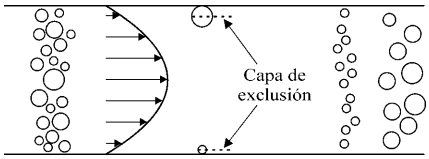
y iii) el uso de una calibración que permita calcular los tamaños de partícula de cada fracción. En la figura adjunta se presenta: a) el esquema de un equipo de CHDF; y b) fotografías del equipo comercial CHDF 2000 (Matec Applied Sciences), indicándose a la derecha el equipo con su tapa abierta (Clementi, 2011).





La separación de las partículas se produce a lo largo de un capilar por el que circula un fluido portador (o *carrier*). El régimen de flujo producido en el capilar es laminar, con un perfil de velocidades parabólico, de manera tal que la velocidad del fluido es máxima en el centro del capilar y decae a cero (en forma cuadrática) hacia las paredes del mismo. Al inyectarse una dispersión de partículas en el capilar, las de mayor tamaño tienden a ubicarse en las líneas de corriente centrales (más rápidas), mientras que las partículas de menor tamaño pueden alcanzar zonas más cercanas a la pared del capilar, y en promedio tienen una velocidad axial menor.

En definitiva, las partículas más grandes se mueven con mayores velocidades promedio que las partículas de menor tamaño, produciéndose un fraccionamiento por tamaños a lo largo del capilar, como se muestra en la siguiente figura, en la que se observa el perfil parabólico de velocidades y la zona de exclusión para partículas de dos tamaños diferentes.



En lo que sigue, se presenta una explicación más detallada del proceso de fraccionamiento. En una partícula de diámetro D_i, su centro se encuentra excluido de situarse en una capa de espesor $R_i = D_i/2$ adyacente a la pared del capilar (llamada capa de exclusión). Como consecuencia, el centro de las partículas sólo puede experimentar movimientos de traslación de tipo Browniano sobre un área reducida de la sección trasversal del capilar. Debido a esta exclusión, las partículas no experimentarán las bajas velocidades existentes en las porciones adyacentes a la pared del capilar (es decir, dentro de la capa de exclusión). Considerando que una partícula dada posee igual probabilidad de ocupar cualquier posición fuera de la capa de exclusión resulta que, a mayor D_i, mayor será la zona de exclusión, y la partícula tendrá una velocidad más elevada. Como consecuencia, la velocidad promedio resulta mayor para partículas más grandes; y por lo tanto, su tiempo de elución, t_e, en el capilar será menor (Clementi, 2011).

El fluido *carrier* está constituido básicamente por un surfactante aniónico y un surfactante no-iónico en agua deionizada, mezclados en proporciones especificadas por el fabricante. Debido a la composición del *carrier*, la pared del capilar y las partículas poseen cargas eléctricas, las cuales evitan que las partículas se aglomeren o se adhieran a la pared del capilar. La proporción de los dos emulsificantes

constituyentes del *carrier* influye directamente sobre su fuerza iónica, y en consecuencia sobre el espesor de la capa eléctrica que recubre a las partículas y a la pared del capilar. A medida que disminuye la fuerza iónica del *carrier*, el espesor de la capa eléctrica aumenta, y entonces, para un mismo diámetro de partícula se tiene una capa de exclusión mayor cuanto menor es la fuerza iónica del *carrier*. Por lo tanto, la composición de este último influye fuertemente sobre las características de fraccionamiento en el capilar, y en consecuencia debe prepararse exactamente de acuerdo con las especificaciones del fabricante.

La medición obtenida a la salida del capilar consiste en una señal de turbidez, $\tau(\lambda_0)$, efectuada a la longitud de onda λ_0, en función del tiempo de elución (t_e). Esta señal se denomina comúnmente *fractograma*, $\tau(t_e)$.

El tratamiento de datos para la obtención de la PSD involucra: i) la trasformación del eje de tiempos de elución absolutos, t_e, en un eje de tiempos relativos, R_e; ii) la transformación del eje R_e en el eje de diámetros D_i, en base a una calibración $D_i(R_e)$; y iii) la transformación no-lineal del eje de ordenadas (τ) en número de partículas (ordenadas de la PSD, f), a partir del conocimiento de $D_i(R_e)$.

La trasformación del eje t_e en el eje R_e se realiza para compensar pequeñas variaciones en el caudal del carrier. Para ello, entre uno y dos minutos después de la inyección de una dada muestra, se inyecta un compuesto denominado comúnmente marcador (típicamente, benzoato sódico en agua deionizada). El marcador tiene un tamaño en solución muy reducido, su zona de exclusión asociada resulta prácticamente nula, y entonces posee un tiempo de elución mayor al de cualquier partícula coloidal. El tiempo de elución, t_m, asociado al pico de la señal de turbidez producida por el marcador se emplea para calcular el eje de tiempos relativos: $R_e = t_m/t_e$.

La calibración $D_i(R_e)$ en CHDF se realiza inyectando una serie de estándares angostos (idealmente, monodispersos), y midiendo los tiempos de elución relativos R_e asociados a los picos de cada estándar y del marcador. De este modo, se obtiene la curva de calibración, la cual se aproxima usualmente mediante un polinomio (también se suele usar una función sigmoidal, que no será tenida en cuenta en este análisis). Consideremos el siguiente ajuste polinómico:

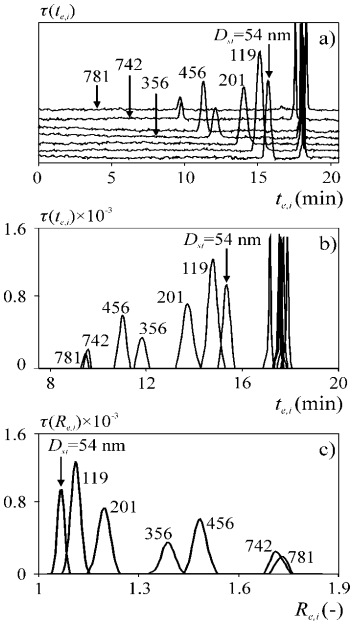
$$D_i(R_e) = c_0 + c_1 R_e + c_2 R_e^2 + \cdots + c_P R_e^P \tag{40}$$

donde los coeficientes c_i (i = 1,..., P) se obtienen mediante el ajuste de los puntos obtenidos para cada uno de los estándares inyectados. Factores tales como la fuerza iónica y el pH del *carrier*, el caudal, y el diámetro del capilar, influyen notablemente en la forma de la curva de calibración. Por lo tanto, es importante mantener las condiciones de medición idénticas a las utilizadas para efectuar la calibración.

En lo que sigue se presenta la determinación de la calibración de abscisas realizada en un equipo comercial (CHDF 2000) perteneciente al Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización del INTEC. Para efectuar dicha calibración, se inyectaron 7 estándares angostos de PS (marca *Polysciences*) de diámetros nominales D_{st}

= 54 nm, 119 nm, 201 nm, 356 nm, 456 nm, 742 nm, y 781 nm. Todas las muestras se midieron aproximadamente a la misma concentración másica (0.25%), conociéndose que el uso de mayores concentraciones puede generar problemas en el equipo, tales como taponamientos del sistema de inyección o del capilar.

En la siguiente figura, se muestran los resultados obtenidos luego de la inyección de dichos estándares y de la transformación del eje de abscisas.



En la parte a) se muestran los 7 fractogramas $\tau(t_{e,i})$ obtenidos mediante detección de turbidez a λ_0= 220 nm en función del tiempo de elución absoluto $t_{e,i}$. Las ordenadas de los fractogramas se han desplazado artificialmente para mejorar su visualización. Los picos agudos observados después de los 17 minutos corresponden a la detección del marcador. En la parte b) se muestran los fractogramas obtenidos luego de un filtrado de ruido (o suavizado) y de su corrección por línea de base. En la parte c) se muestran los siete fractogramas transformados $\tau(R_{e,i})$, en función del tiempo relativo $R_{e,i}$ (Clementi, 2011).

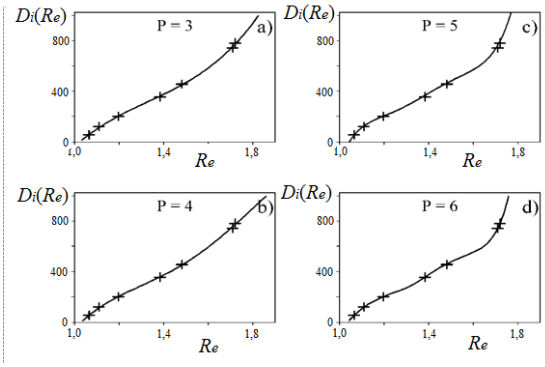
Para ello, y utilizando el tiempo de elución asociado al pico del marcador t_m, se calculó el eje de tiempos relativos $R_{e,i} = t_m/t_{e,i}$ y con él los fractogramas $\tau(R_{e,i})$, a partir de:

$$\tau^*(R_{e,i}) = \tau[t_{e,i}(R_{e,i})]\frac{1}{\left|\frac{dR_{e,i}}{dt_{e,i}}\right|} = \tau[t_{e,i}(R_{e,i})]\frac{1}{\frac{t_m}{t_{e,i}^2}} \qquad (41)$$

donde el factor $\left|dR_{e,i}/dt_{e,i}\right| = \left(t_m/t_{e,i}^2\right)$ se utiliza para corregir las ordenadas del fractograma $\tau^*(R_{e,i})$ debido a la transformación no-lineal entre el tiempo de elución medido y el tiempo relativo calculado. Nótese que la utilización del eje $R_{e,i}$ permite compensar por pequeñas variaciones en el caudal de *carrier* que pudieran existir entre mediciones realizadas en diferentes momentos, debido a variaciones de temperatura o demás factores que afecten el normal funcionamiento de la bomba impulsora del *carrier*. En lo que sigue se designará como $\tau(R_{e,i})$ a los fractogramas en función del tiempo de elución relativo obtenidos a partir de la ecuación anterior.

Obsérvese que para los estándares de tamaño D_{st} = 742 nm y D_{st} = 781 nm, correspondientes a $t_{e,i} \approx 10$ minutos ($R_{e,i} \approx 1{,}7$), la amplitud de los fractogramas es pequeña comparada con los obtenidos para los estándares de menor tamaño. Esto es debido básicamente a que a igual concentración másica, los coloides de mayor tamaño exhiben fractogramas de menor amplitud.

A partir de los fractogramas $\tau(R_{e,i})$ de la parte c) de la figura anterior, se pueden obtener los tiempos de elución relativos R_{st} asociados a los picos de los fractogramas. Finalmente la curva de calibración se obtiene ajustando los pares {D_{st}, R_{st}} (indicados con símbolos en forma de cruz en la siguiente figura) mediante el polinomio de la ec. (40). En la siguiente figura se presentan las curvas de calibración de diámetros obtenidas mediante el ajuste con polinomios de orden: a) P=3, b) P=4, c) P=5 y d) P=6. Nótese, que se debe ser cuidadoso en la elección del orden de ajuste, porque para altos órdenes (P = 5 y P = 6) las curvas de calibración exhiben oscilaciones en el rango de fraccionamiento intermedio del capilar: [200 - 600] nm.



De lo antedicho surge que, para definir la curva de calibración no es recomendable utilizar un orden P excesivo dado que, si bien logra ajustar los puntos {D_{st}, R_{st}} casi perfectamente, se obtienen oscilaciones indeseadas.

Se sabe que una de las mayores fuentes de incertidumbre en el análisis de datos de CHDF es la calibración, que es requerida para determinar el diámetro de partícula, D_i, a partir de los correspondientes tiempos de elución relativos $R_{e,i}$. La elección de la curva de calibración resulta entonces un compromiso entre la aproximación de los pares {D_{st}, R_{st}} medidos y la presencia de oscilaciones en $D_i(R_{e,i})$.

Existen otras situaciones en las cuales pueden originarse curvas de calibración erróneas. Por ejemplo, cuando los diámetros nominales de los estándares de calibración exhiben desvíos considerables respecto de los diámetros reales de las partículas; o cuando las condiciones con las que se mide una muestra (en particular el pH y la fuerza iónica del fluido carrier) resultan muy diferentes a las utilizadas durante la calibración del equipo.

Una vez que se conoce la curva de calibración, la transformación del eje de ordenadas se realiza mediante el siguiente tratamiento:

$$f(D_i) \propto \frac{\tau(R_{e,i})}{\frac{\pi}{4} Q_{\text{ext}}[\lambda_0, D_i(R_{e,i})]\ D_i(R_{e,i})^2} \tag{42a}$$

Nótese que la ec. (42a) es estrictamente válida sólo cuando la relación entre D_i y $R_{e,i}$ es lineal, es decir, cuando la curva de calibración $D_i(R_{e,i})$ es una recta. Sin embargo, generalmente la curva de calibración es no-lineal y la utilización de la ec. (42a) introduce distorsiones en las PSDs obtenidas. En el caso más general de una curva de calibración no-lineal, la ec. (42a) debe corregirse teniendo en cuenta la pendiente $dD_i(R_{e,i})/dR_{e,i}$ de la curva de calibración, según (Clementi, 2011):

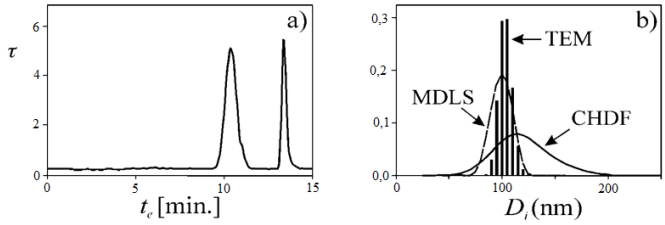
$$f(D_i) \propto \frac{\tau(R_{e,i})}{\frac{\pi}{4} Q_{\text{ext}}[\lambda_0, D_i(R_{e,i})]\ D_i(R_{e,i})^2} \frac{1}{\frac{dD_i(R_{e,i})}{dR_{e,i}}} \tag{42b}$$

Nótese que el cálculo de las ordenadas de la PSD, $f(D_i)$, a partir de las mediciones $\tau(R_{e,i})$ y del empleo de la ec. (42b) requiere del conocimiento del índice de refracción n_{p0} de las partículas (a la longitud de onda λ_0), necesario para evaluar los coeficientes $Q_{\text{ext}[\lambda_0, D_i(R_{e,i})]}$ mediante la teoría de Mie (1908). Normalmente el n_{p0} de las partículas de látex es desconocido, y entonces una práctica común es utilizar el n_{p0} del PS para calcular los coeficientes Q_{ext} en la ecn. (42b). Esto puede producir, en algunos casos, desviaciones importantes en las PSDs obtenidas, las que dependerán básicamente de la diferencia entre el índice de refracción de las partículas respecto del índice de refracción del PS, de la forma de la PSD y del rango de diámetros de la distribución.

De resultados que no se muestran por razones de brevedad, pero que pueden consultarse en Clementi et al. (2014), se ha observado que la incertidumbre en el índice de refracción tiene un efecto leve cuando se estiman PSDs que involucran tamaños grandes (D_i > 400 nm), independientemente de sus formas, cuando la detección se efectúa a λ_0 = 220 nm. Además, cuando se trabaja con PSDs unimodales, los errores de estimación son bajos, aún para partículas más pequeñas. En todos estos casos, se puede utilizar el n_{p0} del PS para la estimación de la PSD de látex de composición desconocida, sin errores significativos en la PSD. Sin embargo, en el caso de PSDs bimodales o multimodales, las incertidumbres en el índice de refracción pueden derivar en desviaciones considerables de las fracciones relativas de cada modo.

En la literatura se ha utilizado CHDF para caracterizar PSDs en látex de PS, para determinar tamaños de gotas en miniemulsiones, monitorear PSDs de látex de PS durante reacciones de polimerización en miniemulsión, y para analizar los procesos de nucleación en la polimerización en emulsión de MMA en presencia de caseína. También, CHDF se ha utilizado para caracterizar sistemas coloidales no-poliméricos, como por ejemplo para estimar tamaños de partículas de zeolitas.

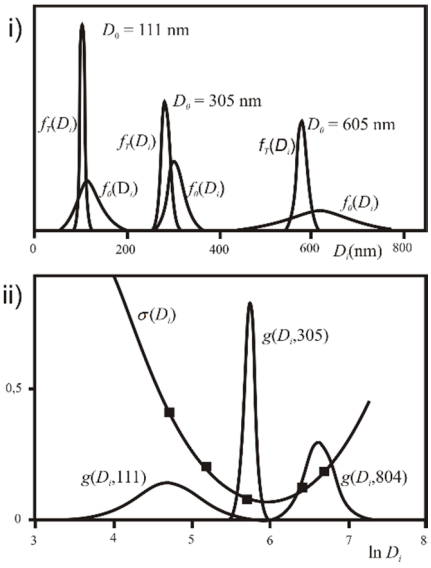
A manera de ejemplo, en lo que sigue se considera el análisis de un látex de PS de PSD angosta. La medición se obtuvo con un equipo CHDF 2000 de Matec Applied Science. En la figura a) que se muestra a continuación, se presenta el fractograma obtenido a una longitud de onda λ_0= 220 nm. Obsérvese que el pico más angosto, ubicado a mayor tiempo de elución, corresponde al marcador. En la figura b), se observa la PSD obtenida por transformación de las ordenadas del fractograma en concentración (en número) de partículas de acuerdo al procedimiento antes explicado, previa transformación del eje de tiempos de elución en eje de diámetros a partir de la curva de calibración. Se muestra también los resultados obtenidos por TEM y mediante MDLS a los ángulos 20 º, 30 º, 40 º, 50 º, y 60 º.



El resultado de la fig. b) muestra uno de los principales inconvenientes de CHDF para determinar la PSD, cual es que la estimación resulta excesivamente ancha debido al fenómeno del ensanchamiento instrumental (EI), que se produce básicamente por causa de la dispersión axial que ocurre dentro del capilar, lo cual provoca que partículas con un mismo diámetro presenten diferentes tiempos de elución. Este efecto se debe básicamente a: i) el movimiento Browniano de las partículas dentro del capilar; ii) el perfil parabólico de velocidades no-uniforme dentro del capilar; y iii) el volumen finito de la celda de inyección y de detección. Estos fenómenos contribuyen a que partículas de igual diámetro viajen a diferentes velocidades promedio a lo largo del capilar. Los *software* comerciales procuran compensar o corregir por EI.

En lo que sigue se muestran resultados experimentales obtenidos para caracterizar el EI y determinar la función que lo describe. En la parte i) de la siguiente figura se comparan mediciones de CHDF de tres estándares de PS de 111 nm, 305 nm y 605 nm, con mediciones de TEM de los mismos. En la parte ii) de la figura se muestra la función de EI resultante, considerando a la misma como no uniforme y de forma normal logarítimica, de varianza σ.

El ensanchamiento instrumental produce PSDs con anchos sobreestimados y tiene un efecto que resulta más notorio para sistemas coloidales que presentan PSDs angostas. El software del equipo comercial realiza una corrección por dicho efecto indeseable, pero lo sobrecorrige porque calcula la función de EI en base a los cromatogramas obtenidos de estándares comerciales angostos *cuasi monodispersos* (pero que obviamente no son monodispersos).

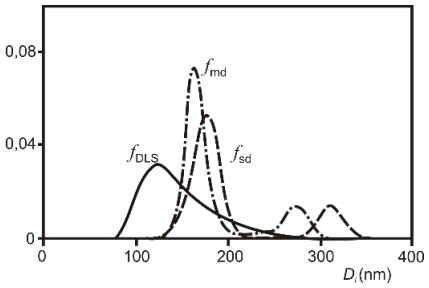


De resultados no mostrados por brevedad (Clementi et al., 2014), se ha observado que cuando están simultáneamente presentes errores de calibración, incertidumbres en el índice de refracción de las partículas y ensanchamiento instrumental, se pueden producir importantes desviaciones en la forma, ancho, diámetros medios de la PSD y en la concentración en número relativa (en distribuciones multimodales). A pesar de ello, la técnica resulta muy útil para detectar la presencia de multimodos en una PSD, y la existencia de procesos de nucleación secundarios.

Recientemente se ha propuesto un método para la estimación de la PSD de coloides hidrofóbicos a partir de mediciones de CHDF con detección UV-visible a múltiples longitudes de onda (Clementi et al., 2017). Para ello, la medición de T a cada tiempo se utiliza para estimar la PSD presente instantáneamente en la celda de detección, utilizando la metodología desarrollada en la sección de turbidimetría para la determinación de PSDs sin forma predeterminada, por resolución de problemas inversos mal condicionados. Luego, la PSD global se obtiene como una suma ponderada de las PSDs instantáneas obtenidas a lo largo de todo el intervalo de elución de la muestra. Con esta metodología, el procedimiento de estimación es absoluto, en el sentido que no requiere calibración de diámetros y además la distorsión producida por EI se compensa automáticamente, no requiréndose de la inyección de un marcador. Además, la misma se puede implementar en el equipo comercial CHDF 3000, que tiene capacidad para la detección simultánea de cuatro longitudes de ondas preseleccionables.

En la siguiente figura se muestran resultados obtenidos cuando se efectúa el tratamiento de datos a partir de mediciones turbidimétricas a múltiples longitudes de onda para una muestra de PS bimodal (50%/50% en masa de ambas fracciones).

Así, al comparar los resultados obtenidos por CHDF a través del procedimiento estandar, $f_{sd}(D_i)$, con los de múltiple detección UV, $f_{md}(D_i)$, se observa que este último permite recuperar más adecuadamente la fracción másica de cada uno de los picos.



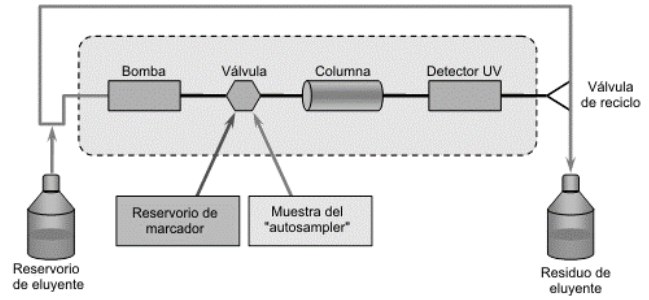
En la misma figura se incluye también el resultado de DLS a 90°, $f_{DLS}(D_i)$, que no permitió detectar los dos picos de la distribución.

Por último, y si bien está fuera del alcance de este Libro, se debe destacar que la técnica tiene gran potencialidad para el análisis de coloides hidrofóbicos complejos, habiéndosela utilizado en los últimos años para investigar i) el proceso de nucleación de partículas en la polimerización de monómeros acrílicos en presencia de caseína para la síntesis de partículas híbridas para recubrimientos y adhesivos (Picchio, 2016); y ii) la producción de nanogeles bifuncionales (termosensibles y con capacidad de formación de películas adhesivas) para su empleo en sistemas de vacunación transdermal (Sonzogni, 2019).

2.4.2. Cromatografía hidrodinámica (HDC)

La cromatografía hidrodinámica (HDC) es un método de fraccionamiento en columnas rellenas para la caracterización de sistemas particulados, especialmente látex. Fue introducida por Hamish Small de Dow Chemical (Small, 1974; Small y Langhorst, 1982) y puede considerarse como una variante de la cromatografía líquida de exclusión (SEC), de uso generalizado para la caracterización de polímeros en solución, que fue considerada en el Capítulo 7. HDC emplea rellenos de partículas no porosas y se utiliza para la caracterización de partículas coloidales.

Los principios de HDC, son similares a los de CHDF y a los de SEC (para macromoléculas) vistos antes, y se presentan en el esquema de la figura siguiente.



Las columnas de fraccionamiento se fabrican utilizando perlas especiales de PS no porosas, con una distribución de tamaños muy estrecha. Su empacado en la columna se realiza con gran regularidad, con el fin de obtener la geometría del

volumen intersticial tan uniforme como sea posible, generando así un sistema de cavidades interconectadas con conexiones de forma especial. El fluido portador, eluyente (o *carrier*) se bombea a caudal constante a través de la(s) columna(s) de fraccionamiento (a aproximadamente 2 ml/min). Al igual que en CHDF, normalmente se inyecta un marcador UV de baja masa molar. En este caso, y luego de un retardo fijo, se inyecta la muestra de látex diluida (0,5 g/l), produciéndose el fraccionamiento por tamaños en las columnas (Gugliotta y Vega, 2010).

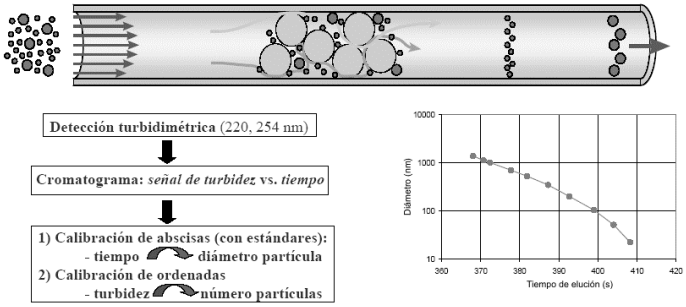
Como se comentó anteriormente, dependiendo del tamaño de las partículas, ellas no pueden acceder a las regiones que fluyen más lentamente cerca de las paredes del tubo. Debido a este efecto de volumen excluido, todas las partículas se mueven aproximadamente entre 1% y 10% más rápidamente que la velocidad de flujo promedio del *carrier*. Si se reduce el tamaño del material de relleno, se mejora la resolución, pero también se desplaza el rango de diámetros de fraccionamiento a valores más pequeños. El material de relleno utilizado en las columnas es adecuado tanto para partículas sólidas duras, como blandas. Un rango típico nominal, dependiendo de la columna utilizada, es de 20 - 1200 nm; mientras que el intervalo de diámetros de partícula estándar es de 10 nm - 1200 nm, incluso hasta 1500 nm. A la salida de la columna, la concentración de partículas se detecta mediante un detector UV, normalmente a longitud de onda fija, donde se mide la extinción de la luz (o turbidez) a 254 nm. A partir de esta última se determina las ordenadas de la PSD utilizando un procedimiento equivalente al mostrado para el tratamiento de los datos de CHDF.

El fluido *carrier* es normalmente acuoso y contiene 1 g/l del surfactante aniónico SDS, conjuntamente con un tensioactivo no iónico y un biocida, tal como lo suministra el fabricante. Esto mantiene las partículas bien dispersas, evita su adsorción en las superficies límite e impide el crecimiento de algas o bacterias. La adsorción y deposición de las partículas se produce especialmente a una mayor fuerza iónica (por encima de 0,05 moles/l), debido al colapso de las doble capas eléctricas entre las partículas y el medio de la columna.

Las columnas de HDC están normalmente rellenas con esferas de 15 µm (de PS entrecruzado con divinilbenceno, y superficie lisa). Todas las partículas fluyen a una velocidad mayor que la media del fluido *carrier*. Las más pequeñas pueden acceder de forma estérica a las regiones de flujo más lento en los capilares, de tal manera que en promedio, las partículas más pequeñas experimentan un flujo más lento. Este mecanismo de fraccionamiento es independiente de la densidad de las partículas, pero depende fuertemente de su diámetro hidrodinámico y de su morfología externa.

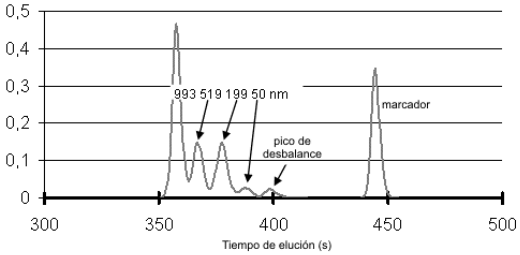
En la figura siguiente se muestra el problema del fraccionamiento, detección, calibración y tratamiento de datos en HDC.

El fraccionamiento por tamaños se produce por la diferencia de velocidades de las partículas que fluyen en una columna rellena con partículas no porosas. *Las partículas más grandes eluyen antes que las más pequeñas.* Se requiere calibración.



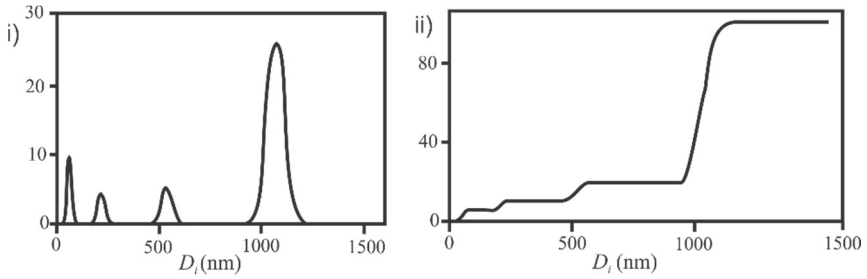
Se observa también la separación en una columna rellena de un sistema coloidal conteniendo dos poblaciones de partículas de distintos tamaños, una curva de calibración de HDC, que se hace en términos de *D* (en eje logarítmico) o log *D* en función del tiempo de retención (absoluto). Esta es similar a la utilizada en SEC para el fraccionamiento de macromoléculas y difiere de la normalmente empleada en CHDF, presentada en el apartado anterior. La calibración en HDC también se realiza con látex estándar de tamaños conocidos, normalmente de PS.

Ejemplo. En la figura siguiente se muestra los resultados del fraccionamiento por HDC de una mezcla de cuatro latex (de *D* nominales 50, 199, 519 y 993 nm; y concentraciones 0,1; 0,1; 0,2; y 2,7 g/l, respectivamente).



Aunque no se lo tratará aquí, se debe comentar que el pico de desbalance (o desequilibrio) es independiente de la muestra y se genera por cambios transitorios del flujo durante la conmutación de la válvula. Además, el pico del marcador se produce por la inyección de un agente activo al UV (de baja masa molar).

Finalmente, en la siguiente figura se muestra las PSDs: i) diferenciales; y ii) acumuladas (ambas en base a la masa), obtenidas a partir del elugrama de la figura anterior.



Nótese que la precisión y exactitud de cada componente es superior al 3% en diámetros (eje de abscisas). En cambio, la forma de la distribución para cada componente estrecho (corresponde a estándares) no tiene un significado estricto para la caracterización de la muestra. Esto es porque, debido al problema del EI (que también existe para HDC) la caracterización (en ordenadas) de estándares de PSD estrecha no es factible. En cambio, el análisis de las PSDs más anchas, que normalmente se obtienen a nivel industrial, permite una mejor cuantificación de las ordenadas de la distribución por HDC.

Como se comentó a partir de los resultados de los estándares, las PSDs obtenidas con esta técnica resultan cuantitativamente correctas en sus diámetros, pero normalmente sólo cualitativamente adecuadas con respecto a las fracciones en número o masa de sus componentes (sobre todo para distribuciones angostas o multimodales). Por otra parte, desde la primera demostración de Small hasta el lanzamiento del aparato comercial (PSDA, de Polymer Laboratories), la detección ha sido siempre por extinción de luz UV a 254 nm, aunque como vimos en CHDF se podrían utilizar otras longitudes de onda para mejorar los resultados de la caracterización.

2.4.3. Fotosedimentometría centrífuga de disco (DCP)

En los denominados métodos de sedimentación, la PSD se puede determinar midiendo la velocidad a la que las partículas sedimentan en el sistema. Para partículas coloidales en el campo gravitatorio de la tierra, las velocidades de sedimentación son tan lentas que su movimiento Browniano, combinado con la convección debida a las fluctuaciones térmicas, son suficientes para mantener las partículas suspendidas durante largos períodos de tiempo. Entonces, la sedimentación por gravedad no es factible para partículas que presentan diámetros inferiores a los 5 µm. En cambio, esto se puede superar si se aplica un campo centrífugo. Por ello, los métodos de sedimentación empleados para la caracterización de tamaños de las partículas coloidales se basan en principios de centrifugación, y principalmente incluyen a la ultracentrifugación analítica (AUC) y a la fotosedimentometría centrífuga de disco (DCP), que explotan las diferentes velocidades de sedimentación que presentan las partículas de distinto tamaño en un campo centrífugo.

De acuerdo a la ley de Stokes, el tiempo de sedimentación, t_s, de una partícula esférica, homogénea y rígida de diámetro D, que alcanza instantáneamente su velocidad terminal, viene dado por [Urban y Takamura, 2002; Fitch, 1997]:

$$t_s = \frac{18\ \eta \ln(r / r_m)}{(\rho - \rho_0)\ \omega^2\ D^2} \tag{43a}$$

$$D = \left[\frac{C_1\ \eta}{(\rho - \rho_0)\ \omega^2\ t_s} \right]^{1/2} \tag{43b}$$

donde η es la viscosidad del medio (o fluido espín); ρ y ρ_0 son las densidades de las partículas y del medio, respectivamente; r es la posición del detector; r_m es el sitio en el que la muestra entra en el menisco del fluido espín; y ω es la velocidad angular constante de la centrífuga (o disco); C_1 es una constante dependiente de la geometría del detector; y $\Delta\rho = \rho - \rho_0$.

Así, las partículas se separan radialmente según sus tamaños y densidades relativas. Nótese que, aunque no se requiere una calibración para estimar el diámetro de partícula (es decir, se obtiene un valor absoluto), la determinación de D a partir de la ec. (43b) está sujeta al conocimiento preciso de $\Delta\rho$ y η. Además, se utiliza un detector de turbidez para estimar las ordenadas de la PSD (número de partículas o concentración másica de partículas, como en la técnica de CHDF antes descripta).

Para partículas de morfología núcleo-coraza (o *core-shell*), el núcleo y la coraza exhiben normalmente densidades diferentes, y por lo tanto los coeficientes de sedimentación resultantes y los tiempos de sedimentación se ven modificados con respecto al caso homogéneo. En esta situación, se requieren tanto las densidades del núcleo y de la coraza, como el espesor de esta última. Además, si las partículas se obtuvieron a través de una copolimerización discontinua con variación de la composición del copolímero durante la reacción (que a su vez depende de las relaciones de reactividad de los comonómeros, como se describe en el Capítulo 12), el tratamiento de datos se hace más difícil. En este caso, los gradientes de densidad pueden utilizarse para estimar la distribución de la densidad de partículas, que está relacionada con su distribución de composición.

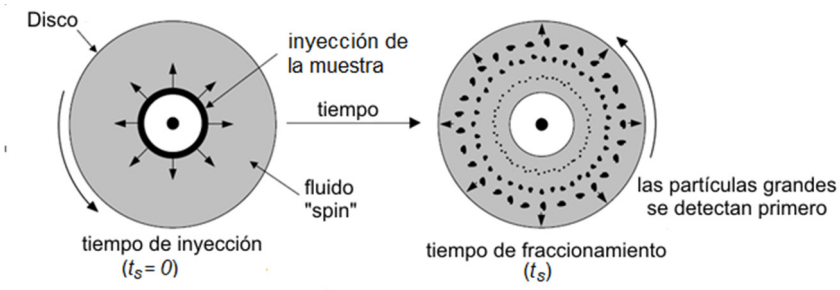
Para diámetros de partícula en el intervalo de 10-4000 nm, las mediciones de AUC producen PSDs de alta resolución. Las mediciones de distribuciones anchas generalmente se implementan con una velocidad de rotación exponencialmente creciente y requieren centrífugas capaces de alcanzar 60000 rpm. La técnica de DCP es una alternativa de menor costo, con velocidades de rotación de hasta 15000 rpm, pero de menor resolución. La instrumentación y la metodología empleada en AUC están fuera del alcance de este Capítulo, pero pueden consultarse en el libro editado por Gugliotta y Vega (2010).

Un instrumento de DCP consiste esencialmente en dos discos concéntricos, paralelos y transparentes (de vidrio o PMMA) con un pequeño espacio entre ellos que contiene el "fluido de espín", a través del cual se mueven las partículas. Los discos giran alrededor de su centro y la muestra coloidal se introduce en el punto de rotación central.

El experimento de centrifugación se puede llevar a cabo en diferentes medios de dispersión (por ejemplo, H_2O, D_2O, mezclas H_2O/D_2O). Luego, se puede estimar no sólo la PSD, sino también la densidad de cada fracción de partículas.

A pesar de la existencia de una relación teórica entre t_s y D (ecs. 43a,b), que permite la transformación directa del tiempo de sedimentación en el diámetro de partícula, para cualquier sistema de detección dado, los fractogramas obtenidos a partir de patrones de PS estrechos de diámetros conocidos se utilizan a veces para fines de calibración. Sin embargo, dicha calibración sólo es válida para la velocidad angular seleccionada, el fluido de rotación empleado y látex de la misma naturaleza química. Por esta razón, se requiere una nueva calibración cuando se cambian algunas de estas variables.

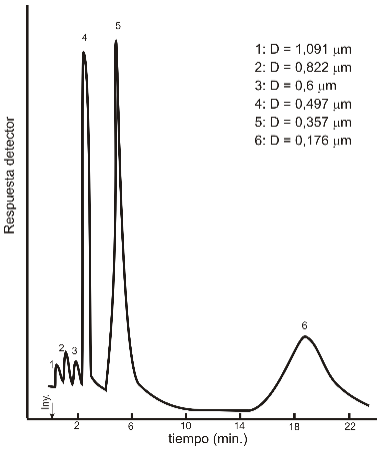
En lo que sigue se revisan algunos conceptos y problemas ligados a la técnica de DCP y se muestran ejemplos en los que la técnica resulta de utilidad. La figura siguiente muestra el esquema de fraccionamiento por tamaño de partícula en DCP.



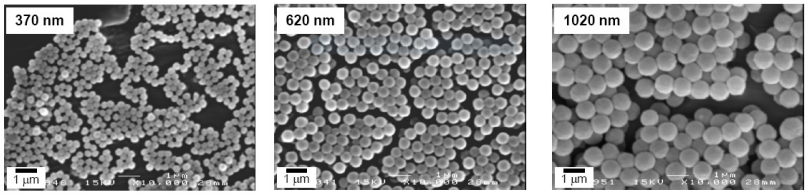
Se muestra el sistema en el momento de la inyección (t=0) y a un tiempo mayor ($t=t_f$) en el que el fraccionamiento ya se ha producido.

La fuerza centrífuga producida por el giro del disco hace que las partículas sean empujadas desde el sitio de la inyección hacia la periferia del disco, produciéndose un fraccionamiento por tamaños en el que las partículas más grandes viajan a mayor velocidad, detectándoselas luego por turbidimetría de manera análoga a como se lo hace en las técnicas de fraccionamiento antes discutidas.

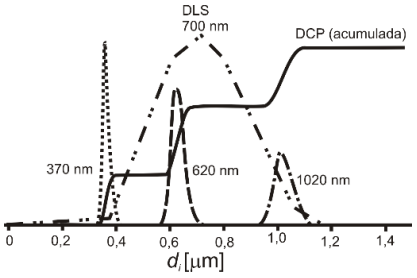
La capacidad de fraccionamiento de DCP se muestra en la figura adjunta donde se puede observar la separación de 6 estándares de PS, con tamaños de partícula nominal entre 176 nm y 1091 nm.



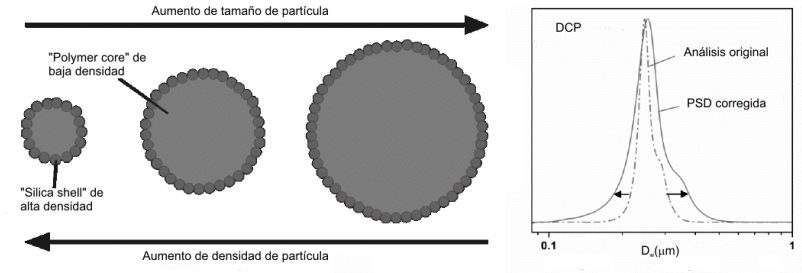
En lo que sigue se muestran resultados de la caracterización por DCP de la mezcla de los tres látex cuasi-monodispersos de poli(2-vinilpiridina), cuyas micrografías individuales se muestran a continuación.



En la figura adjunta se presentan los resultados de las distribuciones diferenciales y acumuladas (en masa), mostrándose también el resultado de distribución diferencial obtenida por DLS a simple ángulo (90°) para la mezcla. Se observa una muy buena resolución de la técnica de DCP para el análisis de esta mezcla ternaria (de iguales masas).

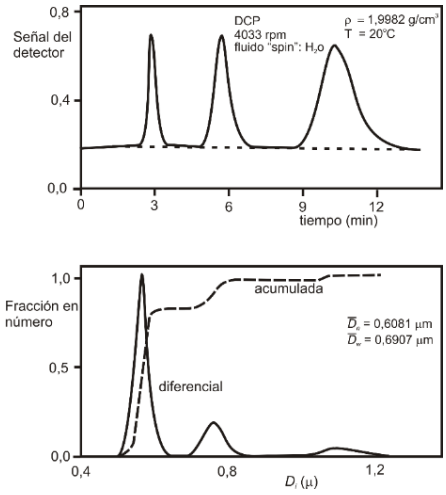


En la siguiente figura se muestran partículas de naturaleza *core-shell*, con un núcleo polimérico (de baja densidad) y una coraza de sílica (de mayor densidad), en las que se observan variaciones conjuntas del tamaño y de la densidad de las partículas, lo que da lugar a la existencia de distribuciones conjuntas de tamaños y densidades. Como consecuencia de esto, el resultado de DCP provee una PSD artificialmente más angosta que la real, debiéndosela corregir por el efecto de la existencia de una distribución de densidades superpuesta a la PSD. Mayor información sobre este tema puede consultarse en el Capítulo específico del libro editado por Gugliotta y Vega (2010).



En la figura siguientea se muestra la transformación de la señal medida por DCP (con detección de turbidez) de una mezcla de tres poblaciones de partículas, en las PSDs diferencial y acumulada en número. El tratamiento de datos involucró la transformación de: i) el eje de abscisas (de tiempo a diámetro) a través de la ec. (43b); y ii) el eje de ordenadas (de turbidez a número) mediante la ec. (42a).

Nótese que, a diferencia de CHDF y HDC, en DCP no se requiere calibración; aunque se debe conocer con precisión $\Delta\rho$, para determinar adecuadamente el eje de diámetros de la PSD. Sin embargo, el problema se dificulta para el tratamiento con esta técnica de mezclas de látex de distinta naturaleza o de partículas híbridas.

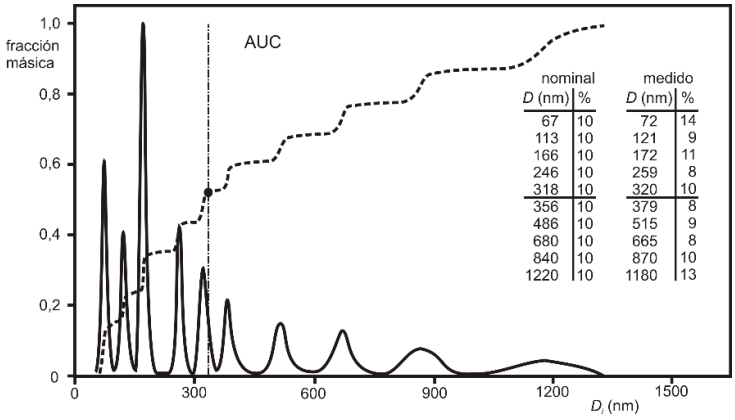


También basada en la sedimentación centrífuga, la técnica de AUC ha sido utilizada en los últimos tiempos merced a mejoras en la instrumentación. La AUC es una técnica clásica para el análisis de tamaños de partícula. Fue inventada en 1920 por Svedberg para el análisis de tamaños de nanopartículas de oro, quien obtuvo su Premio Nobel en sistemas dispersos. La AUC combina alta resolución de tamaños de partícula, con alta precisión estadística cuando cada partícula es detectada. Además, es posible realizar varios experimentos básicos con el mismo instrumento. El experimento más importante para el análisis de tamaños de partícula es el de velocidad de sedimentación, que proporciona una distribución de coeficientes de sedimentación. Para esferas duras, estos pueden convertirse directamente en la distribución del tamaños de partícula, lo que hace a la AUC una técnica de gran alcance para la caracterización de latex. Sin embargo, la muestra no sólo se fracciona de acuerdo con su tamaño de partícula, sino también con la densidad de la misma. Esta es la base para la determinación de las distribuciones de densidad

de partículas por AUC, lo que permite acceder a información sobre la heterogeneidad química del sistema. La distribución de la densidad de una muestra puede ser determinada por gradientes de densidad estáticos y dinámicos o puede determinarse simultáneamente con la distribución de tamaños de partícula mediante la combinación de dos experimentos de velocidad de sedimentación sobre la misma muestra en medios de dispersión de diferente densidad. Estas capacidades hacen que la AUC sea uno de los métodos más poderosos para el análisis de látex.

En el caso de los látex industrialmente importantes, la densidad de partícula es usualmente conocida con exactitud a partir de la química de la formación de partículas/polimerización. Por lo tanto, la determinación de las distribuciones de tamaño de partícula con la ultracentrífuga analítica es una técnica rápida de alta precisión estadística, en contraste con la microscopía electrónica, que proporciona información sobre la forma de la partícula, pero que a menudo sufre de distorsiones durante la preparación de la muestra y su secado, como se discutió previamente en el análisis de las técnicas de observación directa, requiriéndose del conteo de cientos de miles de partículas a partir de imágenes microscópicas para lograr PSDs representativas. Este problema sólo se ha reducido en parte por el advenimiento de los algoritmos de evaluación de imágenes comercialmente disponibles.

El ejemplo siguiente corresponde a la resolución cuantitativa exitosa por AUC de una mezcla de látex de diez componentes (estándares de PS) en el intervalo de 70 a 1200 nm, mostrando la potencialidad de la técnica para la determinación cuantitativa de las distribuciones de tamaños, independientemente de cuan anchas sean. Las PSD representadas corresponden a distribuciones en masa (diferenciales y acumuladas) obtenidas por detección UV y transformación de la señal de turbidez en concentración mediante el uso de la teoría de Mie.



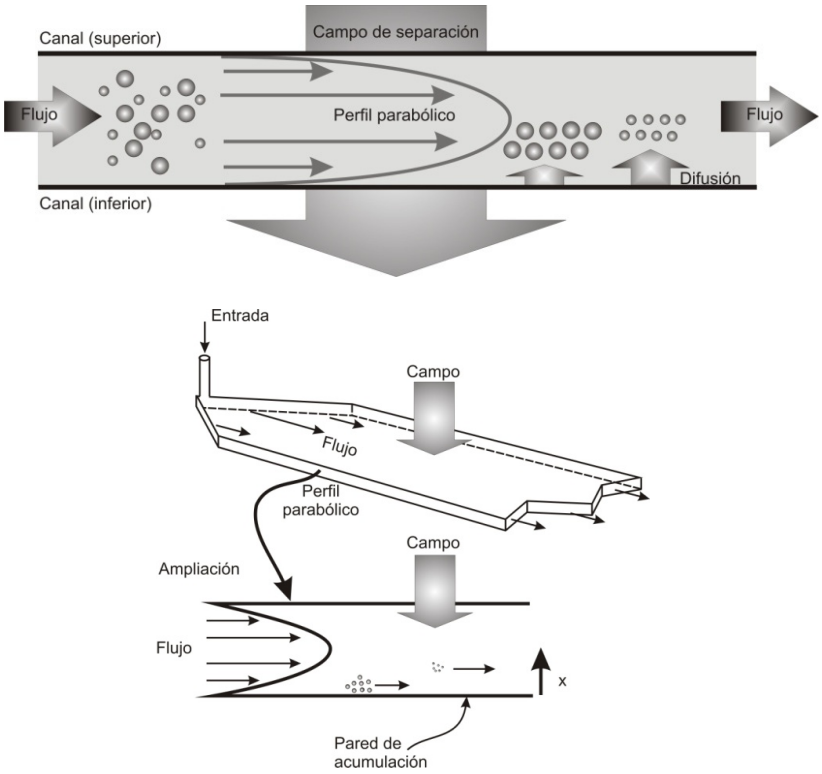
Por último, se suele afirmar que si se conocen perfectamente las densidades de las partículas y del medio, y la viscosidad del medio, las técnicas basadas en la

centrifugación se pueden considerar como técnicas absolutas para determinar correctamente los diámetros de partícula y las PSDs de látex (con hasta 10 componentes) en el rango entre 10 nm y 5 µm.

2.4.4. Fraccionamiento de campo y flujo (FFF)

A diferencia de las técnicas anteriores, en la de fraccionamiento de campo y flujo (FFF: *Field Flow Fractionation*), que fue propuesta y patentada por J. Calving Giddings en el año 1966, el fraccionamiento se produce en dos dimensiones, como se describe a continuación.

La siguiente figura muestra que en FFF el campo se aplica en forma perpendicular al flujo del fluido, que contiene a las partículas de la muestra a fraccionar, las que circulan a través de un canal largo y estrecho en forma de cinta. En FFF, la separación se produce por las diferentes movilidades que adquieren las partículas bajo la fuerza ejercida por el campo.



Esto hace que las partículas de distintos tamaños se muevan en líneas de corriente diferentes del perfil parabólico de velocidades que se genera dentro del canal bajo un régimen de flujo laminar, actuando sobre las partículas las fuerzas propias del campo, que se equilibran con las difusivas (propias de su movimiento browniano) y determinan la posición de las partículas desde la denominada pared de acumulación, como se lo indica esquemáticamente.

La técnica tiene la particularidad que permite separar sistemas coloidales en un amplio rango de tamaños de partícula, manteniendo una alta resolución. Así, la concentración de partículas *c* a una distancia x de la pared de acumulación viene dada por:

$$c(\mathrm{x}) = c_0 \exp[-\mathrm{x}/\lambda w]$$

donde c_0 representa la concentración másica de partículas en la pared de acumulación (a x=0), *w* es el espesor del canal, *k* es la constante de Boltzmann, *T* es la temperatura absoluta y λ es el denominado parámetro de retención que viene dado por:

$$\lambda = \frac{k\,T}{F\,w} \tag{44}$$

donde *F* es la fuerza ejercida por el campo sobre las partículas, que es la que principalmente gobierna el proceso de separación, notándose la proporcionalidad inversa del parámetro de retención con *F*.

La separación se produce entonces por los diferentes valores que adopta la fuerza *F*, que da lugar a distintas concentraciones *c*(x). A su vez, el tiempo de retención medio se relaciona con λ, según:

$$\frac{t_r}{t_0} = \frac{1}{6\lambda\left[\coth\left(1/2\lambda\right) - 2\lambda\right]} \xrightarrow{\lambda<<1} \frac{1}{6\lambda} \tag{45}$$

donde t_0 es el tiempo de retención correspondiente a la velocidad media del fluido.

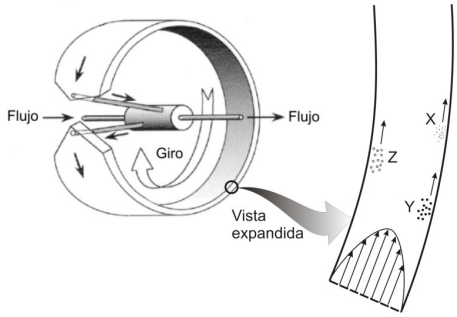
Nótese que de acuerdo a la versión simplificada de la ec. (45), t_r resulta aproximadamente proporcional a *F*, lográndose la separación siempre que se produzca un incremento de fuerzas suficiente entre las diferentes fracciones de la población de partículas, el cual depende tanto de las propiedades de las partículas como del tipo de campo y de la magnitud de *F*.

Para el fraccionamiento de partículas se suelen utilizar diferentes campos (de sedimentación centrífuga, térmico, de flujo, eléctrico, magnético); y en lo que sigue nos referiremos en particular a: i) el campo de sedimentación (SdFFF: *Sedimentation Field Flow Fractionation*), y ii) el campo de flujo (FFFF: *Flow Field Flow Fractionation*), pudiendo utilizarse en este último caso flujo simétrico o asimétrico. En todos ellos, la detección es normalmente turbidimétrica, permitiendo a través de ella la determinación de las ordenadas de la PSD.

Campo de sedimentación

En este caso, el canal en forma de cinta se monta sobre una canasta que gira a velocidad controlada, produciendo el campo de sedimentación.

La figura adjunta muestra esquemáticamente el fraccionamiento de una mezcla de 3 coloides liofóbicos de diferentes tamaños (X, Y, Z).



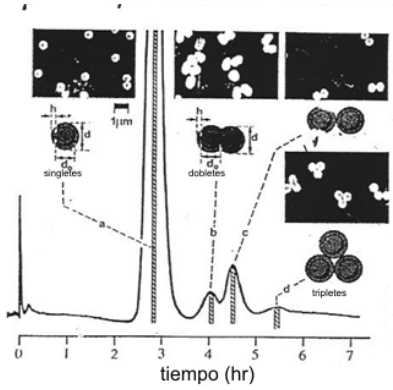
Nótese, que mientras los coloides X e Y se han logrado fraccionar, el coloide Z es menos denso que el fluido *carrier* y por esa razón las partículas flotan y migran hacia la pared superior, aunque igualmente eluyen.

Para el caso de un campo de sedimentación como el aquí analizado, la fuerza de campo se escribe como:

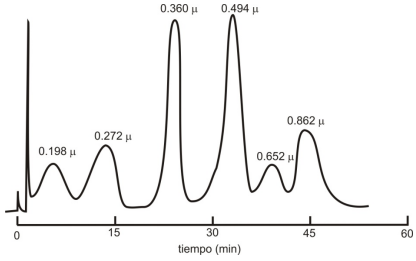
$$F = m\frac{\Delta\rho}{\rho_p}G = \frac{1}{6}\pi D^3 \Delta\rho G \qquad ; \qquad \Delta\rho = \rho_p - \rho \qquad (46)$$

donde *m* representa la masa de partícula, *D* el diámetro de partícula, ρ_p y ρ las densidades de la partícula y del fluido *carrier*, y *G* la aceleración producida por la fuerza del campo centrífugo sosbre las partículas.

En la figura adjunta se muestra el fraccionamiento de un látex de PMMA por SdFFF, presentándose la señal del detector de turbidez en función del tiempo. Nótese que el pico principal aparece contaminado por otros tres picos, producto de la aglomeración de las partículas en dobletes y tripletes, como se lo indica esquemáticamente.

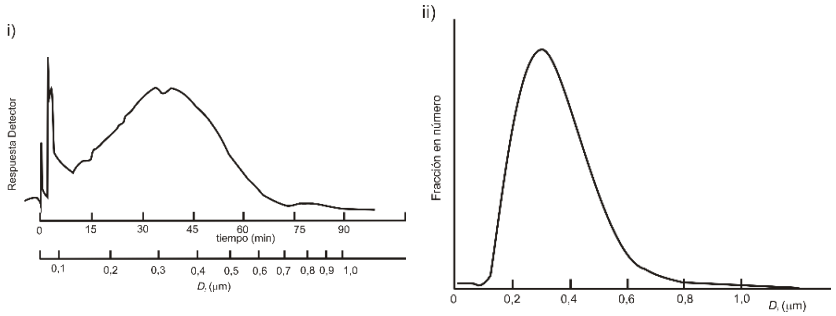


A efectos de mostrar la capacidad de fraccionamiento de la SdFFF, en la figura adjunta se muestra el fractograma obtenido para una mezcla de 6 estándares de PS en el rango entre 0,2 y 0,86 μ.



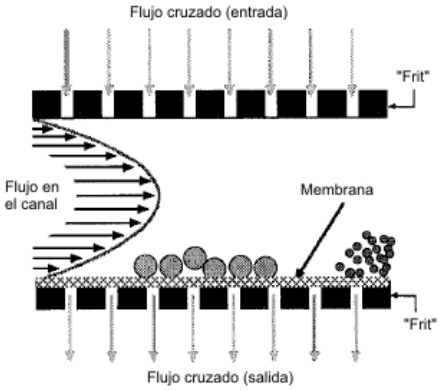
Por último, la siguiente figura muestra: i) el fractograma de un látex acrílico; y ii) la PSD resultante del tratamiento de los datos de turbidez vs. tiempo. En la figura

de la izquierda se presentan de manera superpuesta los ejes de abscisas correspondientes al tiempo y a su transformación en diámetros a través de las ecs. (44) - (46). La transformación del eje de ordenadas se realiza de la misma forma que en todas las técnicas de fraccionamiento previamente analizadas.



Campo de Flujo

En la figura adjunta se muestra un diagrama esquemático del fraccionamiento por FFFF (Flow Field Flow Fractionation: F⁴) de flujo cruzado convencional. En esta técnica, las partículas inyectadas en el canal en forma de cinta se someten a un flujo transversal (cruzado) al flujo principal del fluido *carrier*.



El canal se crea cortando una cavidad en un espaciador delgado (100 a 400 µm) que separa a las placas superior e inferior. La placa superior está compuesta por una estructura de frita porosa que ofrece una resistencia insignificante al flujo de fluido que pasa a través de la misma. La pared inferior también está hecha de material poroso y está cubierta por una membrana que impide que las partículas de la muestra salgan de la cavidad durante el proceso de separación. La estructura inferior de la placa-membrana se refiere a menudo como la pared de acumulación. Ajustando cuidadosamente la relación entre estos flujos, las partículas se pueden fraccionar. El flujo transversal produce una fuerza de Stokes sobre las partículas mientras que su difusión térmica les permite moverse contra la fuerza de Stokes en la corriente de flujo laminar. Las partículas establecen una distribución de equilibrio a distancias crecientes por encima de la pared. Como consecuencia de ella, las partículas más pequeñas están sujetas a una mayor velocidad de flujo, separándose así de sus compañeras de mayor tamaño. Son entonces las partículas más pequeñas las primeras en eluir.

Para este caso del campo de flujo, la fuerza del mismo se escribe como:

$$F = 3\pi\eta D U \tag{47}$$

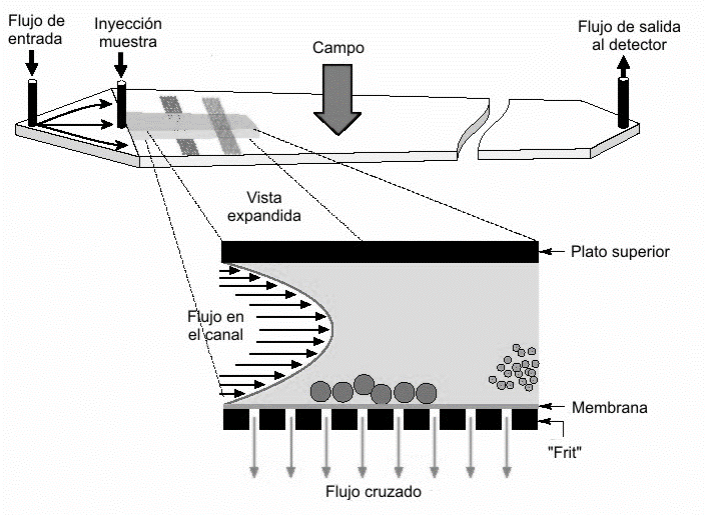
donde η representa la viscosidad del medio y U la velocidad del flujo cruzado.

Nótese que las ecs. (46) y (47) para el cálculo de F, junto con las ecs. (44) y (45) permiten encontrar una relación entre las propiedades de las partículas (*D*, *m*, $\Delta\rho$) con el tiempo de retención t_r medido. Por tal motivo, en estas técnicas no se requiere calibración de tamaños.

Una versión evolucionada de esta técnica es la denominada FFFF asimétrica. En ella, el *carrier* fluye a través de un canal plano que presenta una membrana semipermeable en uno de los lados, permitiendo fluir a través de ella una parte del *carrier*. Todas las nanopartículas de la muestra están sujetas a movimiento browniano, pero las partículas más grandes tienen un coeficiente de difusión más pequeño, por lo que se empujan más cerca de la membrana que las partículas más pequeñas. Como cerca de la membrana el flujo principal en el canal es más lento, las partículas más grandes eluyen más tarde que las más pequeñas. Esto es común a FFF, pero opuesto a lo que ocurre en CHDF, HDC y DCP.

Si bien el dispositivo de FFF de flujo cruzado anteriormente mostrado ha sido capaz de proporcionar las separaciones necesarias para lograr caracterizar distribuciones de tamaños, el mismo es muy difícil de operar. Por ello, el concepto más avanzado para la separación por flujo cruzado, denominado FFF de flujo asimétrico (AsFFFF, o A4F) ha tenido mayor éxito y facilidad de operación (Wahlund y Giddings, 1987). De esta manera, controlando la componente del flujo transversal de una sola bomba, se logra producir una separación superior a la del diseño convencional.

En la siguiente figura se muestra un esquema del fracionamiento por AsFFFF, según el diseño propuesto por Wahlund.



3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barandiaran, M., J.C. de la Cal, J.M. Asua (2007), en *Polymer Reaction Engineering* (Ed. J.M. Asua), Blackwell Pub, Oxford, 233.

Bogner, A., Jouneau, P., Thollet, G., Basset, D., Gauthier, C. (2007), *Micron,* 38(4): 390.

Bogner, A., Thollet, G., Basset, D., Jouneau, P., Gauthier, C. (2005), *Ultramicroscopy,* 104(34): 290.

Bohren, C.F.; Huffman, D.R. (1998). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles,* Wiley, New York.

Bondoc, L., Fitzpatrick S. (1998), J. Ind. Microb. & Biotech., 20: 317.

Clementi, L.A. (2011), *Caracterización de Partículas Nanométricas por Técnicas de Dispersión de Luz. Estimación de Distribuciones de Tamaños en Látex Poliméricos.* Tesis de Doctorado en Tecnología Química, UNL, Santa Fe, Argentina.

Clementi, L.A., Agirre, M., Leiza, J.R., Gugliotta, L.M., Vega, J R. (2017), J. Quant. Spect. & Rad. Transfer, Vol. 189, 168–175.

Clementi, L.A., Arretxe, Z., Aguirreurreta, Z., Aguirre, A., Leiza, J.R., Gugliotta, L.M., Vega, J R. (2014), Particuology, 17, 97-105.

Collins, E. A. (1997), en *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers* (Eds. P.A. Lovell, M.S. El-Aasser), J. Wiley and Sons, Chichester, 385.

Derjaguin, B. y Landau, L. D. (1941), Acta Phys. Chim., 14, 633-662.

Do Amaral, M., Bogner, A., Gauthier, C., Thollet, G., Jouneau, P., Cavaille, J., Asua, J. (2005), Macromol. Rapid. Commun., 26(5): 365.

Femia, A.L., Gonzalez, V.D.G., García, V.S., Gugliotta, L.M. (2020), *Polymerizable Dye for Colored Particles Synthesis with Potential Use in Immunoassays,* Int. J. Polym. Mat. & Polym. Biomat., 69(12), 798-809.

Fitch, R.M. (1997), *Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction*, Academic Press, San Diego.

Foord R., Jakeman E., Oliver C.J., Pike E.R., Blagrove R.J., Wood E., Peacocke A.R. (1970), Nature 227:242.

Gugliotta, L.M., Vega, J.R., Eds. (2010), *Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes,* Research Signpost - Transworld Research Network, Kerala, India, 254.

Hiemenz, P.C. (1986), *Principles of Colloid and Surface Chemistry,* M. Dekker, N. York.

Hoo, C.M., Starostin, N., West, P., Mecartney, M.L. (2008), J. Nanopart. Res., 10, 89.

Karlsson, O.J., Schade, B.E.H. (2005), en *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization* (Ed. A.M. Van Herk), Wiley-Blackwell, Oxford, 10,186.

Koppel, D.E. (1972), Journal of Chemical Physics, Vol. 57, No. 11, 4814-4821.

Kourti, T. (1989), *Polymer Latexes: Production by Homogeneous Nucleation and Methods por Particle Size Determination*, Tesis de PhD, Universidad de McMaster, Hamilton, Ontario, Canadá.

Li, Z., Yang, J., Wang, L. (2006), Int. J. Polym. Anal. Charact., 11, 337.

Llosent, M.A. (1993), *Mediciones de Tamaños de Partículas de Látex Industriales por Turbidimetría y por Microscopía Electrónica,* Tesis de Maestría en Ingeniería Química, UNL, Santa Fe, Argentina.

Llosent, M.A., L.M. Gugliotta y G.R. Meira (1996), Rubber Chem. & Tech., 69/4, 696-712.

Mie, G. (1908), Annalen der Physik. 330 (3), 377–445.

Myers, D. (1991), Surfaces, Interfaces and Colloids, VCH Publishers, Inc.

Pecora, R. (1964), J Chem Phys, 40, 1604.

Pecora, R. (1985), *Dynamic Light Scattering. Applications of Photon Correlation Spectroscopy,* Plenum Press, N. York.

Picchio, M.L. (2016), *Nanoparticulas Hibridas Acrílico/Caseína Dispersas en Agua para su Empleo como Recubrimiento de Bajo Impacto Ambiental",* Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, UNL, Santa Fe, Argentina.

Ronco, L.I. (2014), *Producción de Nanopartículas Híbridas de Poliestireno/Polibutadieno con Bajo Impacto Medioambiental mediante Polimerización en Miniemulsión,* Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, UNL, Santa Fe, Argentina.

Scarlet, B. (1981), en *Particle Size Analysis* (Eds.: N. Stanley-Wood y T. Allen), Wiley, Chichester, 219.

Shaw, D.J. (1980), *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* (3ra. Ed.), Butterworths.

Small, H. (1974), J. Colloid Interface Sci., 48, 147.

Small, H, Langhorst, M.A. (1982). Anal. Chem., 54(8), 892A-898A.

Sonzogni, A.S. (2019), *Nanogeles Bifuncionales para Vacunación Transdermal,* Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, UNL, Santa Fe, Argentina.

Urban, D, Takamura, K. (Eds) (2002), *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications,* Wiley-VCH, USA.

Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G. (1948). *Theory of Stability of Lyophobic Colloids.* Elsevier Amsterdam.

Wahlund, K.G., Giddings, J.C. (1987), Anal. Chem., 59 (9), pp 1332–1339.

Parte 2

Introducción a la ingeniería de la polimerización

Capítulo 9.
Introducción a los mecanismos y procesos de polimerización

Antes de analizar los mecanismos básicos de polimerización, consideremos las formas de obtener las materias primas necesarias. Existen dos fuentes posibles: a partir de la pirólisis (*cracking*) de hidrocarburos fósiles, y a partir de la depolimerización de la celulosa.

1 Obtención de polímeros por la vía petroquímica

Analicemos primero los procesos de *cracking* para la obtención de las materias primas básicas de baja masa molar, y luego los posibles caminos de síntesis de polímeros a partir de dichas materias primas.

1.1 Obtención de olefinas vía *cracking* de hidrocarburos fósiles

Ni el gas ni el petróleo crudo contienen *olefinas* como el etileno y el propileno, que son los monómeros más importantes del punto de vista del volumen de producción de los polímeros sintéticos. El 95% de los polímeros sintéticos se produce a partir de *materias primas* obtenidas por degradación y rotura (*cracking*) con vapor (pirólisis) de *hidrocarburos fósiles* como el etano, el propano-butano (gas licuado), la nafta, el *gas oil*, y el aceite crudo.

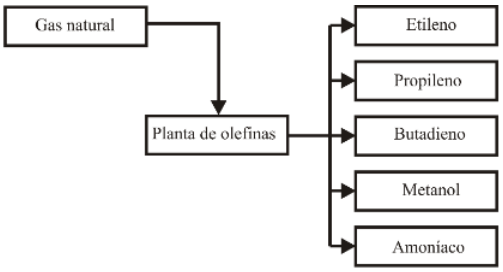
En el *cracking térmico*, los hidrocarburos se calientan a 750-900 °C en ausencia de oxígeno. Los fragmentos de la reacción son radicales libres sin carga que reaccionan entre sí de diferentes maneras.

En el *cracking catalítico*, los hidrocarburos se calientan a 500-600 °C en ausencia de oxígeno y en presencia de un catalizador. Los fragmentos de la reacción resultan cargados positivamente, y con temperaturas no tan elevadas, pueden reaccionar entre sí y degradarse.

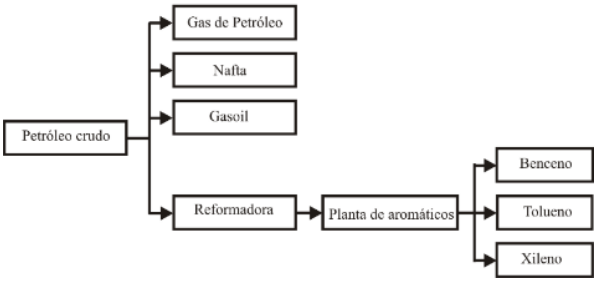
Las *parafinas del petróleo* son hidrocarburos saturados con hasta 40 átomos de C. Mediante el *cracking catalítico* de parafinas, se obtienen mezclas de hidrocarburos de baja masa molar de compuestos saturados e insaturados (olefinas o alquenos).

En las figuras siguientes se presentan los procesos de: a) *cracking del gas natural* para la obtención de *olefinas;* y b) *destilación y reformado del petróleo* para la obtención de *aromáticos*.

a) *Cracking* del gas natural



b) Destilación y reformado del petróleo

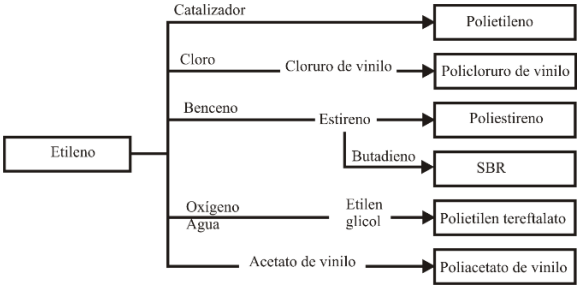


Los 8 productos finales de los procesos mencionados (etileno, propileno, butadieno, metanol, amoníaco, benceno, tolueno y xileno) constituyen las materias primas básicas para la síntesis de los principales polímeros sintéticos.

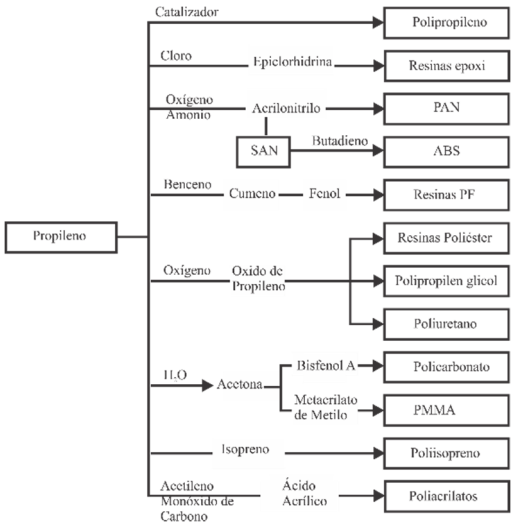
1.2 Síntesis de polímeros por la vía petroquímica

A partir de cada una las materias primas básicas generadas por *cracking* y *reformado*, en los gráficos siguientes se presentan los caminos para la obtención de polímeros sintéticos por la *vía petroquímica*.

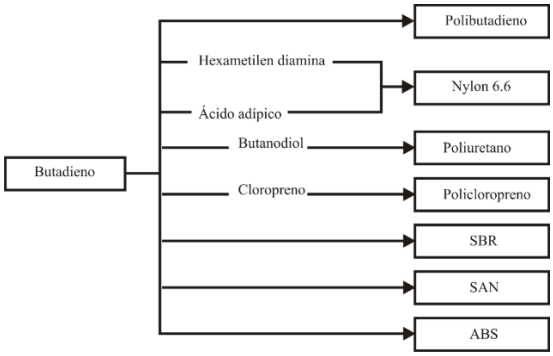
1.2.1 Polímeros a partir del etileno



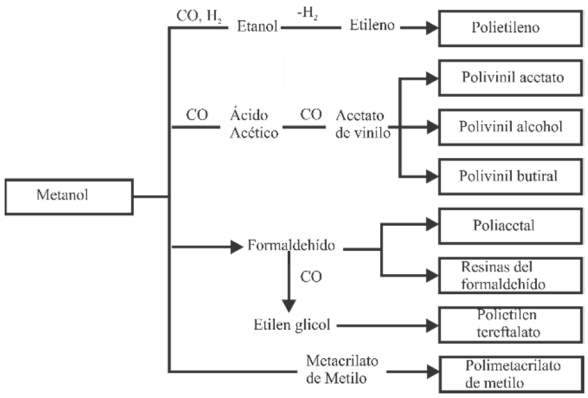
1.2.2 Polímeros a partir del propileno



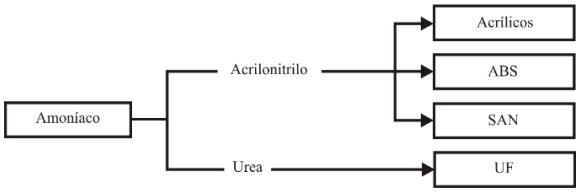
1.2.3 Polímeros a partir del butadieno



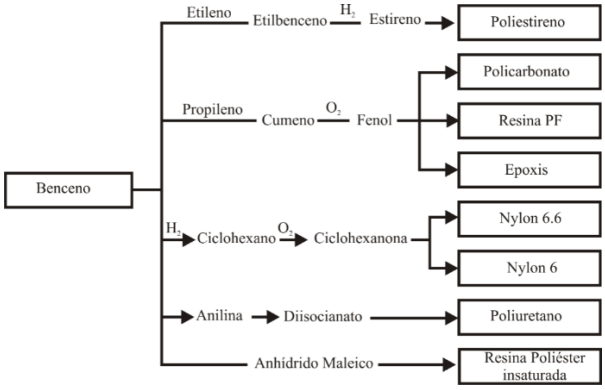
1.2.4 Polímeros a partir del metanol



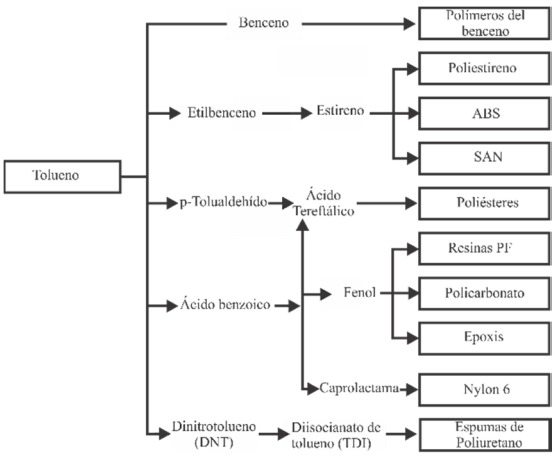
1.2.5 Polímeros a partir del amoníaco



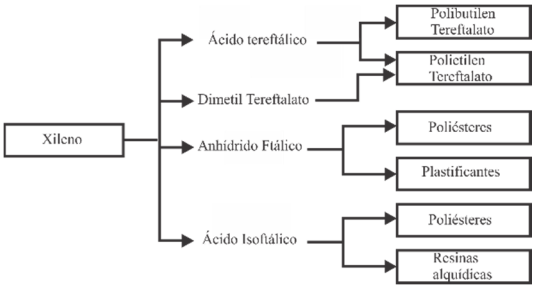
1.2.6 Polímeros a partir del benceno



1.2.7 Polímeros a partir del tolueno



1.2.8 Polímeros a partir del xileno



2 Los biopolímeros como alternativa a la vía petroquímica

Se denominan *biopolímeros* a los polímeros producidos por los organismos vivos. Según sus estructuras y la naturaleza de sus comonómeros, se clasifican en polinucleótidos, polipéptidos y polisacáridos.

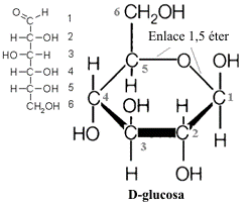
Los *polinucleótidos* están formados por 13 tipos de monómeros nucleicos, y poseen masas molares extremadamente altas. Las moléculas que forman las *proteínas* reciben el nombre de *polipéptidos*. Estos últimos poseen masas molares relativamente bajas y sus comonómeros son los aminoácidos.

Los *polisacáridos* o *carbohidratos* poseen en general estructuras moleculares bastante lineales. A diferencia de los polinucleótidos y los polipéptidos, los *polisacáridos* exhiben una dispersión de sus masas molares. El compuesto orgánico y biopolímero más abundante de la naturaleza es un polisacárido: la *celulosa*.

2.1 La celulosa

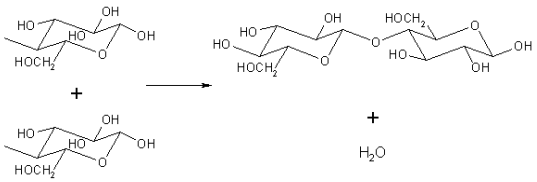
La celulosa constituye un 33% de la materia orgánica de las plantas, y es el material estructural de las plantas superiores. La madera y el algodón contienen un 50 y 90% de celulosa, respectivamente. Por su carácter muy cristalino, la celulosa es insoluble en agua.

Como en la mayoría de los polisacáridos, el monómero de la celulosa es la D-glucosa; y la molécula de celulosa contiene entre 10.000 y 15.000 unidades de D-glucosa. Las figuras adjuntas muestran dos estructuras posibles de este monómero: la lineal y la cíclica con enlace 1,5 éter.

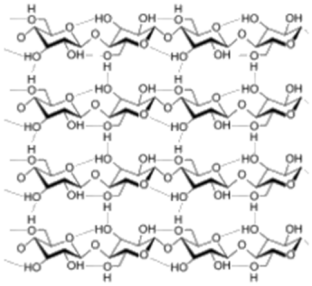


D-glucosa

El dímero de la glucosa se denomina *celobiosa* y se obtiene por condensación de dos unidades de glucosa:



Las cadenas de la celulosa son lineales y contienen secuencias de celobiosa. La figura adjunta muestra como las cadenas lineales se asocian entre sí mediante puentes H, y generan estructuras cristalinas laminares.

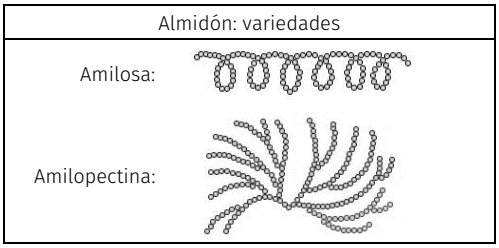


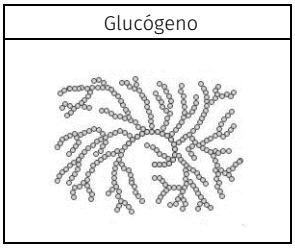
A partir de la celulosa, se fabrican materiales derivados como el celuloide y el *rayon*. La película de celuloide para cine es un nitrato de celulosa plastificado con alcanfor, que fue desarrollado en el S XIX. (Recordar que el 1er polímero totalmente sintético recién se produjo a comienzos del S XX.)

Como viéramos en el Cap. 1, la fibra de *rayon* se obtiene en dos etapas. En la primera, se produce una solución concentrada de una celulosa modificada llamada *viscosa*, mediante un tratamiento químico en medio básico; y en la segunda, se produce la fibra de *rayon* por hilado húmedo (*wet spinning*) en medio ácido, con regeneración de una celulosa semicristalina.

2.1.1 Otros polisacáridos importantes

El almidón (*starch*) y el glucógeno (*glycogen*) son polisacáridos que se emplean, respectivamente, como almacenaje energético en las plantas y en los animales. Sus estructuras se muestran en la figura siguiente.

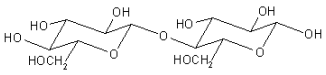




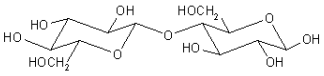
El almidón, a su vez se compone de 20-30% de *amilosa* (moléculas lineales de estructura helicoidal) y 70-80% de *amilopectina* (moléculas muy ramificadas). La amilosa es soluble en agua y contiene entre 200 y 2000 unidades de glucosa. En cambio, la amilopectina es insoluble en agua caliente, contiene entre 10000 y 20000 unidades de glucosa, y exhibe ramificaciones cada 8-12 unidades de glucosa.

Las unidades repetitivas de la amilosa y la amilopectina derivan del dímero llamado *maltosa*. Las figuras adjuntas comparan las estructuras de la maltosa y la celobiosa.

Maltosa



Celobiosa

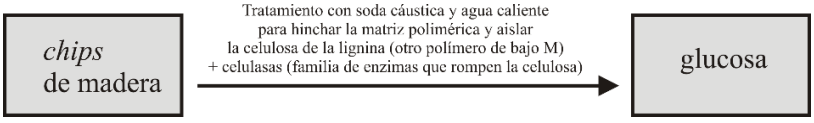


2.2 Poliésteres de origen microbiológico

Mediante un proceso en dos etapas, se obtienen poliésteres de origen microbiano a partir de materias primas sustentables. Primero, se depolimerizan biopolímeros de origen vegetal como la celulosa mediante unos microorganismos. Y luego, se emplean otros microorganismos para sintetizar poliésteres a partir de mezcla de la glucosa obtenida y aceites vegetales. Analicemos cada una de dichas etapas.

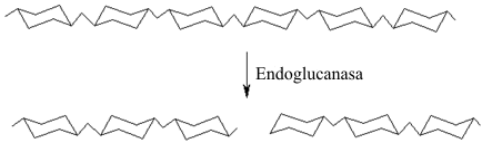
2.2.1 Primera etapa: depolimerización de la celulosa

Primero, se procesan chips de madera con soda cáustica y agua caliente para hinchar a la matriz polimérica y aislar a la celulosa de la lignina. Y luego se depolimeriza la celulosa mediante varios tipos de *celulasas*.

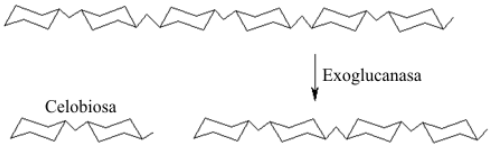


Las celulasas son enzimas producidas por bacterias que viven en los estómagos de vacas y termitas, y en algunos hongos. Una especie de hongos (*Trichoderma reesei*) fue modificada por ingeniería genética para incrementar la producción de celulasas. Se aplican tres tipos distintos de celulasas, y cada una de ellas actúa en forma distinta:

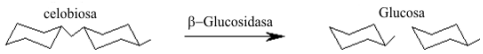
La *endoglucanasa* divide a las cadenas por la mitad.



La *exoglucanasa* corta los extremos de cadenas en unidades de celobiosa.



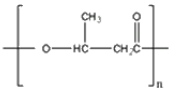
La *β-glucosidasa* convierte a la celobiosa en glucosa.



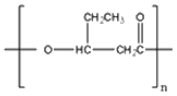
2.2.2 Segunda etapa: obtención de poliésteres vía microbiológica

En condiciones de *stress* fisiológico, algunos microorganismos como *Ralstonia eutrophus* o *Bacillus megaterium* almacenan alimentos en sus células en forma de poliésteres. También, mediante la ingeniería genética, se ha transferido la capacidad productora de estos polímeros a *Escherischia coli* y plantas superiores. Son "polímeros de condensación" como la celulosa, pero con propiedades más parecidas a plásticos como el polietileno. A continuación, se muestran las estructuras de los poliésteres más importantes de origen microbiológico, y las reacciones de condensación equivalentes para la obtención de PHB y PHV:

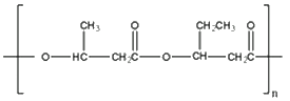
Polihidroxibutirato o PHB
(poli-3-hidroxibutanoato)



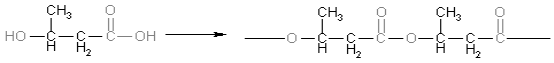
Polihidroxivalerato o PHV
(poli-3-hidroxipentanoato)



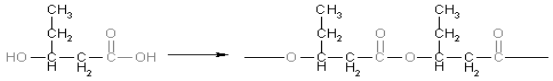
Poli(hidroxibutirato-*co*-hidroxivalerato) o PHBV



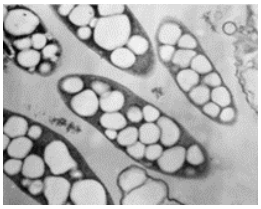
PHB:



PHV:



En la micrografía adjunta, se observan acumulaciones endógenas de los poliésteres mencionados en bacterias, que deben ser lisadas para recuperar el producto.



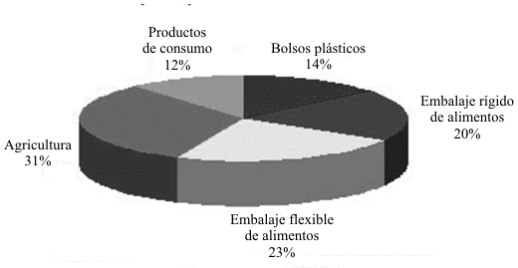
En teoría, sería posible modificar a plantas productoras de almidón como la papa, para que produzcan también PHB y PHV.

El primer producto comercial fue una botella para champú biodegradable producida en Alemania en 1990. In 1994, se produjeron 300 ton/año de PHB y PHV (contra 85 millones ton/año de PE!).

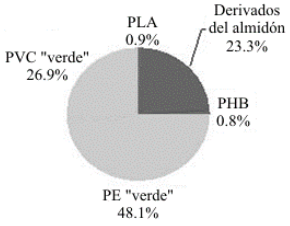
El PHB y el PHV son polímeros biodegradables, ideales para sustituir a materiales difíciles de reciclar como los pañales descartables u otros elementos sanitarios. Además, estos poliésteres naturales generan productos de degradación no tóxicos. Por ello son considerados como *biocompatibles* y tienen aplicaciones biomédicas. En 1996, su precio era 10 veces mayor que el precio del PP. Además, el costo energético para la producción de estos biopolímeros es mayor que para la producción de materiales petroquímicos como el PE o el PP.

2.3 Bioplásticos

Se denominan *bioplásticos* a los plásticos obtenidos a partir de materias primas renovables. Ejemplos de estos son: a) el PE *verde* obtenido a partir de etanol, b) el PLA obtenido a partir de ácido láctico (que a su vez es un derivado del etanol), y c) las resinas termoplásticas basadas en el almidón (*starch based plastarch materials*, o PSM). Los gráficos siguientes muestran las aplicaciones y tipos de bioplásticos producidos en el Brasil.



Principales aplicaciones de los bioplásticos en el Brasil (2009).



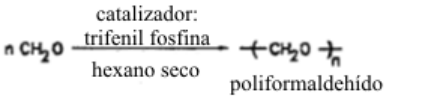
Consumo de los distintos tipos de bioplásticos (Brasil, 2015).

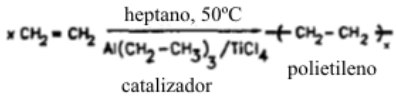
3 MECANISMOS BÁSICOS DE POLIMERIZACIÓN

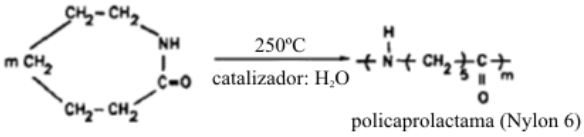
3.1 Obtención de polímeros lineales

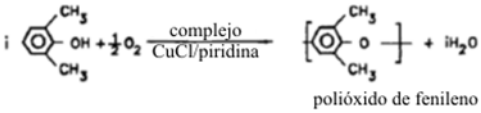
Los monómeros de funcionalidad 2 generan polímeros lineales. En cambio, los monómeros de funcionalidades 3 o mayores pueden generar polímeros ramificados y/o redes infinitas.

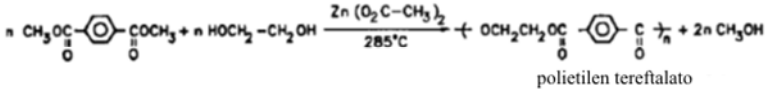
Los esquemas que siguen muestran varias reacciones de síntesis de polímeros lineales que emplean monómeros de funcionalidad 2.











3.1.1 Ejemplos de monómeros vinílicos y sus polímeros

Los monómeros más importantes del punto de vista de la producción de polímeros son los *monómeros vinílicos*, que polimerizan vía *poliadiciones radicalarias* o *aniónicas*. La tabla siguiente lista algunos importantes monómeros vinílicos que generan polímeros lineales por la vía radicalaria. Varios de los monómeros mostrados (el estireno, el acrilonitrilo y el metacrilato de metilo) también polimerizan aniónicamente.

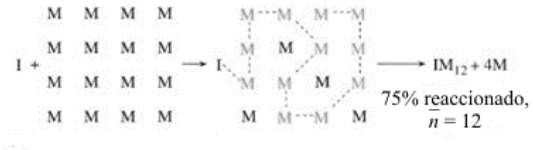
Monómero	Fórmula	Polímero	Usos
Etileno		Polietileno	Hojas o películas, botellas moldeadas por soplado, juguetes y artículos para el hogar, cables y aislantes, embalajes
Propileno		Polipropileno	Productos de fibras tales como alfombras de interior o exterior, juguetes y artículos del hogar, autopartes, embalajes
Estireno		Poliestireno	Embalajes y contenedores (poliestireno expandido), juguetes, equipos recreacionales, piezas de aparatos, contenedores de alimentos y cubiertos descartables, aislantes
Acrilonitrilo (propenonitrilo)		Poliacrilonitrilo (Orlon, Acrylan)	Pulóveres y otras vestimentas
Acetato de vinilo (etenil etanoato)		Poli acetato de vinilo	Adhesivos, pinturas al látex
Metacrilato de metilo (metil 2-metil propenoato)		Poli metacrilato de metilo (Plexiglas, Lucite)	Objetos que deben ser claros, transparentes y duros
Cloruro de vinilo		Policloruro de vinilo (PVC)	Tubos y accesorios plásticos, hojas y películas, mosaicos, archivos, recubrimientos
Tetrafluoretileno (tetrafluoreteno)		Politetrafluoretileno (Teflon)	Cubiertas de utensilios, aisladores eléctricos

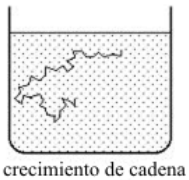
3.2 Mecanismos básicos de polimerización

Existen dos mecanismos básicos de polimerización: las reacciones *en cadena* y las reacciones *por pasos*.

3.2.1 Polimerizaciones *en cadena, por adición de monómero, o secuencial*

En las polimerizaciones *en cadena* los monómeros (*vinílicos*, *diénicos* o *de anillo*) *ingresan muy rápidamente a los extremos activos de las cadenas crecientes, cuyas concentraciones se mantienen muy bajas.* Por ejemplo, en las polimerizaciones *radicalarias*, la concentración de radicales crecientes es del orden de 10^{-7} mol/L. Estas reacciones son *poliadiciones*, porque *no se pierde ninguna molécula pequeña en cada etapa de la propagación*. La figura siguiente ilustra cómo 12 moléculas de monómero generan casi instantáneamente un polímero de 12 unidades repetitivas.

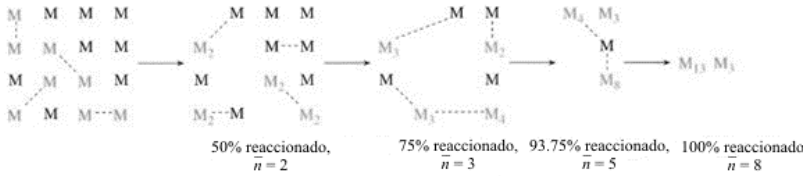



crecimiento de cadena

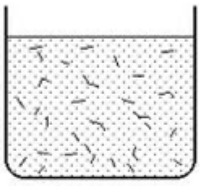
Según la *naturaleza química del extremo activo* (un radical libre, un anión o un catión), las polimerizaciones de crecimiento de cadena se clasifican en *radicalarias*, a*niónicas*, o c*atiónicas.*

3.2.2 Polimerizaciones *por pasos, por adición de polímero, o aleatoria*

En las polimerizaciones *por pasos*, reaccionan entre sí dos moléculas cualesquiera de la mezcla reaccionante, y todas las cadenas crecen muy lentamente y en forma simultánea.



Las polimerizaciones por pasos pueden ser tanto *policondensaciones* como *poliadiciones*, según se pierda o no una molécula de baja masa molar con cada etapa de la reacción. Por lo tanto, nótese que el término *poliadición no es indicativo del mecanismo de polimerización asociado.*

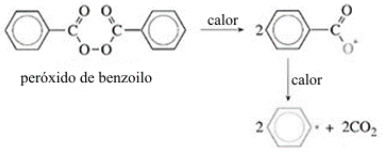

crecimiento por pasos

3.2.3 Mecanismo de una típica polimerización radicalaria de estireno

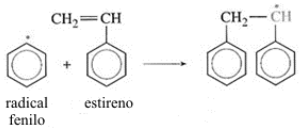
Consideremos a continuación las tres etapas principales de una *típica polimerización radicalaria de estireno con iniciador térmico.*

1) Iniciación por descomposición térmica de un peróxido

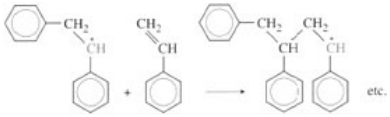
1a) Producción continua de radicales primarios por calentamiento del iniciador peróxido de benzoílo.



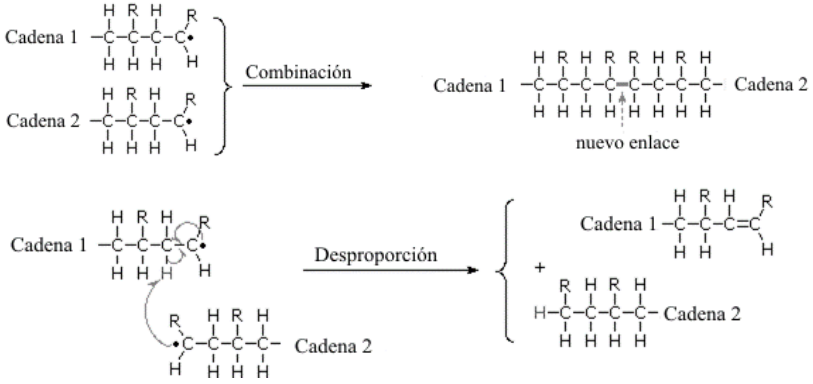
1b) Obtención del primer aducto por reacción del radical poliestirilo con el monómero estireno.



2) Propagación a la doble ligadura de un monómero vinílico



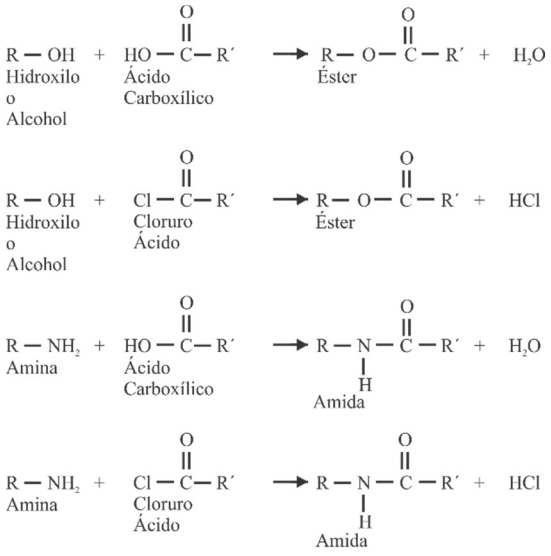
3) Terminación por recombinación y desproporción



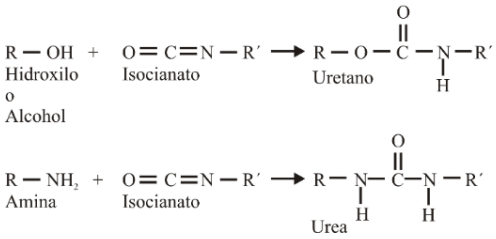
Nótese que la terminación por *desproporción* no modifica la masa molar del polímero generado con respecto a las masas molares de los radicales correspondientes, y además se genera un doble enlace terminal potencialmente reactivo que puede generar una rama larga.

3.2.4 Polimerizaciones por pasos: principales reacciones elementales de propagación

A continuación, se muestran las principales reacciones para producir polímeros por pasos. Las principales reacciones de *condensación* son las siguientes:



Y las principales reacciones de *adición* son:

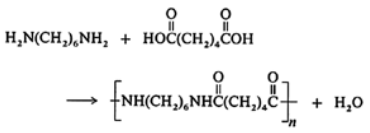


Además de las reacciones anteriores, el formaldehído $H-C(=O)-H$ reacciona con compuestos que exhiben hidrógenos lábiles como el fenol, la urea y la melamina para formar las correspondientes resinas del formaldehido que son mezclas de oligómeros con grupos reactivos multifuncionales. Luego, dichas resinas generan polímeros altamente entrecruzados por calentamiento y presión.

Principales polímeros lineales producidos por pasos

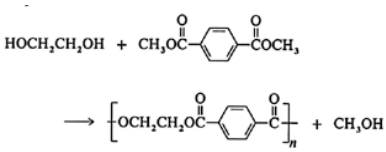
A continuación, se muestran las ecuaciones generales de síntesis de tres importantes polímeros lineales que se obtienen en mecanismos por pasos.

Polihexametilénadipamida (*Nylon* 6,6)



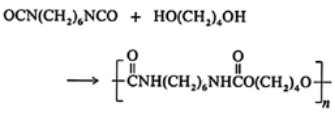
hexametilén diamina + ácido adípico → Nylon 6,6

Polietilén tereftalato (PET)



etilén glicol + dimetil tereftalato → polietiléntereftalato

Poliuretano del hexametilén diisocianato y el butano diol



hexametilén diisocianato + butano diol → poliuretano

3.2.5 Principales diferencias entre las polimerizaciones radicalarias y por pasos

Polimerizaciones radicalarias	Polimerizaciones por pasos
Los monómeros sólo reaccionan con los centros activos.	Dos especies moleculares cualesquiera pueden reaccionar entre sí.
El alto polímero se forma casi instantáneamente y los pesos moleculares medios varían poco con la reacción.	Las cadenas comienzan cortas y sus pesos moleculares medios aumentan continuamente a lo largo de la reacción.
A medida que disminuye la concentración del monómero, se forma una cantidad equivalente de polímero. Y al final de la reacción, aún permanece algo de monómero.	El monómero se consume rápidamente. Con un grado medio de polimerización = 10, permanece sólo un 1% de los grupos reactivos.
Las reacciones son relativamente rápidas y muy exotérmicas.	Las reacciones son relativamente lentas y generan poco calor de reacción.
Los tiempos largos de reacción proveen altas conversiones, pero afectan poco el peso molecular.	Para producir altos polímeros, se requieren tiempos de reacción largos.
La mezcla reaccionante contiene sólo monómero, alto polímero y aproximadamente 1 en 10^8 partes de cadenas crecientes.	En cualquier momento de la reacción, todas las especies moleculares posibles están presentes en una distribución calculable.

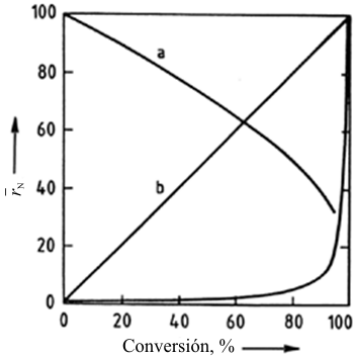
3.2.6 Resumen de los mecanismos mínimos de polimerización

La tabla siguiente muestra los mecanismos básicos de reacción. Las reacciones mostradas existen siempre, pero pueden también incluir a muchas otras más. No se muestran las polimerizaciones catiónicas ni las de apertura de anillo. Nótese que mientras que las polimerizaciones en cadena exhiben siempre un mecanismo mínimo de 2 o 3 reacciones en serie, las polimerizaciones por pasos pueden en cambio involucrar a una única reacción básica. Además, las polimerizaciones en cadena requieren de un *iniciador* que queda incorporado al polímero. (Por lo anterior, nótese que los iniciadores no son catalizadores.)

Etapas de la reacción	CRECIMIENTO de CADENA		CREC. por PASOS
	Radicalarias (o acoplamiento de monómeros con terminación bimolecular)	*Aniónicas "vivientes"* (o acoplamiento de monómeros sin terminación bimolecular)	Se emplea un monómero AB o una mezcla equimolar de AA + BB
Iniciación	$I \xrightarrow{kd} 2\,R_{in}^{\cdot}$ $R_{in}^{\cdot} + M \xrightarrow{ki} R_1^{\cdot}$ (I se descompone a lo largo de la polimerización)	$I + M \xrightarrow{k1} P_1^*$ (I se consume totalmente al comienzo de la reacción)	
Propagación	$R_r^{\cdot} + M \xrightarrow{kp} R_{r+1}^{\cdot}$ r = (1, 2, ...∞)	$P_r^* + M \xrightarrow{kp} P_{r+1}^*$ Caso ideal: $k_i = k_p$	$P_r + P_s \xrightarrow{k} P_{r+s}$ (poliadición) $P_r + P_s \xrightarrow{k} P_{r+s} + L$ (policondensación)
Terminación	por desproporción k_{td} → $P_r + P_s$ $R_r^{\cdot} + R_s^{\cdot}$ k_{tc} → P_{r+s} por combinación (*r*, s) = (1, 2, ...∞)	Se elimina la etapa de terminación con reactivos de alta pureza, y eliminando "venenos" como el agua y los ácidos.	Son también "vivientes", en el sentido que todas las cadenas mantienen siempre la posibilidad de reaccionar.
Otras reacciones posibles	Reacciones de transferencia de cadena y reacciones con el polímero acumulado P_r.	Reacciones de desactivación de aniones y de transferencia de cadena.	Reacciones intramoleculares y secundarias

3.2.7 Evolución de la longitud media de cadena con la conversión en polimerizaciones radicalarias, aniónicas y por pasos

La figura adjunta muestra la evolución de la longitud de cadena media en número ($\bar{r}_n$) con la conversión, en polímeros obtenidos en reactores *batch* mediante los siguientes mecanismos de polimerización: a) radicalarias convencionales; b) aniónicas vivientes; y c) por pasos.



Valen los comentarios que siguen a continuación.

1) En las polimerizaciones *radicalarias*, la longitud de cadena media en número puede ser máxima a bajas conversiones y luego decaer por disminución de la concentración del monómero [*M*]. Ello ocurre cuando existe una generación casi constante de radicales libres primarios y además es despreciable el efecto "gel", por el cual se impiden las reacciones de terminación.

2) En las polimerizaciones aniónicas "vivientes", $\bar{r}_n$ aumenta linealmente con la conversión.

3) En las polimerizaciones por pasos, se obtienen altos polímeros sólo a muy elevadas conversiones de los grupos reactivos terminales.

3.3 Obtención de polímeros con ramas largas y/o redes infinitas

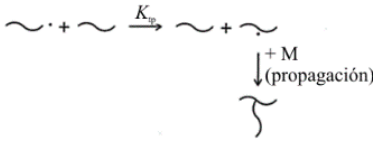
Analicemos los principales mecanismos para generar polímeros con ramas largas y masas molares infinitas (gel) mediante polimerizaciones radicalarias convencionales y por pasos.

3.3.1 Polimerizaciones radicalarias

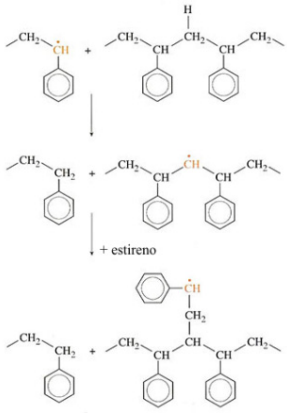
a) Generación de puntos de ramificación trifuncionales

Una posibilidad es por *abstracción de un átomo de H del polímero acumulado seguida de propagación*:

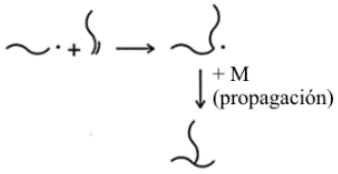
Reacción genérica:



Ej.: poliestireno

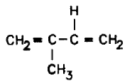


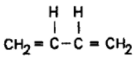
Otra posibilidad es por *ataque radicalario a doble-enlaces terminales en el polímero acumulado*, que fueron previamente generados en reacciones de terminación por desproporción:



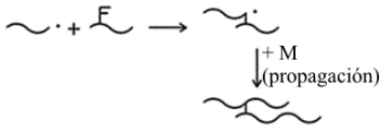
b) Generación de puntos de ramificación tetrafuncionales (*cross-links*)

Los monómeros *diénicos* como el 1,3 butadieno y el isopreno generan dobles enlaces residuales en las gomas base, y estos pueden luego reaccionar de distintas maneras.

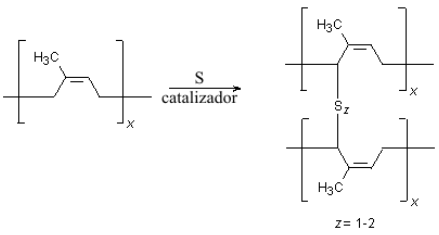
Isopreno: 

1,3 butadieno: 

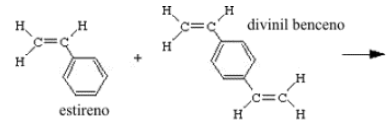
En la polimerización de monómeros *diénicos*, se pueden generar ramas tetrafuncionales o *cross-links* directamente durante la síntesis de la goma base por propagación con dobles ligaduras internas contenidas en el polímero acumulado.



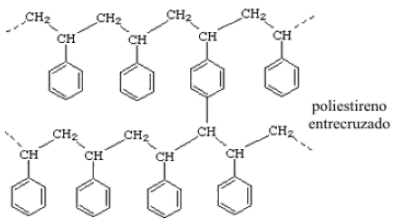
Sin embargo, la reacción anterior es generalmente indeseable, y para *producir elastómeros*, se prefiere partir de un polímero base lineal y luego emplear un *agente entrecruzante* como el azufre para generar la pieza final vulcanizada en moldes; como p.ej. en la producción de neumáticos.



Alternativamente, pueden producirse polímeros entrecruzados con puntos de ramificación tetrafuncionales (*cross links*) directamente en un solo paso, por copolimerización de monómeros vinílicos y diénicos:



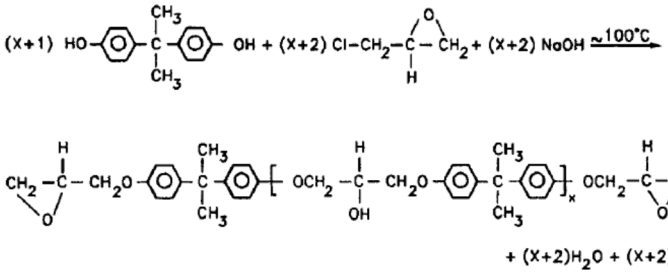
Ej.: copolimerización del estireno y divinilbenceno (un monómero potencialmente tetrafuncional).



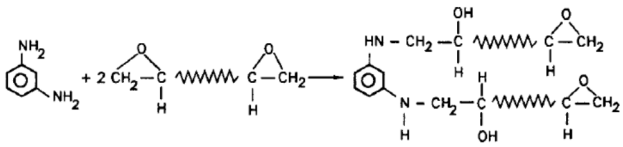
3.3.2 Polimerizaciones por pasos

a) Obtención de resinas epoxi entrecruzadas

Para obtener resinas epoxi entrecruzadas, se emplea un proceso en dos etapas. En la primera etapa, se hace reaccionar al bisfenol A con la epiclorhidrina en medio básico para obtener un prepolímero lineal con extremos epóxidos reactivos:



El prepolímero obtenido puede ser desde un líquido si $x = 0$, hasta un sólido que se ablanda a 140 ºC si $x = 14$. Luego, en una segunda etapa, se cura el prepolímero lineal mediante un reactivo entrecruzante multifuncional como p.ej. la *m*-fenilén diamina, que es potencialmente tetrafuncional:

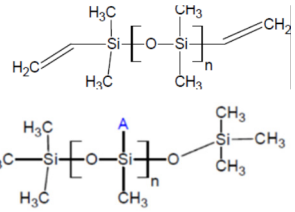


b) Obtención de siliconas entrecruzadas

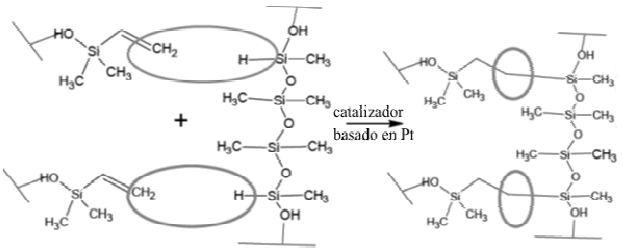
Se emplean dos reactivos o partes:

La *parte 1* es una silicona lineal (un prepolímero de n ≅ 60 con extremos vinílicos).

La *parte 2* es una silicona entrecruzante multifuncional de n ≅ 10 y con 3 o más átomos de H por molécula (indicados como A en figura adjunta).



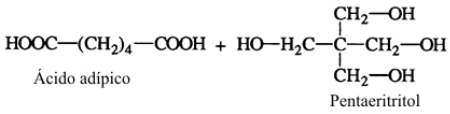
La figura siguiente muestra la reacción de curado entre ambos reactivos.



Para un curado completo, se requiere que el número medio de H reaccionados por molécula del entrecruzante multifuncional sea ≥ 3.

c) Obtención de poliésteres entrecruzados

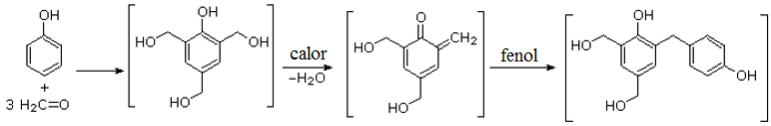
Consideremos la reacción entre un diácido y un tetraalcohol, con cantidades equimolares de grupos reactivos. Sea p.ej. la reacción:



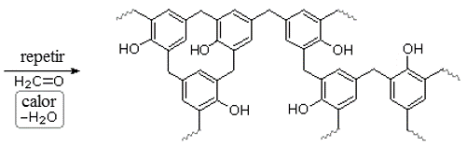
Con cantidades equimolares de grupos A y B, se obtiene un poliéster hiperramificado con puntos de ramificación tetrafuncionales cada 2 unidades repetitivas. Primero, se obtiene un *sol* soluble de masa molar finita, que luego se transforma en un *gel* insoluble de masa molar infinita.

d) Obtención de resinas entrecruzadas del fenol-formaldehído

La reacción consta de dos etapas. Primero, se hace reaccionar el fenol con el formaldehído en solución acuosa y medio ácido en reactor agitado para generar el *resol* por metilolación-condensación. Dicho resol es una mezcla de oligómeros multifuncionales; y la figura siguiente muestra una de las muchas moléculas oligoméricas posibles.

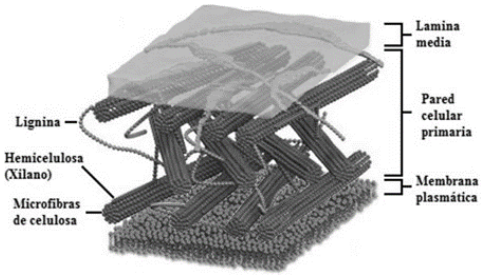


Finalmente, en la segunda etapa el resol seco se cura en molde para obtener la resina entrecruzada.

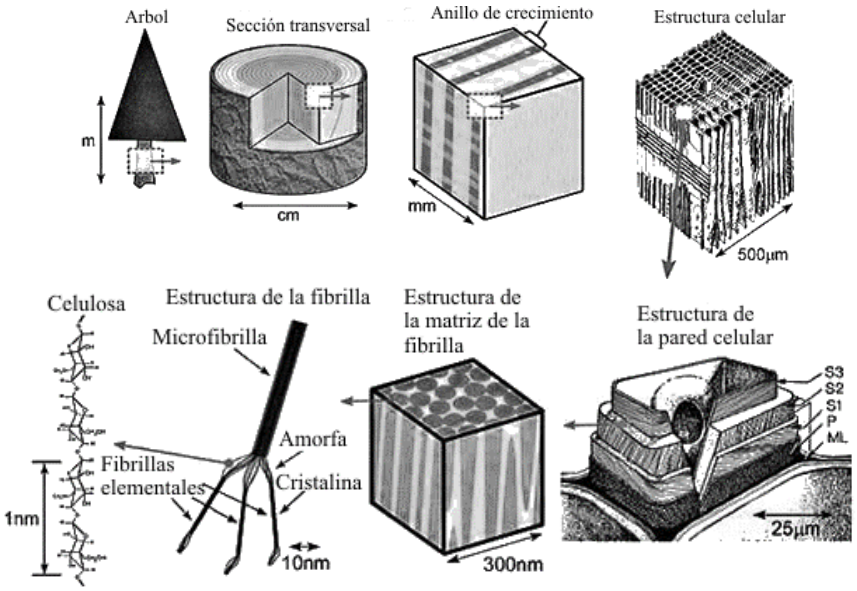


3.3.3 La madera: un importante material compuesto (*composite*) natural

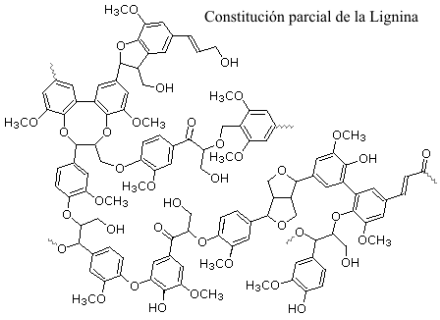
Las paredes celulares de los vegetales están constituidas por tres tipos de hidratos de carbono: microfibras de celulosa, lignina amorfa, y hemicelulosa cristalina.



En la *madera*, las moléculas de lignina y hemicelulosa unen entre sí a las microfibras de celulosa (constituidas mayoritariamente por múltiples capas de moléculas de celulosa) y a las paredes celulares. La figura siguiente muestra ampliaciones sucesivas en la estructura de la madera, hasta llegar a la molécula de celulosa.

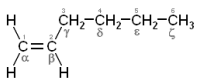


La *lignina* es una resina natural hidrosoluble en medio básico, cuya estructura molecular ramificada es similar a la de los resoles oligoméricos. Es un desecho de la industria del papel que se está empleando como sustituyente parcial del fenol en las resinas base del fenol-formaldehído.



3.4 Polimerización del etileno, el propileno y otras α-olefinas

Existen varios tipos de polietilenos *y* sus copolímeros cuando se incluyen pequeñas cantidades de alguna α-*olefina*; como p.ej. el *n*-hexeno de la figura adjunta:



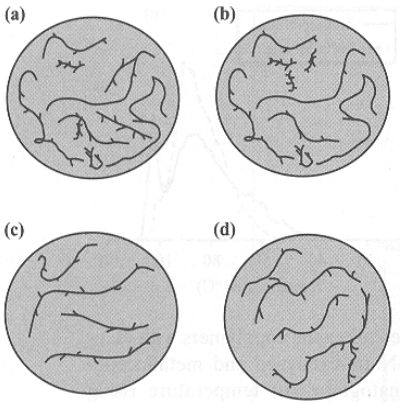
Las estructuras moleculares de los distintos tipos de polietilenos están determinadas por los mecanismos de polimerización; y dichas estructuras moleculares determinan a su vez el grado de cristalinidad del material. En la figura siguiente, se ilustran las típicas estructuras moleculares del polietileno y sus copolímeros con α-olefinas.

La fig. (a) ilustra un PE de baja densidad obtenido por polimerización radicalaria normal.

La fig. (b) ilustra un PE de alta densidad obtenido en una polimerización Ziegler-Natta.

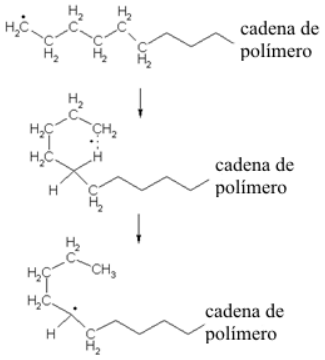
La fig. (c) ilustra un PE lineal sin ramas largas, obtenido en una polimerización catalizada por metalocenos.

La fig. (d) ilustra un PE de DMM angosta y con ramificaciones largas obtenido en una polimerización catalizada por metalocenos.



a) PE de baja densidad (PEBD) o *low density polyethylene* (LDPE)

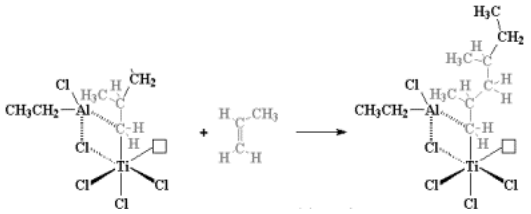
El PEBD se obtiene por polimerizaciones radicalarias directas del etileno, llevadas a cabo a muy altas presiones y temperaturas. Es el PE más blando, y por ello sus películas son comidas por las tortugas marinas, que la confunden con medusas. En este material, las ramas cortas se generan por transferencia intramolecular o ataque hacia atrás del radical creciente (*back biting*) y posterior crecimiento de la cadena en el punto donde se generó el radical libre; ver figura adjunta.



b) PE de alta densidad (PEAD) o *high density polyethylene* (HDPE)

Para obtener el PEAD se polimeriza etileno a presiones y temperaturas relativamente más bajas, empleando *catalizadores Ziegler-Natta*. Este grado es más duro y cristalino que el PEBD. Los catalizadores Ziegler-Natta son complejos de $TiCl_3$ y $Cl_2AlCH_2CH_3$. Estos catalizadores también se usan para polimerizar propileno y producir *iso*-polipropileno cristalino. En la polimerización Ziegler-Natta, el extremo creciente de la cadena permanece unido al complejo del catalizador sólido, y el monómero debe difundir hasta dicho extremo para adicionarse a la cadena creciente.

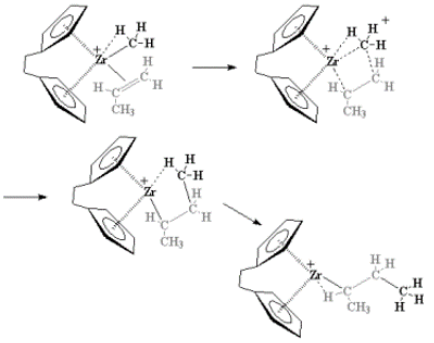
La figura adjunta muestra la adición de una molécula de propileno a una cadena creciente de PP.



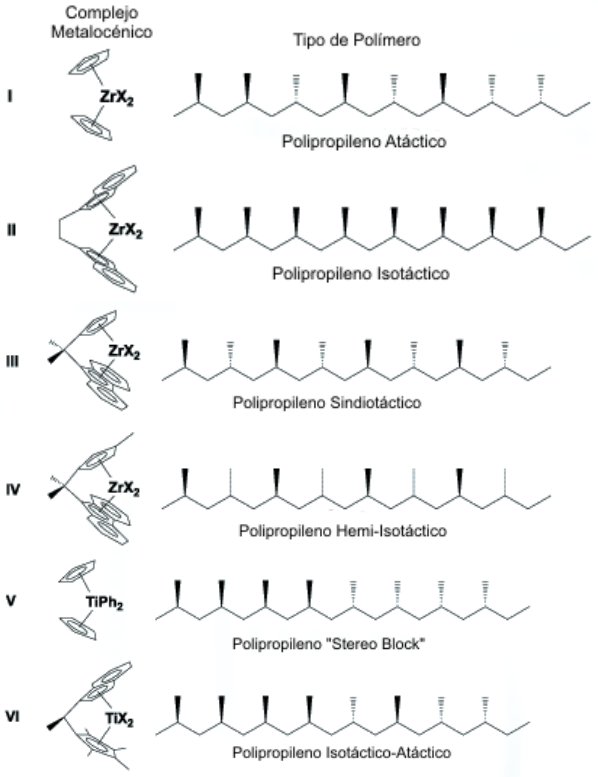
c) PE lineal de baja densidad (PELBD) y polipropileno mediante catalizadores metalocénicos para la síntesis de: a); y b)

El PE lineal de baja densidad (PELBD) o *linear low density polyethylene* (LLDPE) se obtiene con catalizadores metalocénicos, y exhiben DMMs relativamente angostas.

Un *metaloceno* es un compuesto de fórmula general $(C_5R_5)_2M$, que consiste en dos aniones ciclopentadienilo unidos a un átomo metálico central con estado de oxidación II. La figura adjunta ilustra el inicio de la síntesis de una cadena de propileno mediante un catalizador metalocénico.



Para el PP metalocénico, la tabla siguiente muestra las distintas isomerías que se obtienen según el complejo metalocénico empleado. Nótese que se producen PPs irregulares (o atácticos), PPs regulares (o tácticos) y diversos PPs de bloques.



3.5 Termodinámica de la polimerización

Para que ocurra una polimerización, la variación de la energía libre de Gibbs asociada a la reacción de propagación debe ser negativa, es decir:

$$\Delta G_{pol.} = (\Delta H_{pol.} - T\,\Delta S_{pol.}) < 0$$

En la gran mayoría de las polimerizaciones, ($\Delta S_{pol.} < 0$) por pérdida de entropía translacional del monómero, y entonces el término ($- T\,\Delta S_{pol.}$) resulta positivo y aumenta con T. En tales casos, para que ocurra la polimerización, debe ser siempre ($\Delta H_{pol.} < 0$) y de mayor valor absoluto que el término entrópico. Sin embargo, incrementando T, se puede alcanzar una *temperatura de techo* o *cieling* (Tc) a la cual $\Delta G_{pol.}$ se hace nulo. Y esto limitará el crecimiento de cadena, porque entonces la velocidad de polimerización igualará a la velocidad de depolimerización:

$$P_n^* + M \underset{k_{dp}}{\overset{k_p}{\rightleftharpoons}} P_{n+1}^*$$

Pero muchas polimerizaciones son altamente exotérmicas, y las Tc's suelen ser demasiado altas como para poder ser alcanzadas sin que antes ocurra la degradación. Tal es el caso de las polimerizaciones de *monómeros insaturados*, ya que se reemplaza el enlace C=C relativamente más débil de la doble ligadura (π) por el más fuerte de la simple ligadura (σ):

$$CH_2{=}CHX \rightarrow -CH_2{-}CHX-$$

Sin embargo, con ciertos monómeros vinílicos como el α-metil estireno, la Tc resulta relativamente baja, y esto dificulta la generación de altos polímeros. Así p.ej., cuando se polimeriza α-metil estireno vía aniónica a temperatura ambiente, se obtiene una mezcla de oligómeros. En la tabla siguiente, se muestran las Tc de tres monómeros vinílicos y varios monómeros cíclicos.

TEMPERATURAS DE TECHO (T_c) Y CONCENTRACIONES DE EQUILIBRIO DEL MONÓMERO EN POLIMERIZACIONES DE MONÓMEROS VINÍLICOS Y CÍCLICOS.

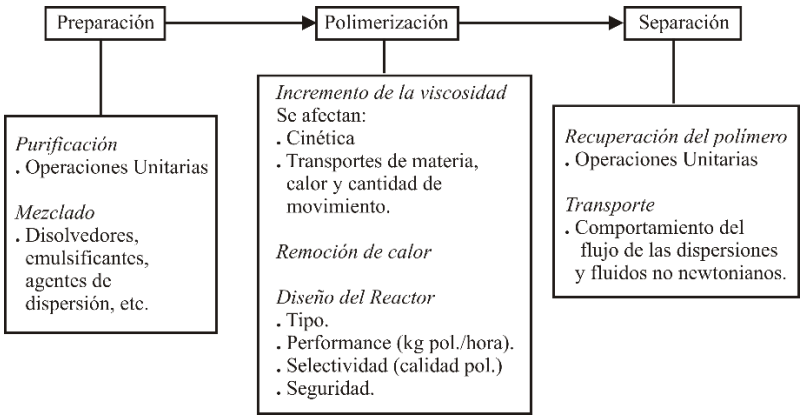
Monómero	Solvente	$[M_{eq.}]$ (mol/L) [a]	T_c (ºC) [b]
Estireno	—	Monómero puro	396
Estireno	Benceno	$1{,}2\times10^{-4}$	110
Isopreno		Monómero puro	465
1-4 Butadieno	—	Monómero puro	311
α-metil estireno	—	Monómero puro	61
MMA	Benzoato de etilo	0,61	135
Anillos de 5 átomos			
Ciclopenteno (*cis*)	Benceno	0,6	0
Ciclopenteno (*trans*)	Tolueno	3,8	0
THF	—	Monómero puro	80
1,3 Dioxolano	Diclorometano	1,0	1
Anillos de 6 átomos			
Trioxano	Benceno	0,05	30
Anillos de 7 átomos			
Oxepano	Diclorometano	0,08	30
Anillos de 8 átomos de azufre	—	Monómero puro	159 [c]

[a] Concentración de equilibrio del monómero para la temperatura de la última columna.
[b] Temperatura de techo para la concentración de monómero mostrada en la columna 3.
[c] Temperatura de piso.

Las polimerizaciones por apertura de anillo de monómeros cíclicos de 3 ó 4 átomos son muy exotérmicas. Sin embargo, las polimerizaciones por apertura de anillo de ciclos con entre 5 y 7 átomos son muy poco exotérmicas y por lo tanto exhiben bajas Tc (ver tabla anterior). Un caso especial lo constituye la polimerización por apertura de anillos del azufre cíclico S_8, donde $\Delta H_{pol.} < 0$ y $\Delta S_{pol.} > 0$. Esto genera un *efecto de temperatura opuesto a la Tc*, donde la polimerización sólo ocurre por encima de una *temperatura de piso* (= 159 ºC) a la cual $\Delta G_{pol.} = 0$.

4 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN Y PROBLEMAS INGENIERILES ASOCIADOS

La producción industrial de polímeros requiere normalmente de las siguientes etapas sucesivas: 1) preparación de los reactivos; 2) polimerización, y 3) separación del polímero de los monómeros residuales, disolventes, etc. En la figura siguiente, se listan las principales características de cada una de dichas etapas.



Cuando se diseña un reactor de polimerización, se deben tener en cuenta los siguientes aspectos: 1) la *productividad*, es decir la cantidad de polímero generado por unidad de tiempo y unidad de volumen de reacción; 2) la *selectividad,* que se asocia a la calidad del polímero obtenido (características moleculares, morfológicas y termomecánicas); 3) la *seguridad, dinámica y control* del sistema; y 4) factores *económicos* y otros.

4.1 Tipos de mecanismos, de reactores y de procesos

La calidad de un polímero depende no sólo del mecanismo químico de la polimerización en modo *batch*, sino también del tipo de reactor (clasificados según las distribuciones de tiempos de residencia), y del proceso de polimerización (clasificados según el estado físico del monómero y según el medio de reacción). A continuación, se listan las principales posibilidades en cuanto a tipos de mecanismos, reactores y procesos.

Mecanismos básicos de polimerización

* Adición de monómero con terminación (ej.: polimerización radicalaria convencional)
* Adición de monómero sin terminación (ej.: polimerización aniónica viviente)
* Adición de polímero (ej.: policondensaciones)

Tipos de reactores según sus distribuciones de tiempos de residencia (DTR)

* Reactor tanque agitado discontinuo o *batch* (RB): la DTR es muy angosta (impulsiva de Dirac).
* Reactor tubular continuo en flujo pistón: la DTR es angosta.
* Reactor tanque agitado continuo (RTAC) homogéneo operando en el estado estacionario (E.E.): DTR ancha.
* Tren de RTACs homogéneos operando en el E.E.: la DTR es intermedia entre los casos extremos anteriores.
* Reactor tanque agitado semicontinuo: permite controlar la DTR de alguno de los reactivos.

Procesos de polimerizaciones según el estado físico del monómero

* Monómeros en fase líquida. Es el caso más común de las polimerizaciones en masa, en solución, en emulsión y en suspensión.
* Monómeros en fase gas. Es el caso de algunas poliolefinas.
* Monómeros en fase sólida. Es el caso de algunas poliamidas.

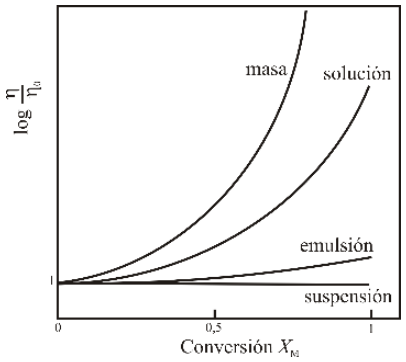
Procesos de polimerización según el medio de reacción

* Polimerización en masa
* Polimerización solución
* Polimerización en suspensión
* Polimerización en medio disperso (emulsión y miniemulsión)
* Polimerización sólido-gas

4.2 Los problemas del aumento de la viscosidad y de la extracción del calor

Las polimerizaciones en *masa* no pueden llevarse a cabo hasta conversión total debido a los problemas generados por el aumento de la viscosidad de la mezcla reaccionante y por la extracción del calor de polimerización.

La figura adjunta compara cualitativamente el aumento de la viscosidad relativa de la mezcla reaccionante con la conversión, en procesos de polimerizaciones en masa, en solución, en emulsión y en suspensión.



Las polimerizaciones en *solución,* en *suspensión* y en *medio disperso* (*emulsión*) resuelven los problemas antes mencionados. Sin embargo, a nivel molecular, nótese que el medio disperso no modifica el efecto cinético generado por el aumento de la viscosidad de la reacción, y a nivel molecular suele existir control difusivo de algunas de las reacciones involucradas, aún cuando se consiga controlar la viscosidad del medio de reacción.

4.3 Procesos de polimerización con el monómero en estado líquido

Polimerizaciones en masa

Los procesos radicalarios en masa (*bulk*) pueden ser homogéneos (caso del PS) o heterogéneos (casos del PVC y el HIPS). Las polimerizaciones en masa aprovechan mejor el volumen del reactor y disminuyen las contaminaciones por los solventes o los medios dispersantes, que en algunos casos no son eliminados del producto final. Pero como contrapartida, presentan las desventajas del aumento de la viscosidad y de la extracción del calor. Las viscosidades máximas permitidas en reactores industriales típicos varían entre 20.000 y 25.000 cp. En las polimerizaciones radicalarias en masa, dichas viscosidades máximas admitidas limitan las conversiones del monómero a valores entre 55 y 65%; y además requieren de un sistema de recuperación del monómero residual. En cambio, nótese que en las polimerizaciones por pasos en masa, el monómero es siempre parte del polímero y no se elimina, por lo que se requieren muy altas conversiones para obtener altos polímeros.

Como veremos más adelante, los sistemas de enfriamiento tradicionales de camisa y tubos son generalmente insuficientes para extraer el calor de reacción de polimerizaciones radicalarias en masa, por lo que se requieren sistemas adicionales de extracción del calor.

Polimerizaciones en masa en el estado sólido

Un caso particular de las polimerizaciones en masa por pasos, son los denominados procesos de *policondensación directa en el estado sólido* (*direct solid state polycondensation* o *direct SSP*). Para las síntesis de varias poliamidas o *nylons* obtenidas directamente a partir de las sales de los comonómeros a temperaturas de

reacción por debajo de las correspondientes temperaturas de fusión de las sales, en la tabla siguiente se muestran los tiempos finales de reacción y los grados de avance alcanzados.

Polímero	Compuesto inicial	Condiciones de la polimerización directa en fase sólida [a]
PA 4,6	Tetrametilén diamonio adipato (sal de PA 46, T_m = 190 ºC)	T = 151 ºC; t = 7 h; p = 0,37
PA 6,6	Hexametilén diamonio adipato (sal de PA 66, T_m = 192 ºC)	T = 151 ºC; t = 7 h; p = 0,27
PA 6,10	Hexametilén diamonio sebacato (sal de PA 610, T_m = 171 ºC)	T = 138 ºC; t = 9,5 h; p = 0,12
PA 12,6	Dodecametilén diamonio adipato (sal de PA 126, T_m = 151-152 ºC)	T = 138 ºC; t = 14 h; p = 0,90
PA 12,10	Dodecametilén diamonio sebacato (sal de PA 1210, T_m = 138 ºC)	T = 126 ºC; t = 8 h; p = 0,25
PA 6	Ácido ε-aminocaproico (T_m = 211 ºC)	T = 170 ºC; t = 12 h; p = 0,98

[a] T: temperatura de reacción; t: tiempo; y p: grado de avance.

Debido a las bajas conversiones y a los largos tiempos de reacción, las polimerizaciones en estado sólido no son usadas desde el comienzo de la reacción, pero sí en una etapa final de terminación; y se denominan de post-SSP o de terminación por SSP. En general, las SSP permiten evitar los problemas asociados a las altas temperaturas como la degradación, las reacciones secundarias, y el mayor consumo de energía.

Polimerizaciones en solución

Las polimerizaciones en solución con solventes inertes resuelven parcialmente los problemas del incremento de la viscosidad y de la extracción del calor. Si bien generalmente se emplean solventes orgánicos, en las síntesis de polielectrolitos también se emplean solventes acuosos. Ciertas polimerizaciones como las aniónicas sólo pueden llevarse a cabo en solventes orgánicos.

Polimerizaciones en emulsión y suspensión

Las polimerizaciones en emulsiones y suspensiones acuosas resuelven los problemas del incremento de la viscosidad y de la evacuación del calor. Sin embargo, estos procesos se limitan casi exclusivamente a las polimerizaciones radicalarias, ya que no son afectadas por la presencia del agua. Estas polimerizaciones emplean generalmente reactores grandes y requieren de operaciones post-reacción para recuperar el monómero sin reaccionar y secar del polímero.

4.4 Procesos y equipos empleados para la producción de importantes *commodities* poliméricos

La tabla siguiente lista los procesos de polimerización que se emplean para producir importantes *commodities* poliméricas, subclasificados como procesos *batch* o continuos.

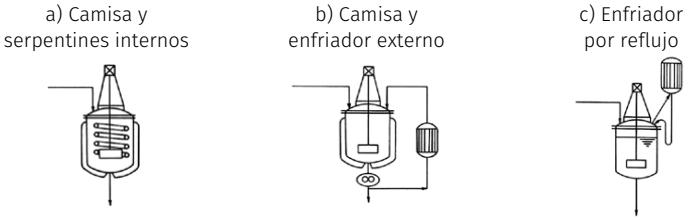
Procesos *batch*	Código
Policloruro de vinilo	3, 4, 5
Poliestireno	1, 2, 5
Polibutadieno	2
Polimetacrilato de metilo	1, 4, 5
Poliacetato de vinilo y copolímeros	4, 2
Copolímero de isobutileno-isopreno	2

Procesos continuos	Código
Copolímero de estireno-butadieno	4
Policloropreno	4
Polietileno (baja densidad)	1
Polietileno (alta densidad)	2, 6
Polipropileno	6
Poliestireno de alto impacto	1, 3
Polibutadieno	2

Código:
1 Masa homogénea. **2** Solución homogénea.
3 Masa heterogénea; ej. 1: PVC (polimero insoluble en su monómero); ej. 2: HIPS (PS incompatible con PB).
4 Emulsión. **5** Suspensión.
6 Solución suspendida (heterogénea); ej.: polimerización Ziegler-Natta del propileno en n-heptano. El propileno es soluble en el solvente, pero el PP precipita en forma de barro (*slurry*).

Equipos continuos para la extracción del calor en reactores agitados

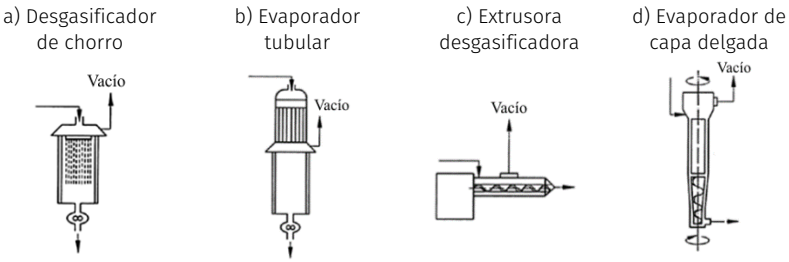
La figura siguiente ilustra tres reactores agitados continuos con distintos sistemas para la *extracción del calor*.



El sistema de enfriamiento por reflujo de la fig. (c) es muy eficiente porque involucra al calor latente de vaporización del solvente o del propio monómero. Se lo utiliza en polimerizaciones en masa, solución o emulsión cuando el monómero y/o el solvente son relativamente volátiles y no forman espuma.

Equipos continuos para la devolatilización de solventes y monómeros residuales

La figura siguiente muestra a varios sistemas continuos de vacío para la *devolatilización* del solvente y del monómero residual. En todos los casos, se procura aumentar la superficie líquido-gas, y así favorecer la difusividad y evaporación de las moléculas más pequeñas.



Capítulo 10.
Polimerizaciones aniónicas y por apertura de anillo. Copolímeros de uso biomédico

1 POLIMERIZACIONES ANIÓNICAS VIVIENTES

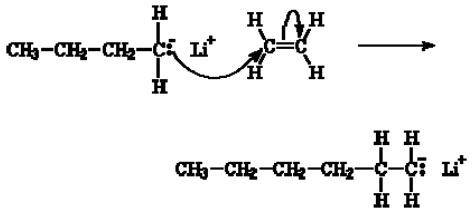
Como en toda polimerización *por adición de monómero*, las polimerizaciones aniónicas exhiben un mecanismo mínimo de tres etapas: iniciación, propagación, y terminación. Pero en las denominadas polimerizaciones "vivientes", es posible eliminar a la etapa de terminación. Eso permite un control fino de la estructura molecular, la topología y la composición del copolímero obtenido; y genera un área de investigación que se denomina *ingeniería macromolecular* o de polímeros "hechos a medida" (*tailor–made*).

Las polimerizaciones aniónicas se llevan a cabo únicamente en solución de solventes orgánicos; por lo que se las conoce en la jerga industrial como procesos "en solución". Industrialmente, las polimerizaciones aniónicas se emplean principalmente para producir gomas sintéticas de monómeros diénicos, cauchos SBR "solución", y elastómeros termoplásticos del tipo SBS.

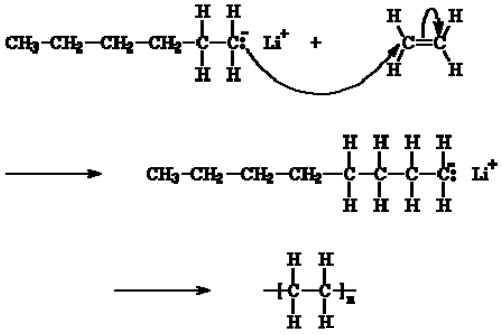
En las polimerizaciones aniónicas, el extremo de cadena reactivo debe ser un carbanión estable; es decir que el átomo de carbono terminal debe poseer un par de electrones sin compartir, y además soportar una carga negativa. Por ello, a efectos de estabilizar a dicho carbanión terminal, solo es posible polimerizar a monómeros vinílicos con *grupos laterales* lo suficientemente *electronegativos*.

La polimerización comienza con un *iniciador* aniónico soluble en solventes orgánicos. Existe una gran variedad de iniciadores aniónicos, pero el más utilizado es el *n*–butil litio. Una ínfima porción de este iniciador se encuentra escindida, formando un catión litio y un anión butilo (un carbanión):

El anión butilo luego dona un par de electrones a uno de los átomos de carbono del doble enlace del monómero. Pero este átomo de carbono ya posee 8 electrones en su capa externa que comparte con los átomos a los cuales está unido, y entonces un par de electrones del doble enlace carbono–carbono abandonará al primer átomo de carbono y se establecerá sobre el segundo átomo de carbono del doble enlace. Y la segunda etapa de iniciación es la formación del primer "aducto":



Luego, el carbanión reacciona sucesivamente con otras moléculas de monómero, generando un carbanión creciente.



Para detener la polimerización, basta con agregar algún compuesto que reaccione con los carbaniones, como por ejemplo un alcohol, un ácido o el agua. Pero en condiciones de extrema pureza, se han logrado polimerizaciones aniónicas del estireno que pudieron mantenerse activas (o "vivientes") durante varios años.

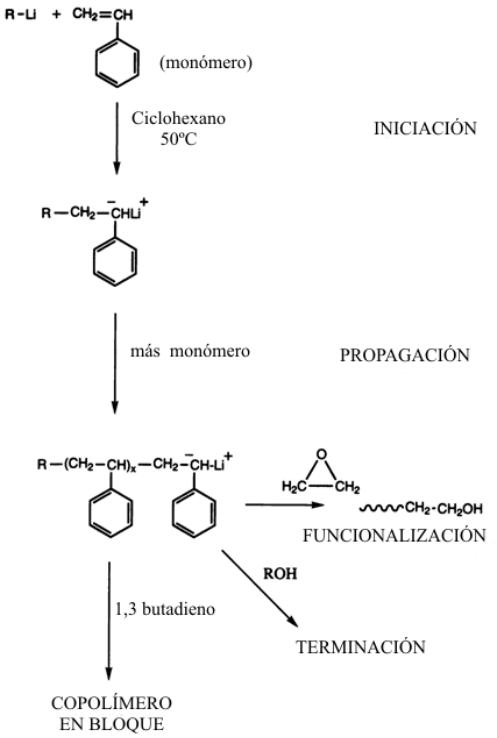
Las polimerizaciones aniónicas vivientes permiten sintetizar polímeros con DMMs angostas y estructuras moleculares especiales como *copolímeros en bloque, polímeros estrella* y *polímeros funcionalizados*. La figura siguiente muestra tres estructuras que pueden obtenerse mediante una polimerización aniónica viviente del estireno.

Los aniones vivientes de poliestireno pueden reaccionar como se muestra a continuación.

1) *Funcionalización* por reacción con óxido de etileno: se obtiene un polímero *telequélico* con funcionalidad hidroxilo terminal.

2) *Terminación* por desactivación (con un alcohol) de muestras extraídas a lo largo de la reacción: se obtienen *patrones angostos de PS* de masa molar creciente.

3) *Polimerización secuencial* por agregado de un segundo comonómero (el 1,3 butadieno): se obtiene un *copolímero dibloque* de St–Bd.



Desafortunadamente, las polimerizaciones aniónicas vivientes son experimentalmente complejas por la dificultad que implica alcanzar y mantener condiciones de extrema pureza para los reactivos y para el solvente y la mezcla reaccionante. Debe evitarse la presencia de aún muy pequeñas cantidades de venenos desactivantes como el agua o el oxígeno disuelto. Además, estas polimerizaciones ocurren exclusivamente en solventes orgánicos, y estos deben ser recuperados luego de la reacción, con el consiguiente costo e impacto ambiental.

1.1 Mecanismo químico

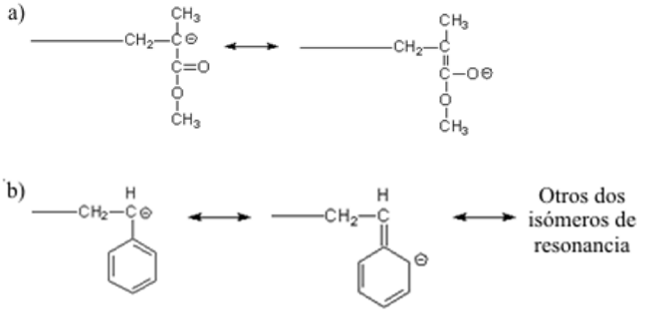
La siguiente sección fue adaptada de:

http://chem.chem.rochester.edu/~chem421/anionic.htm.

El mecanismo de la polimerización aniónica es un tipo de reacción de adición conjugada y repetitiva del tipo:

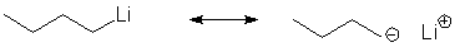
donde el sustituyente R del monómero debe ser capaz de estabilizar al anión adyacente generado. A tales efectos, el monómero debe contener grupos atractores de electrones como los grupos éster o ciano, para que estabilicen a la especie pro-

pagante por resonancia. El esquema siguiente muestra los equilibrios de estabilización de extremos reactivos en las obtenciones de: a) polimetacrilato de metilo; y b) poliestireno:

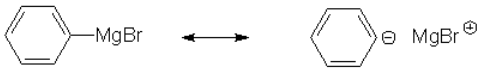


Para que la etapa de iniciación sea rápida y exitosa, esta debe exhibir un cambio favorable de la energía libre; y para ello el iniciador debe combinarse con un monómero adecuado. Si los aniones propagantes están poco estabilizados, entonces los iniciadores deben ser nucleófilos poderosos. Pero si los aniones propagantes ya se encuentran fuertemente estabilizados, entonces alcanza con que el iniciador sea un nucleófilo débil (aunque, por supuesto, también sirven los más poderosos). Ejemplos de iniciadores:

El *n*–butil litio ionizado es un iniciador fuerte que inicia el estireno y el isopreno.

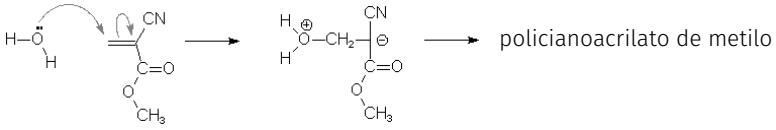


El bromuro de fenil magnesio (PhMgBr) ionizado es un iniciador mediano que inicia al metacrilato de metilo (MMA).



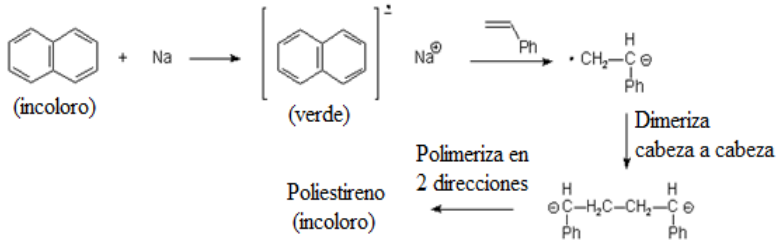
El metóxido de sodio (H_3C–ONa) ionizado es un iniciador débil que inicia el cianoacrilato de metilo.

De existir más de un grupo atractor de electrones en el extremo reactivo, entonces ambos grupos estabilizan muy eficientemente a los aniones crecientes, y aun compuestos muy débiles como el agua son capaces de iniciar a la polimerización. Tal es el caso del policianoacrilato de metilo, o adhesivo "gotita".



En este caso, bases débiles como las proteínas presentes en la piel funcionan aún mejor que el agua para iniciar la polimerización del cianoacrilato de metilo.

Existe también otro tipo de iniciador aniónico que funciona bien con el estireno y monómeros relacionados. Se denomina de "transferencia electrónica", y la especie iniciante deriva de un metal alcalino como el sodio. Pero en este caso se requiere además disponer de: a) un compuesto aromático que catalice el proceso aceptando un electrón del sodio para formar un radical anión sal con Na^+ como contraión; y b) un solvente polar que estabilice a la sal compleja formada. En la polimerización del estireno, el electrón se transfiere al monómero para crear un nuevo anión radical, y este rápidamente dimeriza por recombinación radicalaria, como en una terminación radicalaria por recombinación de radicales. El resultado es un dianión rojo con grupos reactivos en ambos extremos. Por último, ocurre la propagación hacia ambos lados desde dicho dianión central.



Los iniciadores bifuncionales son particularmente útiles para producir polímeros tribloque del tipo ABA, que encuentran importantes aplicaciones como elastómeros termoplásticos.

1.1.1 Condiciones experimentales y velocidad de reacción

Los aniones propagantes están rodeados por contraiones cargados positivamente; y la tirantez del par iónico generado está determinada por la polaridad del solvente y el tamaño del contraión. Si la tirantez del par iónico disminuye por un aumento en la polaridad del solvente, entonces el extremo reaccionante permanece más expuesto y aumenta la velocidad de reacción. La tabla siguiente muestra el efecto del aumento de la polaridad del solvente sobre la velocidad relativa de una típica polimerización aniónica.

Solvente	Velocidad Relativa
Benceno	1
Dioxano	2,5
THF	225
1,2–Dimetoxietano	1900

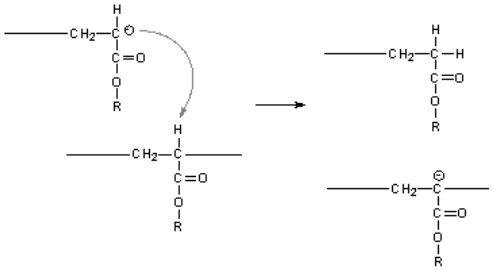
Similarmente, contraiones de tamaños mayores generan pares iónicos más débiles. Esto justifica el aumento de la velocidad de reacción al descender en la Tabla Periódica de contraiones catiónicos halógenos.

Contraión	Velocidad Relativa
Li^+	1
Na^+	3,6
K^+	21,1
Rb^+	22,9
Cs^+	26,1

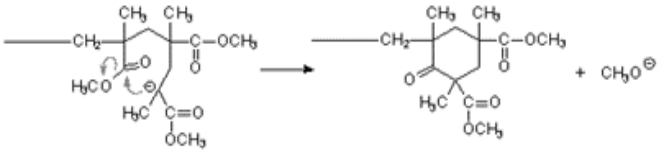
1.1.2 Reacciones laterales indeseables

Los acrilatos generan problemas en la propagación aniónica debido a las reacciones de *transferencia de cadena al polímero,* que en general son indeseables porque producen moléculas ramificadas y ensanchan la DMMs. Esta reacción es difícil de suprimir. Los hidrógenos adyacentes a los grupos éster de una cadena polimérica acumulada son levemente ácidos y pueden ser extraídos por el anión propagante.

La reacción de transferencia al polímero genera una molécula de polímero muerto y un nuevo anión en el medio de la cadena que al propagar genera ramificaciones trifuncionales.



En el caso de los metacrilatos, la reacción de transferencia al polímero no puede ocurrir porque las unidades repetitivas contienen grupos metilo en lugar de hidrógenos. Sin embargo, tanto los acrilatos como los metacrilatos exhiben reacciones potenciales con el grupo *éster*, en la llamada condensación de Claisen de la química orgánica. Lo más común es una reacción entre las dos últimas unidades éster de la cadena, porque el estado de transición entrópicamente favorable es un anillo de transición de 6 miembros. Esta reacción genera una ciclización y eyecta un alcóxido, que es un nucleófilo demasiado débil como para poder reiniciar. En definitiva, el resultado final es la terminación del anión creciente:

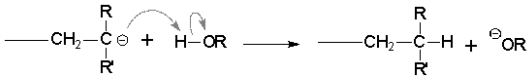


Esta reacción de ciclización se minimiza bajando la temperatura de reacción, ya que su energía de activación es mayor que la energía de activación de la propagación. A bajas temperaturas, se eliminan las reacciones de ciclización mientras que la propagación continúa sin problemas. Pero desafortunadamente, operar reactores industriales a temperaturas muy bajas es costoso; y por ello la polimerización aniónica de metacrilatos no se practica comercialmente, a pesar de las muy deseables características moleculares de los polímeros que podrían obtenerse.

1.1.3 Terminación con impurezas

Los aniones crecientes se desactivan en presencia de sustancias electropositivas como el alcohol, y la nueva especie aniónica generada es demasiado débil como para reiniciar una cadena. Impurezas como el agua, alcoholes, oxígeno molecular

disuelto, dióxido de carbono, etcétera reaccionan muy rápidamente con los carbaniones, terminando la propagación:

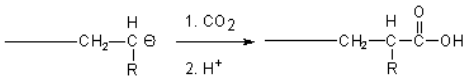


Por ello, para lograr que las polimerizaciones sean realmente "vivientes", todos los reactivos y solventes deben ser purificados, secados y desaireados escrupulosamente. Este requerimiento es costoso y complejo; y el empleo de técnicas de reacciones en vidrio con alto vacío se justifica únicamente si se requiere obtener materiales muy valiosos como, por ejemplo, patrones angostos para cromatografía líquida de exclusión.

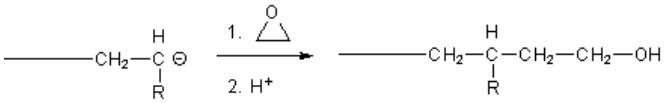
1.1.4 Funcionalización de los extremos de cadena

Si las polimerizaciones aniónicas se llevan a cabo en condiciones de alta pureza, los carbaniones crecientes permanecerán activos luego del consumo del monómero, y subsecuentemente se podrá hacerlos reaccionar de diversas maneras, como se muestra en los ejemplos que siguen.

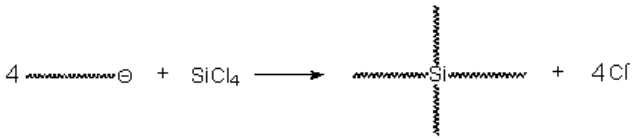
a) Carboxilación de grupos terminales:



b) Generación de grupos terminales alcohol con óxido de etileno:

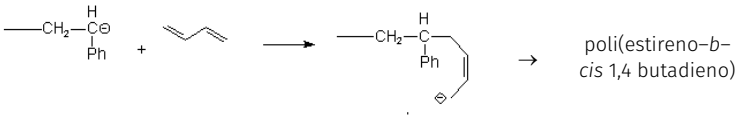


c) Obtención de polímeros estrella con agentes entrecruzantes multifuncionales:



1.1.5 Copolímeros de bloque

Si los extremos de cadena permanecen activos luego del consumo total del monómero, entonces será posible agregar más monómero para continuar con la reacción. Pero además, cambiando de monómero se obtienen *copolímeros en bloque*; como p.ej., de estireno y butadieno:



Para obtener copolímeros en bloque no contaminados por sus respectivos homopolímeros, se requieren iniciaciones y reiniciaciones rápidas, y evitando las reacciones de terminación a lo largo de todo el proceso. Los copolímeros en bloque son útiles porque exhiben propiedades híbridas en lugar de propiedades medias. Por ejemplo, si un bloque es hidrofílico y el otro hidrofóbico, el material resulta un surfactante; y de hecho los mejores surfactantes se sintetizan mediante polimerizaciones aniónicas. También, se obtienen elastómeros termoplásticos con dos Tg's: una por encima y otra por debajo de la temperatura ambiente. Elastómeros termoplásticos típicos son los copolímeros tribloque ABA, donde A es el bloque de PS y B es el bloque de 1,4–butadieno, isopreno o versiones hidrogenadas de los últimos. Un ejemplo es el tribloque *Kraton* de Shell, que se emplea en suelas de calzados.

1.2 Polímeros hechos a medida o ingeniería macromolecular

La polimerización aniónica viviente es la técnica más importante para sintetizar polímeros "hechos a medida" del punto de vista de sus estructuras moleculares y morfológicas.

1.2.1 Control de los pesos moleculares

En polimerizaciones aniónicas vivientes ideales, la longitud de cadena media en número responde directamente a la siguiente relación:

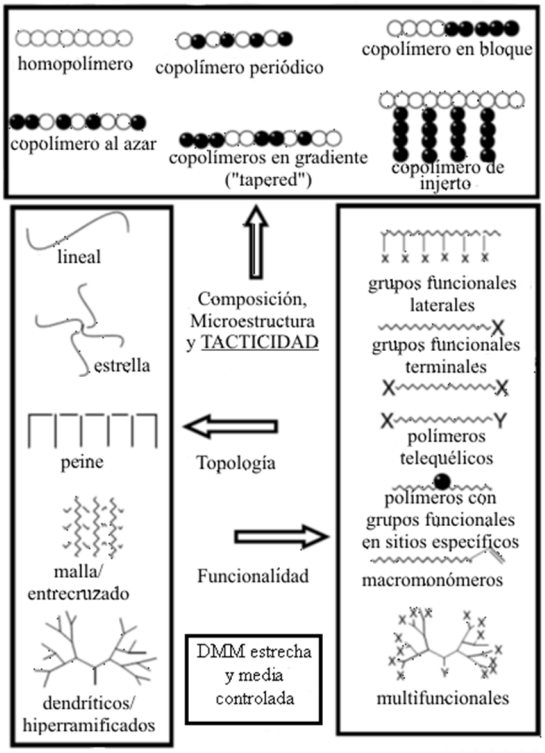
$$\bar{r}_n = \frac{\text{Moles de monómero polimerizados}}{\text{Moles reaccionados de iniciador "efectivos" para la polimerización}}$$

Además, si se eliminan totalmente los venenos desactivantes, y la iniciación es rápida con respecto a la propagación, entonces se obtienen las DMMs más angostas posibles de síntesis orgánica: las denominadas *distribuciones de Poisson*.

Para obtener un alto polímero, la concentración molar del iniciador (y de los aniones "vivientes" resultantes) debe ser mucho menor que la concentración del monómero. Y las bajas concentraciones de aniones activos que son necesarias para producir altos polímeros hacen que la reacción sea muy susceptible a pequeñas concentraciones de venenos o de los agentes desactivantes del iniciador y los aniones crecientes.

1.2.2 Control de composición, topología y funcionalidades

Las polimerizaciones aniónicas permiten sintetizar estructuras moleculares controladas en cuanto a: 1) las distribuciones de las masas molares, de la composición química, y de las secuencias en copolímeros; 2) la tacticidad; 3) la topología molecular (polímeros lineales, estrella, peine, dendrímeros, etc.); y 4) la introducción de funcionalidades reactivas (laterales o terminales) para la obtención de polímeros *telequélicos*. Dichas posibilidades se ilustran en la figura siguiente.



En los últimos años, se han desarrollado las denominadas *polimerizaciones radicalarias controladas*, que emulan a las polimerizaciones aniónicas vivientes en cuanto a la eliminación de la etapa de terminación y al control de la estructura molecular. Las polimerizaciones radicalarias controladas se analizarán en el último capítulo de este libro.

1.3 Ejemplos de polimerizaciones aniónicas

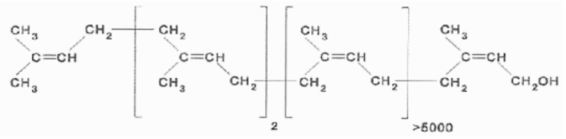
1.3.1 Policianoacrilatos (adhesivos "gotita")

Los *policianoacrilatos* como el policianoacrilato de metilo son excelentes pegamentos porque los monómeros líquidos se transforman muy rápidamente en polímero. Además, no son tóxicos y se pegan a la piel, por lo que se emplean para cicatrizar heridas sin requerir hilo de sutura. Para aplicaciones médicas, se utilizan generalmente cianoacrilatos con grupos alquil–éster relativamente largos como el poli(cianoacrilato de octilo) de la figura, ya que resultan menos irritantes a la piel.

1.3.2 El caucho natural y los cauchos “naturales sintéticos”

El caucho natural de *Hevea brasiliensis* es un poliisopreno (PI) prácticamente 100 % 1–4 cis, de $\bar{M}_n$ entre 10^5 y 10^6 g/mol; y dispersidad $\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}\right)$ entre 2 y 10. Por su propiedad de cristalizar reversiblemente bajo tensión, desde hace muchos años se procura sintetizarlo y producir un 100% de cis–1,4 PI. Sin embargo, hasta la fecha dicho objetivo no se ha logrado completamente.

La figura adjunta muestra una posible estructura molecular del caucho de *Hevea brasiliensis*.



Se producen cauchos sintéticos del isopreno (IR) mediante polimerizaciones en solución de isopreno en hidrocarburos alifáticos no polares como el *n*–heptano mediante dos mecanismos posibles: a) polimerizaciones aniónicas con iniciador de litio (obteniéndose el caucho denominado Li–IR); y b) polimerizaciones por coordinación con catalizadores Ziegler–Natta (obteniéndose el caucho denominado Ti–IR). Las tablas siguientes muestran la evolución del consumo de los PI sintéticos, y comparan sus microestructuras y purezas.

CONSUMO DE POLIISOPRENO SINTÉTICO EN MILES DE TONELADAS MÉTRICAS

	1965	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005
Norteamérica	41	81	67	66	47	56	62	78	78
Mundial	80	165	196	222	129	143	137	147	154

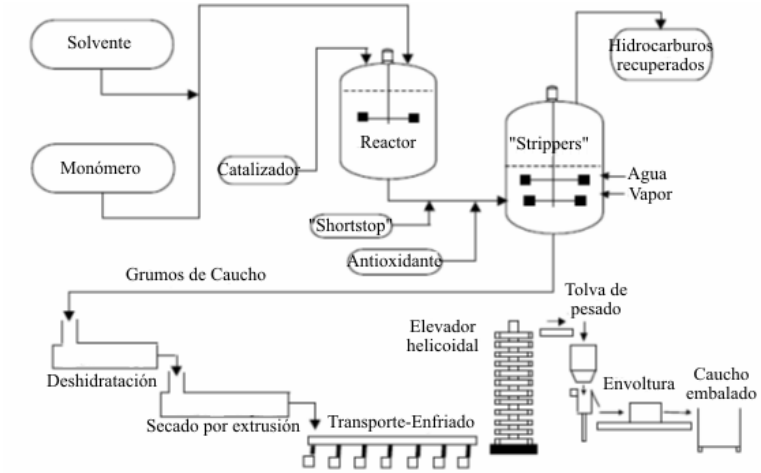
MICROESTRUCTURA DEL BUTADIENO Y
PUREZA DE LOS DISTINTOS CAUCHOS NATURALES

		Caucho natural	Ti–IR	Li–IR
Microestructura de las unidades de isopreno	*cis*–1,4	100	98,5	90,0
	trans–1,4	0	1,0	5,0
	3,4 vinilo	0	0,5	5,0
Pureza (contenido de caucho)		94	> 99,0	> 99,0

El poliisopreno obtenido con *n*–butil litio (Li–IR) consiste de macromoléculas básicamente lineales con distribuciones de masas molares angostas y medias relativamente altas (entre $1{,}5\times10^6$ y $2{,}0\times10^6$ g/mol). Además, sus unidades estructurales exhiben una aleatoriedad relativamente alta; por ejemplo: 90–92 % de *cis*–1,4; 2–3 % de *trans*–1,4; y 6–7 % de 3,4. Por ello, el material cristaliza en forma muy limitada y tanto el polímero base como su vulcanizado exhiben menores resistencias tensiles que el caucho natural de *Hevea brasiliensis* y su vulcanizado. Además, el procesamiento de (Li–IR) es más dificultoso por su alta masa molar.

Procesos continuos para la producción de cauchos naturales sintéticos

La figura siguiente ilustra el equipo continuo que permite producir tanto Li–IR como Ti–IR.



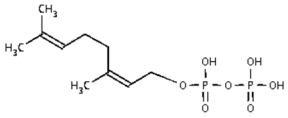
Si bien en el esquema anterior se muestra un solo reactor agitado continuo, se usan en realidad trenes de varios reactores agitados continuos para emular el proceso *batch* que provee las DMMs más angostas. El solvente, el isopreno y el iniciador/ catalizador deben estar libres de impurezas químicas, de agua y de aire.

El tiempo medio de residencia en el tren de reactores debe ser el adecuado para alcanzar el grado de polimerización deseado. A la salida del reactor, se agrega un agente desactivante (*short stop*) para terminar la reacción y un agente antioxidante no coloreado para proteger al polímero (que contiene dobles ligaduras potencialmente reactivas) durante las etapas de terminado y almacenaje. Luego, la mezcla se "estripea" con vapor de agua para recuperar el solvente y retirar el polímero como un barro de grumos (*slurry*). Por último, los grumos de goma se secan mediante extrusora, cinta transportadora y elevador en espiral, y se embalan en fardos (*bales*) de unos 100 kg cada uno para su posterior vulcanización en las fábricas de neumáticos.

Síntesis *in vivo* del látex de *Hevea brasiliensis*

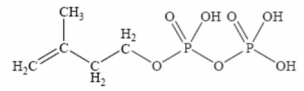
Hevea brasiliensis exuda un látex de PI que sintetiza *in vivo* mediante una policondensación llevada a cabo a temperatura ambiente, en medio acuoso, y en presencia de una enzima instalada en las paredes liposómicas. El monómero es hidrosoluble porque en sus extremos contiene una doble ligadura y un grupo difosfato reactivo. La enzima es amfifílica y tiene una forma cilíndrica. El producto de la condensación es el ácido pirofosfórico. A continuación, se representa la reacción de propagación de dímero a trímero, en presencia de la enzima *cis*–poliprenil *cis*–transferasa (adaptado de Gautriaud, 2006).

Dímero del poli(cis–poliisoprenil difosfato)



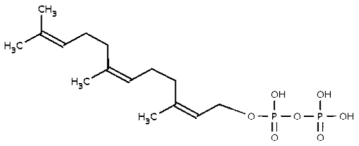
+

Monómero: isopentenil pirofosfato (IPP)



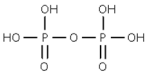
cis–poliprenil *cis*–transferasa (*enzima* de *M* entre 60 y 70 kDa) ↓ (25-35 ºC)

Trímero del poli(cis–poliprenil difosfato)



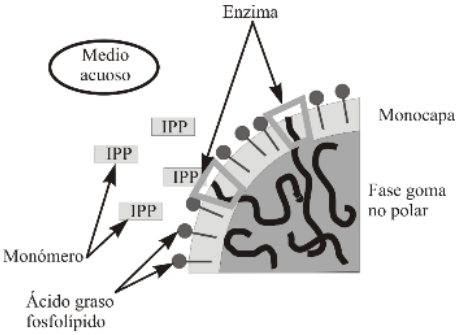
+

Producto de la condensación:
ácido pirofosfórico

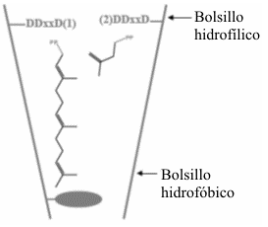


El alto polímero se obtiene en forma de látex. La reacción anterior ocurre en la superficie de los liposomas, y más concretamente en el extremo hidrofílico de la enzima de estructura cónica. La cadena creciente se hunde y acumula en la fase orgánica hidrofóbica, formando una partícula estable de la emulsión acuosa.

La figura adjunta muestra un sector de una partícula de la emulsión estabilizada por un fosfolípido, y en un medio acuoso que contiene al monómero.



La figura adjunta muestra esquemáticamente a la enzima avian trans–feniltransferasa con sus sitios activos DDxxD ricos en ácido aspártico. Además, se muestran dos moléculas de PI, cuyo peso molecular está limitado por el aminoácido ovalado que se representa al fondo de la enzima y detiene el crecimiento de la cadena.



1.4 Modelado matemático de las polimerizaciones aniónicas

En lo que sigue, desarrollaremos dos modelos matemáticos muy distintos para simular las polimerizaciones aniónicas: el probabilístico (o algebraico) y el determinístico (o diferencial).

En el modelo *probabilístico*, supondremos un mecanismo de iniciación instantánea, propagación y ausencia de terminación. Resultan ecuaciones algebraicas que permiten estimar la evolución de la distribución de las longitudes de cadena (DLCs) con el grado de avance.

En el modelo *determinístico*, se adopta un modelo cinético más general, con iniciación, propagación y terminación; y se estima la evolución temporal de la DLC y otras variables globales por integración numérica de los balances de masa para los reactivos y para cada una de las especies moleculares generadas (vivas y muertas). A diferencia de los modelos probabilísticos, los determinísticos requieren conocer el valor de las constantes cinéticas.

1.4.1 Modelo probabilístico

La distribución binomial

Muchos problemas probabilísticos exhiben sólo dos resultados posibles (o pueden ser reducidos a sólo dos resultados). Por ejemplo: cuando se tira una moneda puede salir cara o seca, cuando nace un bebé puede ser varón o mujer, cuando se juega un partido de fútbol con penales, se puede ganar o perder.

Un *experimento binomial* es un experimento probabilístico que satisface las siguientes condiciones:

1) cada ensayo tiene solamente 2 resultados posibles: el éxito con probabilidad numérica (p) o el fracaso con probabilidad numérica ($q = 1 - p$);
2) hay un número fijo de intentos (n) y X es el número de éxitos, con ($0 \leq X \leq n$);
3) los resultados de cada intento son independientes entre sí; y
4) la probabilidad de obtener un éxito se mantiene constante en cada intento.

Llamemos $P(S)$ a la probabilidad de éxito (*success*); y $P(F)$ a la probabilidad de fracaso, con:

$$P(S) = p$$

y

$$P(F) = 1 - p = q$$

La distribución binomial representa la probabilidad de obtener exactamente X éxitos en n intentos; y vale:

$$P(X) = \binom{n}{X} p^X \; q^{n-X} = \frac{n!}{X!(X-n)!} p^X \; q^{n-X} = C(n,X) p^X \; q^{n-X} \qquad (1a)$$

En la distribución anterior, X es la variable independiente; y (n, p) son los parámetros de la función. A partir de dicha distribución, se deducen las siguientes expresiones para la media, la varianza y la desviación estándar de $P(X)$:

$$\mu = n \times p \tag{1b}$$

$$\sigma^2 = n \times p \times q \tag{1c}$$

$$\sigma = \sqrt{n \times p \times q} \tag{1d}$$

Ejemplo. Se tira una moneda 100 veces. ¿Cuál es la distribución de probabilidades de obtener exactamente X = 1, 2, 3, ...100 caras independientemente del orden? El ejemplo cumple con las condiciones para una distribución binomial: 1) el resultado puede ser cara o seca: 2) hay un número fijo de pruebas (n = 100); 3) los resultados no dependen entre sí, y 4) las probabilidades se mantienen constantes. En este caso, adoptamos: $p = q = ½$.

Por lo tanto, escribimos:

$$P(X) = \binom{100}{X} 0{,}5^X \, 0{,}5^{100-X} = \frac{100!}{X! \; (100-X)!} 0{,}5^X \, 0{,}5^{100-X}$$

con

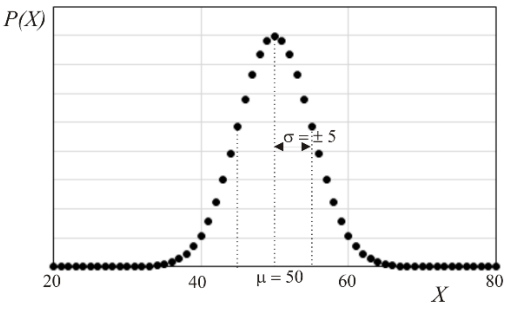
$$\mu = n \times p = 100 \times 0{,}5 = 50$$

$$\sigma^2 = n \times p \times q = 100 \times 0{,}5 \times 0{,}5 = 25$$

$$\sigma = \sqrt{n \times p \times q}$$

$$\sigma = \pm 5$$

La figura adjunta muestra la distribución discreta correspondiente.



Distribución de longitudes de cadena en polimerizaciones aniónicas *vivientes* ideales

Deduzcamos a continuación, una fórmula para la *distribución (discreta y en número) de las longitudes de cadena* $N(r)$. Dicha distribución se genera a partir de un número fijo de N_I cadenas crecientes oligoméricas iniciales, suponiendo una polimerización aniónica ideal, es decir: con iniciación rápida ($k_p/k_i = 1$), y en ausencia de terminación. Supondremos que un total de N_M unidades monoméricas se reparten entre las N_I cadenas iniciales en forma totalmente aleatoria, sin preferencia por ninguna cadena en particular. De todas las cadenas crecientes N_I, y tomando una cadena cualquiera al azar, deseamos estimar cuál es la probabilidad de que

dicha cadena contenga exactamente *r* unidades repetitivas; notándose que tal probabilidad debe coincidir con la fracción molar de moléculas de longitud *r* en la mezcla. También, nótese que hasta conversiones relativamente bajas, en realidad N_I aumenta mientras continúe la reacción de iniciación con ($k_p = k_i$) y ([M] >> [I]); y ello generará un pequeño error en la distribución estimada al comienzo de la reacción.

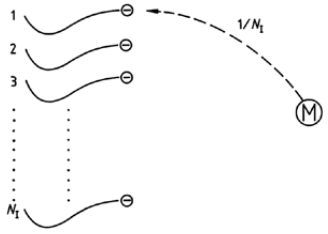
Adoptemos las siguientes hipótesis:

1) a una conversión no muy baja, el número total de experimentos coincide con el número de unidades monoméricas reaccionadas (N_M), con N_M mayor que la longitud de cadena (*r);*

2) en los sucesivos eventos del experimento, la probabilidad de que una unidad monomérica se adicione a una cadena en particular (por ejemplo: la N° 1) es constante y vale $p = 1/N_I$, mientras la probabilidad de que no se adicione es también constante y vale: $q = (1 - p) = (1 - 1/N_I)$; y

3) las probabilidades anteriores son independientes de las masas molares de las cadenas crecientes y de la conversión.

La figura siguiente ilustra que para N_I cadenas crecientes, la probabilidad de una molécula de monómero para adicionarse a cualquier cadena es constante y vale $1/N_I$.



Las hipótesis anteriores cumplen con los requerimientos de un *experimento binomial*; por lo que la distribución correspondiente puede escribirse directamente como sigue:

$$N(r) = \binom{N_M}{r} \left[\frac{1}{N_I}\right]^r \left[1 - \frac{1}{N_I}\right]^{N_M - r}$$

donde

$$\binom{N_M}{r} = \frac{N_M!}{r!\,(N_M - r)!} = C(N_M, r)$$

donde ($r = 0, 1, 2, ..., N_M$) es la longitud de cadena; y $C(N_M, r)$ es el número de combinaciones sin repetición de N_M elementos tomados de a *r.* Nótese que $N(r)$ es una distribución de 2 parámetros: N_M y p ($= 1/N_I$), con *r* como la variable independiente.

En la ecuación anterior, el coeficiente binomial $C(N_M, r)$ representa un número (muy grande) de secuencias de longitud *r* obtenidas en los N_M intentos sin interesar el orden en que fueron ingresando las distintas unidades monoméricas. Pero dicho número debe multiplicarse por la probabilidad de que la secuencia de una cadena cualquiera tomada al azar (por ejemplo, la N° 1) contenga exactamente *r* unidades; y esa probabilidad vale $[p^r \times (1 - p)^{Nm - r}]$, donde p^r es la probabilidad de alcanzar los *r* intentos positivos, y $(1 - p)^{Nm - r}$ es la probabilidad asociada a los $(N_M - r)$ intentos fallidos.

A partir de la distribución en número $N(r)$, puede demostrarse que la longitud de cadena media en número resulta:

$$\bar{r}_n = \eta = \sum_{r=1}^{\infty} r\, N(r) = N_M\, p = N_M / N_I$$

Cuando el número de pruebas N_M tiende a infinito mientras que el producto η (= $N_M \times p$) se mantiene fijo y p es pequeño, entonces la distribución binomial de 2 parámetros fijos B(N_M, p) converge a una distribución de Poisson de un solo parámetro (η), de la forma:

$$N(r) = \frac{e^{-\eta}\,\eta^r}{r!} \qquad (r = 0, 1, 2, \ldots, N_M) \qquad \text{(\textit{distribución de Poisson})}$$

donde el parámetro de esta distribución es la longitud de cadena media en número ($\bar{r}_n = \eta$).

Con $\bar{r}_n \geq 100$, puede demostrarse que la *distribución en peso de las longitudes de cadena* $W(r)$ también tiende a una distribución de Poisson, pero corrida en una unidad más con respecto a $N(r)$, es decir:

$$W(r) = \frac{r\, N(r)}{\sum_{r=1}^{\infty} r\, N(r)} \rightarrow \frac{\mathrm{e}^{-\eta}\,\eta^{r-1}}{(r-1)!}$$

Y en tal caso, la *longitud de cadena media en peso* resulta:

$$\bar{r}_w = \sum_{r=1}^{\infty} r\, W(r) \cong \eta + 1$$

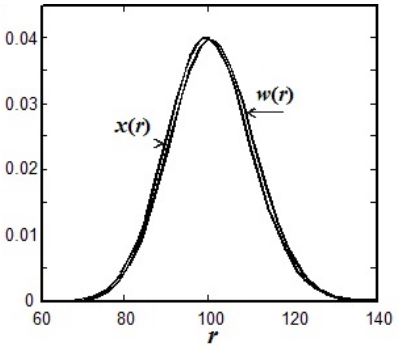
Por último, la dispersidad y la desviación estándar valen:

$$\frac{\overline{M}_{\mathrm{w}}}{\overline{M}_{\mathrm{n}}} \cong 1 + \frac{1}{\eta}$$

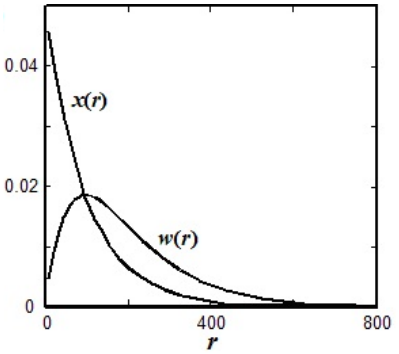
$$\sigma = \sqrt{N_M \left(\frac{1}{N_I}\right)\left(1 - \frac{1}{N_I}\right)}$$

La distribución de Poisson es la distribución más angosta entre los polímeros sintéticos. Para $\bar{r}_n$ = 100, la siguiente figura compara las distribuciones (en número y en peso) de Poisson con las correspondientes distribuciones de Schulz–Flory; notándose los valores muy distintos de $\bar{r}_w$:

Distr. de Poisson con ($\bar{r}_n = 100$) y ($\bar{r}_w = 101$)



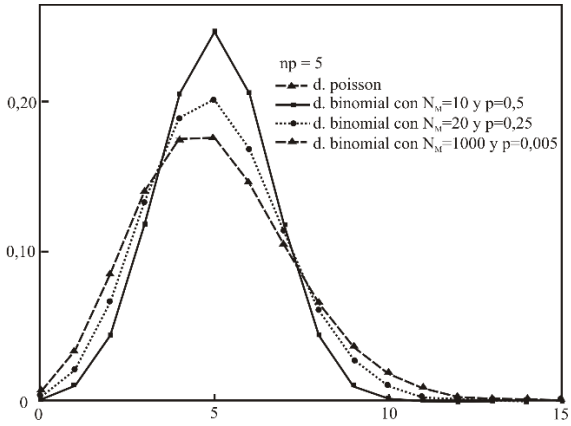
Distr. de Schulz–Flory con ($\bar{r}_n = 100$) y ($\bar{r}_w \cong 200$).



Luego de un transitorio inicial, nótese que un aumento en la conversión implicará un aumento en N_M mientras N_I se mantiene constante. Por lo tanto, de las ecuaciones anteriores surge que: a) tanto $\bar{r}_n$ (= N_M/N_I = η) como $\bar{r}_w = (\eta + 1)$ aumentan linealmente con la conversión; b) la desviación estándar σ aumenta con la raíz cuadrada de la conversión, y c) la dispersidad $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ disminuye con la conversión (¡!). Así, mientras que con ($\bar{r}_n = 100$), resulta ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) = 1,01; con ($\bar{r}_n = 1000$) resulta ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) = 1,001, es decir que la dispersidad baja con la masa molar.

En condiciones experimentales muy controladas, se obtienen DMMs muy angostas con dispersidades muy bajas (entre 1,01 y 1,04) y masas molares medias controladas. Y si bien estos materiales se emplean como patrones cromatográficos angostos, sus dispersidades reales son siempre mayores que las teóricas de Poisson. Dichas diferencias son especialmente evidentes a altas masas molares, porque para alcanzarlas se requieren muy bajas concentraciones de iniciador con respecto al monómero.

El gráfico que sigue muestra que la distribución binomial tiende a la de Poisson para valores grandes de N_M (= n) y bajos de p = $1/N_I$. En el ejemplo, se muestran distribuciones binomiales y de Poisson con $\bar{r}_n = \eta = (N_M\, p) = 5$. La distribución de Poisson (en línea de trazos) coincide con la binomial de (N_M = 1000 y p = $1/N_I$ = 5/1000. En cambio, Poisson difiere de las binomiales con: a) (N_M =10 y p = $1/N_I$ = 5/10, línea llena); y b) (N_M = 20; p = $1/N_I$ = 5/20, línea de puntos).



En principio, tanto la distribución binomial como la de Poisson son discretas en *r*. Sin embargo, pueden calcularse los valores para *r* reales reemplazando el factorial de *r* en el denominador de la distribución de Poisson por la función gamma:

$$r! = \Gamma(r+1) \qquad \text{con} \qquad \Gamma(z) \cong \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt$$

Todo lo anterior se basa en suponer ausencia de terminación y $k_p/k_i = 1$. Veamos a continuación una solución determinística más general.

1.4.2 Modelo matemático dinámico y determinístico para una polimerización aniónica "viviente" ideal en reactor *batch*

Esquema cinético

Supongamos el siguiente esquema cinético, que incluye reacciones de iniciación, propagación, y de desactivación del iniciador y de los aniones crecientes con un veneno (*K*):

Iniciación: $I^- + M \xrightarrow{k_i} P_1^-$

Propagación: $P_n^- + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^-$ (*n* = 1, 2, 3, ...)

Desactivación del iniciador: $I^- + K \xrightarrow{k_{t1}} I_k$

Desactivación del anión creciente: $P_n^- + K \xrightarrow{k_{t2}} P_n$ (*n* = 1, 2, 3, ...)

donde I^- es el iniciador; *M* es el monómero; *K* es el veneno desactivante; P_n^- es una cadena activa de *n* unidades; y P_n es una cadena muerta de *n* unidades.

Balance de masas para reactivos y productos

A partir del esquema cinético anterior, podemos escribir:

$$\frac{d[I^-]}{dt} = -(k_i[M] + k_{t1}[K])[I^-]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_i[M][I^-] - k_p[M]\sum_n [P_n^-]$$

$$\frac{d[K]}{dt} = -(k_{t1}[I^-] + k_{t2}\sum_n [P^-_n])[K]$$

$$\frac{d[P^-_1]}{dt} = k_i[M][I^-] - (k_p[M] + k_{t2}[K])[P^-_1]$$

$$\frac{d[P^-_n]}{dt} = k_p[M][P^-_{n-1}] - (k_p[M] + k_{t2}[K])[P^-_n] \qquad (n \geq 2)$$

$$\frac{d[P_n]}{dt} = k_{t2}[\mathrm{K}][P^-_n] \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

Resolviendo numéricamente el sistema diferencial anterior, se calculan las siguientes *variables globales* derivadas:

Conversión del monómero:

$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

Conversión logarítmica:

$$x_{ln} = \ln \frac{[M]_0}{[M]}$$

Longitudes medias en cadenas activas (living):

$$\bar{r}_{n,l} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} \left(r \left[P_r^-\right]\right)}{\sum_{r=1}^{\infty} \left[P_r^-\right]} \qquad \bar{r}_{w,l} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} \left(r^2 \left[P_r^-\right]\right)}{\sum_{r=1}^{\infty} \left(r \left[P_r^-\right]\right)}$$

Longitudes medias en cadenas desactivadas (dead):

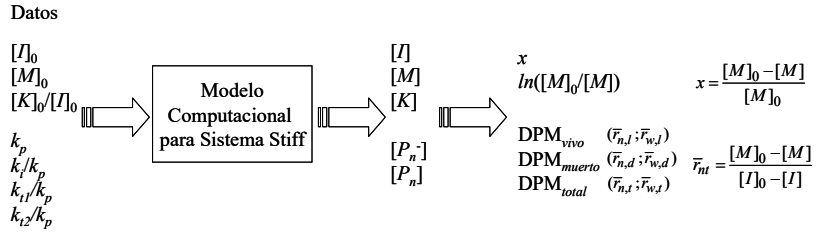
$$\bar{r}_{n,d} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} ([P_r]\, r)}{\sum_{r=1}^{\infty} [P_r]} \qquad \bar{r}_{w,d} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} \left([P_r]\, r^2\right)}{\sum_{r=1}^{\infty} ([P_r]\, r)}$$

Longitudes medias totales (valores medibles):

$$\bar{r}_{n,t} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} \left([P_r]\, r + \left[P_r^-\right] r\right)}{\sum_{r=1}^{\infty} \left([P_r] + \left[P_r^-\right]\right)} = \frac{[M]_0 - [M]}{[I]_0 - [I]} \qquad \bar{r}_{w,t} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} \left([P_r]\, r^2 + \left[P_r^-\right] r^2\right)}{\sum_{r=1}^{\infty} \left([P_r]\, r + \left[P_r^-\right] r\right)}$$

Modelo computacional

El modelo matemático anterior se resolvió mediante el programa MATLAB. Las ecuaciones diferenciales se integraron numéricamente por diferencias finitas, empleando un algoritmo apto para sistemas rígidos (*stiff*): la función ode15s de multipaso y orden variable. El esquema siguiente muestra el orden de la resolución.



1.4.3 Ejemplos simulados

Simulemos una polimerización aniónica de estireno a 75 °C en ciclohexano y con *n*–butil litio como iniciador. Se desea evaluar los efectos de modificar la constante de iniciación, la constante de terminación del iniciador, y la concentración de agente desactivante del iniciador (supondremos que no existe el agente desactivante K_2 de los aniones crecientes). En la tabla siguiente, se presentan las constantes cinéticas y concentraciones iniciales de tres ejemplos de simulación.

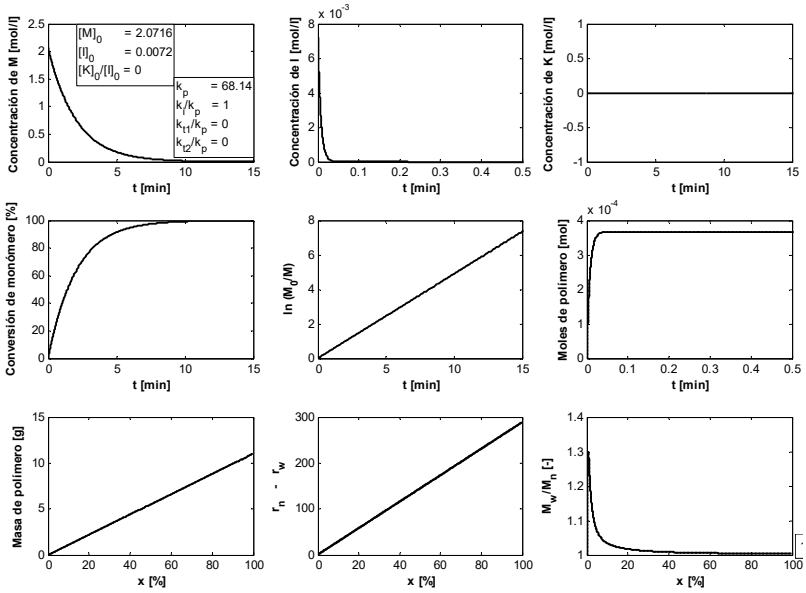
	Constantes cinéticas	Concentraciones iniciales
Ejemplo 1)	Iniciación rápida sin terminación (distr. de Poisson): $k_i = k_p$ = 68,14 L mol^{-1} s^{-1} $k_{t1} = k_{t2}$ = 0 L mol^{-1} s^{-1}	$[M]_0$ = 2,0716 mol/L $[I]_0$ = 0,0072 mol/L $[M]_0/[I]_0$ = 287 $[K]_0$ = 0 mol/L
Ejemplo 2)	Iniciación lenta sin terminación (distr. de Gold) k_p = 68,14 L mol^{-1} s^{-1} k_i = = 0,06814 L mol^{-1} s^{-1} $k_{t1} = k_{t2}$ = 0 L mol^{-1} s^{-1}	$[M]_0$ = 2,0716 mol/L $[I]_0$ = 0,0072 mol/L $[M]_0/[I]_0$ = 287 $[K]_0$ = 0 mol/L
Ejemplo 3)	Iniciación rápida y terminación con desactivación total de cadenas activas $k_i = k_p = k_{t2}$ = 68,14 L mol^{-1} s^{-1} k_{t1} = 0 L mol^{-1} s^{-1}	$[M]_0$ = 2,0716 mol/L $[I]_0$ = 0,0072 mol/L $[M]_0/[I]_0$ = 287 $[K]_0$ = 0,0144 mol/L; $[K]_0/[I]_0$ = 2

Nótese que en todos los casos, $[M]_0/[I]_0$ = 287; y por lo tanto se espera que a conversión total del monómero (x = 1), resulte también: ($\bar{r}_n = 287$). Analicemos ahora los resultados numéricos de los tres ejemplos de simulación.

Ejemplo 1) Iniciación rápida ($k_i = k_p$) sin terminación ($k_{t1} = k_{t2} = [K]_0 = 0$)

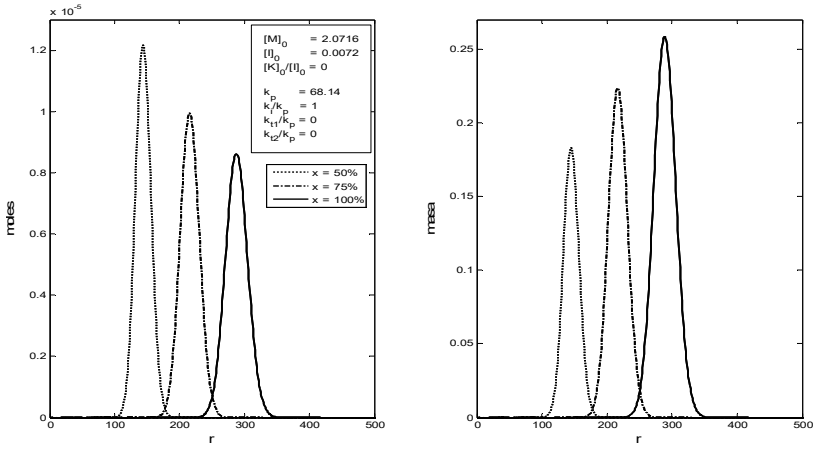
Este es el caso ideal de la *distribución de Poisson*; y en las figuras siguientes se muestran los resultados de la simulación.

Veamos primero las funciones *temporales* y de la *conversión* de las siguientes *variables globales*: $[M](t)$, $[I](t)$, $[K_1](t)$, $x(t)$, $\ln[M_0/M](t)$, moles de polímero(t), masa de polímero(x), $\bar{r}_n(x)$, $\bar{r}_w(x)$, y $[\bar{r}_w/\bar{r}_n](x)$.



Nótese que: a) la conversión logarítmica aumenta linealmente con el tiempo; y b) la masa de polímero y ambas longitudes medias de cadena aumentan linealmente con la conversión.

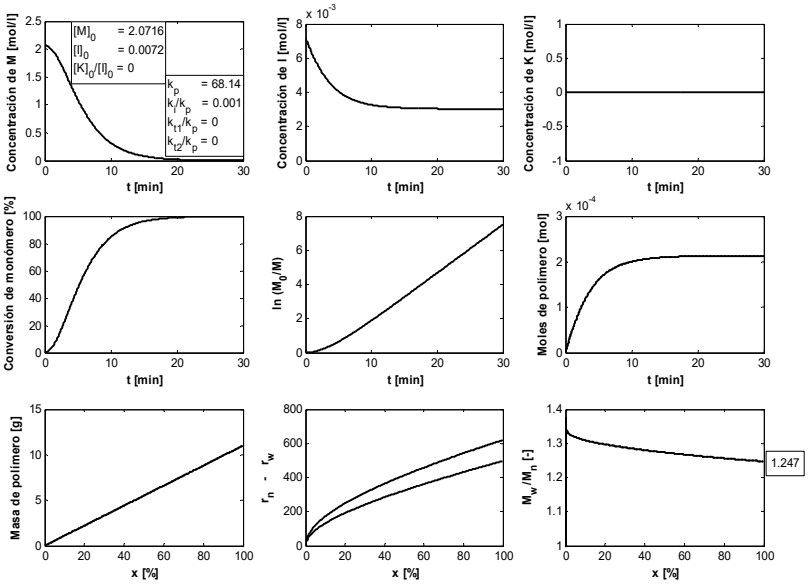
Por último, en la figura siguiente se muestran las distribuciones de longitudes de cadena (DLC) *de Poisson*, *a conversiones del monómero de 50, 75 y 100%*.



Se observa que: 1) mientras que el número de moles de polímero se mantiene constante, la masa aumenta con la conversión; y 2) la varianza de las distribuciones aumenta con la conversión, pero la dispersidad disminuye y tiende a 1.

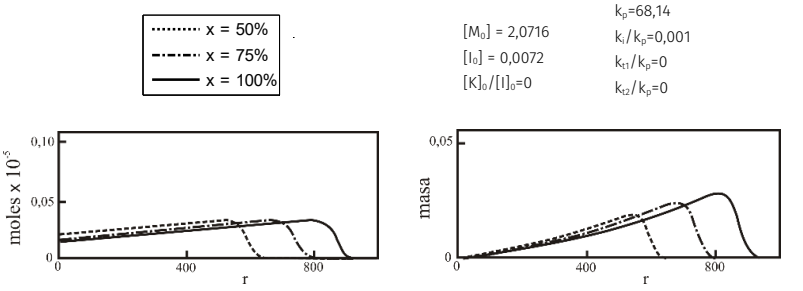
Ejemplo 2) Caso sin terminación ($k_{t1} = k_{t2} = [K]_0 = 0$) pero con iniciación lentísima ($k_i / k_p = 0{,}001$)

En la figura siguiente se muestran las evoluciones temporales y *vs.* la conversión del monómero de las principales variables globales de la reacción.



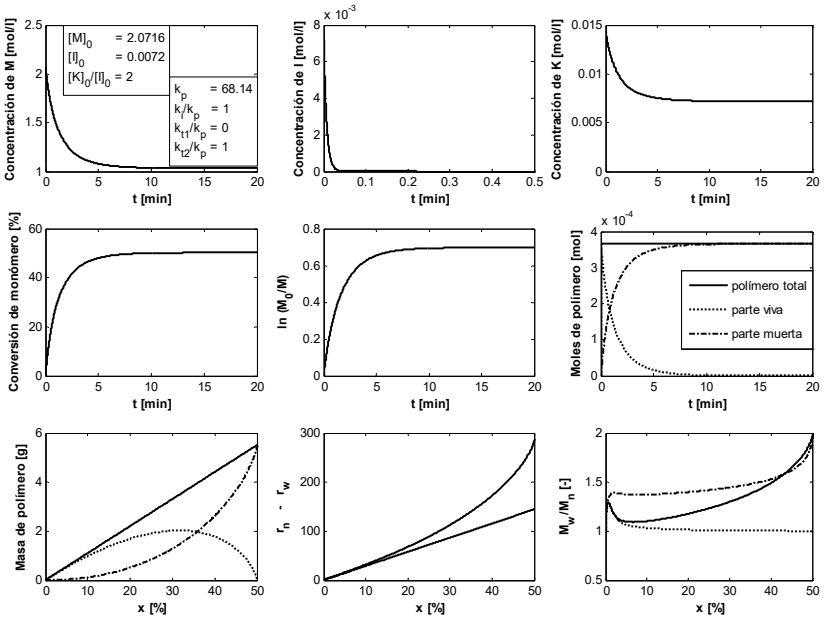
Nótese que si bien se consume todo el monómero, no se consume todo el iniciador; por lo cual aumentan las masas molares medias con respecto al caso anterior.

En las figuras siguientes se muestran las DMM resultantes a 50, 75 y 100% de conversión. Se obtienen las denominadas distribuciones "vivientes" *de Gold*. Se observa que, mientras que la DLCN tiende a una distribución horizontal, la DLCP tiende a una distribución triangular, con dispersidad final de 1,25.



Ejemplo 3) Iniciación rápida ($k_i = k_p$) con terminación al polímero ($k_{t2} = k_p$) y ($[K]_0 / [I]_0 = 2$)

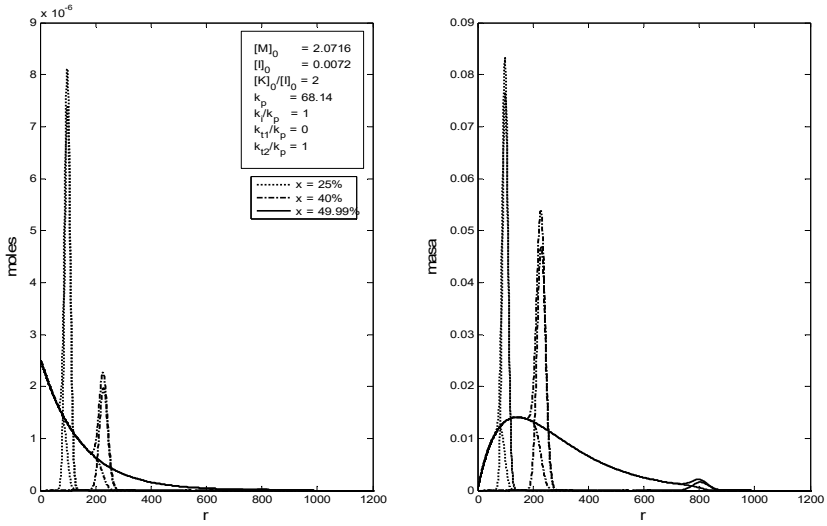
En la figura siguiente se muestran las evoluciones de las principales variables globales con el tiempo y con la conversión del monómero.



En este caso, la conversión final del monómero vale 50 % por desactivación total de los aniones crecientes. Las polimerizaciones en cadena que terminan por consumo o desactivación total del iniciador o especies propagantes se denominan "polimerizaciones por muerte de extremos" (*dead end polymerizations*).

Nótese que en todos los casos de iniciación rápida con terminación, la longitud de cadena media en número crece linealmente con la conversión. La razón es que dicha media resulta del cociente entre la masa total de polímero (que se incrementa linealmente con la conversión) y los moles totales de polímero (que se mantienen constantes).

En las figuras siguientes, se muestran las DLC a conversiones del monómero de 25, 40, y 49,99 %.

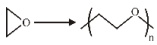


Se observa que la fracción de polímero muerto avanza con la conversión hasta finalmente generar una *distribución de Schulz–Flory* cuando el polímero se ha desactivado por completo. En la última distribución, la conversión del monómero alcanza solo el 49,99 % pero la polimerización está a punto de detenerse por consumo total del iniciador y desactivación casi completa de las cadenas crecientes.

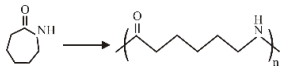
2 POLIMERIZACIONES POR APERTURA DE ANILLO

Los monómeros cíclicos polimerizan en cadena por apertura de anillo; y en la tabla siguiente se presentan algunas importantes reacciones globales.

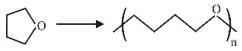
Polióxido de etileno (POE)



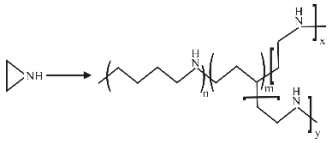
Policaprolactama (Nylon 6)

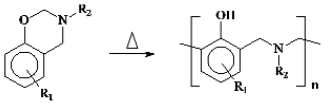


Politetrahidrofurano (PTHF)



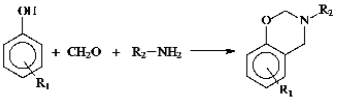
Polietilénimina





Polibenzoxacinas

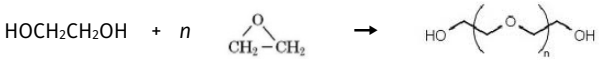
Síntesis del monómero:



Veamos a continuación con más detalle los mecanismos de síntesis del polióxido de etileno (POE) y de la policaprolactama (Nylon 6)

2.1.1 Síntesis del polióxido de etileno (POE) o polietilénglicol (PEG)

Para obtener un POE o PEG con extremos hidroxilos, se emplea etilén glicol como iniciador; y la reacción global es:



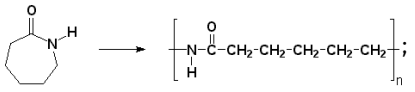
con *n* entre 5 y 500.

La polimerización puede ser de naturaleza aniónica o catiónica. El mecanismo aniónico es preferible porque genera una menor dispersidad de las masas molares. El PEG es un poliéter con grupos alcohol solo en sus extremos. Sin embargo, es hidrosoluble por el carácter levemente polar del átomo de oxígeno en la cadena principal de cada unidad repetitiva, que forma puentes H con el agua.

El PEG es no tóxico y *biocompatible* porque las fracciones de baja *M* son eliminadas por el mecanismo fisiológico. Por ello, posee numerosas aplicaciones en medicina, farmacia, cosmética, tintas para fotocopiadora, fluidos anticongelantes, etc. Además, se emplea como materia prima en la síntesis de fibras Lycra y de copolímeros para uso medicinal.

2.1.2 Síntesis de la policaprolactama (Nylon 6)

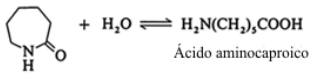
La reacción global es:



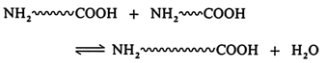
y existen dos mecanismos posibles de polimerización: 1) el mixto de policondensación–poliadición con trazas de agua; y 2) la poliadición aniónica en presencia de sodio metálico.

El mecanismo *mixto de policondensación–poliadición* consiste de las tres etapas que se muestran a continuación.

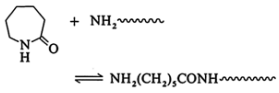
1) Iniciación de la ε–caprolactama con trazas de agua para generar ácido aminocaproico (un aminoácido).



2) Policondensación por pasos del aminoácido generado, con pérdida de agua.

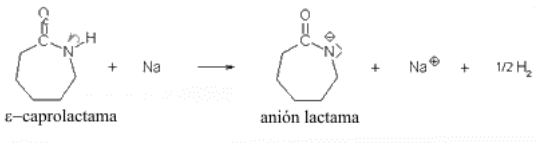


3) Poliadición en cadena de la lactama con apertura de anillo, por ataque nucleofílico del N de la amina, y catalizada por ácido.

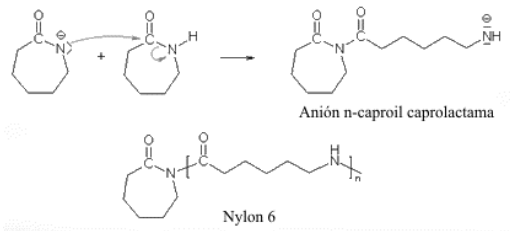


Alternativamente, el mecanismo de la *polimerización en cadena aniónica* por apertura de anillo con sodio metálico es como sigue.

1) Generación del anión lactama por ataque del monómero con sodio metálico.

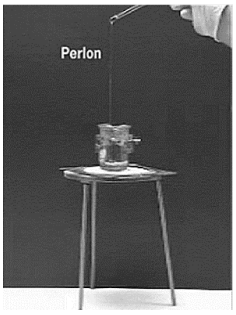


2) Adición de un monómero por ataque del anión lactama al C del carbonilo. Y luego se genera Nylon 6 continuando con la poliadición aniónica por apertura de anillo.



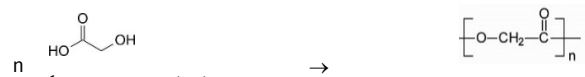
Se describe a continuación un experimento de laboratorio que permite producir Nylon 6 a partir de caprolactama y sodio metálico. La descripción y la fotografía que siguen se tomaron de un sitio web de la Univ. de Regensburg.

Colocar 10 g de ε–caprolactama sólida en un vaso de 25 ml. Agregar un trozo pequeño de sodio (aprox. 0,01 g), presionándolo con una varilla de vidrio.
Fundir la mezcla utilizando un mechero con llama baja. A continuación, el material fundido se lleva a ebullición. La masa fundida es de color marrón oscuro, y dejada enfriar por 5 minutos se vuelve mucho más viscosa.
Se obtienen fibras sumergiendo una varilla de vidrio y sacándola rápido, el material solidifica instantáneamente (ver figura adjunta).

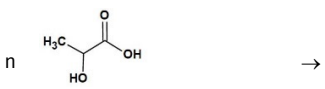


3 POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA), POLIÁCIDO GLICÓLICO (PGA), PLGA Y SUS COPOLÍMEROS CON PEG

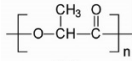
Analicemos la síntesis de los tres poliésteres que se muestran a continuación.



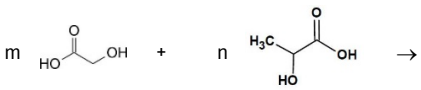
Ácido glicólico (GA) → Poliácido glicólico (PGA)

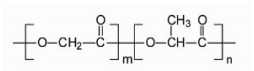


Ácido láctico (LA)



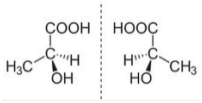
Poliácido láctico (PLA)
o ácido 2–hidroxipropanoico





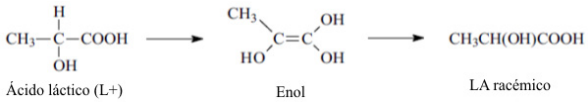
Copolímero de los ácidos glicólico
y láctico (PLGA)

El *ácido láctico* posee dos formas *enantioméricas*; es decir dos estereoisómeros cuyas moléculas son imágenes especulares entre sí:



El ácido láctico se produce por fermentación con bacterias u hongos de sustratos ricos en carbohidratos. Y el proceso biotecnológico es preferible frente a la síntesis química, porque genera enantiómeros óptimamente activos [D(–) o L(+)]. La mayor parte de las bacterias lácteas genera una sola forma isomérica del ácido láctico. Para la producción en gran escala del ácido láctico, se emplea la bacteria *Lactobacillus delbrueckii*, ya que: a) genera únicamente isómeros L(+), b) consume eficientemente la glucosa, y c) es un microorganismo termófilo con temperatura óptima de crecimiento 41,5 ºC, que reduce los costos de esterilización y los riesgos de contaminación microbiológica del fermentador.

La racemización del ácido láctico L(+) es una transformación de la mitad de las moléculas de dicho compuesto ópticamente activo en moléculas de la configuración opuesta:



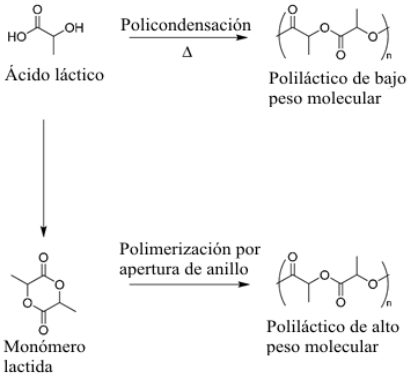
Ácido láctico (L+) — Enol — LA racémico

Y al igualarse el número de moléculas levógiras y dextrógiras se pierde el poder rotatorio a la luz polarizada.

3.1.1 Síntesis de los homopolímeros PLA y PGA

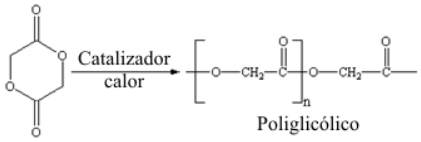
Ambos homopolímeros ofrecen dos caminos posibles de polimerización: 1) la policondensación directa de los monómeros con pérdida de agua, que genera un producto de baja masa molar; y/o 2) la obtención intermedia del dímero cíclico (*lactida* o *glicolida*) y su posterior polimerización por apertura de anillo (de naturaleza aniónica), que genera un producto de alta masa molar.

En el esquema adjunto se representan los dos caminos de síntesis posibles para el poliácido láctico. La síntesis por apertura de anillo del monómero lactida permite obtener PLA de alta masa molar.



Por polimerización de una mezcla racémica de D– y L–lactida, se obtiene un poliácido láctico amorfo identificado como PDLA. Este polímero es un plástico de propiedades pobres por su baja Tg. En cambio, la polimerización del isómero quiral L–lactida, genera el denominado PLLA, que exhibe una T_g = 60-65 °C, una T_m = 175 °C, y un grado de cristalinidad del 37%.

Similarmente, el PGA se obtiene tanto por policondensación directa del ácido glicólico, como por apertura del anillo glicolida. Y en este último caso, la reacción es:



El PGA es muy cristalino, con Tg = 35 ºC y Tm = 225 ºC.

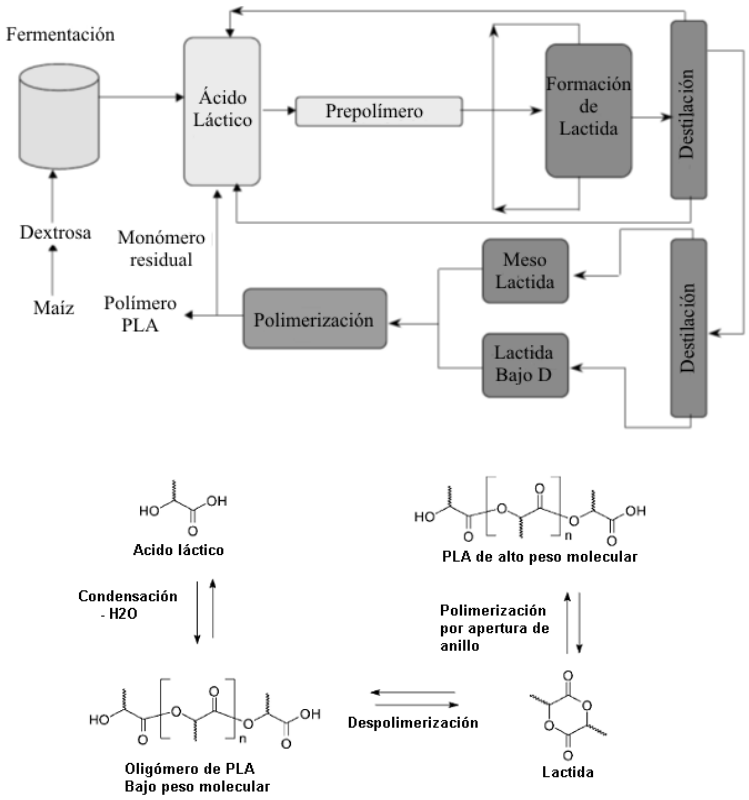
Síntesis de PLA de alta masa molar vía fermentación y obtención del dímero lactida

Las figuras siguientes muestran el esquema de una planta industrial de producción de PLA y su correspondiente mecanismo de la reacción. El proceso consta de tres etapas:

1) generación de ácido láctico por fermentación;

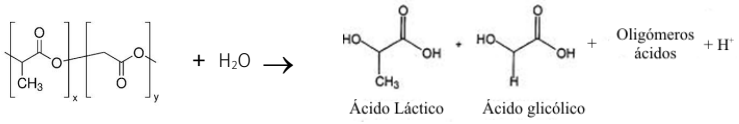
2) generación y aislación del dímero lactida por condensación, depolimerización y destilación; y

3) obtención del alto polímero mediante una polimerización aniónica por apertura de anillo del dímero cíclico.



3.1.2 Propiedades y aplicaciones del PGA, PLA y PLGA

Si bien todos estos polímeros son *hidrofóbicos*, los grupos éster se *hidrolizan* fácilmente, regenerando los monómeros que son compuestos fisiológicos, y por lo tanto biocompatibles. Por ejemplo, la hidrólisis del PLGA es como sigue:



La siguiente tabla presenta las propiedades y aplicaciones del PGA, PLA (formas L y DL) y PLGA con 75% de LA.

Polímero	Cristalinidad	T_g (ºC)	Vel. de degrad.[a]	Aplicaciones típicas
PGA	Muy cristalino (T_m = 225-230 ºC)	35-40	2-3 meses	Sutura, anaplerosis suave
PLA (forma L)	Semicristalino (T_m = 173-178 ºC)	60-65	>2 años	Fijación de fracturas, refuerzo de ligamentos
PLA (enantiómero D,L)	Amorfo	55-60	12-16 meses	Sistema de liberación de drogas
PLGA (75% LA y 25% GA)	Amorfo	40-60	1-6 meses[b]	Suturas, fijación de fracturas, implantes dentarios, microesferas para liberación de drogas

[a] La velocidad de degradación depende del peso molecular de los polímeros.
[b] La velocidad de degradación cambia con la proporción de LA y GA.

Las distintas velocidades de degradación determinan los usos de estos polímeros hidrolizables como hilos de sutura, en implantes, en micro– o nanopartículas para liberación prolongada de drogas, etcétera.

El PLGA 75:25 (75% LA, 25% GA) es amorfo, con $T_g \approx 40\text{-}60$ °C y se usa para liberación prolongada de drogas.

El PLA enantiomérico exhibe propiedades mecánicas intermedias entre el PS y el PET, y se utiliza en envases desechables biodegradables y compostables para empaque de bebidas y alimentos, bolsitas de té, vajilla desechable, etcétera. Pero además, el PLA enantiomérico exhibe aplicaciones biomédicas en hilos de sutura, *stents*, medios de diálisis y dispositivos de administración de fármacos, y se lo está evaluando como material para la ingeniería de tejidos y huesos. El PLLA (poliácido–L–láctico) es un termoplástico semicristalino que se puede procesar para generar tanto películas como fibras (mediante el proceso convencional de la hilatura seca por fusión).

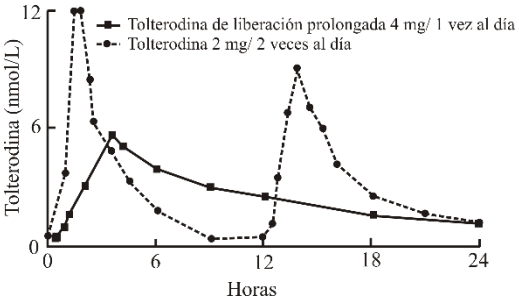
Por mezclado físico del PLLA con PDLA (poliácido–D–láctico), se logra aumentar la temperatura de fusión del PLLA en 40-50 ºC, y la temperatura de deflexión al calor en 60-190 ºC. La razón de dichos aumentos es que la mezcla de PDLA y PLLA forma una *estéreo–conflexión* muy regular de mayor cristalinidad. La resistencia a la temperatura se maximiza con mezclas 50:50, pero también se logra una mejora sustancial de las propiedades del PLLA con concentraciones de PDLA de solo 3-10%. En este caso, el PDLA actúa como agente de nucleación, aumentando la velocidad de cristalización del PLLA. El PDLA biodegrada más lentamente que el PLA por su mayor cristalinidad; y además el PDLA exhibe la propiedad interesante de ser ópticamente transparente.

Finalmente, también se produce el poli(ácido L–láctico–*co*–ácido D,L–láctico) (PLDLLA), que en mezclas con el material cerámico beta fosfato tricálcico (ß–TCP) se emplea en andamios (*scaffolds*) para ingeniería de huesos. El compuesto PLDLLA/TCP emula a los componentes minerales del tejido óseo; los tornillos construidos con ese material logran buenos resultados de reabsorción y reemplazo óseo.

3.2 Polímeros para la liberación prolongada de drogas

Se diseñan materiales poliméricos para la liberación prolongada de drogas con los objetivos de asegurar una concentración mínima de droga en la sangre, y reducir sus concentraciones máximas y mínimas. Por ejemplo, para el fármaco tolterodina, se requiere mantener una concentración mínima en sangre de 1 mmol/L; y en el gráfico siguiente se comparan las evoluciones temporales de la concentración de dicha droga cuando se la suministra por vía oral en forma directa cada 12 hrs, o en medicamento *retard* cada 24 hrs.

Se observa que en el caso de la droga *retard*, su concentración en sangre se mantiene por encima del valor mínimo requerido, y con menores oscilaciones.



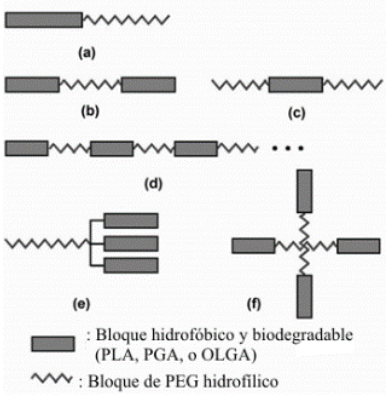
3.2.1 Copolímeros en bloque de PEG/PLGA o de PEG/PLA para liberación controlada de drogas

El PLGA es un polímero hidrofóbico pero hidrolizable, que se usa para la liberación controlada de drogas hidrofóbicas. Actualmente, se investiga su reemplazo por copolímeros de bloques *amfifílicos* de PEG/PLGA o PEG/PLA; con la idea de combinar el carácter *hidrofóbico, biocompatible* y *biodegradable* del PLGA (o del PLA) con el carácter *hidrofílico* y también *biocompatible* del PEG.

La figura siguiente muestra varias estructuras moleculares de los copolímeros de bloques amfifílicos investigados. En la figura, los bloques hidrofóbicos (A) se representan con rectángulos, y se componen de PLA o PLGA; mientras que los hidrofílicos (B) se representan con una línea en zig–zag, y se componen de PEG (= POE).

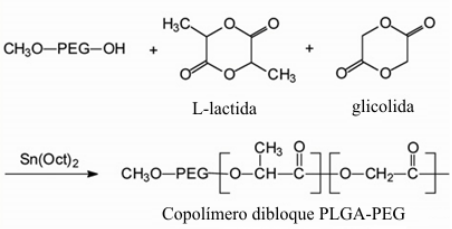
Se muestran los siguientes copolímeros de bloques *amfifílicos*:

(a) dibloque AB;
(b) tribloque con centro hidrofílico;
(c) tribloque con centro hidrofóbico;
(d) multibloque alternante;
(e) estructura con múltiples brazos hidrofóbicos; y
(f) estrella de 4 ramas con centro hidrofílico.

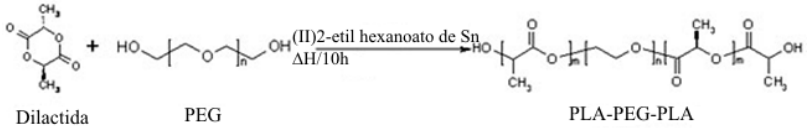


Analicemos primero los mecanismos de síntesis de las estructuras a) y b) de figura anterior.

Para obtener un copolímero casi dibloque de PEG/PLGA, se copolimerizan anillos de L–lactida y glicolida en presencia de PEG con un solo extremo reactivo:



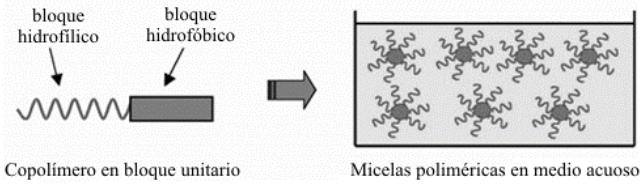
Para obtener un copolímero tribloque PLA/PEG/PLA, se polimerizan anillos de L–lactida en presencia de PEG con ambos extremos reactivos:



Consideremos ahora unos resultados presentados en Moeinzadeh y otros (2011); donde se describen los procedimientos de encapsulado de drogas hidrofóbicas o hidrofílicas mediante copolímeros dibloque amfifílicos PEG/PLGA.

Encapsulado de drogas hidrofóbicas en micelas poliméricas autoensambladas de copolímeros dibloque PEG/PLGA

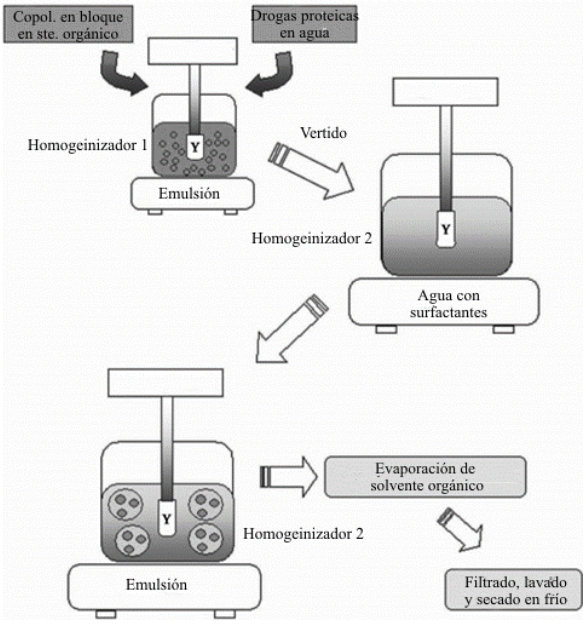
Se dispersa el dibloque de PEG/PLGA en agua en presencia de la *droga hidrofóbica*. Primero, se generan micelas del tipo corazón/coraza (*core*/*shell*) de diámetros entre 10 y 100 nm; y luego la droga hidrofóbica migra al corazón hidrofóbico de las micelas. El tamaño y morfología de las micelas se ajusta variando la composición química del copolímero, las masas molares totales, y las longitudes de cada bloque Por último, las micelas con drogas encapsuladas se liofilizan para su posterior aplicación en inyecciones, etc. La figura siguiente ilustra la generación de micelas núcleo/coraza.



Encapsulado de drogas hidrofílicas por el método de la doble emulsión agua/aceite/agua en micelas de copolímeros dibloque de PEG/PLGA

Supongamos que ahora deseamos encapsular a *drogas hidrofílicas* como péptidos, proteínas y oligo–/polinucleótidos. En este caso, el proceso de encapsulación es más complejo, porque involucra la generación de una doble emulsión (ver figura siguiente).

Se parte de dos soluciones: una solución acuosa de la proteína a ser liberada y una solución del copolímero dibloque PEG/PLGA en diclorometano (un solvente orgánico volátil). Primero, se genera una emulsión primaria de agua en aceite en el Homogeneizador 1 de alta velocidad; por dispersión de la fase acuosa (minoritaria y más oscura) en la fase orgánica (mayoritaria y más clara).
Luego, la emulsión primaria de agua en aceite se vierte en el Homogeinizador 2, que contiene la solución acuosa de un *agente dispersante*: el alcohol polivinílico. Se genera una emulsión acuosa de partículas heterogéneas de aceite/agua en agua. Por último, se calienta la emulsión agua/aceite/agua para evaporar el solvente orgánico (más volátil que el agua), y finalmente se aislan las nano/ micropartículas cargadas con la droga hidrofílica por filtración, lavado y secado en frío.

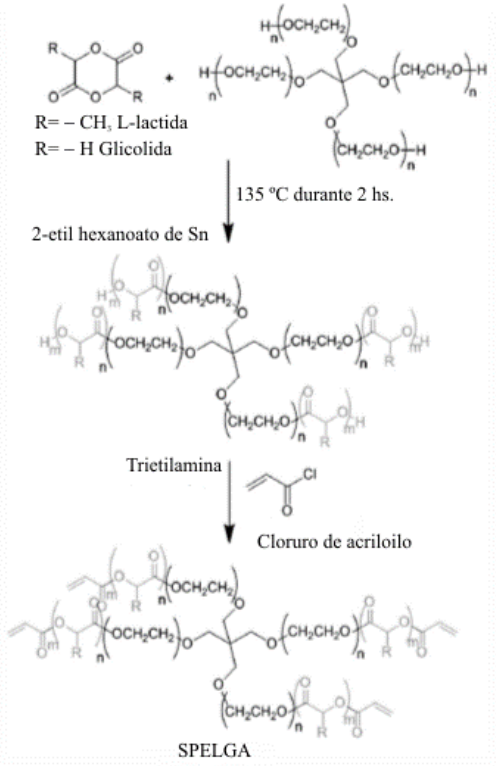


Hidrogeles para liberación de drogas y/o células por entrecruzamiento con radiación UV de macromonómeros estrella de PEG–PLGA funcionalizados

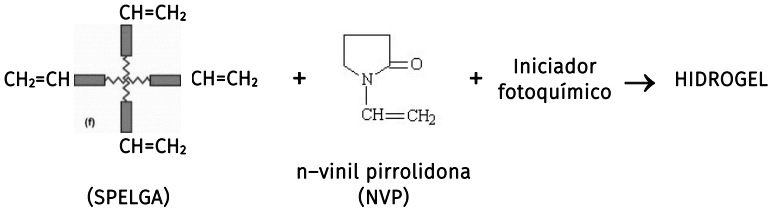
Se ha propuesto una nueva técnica de regeneración de tejidos que consiste en la inyección *in situ* de *hidrogeles entrecruzados fotoquímicamente* que actúan como vehículos (*carriers*) para la liberación (*delivery*) de agentes terapéuticos y para el empaquetado de células como por ejemplo, células óseas.

El *agente entrecruzante* y generador del hidrogel es un "macromonómero" estrella amfifílico multifuncional: el poli(óxido de etileno–*co*–acrilato de lactido–glicolido) [*star of poly(ethyleneoxide–co–lactide–glycolide acrylate*, o SPELGA]. Analicemos primero la síntesis del SPELGA. El copolímero estrella entrecruzable SPELGA se sintetiza como se muestra en la figura siguiente. Primero, se copolimerizan los anillos de L–lactida y glicolida en presencia de un PEG estrella de 4 ramas con extremos hidroxilos. Se obtienen moléculas estrella con centros de PEG, cadenas

externas de PLGA y grupos terminales hidroxilo. Y por último se agrega el cloruro de acroílo para sustituir los hidroxilos terminales por extremos vinílicos entrecruzables. (El cloruro de acroílo se obtiene del ácido acrílico: .)



Para generar el hidrogel atrapante de drogas y células, el "macromonómero" estrella amfifílico multifuncional SPELGA se lo copolimeriza con un monómero vinílico hidrosoluble (la *n*–vinil pirrolidona o NVP), en presencia de un iniciador fotoquímico. La polimerización radicalaria fotoinducida genera un material entrecruzado, por la funcionalidad 8 del SPELGA.



La viabilidad del encapsulamiento de células *in situ* mediante copolímeros en bloque entrecruzables requiere emplear concentraciones mínimas del iniciador fotoquímico y del monómero vinil pirrolidona.

4 Referencias bibliográficas

Gautriaud, E. (2006) *Synthesis of polyisobutylene–polyisoprene diblock copolymer based on natural rubber biosynthesis,* M.Sc. Thesis, University of Akron (https://etd.ohiolink.edu/pg–10?::NO:10:P10–ETD–SUBID:46608.)

Moeinzadeh, S.; Khorasani, S.N.; Ma; J; He, X.; Jabbari, E. (2011) *Synthesis and gelation characteristics of photo–crosslinkable star poly(ethylene oxide–co–lactide–glycolideacrylate) macromonomers,* Polymer, 52, 3887.

Capítulo 11.
Polimerizaciones por pasos

1. PRINCIPALES *COMMODITIES* OBTENIDAS POR PASOS

En la tabla siguiente, se listan las principales commodities obtenidas por pasos, con sus porcientos en peso sobre la producción total mundial de polímeros sintéticos.

Estructuras moleculares	Polímero	Uso	% en peso[a]
Lineales	PET	Termoplásticos y fibras	8%
	Nylon 6,6	Termoplásticos y fibras	4%
	Policarbonato	Termoplásticos	2%
	Poliuretanos	Termorrígidos, elastómeros y fibras	7%
Normalmente entrecruzados	Urea–formaldehído	Resinas termorrígidas	2%
Entrecruzados	Fenol–formaldehído	Resinas termorrígidas	1%
	Melamina–formaldehído	Resinas termorrígidas	1%

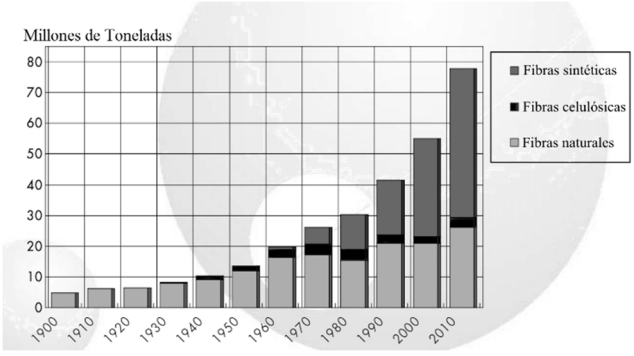
[a] Porciento sobre el total de los polímeros sintéticos.

Los polímeros obtenidos por pasos se emplean como termoplásticos, fibras, elastómeros y termorrígidos. Además de las *commodities* mencionadas, las polimerizaciones por pasos permiten producir polímeros especiales de alto valor agregado.

1.1.1. Fibras sintéticas y naturales

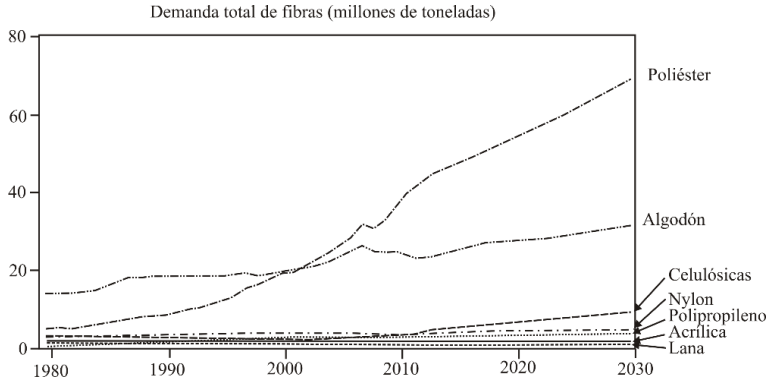
Producción mundial de fibras en el período 1900-2010

Hasta 1950, las fibras comerciales eran todas de origen natural directo como la lana, el algodón y la seda, o celulósicas modificadas como el rayón. Pero en la actualidad, la producción de fibras sintéticas es muy superior a la producción de fibras naturales o celulósicas, ver gráfico siguiente.

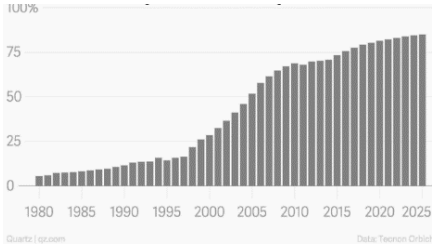


Proyección de la demanda mundial a 2030

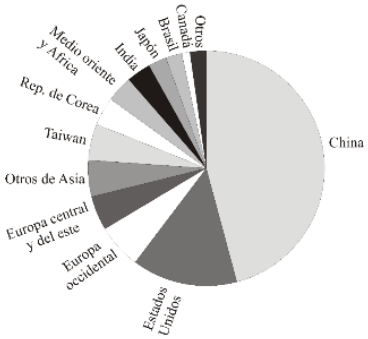
La figura siguiente ilustra la demanda de las distintas fibras sintéticas entre 1980 y la actualidad, con su proyección hasta 2030. Se prevé un sostenido incremento en la producción de la fibra poliéster (PET), que se espera cubra la mitad de la demanda total en 2030. En la figura, se define como fibra "acrílica" aquella que contiene al menos un 85% de poliacrilonitrilo (PAN).



Los gráficos siguientes muestran que China domina y continuará dominando el mercado de las fibras sintéticas [actualmente, China aporta más del 80% de la producción mundial de PET (fig. a); y un 45% de la producción mundial de Nylon (fig. b)].



(a) Por ciento de participación de China en la producción mundial de fibra poliéster.



(b) Consumo mundial de fibras de Nylon en 2013.

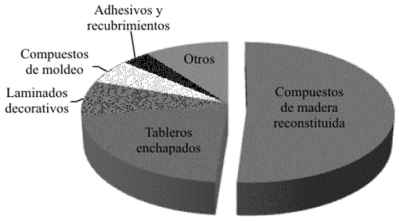
1.1.2. Termorrígidos

La tabla siguiente muestra la producción mundial de *resinas termoestables* en 2002 (fuente: *Thermoset Resins Market Report, Rubber and Plastics Research Association, Rapra,* http://www.rapra.org/).

Resina	% del mercado	Producción (en miles de tons)
Poliuretanos	34	7500
Urea–formaldehido	32,3	7105
Fenol–formaldehido	14,5	3190
Poliésteres insaturados	9,2	2030
Epoxi	5,3	1160
Melamina–formaldehido	4	870
Furanos	0,7	145
Total	100	22000

En general, los PU's se polimerizan *in situ*. Por eso, no se venden como polímeros, sino como los monómeros o prepolímeros correspondientes. Del total de los PU's, los termoplásticos constituyen una fracción menor.

Las figuras siguientes muestran las diversas aplicaciones de las resinas de urea–formaldehído y melamina–formaldehído.



Aplicaciones de las resinas de urea–formaldehído (2012)

Aplicaciones de las resinas de melamina–formaldehído (2007)

2. PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS LINEALES

En el caso más simple de las polimerizaciones por pasos, existe una única reacción elemental (p.ej.: ácido + alcohol → éster + agua) que se repite para producir: a) cadenas lineales cuando todos los monómeros exhiben funcionalidad 2; o b) estructuras ramificadas o reticuladas infinitas (en el sentido que las macromoléculas alcanzan los límites del sistema reaccionante) cuando al menos uno de los comonómeros exhibe una funcionalidad ≥ 3).

El polímero se denomina poliéster, poliamida, poliuretano, policarbonato, etcétera, según el nuevo grupo químico que se genera en la reacción. Pero en el caso de las resinas del formaldehído, no se emplean comonómeros fijos, sino que se entrecruzan resinas base obtenidas en una primera etapa que son mezclas de oligómeros multifuncionales; y las redes infinitas producidas a partir de ellas también se denominan "resinas" del fenol–formaldehído, urea-formaldehído o melamina-formaldehído.

2.1. Tipos de reacciones para polímeros lineales

Existen dos posibilidades: las polimerizaciones del Tipo I que emplean a un único monómero (AB), y las polimerizaciones del Tipo II, que emplean mezclas equimolares de 2 monómeros (AA + BB).

Para obtener altos polímeros, es necesario lograr grados de avance de la reacción cercanos a la unidad. Y para lograrlos, se requiere por un lado partir de estequiometrías equimolares de grupos A y B. Pero además, si la policondensación es reversible, entonces se debe desplazar el equilibrio hacia los productos mediante la eliminación (por evaporación) del producto de condensación de baja masa molar (principio de Le Chatelier).

En las reacciones del Tipo I, la condición de equimolaridad está inherentemente asegurada. Sin embargo, industrialmente se emplean normalmente las reacciones del Tipo II, por la dificultad de producir y almacenar comonómeros con grupos reactivos que reaccionan entre sí.

2.2. Tipos de procesos para polímeros lineales

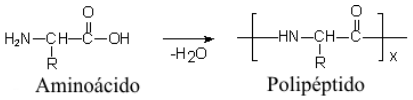
Para la polimerización, se emplean dos tipos principales de procesos: los *homogéneos en masa* y los *interfaciales heterogéneos*. El Nylon 6,6 y el PET se producen mediante procesos *homogéneos en masa* (o en *fundido*) y polimerizaciones del Tipo II; aplicándose distintas estrategias para alcanzar la condición de equimolaridad. En los *procesos interfaciales con control difusivo*, los comonómeros AA y BB se aíslan en líquidos inmiscibles entre sí, y el polímero se produce en la interfaz por difusión de los comonómeros, limitándose las reacciones polímero–polímero. Los procesos heterogéneos interfaciales se emplean para la producción de policarbonato (a nivel industrial) y de fibras de nylon (a nivel de laboratorio).

2.3. Polimerizaciones del Tipo I (o de monómeros AB)

Los principales polímeros biológicos (o biopolímeros) se obtienen *formalmente* vía policondensaciones de monómeros del Tipo I; pero mediante mecanismos complejos que se llevan a cabo a temperaturas relativamente bajas y empleando soluciones acuosas y enzimas específicas. Las principales *reacciones formales* globales para la obtención de biopolímeros se presentan a continuación.

a) Poliamidas (polipéptidos y proteínas) a partir de aminoácidos

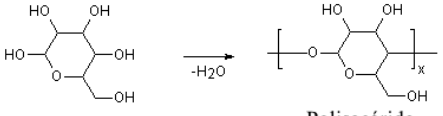
En la especie humana, los polipéptidos o proteínas se sintetizan a partir de 20 aminoácidos que sólo difieren entre sí por el grupo lateral R.



Aminoácido — Polipéptido (proteína)

b) Polisacáridos (o hidratos de carbono)

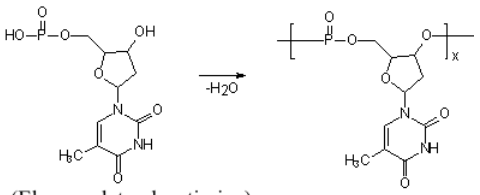
El principal monómero que genera polisacáridos en las plantas es la glucosa.



Azúcar — Polisacárido (celulosa, almidón)

c) Ácidos nucleicos

Los ácidos nucleicos son polímeros formados por monómeros con grupos de ácido fosforoso y alcohol que se unen mediante enlaces fosfodiéster (una clase de enlace covalente).



2.3.1. Poliamidas sintéticas a partir de aminoácidos sintéticos

En muy pocos procesos industriales se emplean aminoácidos sintéticos para producir poliamidas. Un ejemplo de ello es la obtención del Nylon 11 (PA11) por homopolimerización en fundido del ácido 11–aminoundecanoico:

$$H_2N–(–CH_2–)_{10}–COOH$$

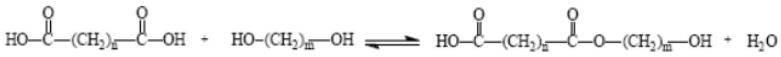
Este polímero se emplea como fibra, y exhibe Tg = 42 °C y Tm = 183 °C. En lo que sigue, analizaremos únicamente a las polimerizaciones por pasos del Tipo II.

2.4. Poliésteres y poliamidas obtenidas en polimerizaciones en fundido del Tipo II

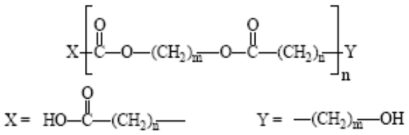
Según las estructuras químicas de los diácidos y dioles empleados, se producen tres tipos principales de poliésteres o poliamidas: alifáticos–alifáticos, aromáticos–alifáticos y aromáticos–aromáticos. Veamos algunos ejemplos de ellos.

Poliésteres alifáticos–alifáticos

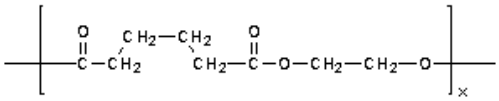
Sea la polimerización entre un comonómero alifático (n + 2) y otro también alifático (m). La primera etapa es como sigue:



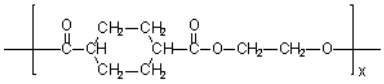
y finalmente se obtendrá:



En general, los poliésteres alifáticos–alifáticos exhiben bajas temperaturas de fusión, y por ello pobres propiedades mecánicas. Por ejemplo:



Tm = 50 ºC

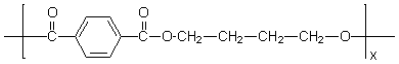


Tm = 120 ºC

Poliésteres aromáticos–alifáticos

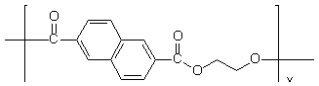
A diferencia de los anteriores, los poliésteres aromáticos–alifáticos resultantes poseen T_m's adecuadas y lo suficientemente bajas como para permitir su procesamiento por fusión sin degradación; ejemplos:

Politereftalato de butileno (PBT)



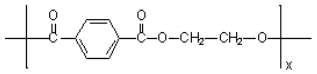
Tm = 223 ºC

Polinaftoato de etileno (PEN)



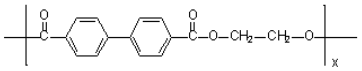
Tm = 270 ºC

Politereftalato de etileno (PET)



Tg = 69 ºC y
Tm = 265 ºC

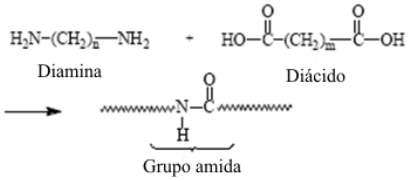
Polidifeniltereftalato de etileno



Tm = 355 ºC

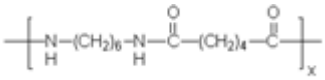
Poliamidas alifáticas–alifáticas

Se denomina *poliamida n*, (*m*+2) al polímero producido por reacción entre una *diamina* con *n* átomos de C, y un *diácido* con (*m*+2) átomos de C:



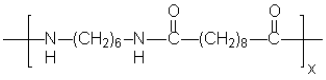
Comparadas con los poliésteres equivalentes, las *poliamidas alifáticas* exhiben valores mayores de T_g y T_m, debido a las atracciones por puentes H entre cadenas contiguas. En la tabla siguiente, se comparan las Tm de las poliamidas más importantes.

Nylon 6,6



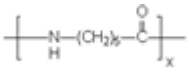
Tm = 264 °C

Nylon 6,10



Tm = 215 °C

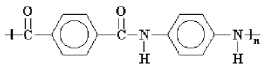
Nylon 6

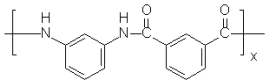


Tm = 223 °C

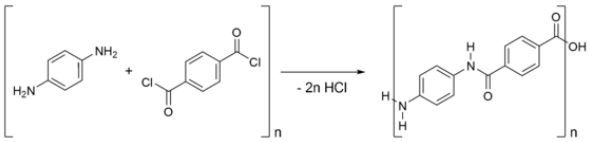
Poliamidas aromáticas–aromáticas

Las poliamidas aromáticas–aromáticas como la poli(parafenilén tereftalamida) o Kevlar® exhiben Tm's demasiado altas como para poder ser procesadas térmicamente.

Kevlar  Tm > 300 °C

Nomex  Tm > 300 °C

El Kevlar se sintetiza mediante la reacción:



Para generar la fibra de Kevlar, debe partirse de un cristal líquido que se obtiene disolviendo el polímero en ácido sulfúrico.

2.5. Polietilén tereftalato (PET)

El PET se emplea como plástico transparente en botellas, como fibra textil, o como película. Para dichas aplicaciones, en la tabla siguiente se muestran los porcentajes de consumo en EE.UU. y los rangos de sus correspondientes viscosidades intrínsecas, que dan idea de sus masas molares medias.

Usos PET	Consumo en EE.UU. (2008)	Visc. intrínseca (dl/g)
Botellas	66%	0,70-1,0
Fibra textil	29%	0,55-0,66
Film y cinta	5%	0,65-0,75

Marcas comerciales de fibras de PET son el *Dacron*™ y *Terylene*™. En cambio, *Mylar*™ es una marca de láminas de PET.

Fundamentalmente, se producen dos grados de PET: a) el grado para *fibra textil*, cordones de neumáticos, etcétera, que requiere valores relativamente bajos de $\bar{M}_n$ (entre 15000 y 25000 g/mol); y b) el grado para *botellas* (film soplado), que requiere $\bar{M}_n \geq 30000$ g/mol. Las masas molares mayores del PET para botellas se logran incluyendo a una última etapa de polimerización en estado sólido (*solid phase polymerization*, o SPP), que se lleva a cabo a una temperatura menor que la temperatura de fusión de los cristales.

En botellas para gaseosas, y a efectos de reducir la permeabilidad del gas carbónico y el oxígeno, se usan también soluciones sólidas de PET y PEN. En la tabla siguiente se comparan las propiedades de dichos homopolímeros.

Propiedad	PET	PEN
Temperatura de transición vítrea T_g (ºC)	80	122
Permeabilidad de O_2 ($cm^3mm/[m^2$ día atm])	2,4	0,6
Permeabilidad CO_2 ($cm^3mm/[m^2$ día atm])	12,2	2,4
Transmisión de vapor de agua (g mm/[m^2 día atm])	0,7	0,2
Resistencia a la hidrólisis (h)	50	200
Resistencia a la tracción (MPa)	45	60
Módulo de Young (MPa)	3900	5200
Absorbancia UV a 360 nm (%)	1	17
Resistencia a la radiación (MGy)	2	11
Temperatura de uso mecánico continuo (ºC)	105	160
Contracción húmeda (% a 100 ºC)	5	1
Contracción seca (% a 150 ºC)	1,3	0,6

Se observa que el PEN en general exhibe mejores propiedades que el PET.

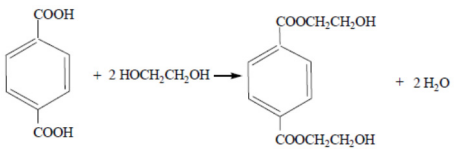
2.5.1. Proceso continuo para la producción de PET en masa

El proceso del PET en masa consta de dos o tres etapas: 1) obtención del monómero AA (el bishidroxietil tereftalato o BHET); 2) *policondensación en fundido* del BHET para obtener PET para fibra; y 3) *policondensación en estado sólido* para aumentar la masa molar y obtener PET para botellas.

Primera etapa: síntesis del bishidroxietil tereftalato (BHET)

Para la síntesis del monómero, existen dos caminos posibles. El *primero* es la esterificación directa del ácido tereftálico (TPA) con etilén glicol (EG) y con desprendimiento de agua.

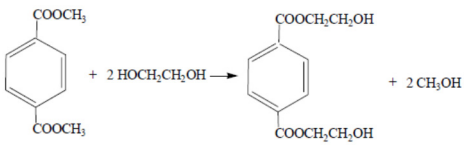
Esta reacción tiene el inconveniente que el ácido tereftálico es parcialmente insoluble en EG, y además no se funde en forma práctica porque sublima a 300 °C.



TPA EG BHET

El *segundo camino* es la transesterificación en fundido del dimetil tereftalato (DMT) con EG a 197 °C, con desprendimiento de metanol y en presencia de catalizadores como el Co(II) o el acetato de manganeso(II):

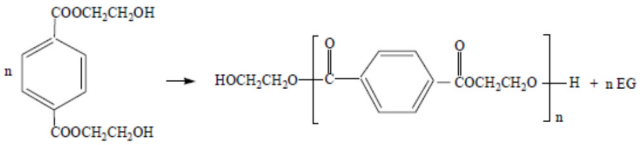
El DMT es bastante soluble en EG y fácil de purificar por recristalización o destilación.



DMT EG BHET

Segunda etapa: policondensación en fundido del BHET a una temperatura muy poco por encima de T_m

La policondensación es una transesterificación:

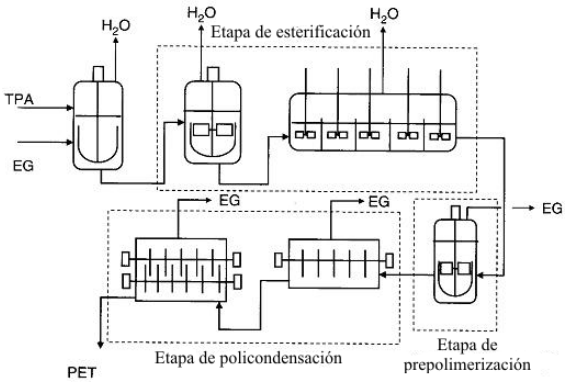


Nótese que mientras que en la obtención del monómero BHET se consume EG; el mismo compuesto se regenera en las etapas de condensación. La segunda etapa consta a su vez de dos subetapas: una *prepolimerización* y una *polimerización*; con un gran incremento de viscosidad entre ambas subetapas.

* * *

La figura siguiente muestra un *flow–sheet* industrial para las etapas 1 y 2 de producción de PET de baja masa molar. El producto es un PET fundido a T > Tm, que permite generar fibras directamente por hilado en seco del fundido o alternativamente producir pellets cristalinos que luego pueden aumentar su masa molar en una tercera etapa de polimerización en fase sólida.

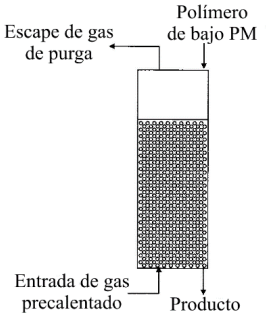
En las dos subetapas de la condensación, se parte de un exceso de EG y se aprovecha su volatilidad relativamente alta para ir eliminándolo por vacío hasta alcanzar la relación estequiométrica deseada de 1:1.



Tercera etapa de polimerización en fase sólida a T < T_m para obtención de alta masa molar

Para aumentar la masa molar, no es viable elevar la temperatura de reacción muy por encima de T_m, por las reacciones secundarias indeseables y la degradación. Este problema se resuelve continuando la reacción a T < Tm en fase sólida (*solid state polymerization* o SSP), es decir en presencia de la fase cristalina. La policonsensación en fundido ocurre a 279 ºC, mientras que para la policondensación en fase sólida se reduce la temperatura hasta 230 °C, es decir por debajo de Tm (= 265 ºC).

A 230 ºC, la velocidad de polimerización decae 6 veces con respecto a 279 ºC, mientras que la degradación térmica decae 40 veces! La figura adjunta muestra el esquema de reactor de lecho móvil para la polimerización en fase sólida. En él, los pellets cristalinos de baja masa molar se mezclan en contracorriente con un gas caliente para que continúen reaccionando a T < Tm.



Fabricación de fibras con PET virgen de baja masa molar

La fibra no se produce a partir del pellet sino directamente por hilado en seco del fundido recién sintetizado, que es forzado a través de hileras. Los filamentos generados permanecen amorfos si se los enfría rápido por debajo de T_g; pero se obtiene una fibra cristalina orientada si se los estira a una T levemente inferior a T_g (*cold drawing*).

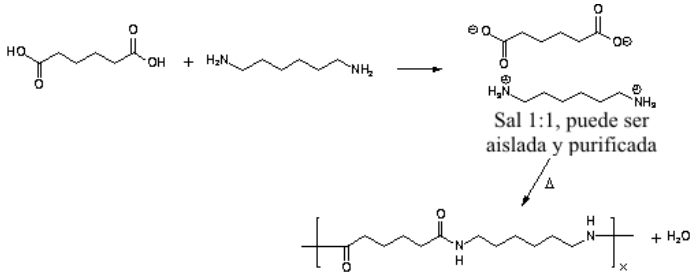
Fabricación de botellas de gaseosas con PET de alta masa molar

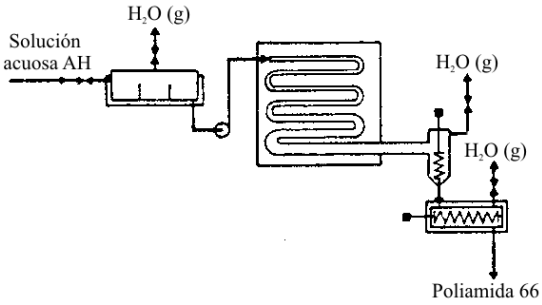
La fabricación de botellas de PET requiere de las siguientes etapas: a) síntesis del polímero de baja masa molar por polimerización en fundido a $T > T_m$, con formación de pellets cristalinos; b) polimerización en fase sólida de los pellets cristalinos en proceso de lecho fluidizado; c) moldeado por inyección para obtener los tubos preformados (*parisons*); y d) obtención de las botellas por calentamiento y moldeo por soplado de las preformas.

2.6. Proceso continuo para la obtención de Nylon 6,6

El Nylon 6,6 se produce mediante una reacción estequiométrica entre el ácido adípico y la hexametilén diamina. La relación estequiométrica se logra formando primero una sal: el adipato de hexametilén amonio (AH). A tales efectos, se mezclan soluciones en metanol de ambos reactivos, se separa la sal generada por precipitación, y se la redisuelve en agua.

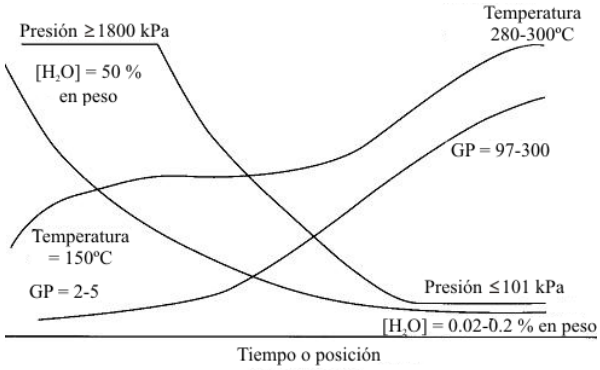
La policondensación se lleva a cabo en un proceso continuo que se alimenta con una solución acuosa de AH y debe eliminarse el agua a lo largo del mismo. Las figuras siguientes muestran el esquema de la reacción y el diagrama de flujo del proceso en masa continuo.





La *prepolimerización* ocurre en el primer reactor de desborde; y en ella se elimina por vacío la mayor parte del agua que viene con la solución y la que se genera por condensación. Luego, se emplea un reactor tubular continuo de *diámetro creciente* para la *primera etapa de polimerización*. El diámetro creciente permite por un lado aumentar el tiempo de residencia a medida que avanza la conversión y por otro facilitar la eliminación del agua de condensación. La *última etapa de la polimerización* ocurre en una bomba de desplazamiento positivo que genera directamente la fibra o produce el pellet.

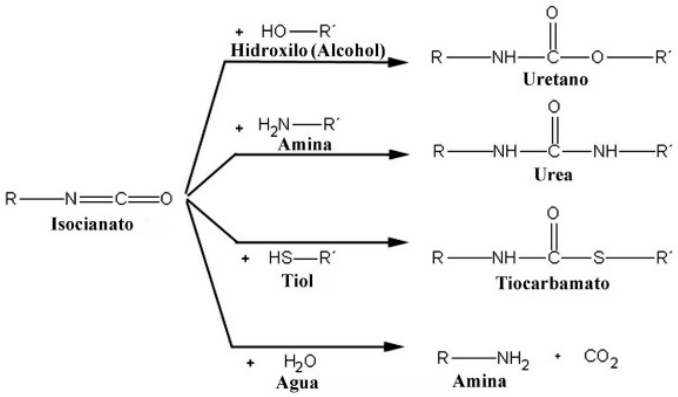
El reactor tubular continuo emula a un proceso *batch*, y se emplea para evitar ensanchar la DMM obtenida con respecto a la teórica esperada en el caso *batch*, que es del tipo Schulz–Flory. La figura siguiente muestra los perfiles de la presión, la concentración de agua, la temperatura y el grado de polimerización (GP) a lo largo de las etapas de polimerización en el reactor tubular y la bomba de extracción. Nótese que a la entrada del reactor tubular, la mayor parte del agua de condensación ya se eliminó en el reactor de desborde.



En ciertos casos, se requiere limitar las masas molares del Nylon 6,6 para fibra. Esto se logra con el agregado de metanol (un alcohol monofuncional) que desactiva las cadenas crecientes. Y como en el caso del PET, también puede requerirse de una etapa final de polimerización en estado sólido para aumentar las masas molares si se desea emplear el polímero como un termoplástico resistente.

2.7. Síntesis de poliuretanos

El grupo *isocianato* es muy reactivo. Por un lado, genera varios grupos químicos internos por condensación, y además reacciona con el agua generando CO_2:

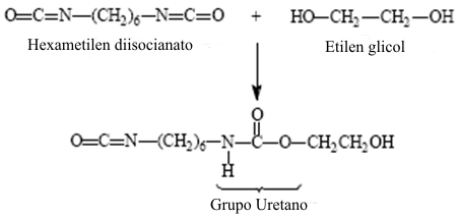


Los poliuretanos (PUs) poseen una enorme diversidad de aplicaciones como:

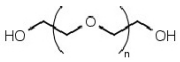
- *plásticos resilientes* (ruedas de patineta, paragolpes de coches, etcétera);
- *espumas rígidas* (en paneles aislantes), o espumas blandas (gomaespumas);
- *fibras elastoméricas* (Lycra);
- *recubrimientos resistentes* (pinturas y barnices), etc.

Si bien normalmente los materiales generados son entrecruzados, también se producen termoplásticos.

Por ejemplo, se generan *poliuretanos lineales* mediante la poliadición entre un *diisocianato* alifático y un *diol* (el etilén glicol):

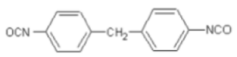


Alternativamente, el *diol* puede ser un prepolímero blando como el PEG (un PEG de 20000 g/mol exhibe una Tg de -22 ºC y una Tm de 59 ºC).



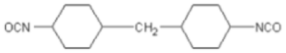
La siguiente tabla muestra a los principales diisocianatos comerciales:

Diisocianato de 4,4'–difenilmetano (MDI)



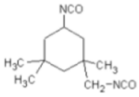
Diisocianato de 2,6– y 2,4–tolueno (TDI)

Diisocianato de 4,4'–diciclohexilmetano (H_{12}MDI)

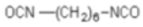


Diisocianato de 1,4–ciclohexano (CDI)

Diisocianato de isoforona (IPDI)

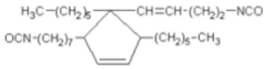


Diisocianato de 1,6–hexametileno (HDI)



Diisocianato de 1,1,6,6–tetrahidroperfluorohexametileno (TFDI)

Diisocianato de dimetilo (DDI)



2.7.1. Moldeo por inyección y reacción (*reaction injection moulding* o RIM)

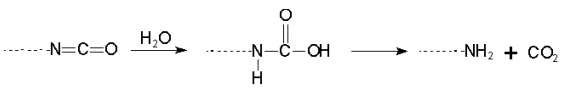
En los procesos RIM se parte de dos compuestos líquidos: un poliol y un isocianato. Los reactivos se mezclan e inyectan rápidamente en un molde frio. El PU se produce *in situ* en alrededor de un minuto.

Se emplean comonómeros bi– o multifuncionales para producir piezas flexibles o rígidas en forma automática y secuencial. Los materiales obtenidos pueden ser espumas o sólidos. Además, se pueden generar materiales compuestos (*composites*) por refuerzo con fibras o cargas sólidas. La tabla siguiente muestra la diversidad de materiales que se obtienen por procesos RIM y los nombres correspondientes.

Material	Flexible	Rígido
Espuma	Espuma flexible	Espuma estructural RIM
Sólido	RIM elastomérico	RIM sólido
Reforzado con fibras	RIM reforzado (RRIM)	
Materiales compuestos	RIM estructural (SRIM)	

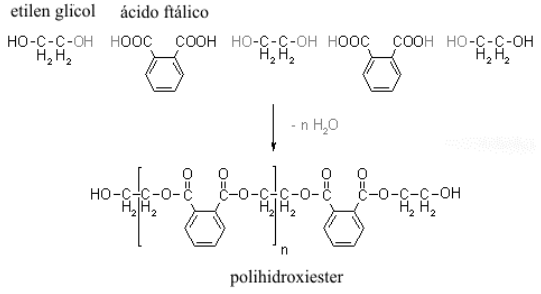
2.7.2. Espumas semi–rígidas de poliuretano

El espumado se logra de dos formas posibles. Una de ellas es agregar trazas de agua, para generar CO_2 por hidrólisis del isocianato:

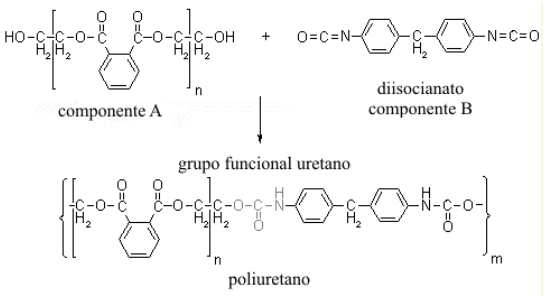


La otra forma es agregar hidrocarburos livianos como agentes de soplado, que se volatilizan por la alta exotermia de la reacción.

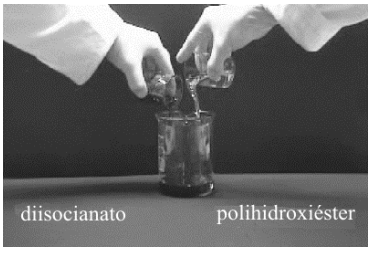
Analicemos la producción de espumas semirrígidas con “piel” no espumosa, como las empleadas en los paneles interiores de automóviles. En este caso, se utiliza pentano como agente de soplado y un polihidroxiester como diol. El polihidroxiester es un diol con hidroxilos terminales, que a su vez se obtiene por condensación entre el ácido ftálico y un exceso de EG:



El macrodiol se lo disuelve en pentano (componente A) y se lo hace reaccionar con un diisocianato como el MDI (componente B). Y la reacción genera grupos uretano.



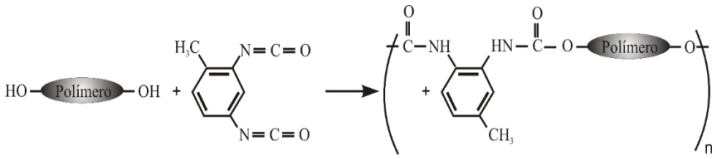
En el interior más caliente de la mezcla reaccionante, el gas generado por vaporización del pentano queda atrapado en ella, y resulta una espuma. En cambio, en la superficie fría de la mezcla no alcanza a vaporizar y se forma una “piel” externa no espumada menos blanda que aisla térmicamente a la reacción, y contribuye a que la reacción continúe internamente. Las siguientes fotografías muestran el comienzo y fin de esta reacción en laboratorio cuando se lleva a cabo en un vaso de precipitados (fotos tomadas de un video producido en la Univ. de Regensburg).



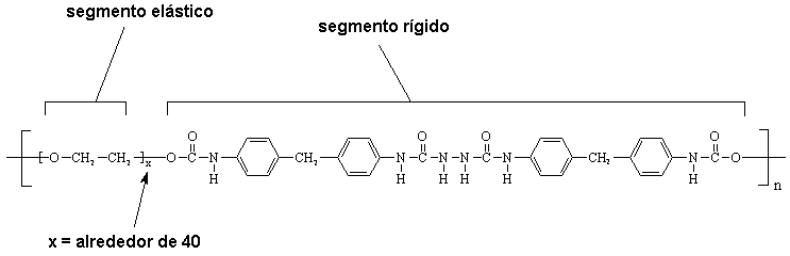
2.7.3. Fibras elásticas de poliuretano (Lycra™)

Las *fibras elásticas* son *copolímeros lineales multibloque segmentados*, compuestos por una sucesión de bloques duros (cortos y polares), seguidos por bloques

blandos (largos y no polares). Los bloques duros contienen a los grupos uretano generados, mientras que los blandos provienen de un prepolímero que es un macrodiol. La reacción básica es la generación de grupos intermedios uretano (–NHCOO–) por reacción entre los extremos reactivos hidroxilo (–OH) e isocianato (–N=C=O). Por ejemplo, el esquema siguiente muestra la reacción entre un macrodiol y el toluén diisocianato (TDI):

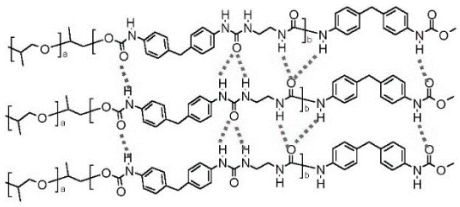


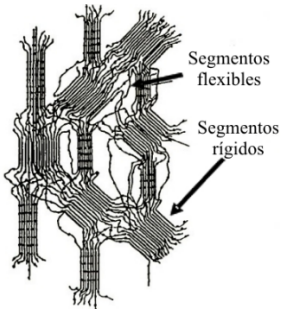
A altas temperaturas, los isocianatos también pueden reaccionar entre sí, generando uniones *diurea*, que (como los grupos uretano normales) también conforman segmentos duros. La fibra Lycra presenta una estructura lineal compleja con grupos uretano y urea en la cadena principal:



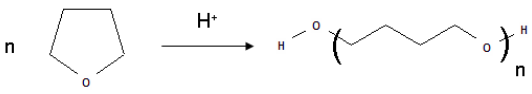
Estos materiales exhiben morfologías de dos fases: una gomosa amorfa y otra cristalina rígida conformada por grupos urea o uretanos atraídos entre sí por puentes H intermoleculares.

Las fibras Lycra son *elastómeros termoplásticos*, con dominios cristalinos o duros dispersos en dominios blandos y flexibles.

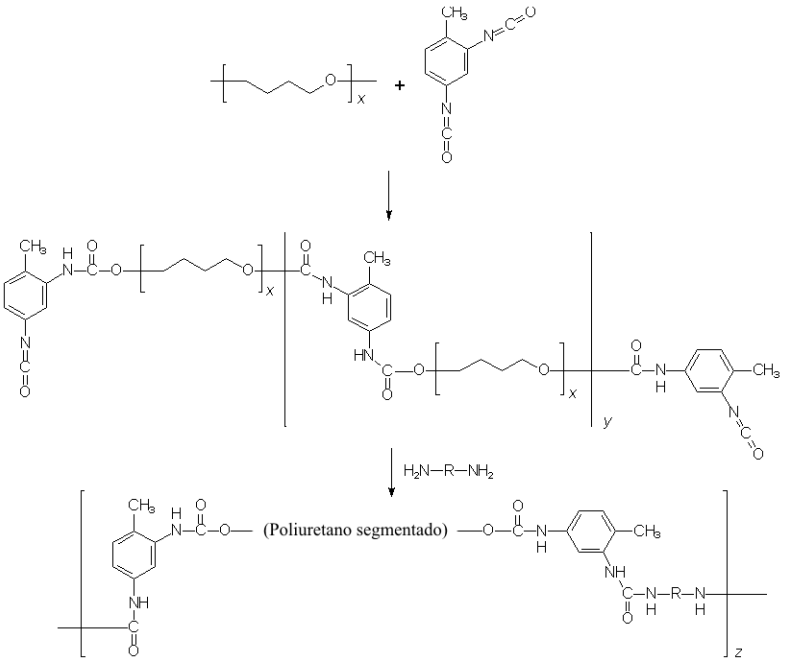




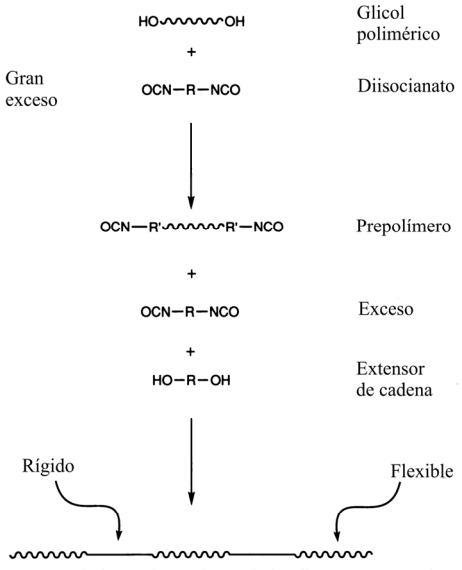
Para producir estos copolímeros multibloque se emplean normalmente procesos de tres etapas. En la Etapa 1), se produce un macrodiol de $M \approx 1000$ g/mol y muy baja T_g: el polióxido de tetrametileno o politetrahidrofurano hidroxi-terminado mediante una polimerización por apertura de anillo del THF:



Las etapas 2 y 3 se ilustran en la figura siguiente. La Etapa 2) es una reacción entre el macrodiol y un *exceso* de *diisocianato*, para obtener un prepolímero con grupos isocianato terminales y unos pocos grupos uretano unidos a cadenas internas del macrodiol. En la Etapa 3), se agrega una *diamina* de baja masa molar para extender las cadenas del prepolímero y generar la fibra elástica final. Nótese que la diamina es de funcionalidad 4, y por lo tanto puede potencialmente generar puntos de ramificación o de entrecruzamiento.



Como alternativa al esquema anterior, puede sustituirse la diamina de la Etapa 3 por un diol corto como el *butanodiol*, que actúe como extensor de cadena. En tal caso, se obtienen los denominados *poliuretanos segmentados lineales*. El esquema adjunto ilustra los extremos reactivos de las moléculas necesarias para obtener poliuretanos lineales multibloque.



2.8. Polimerizaciones del Tipo II (AA + BB) mediante procesos interfaciales

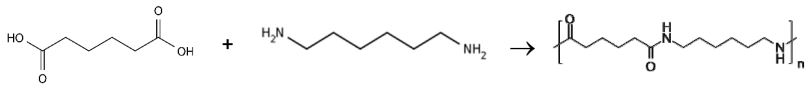
Las policondensaciones de AA + BB *en fundido* presentan dos problemas: 1) las temperaturas de reacción altas pueden generar productos secundarios indeseables; y 2) es difícil lograr la condición de equimolaridad que es requerida para producir altos polímeros.

Ambos problemas se resuelven con las denominadas *polimerizaciones interfaciales de baja temperatura*. En estos procesos, los comonómeros AA y BB se disuelven primero en solventes distintos e inmiscibles entre sí. Luego, se mezclan las soluciones, y el polímero que se forma en la interfaz precipita en ella y no difunde. Como la reacción es rápida a bajas temperaturas, se evitan las reacciones secundarias indeseables. Durante la reacción, las difusividades de los comonómeros son mucho más altas que la difusividades del polímero generado, y por ello sólo los comonómeros son capaces de alcanzar los extremos reactivos del polímero y reaccionar con él en forma alternada. En definitiva, debido al *control difusivo*, se produce un alto polímero mediante un mecanismo cinético que es esencialmente una condensación alternante de los comonómeros con el polímero, y con muy pocas reacciones polímero–polímero. La cinética resultante equivale entonces a una polimerización en cadena, pero inducida por difusión.

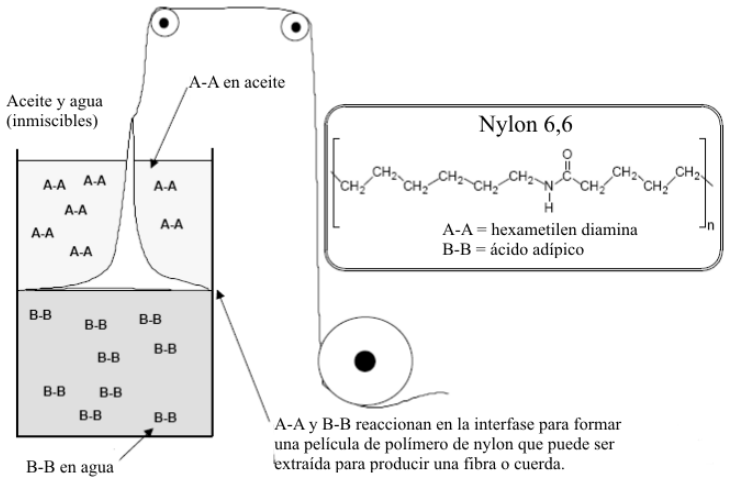
2.8.1. Procesos interfaciales en reactores bifásicos no agitados: obtención de Nylons 6,6 y 6,10 mediante procesos de filamento continuo

Proceso del Nylon 6,6

Recordemos la reacción global del Nylon 6,6:

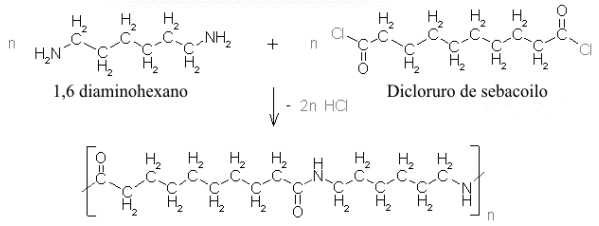


En el proceso interfacial sin agitación, se carga primero una *solución acuosa* (más densa) de ácido adípico (o hexanodioico), y después una *solución en un aceite* (menos densa) de hexametilén diamina (o diamino hexano). La polimerización ocurre en la interfaz, y para que la reacción pueda continuar se requiere extraer el polímero generado en forma de filamento (ver figura siguiente).



Proceso del Nylon 6,10

Una polimerización equivalente y muy espectacular consiste en la obtención de la polihexametilén sebacamida (o Nylon 6,10) en reactor bifásico no agitado mediante un proceso de filamento continuo. La reacción global involucra la formación de grupos amida (–NHCO–) por condensación entre los grupos amina del 1,6 diamino hexano (en solución acuosa de carbonato de sodio) y los átomos de cloro del dicloruro del ácido sebacoílico disuelto en hexano:

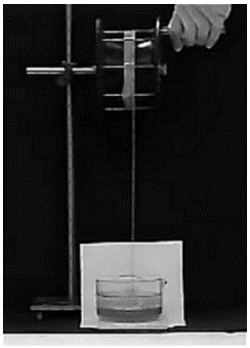


El Nylon 6,10 exhibe Tg = 50 °C y T_m = 224 °C; y se lo emplea en equipos de deporte, cerdas de cepillos, etc.

A continuación, se describe un experimento de laboratorio que fue tomado de un video producido por el Depto de Química Orgánica de la Univ. de Regensburg. Primero, se disuelven 4 g de 1,6 diaminohexano en 100 ml de una solución de

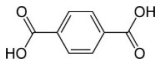
Na_2CO_3 (5 g de $Na_2CO_3.10H_2O$ en 100 ml de agua destilada) y se agregan 5 gotas de fenolftaleína. Luego, se disuelven 10 ml de cloruro de sebacoilo en un segundo vaso conteniendo 100 ml de hexano. Primero, se coloca la solución de diaminohexano en un cristalizador; y luego se transfiere la solución de cloruro de sebacoilo en hexano al cristalizador en forma lenta, virtiéndola sobre una varilla de vidrio sumergida en la hexametién diamina.

Se forma un *film* de polímero blanco entre las dos soluciones inmiscibles; y la fenolftaleína agregada a la solución acuosa inferior aumenta la visibilidad de la interfaz. Se toma el film con unas pinzas y se lo extrae lentamente desde las dos soluciones, cuidando que no toque las paredes laterales. Se forma una fibra que se va enrollando en un carretel, hasta que se agota uno de los dos reactivos (ver fotografía adjunta).



2.8.2. Procesos interfaciales en reactores bifásicos agitados. Obtención de la polietilén tereftalamida (una poliamida)

La figura adjunta ilustra la estructura del ácido tereftálico.



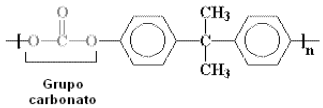
La polietilén tereftalamida se obtiene en un reactor heterogéneo altamente agitado durante 10 min. y a T ambiente. La reacción interfacial global se muestra a continuación, e involucra una solución acuosa de la etilén diamina y una solución en solvente orgánico (el cloruro de metilo) del dicloruro del ácido tereftálico:

Diamina en solución acuosa de HOK		Dicloruro del ácido tereftálico disuelto en cloruro de metilo		Polietilén tereftalamida en interfaz
$H_2N–(CH_2)_2–NH_2$	+	Cl–CO–$(CH)_6$–CO–Cl	–clH →	–[–NH–$(CH_2)_2$–NH–CO–$(CH)_6$–CO–]$_n$–

Luego de una rápida reacción, el polímero se filtra, se lava y se seca. Pero el ejemplo industrial más importante de reacciones por pasos en reactores multifásicos agitados se describe a continuación y corresponde a la producción del policarbonato del bisfenol A.

2.9. Policarbonato del bisfenol A

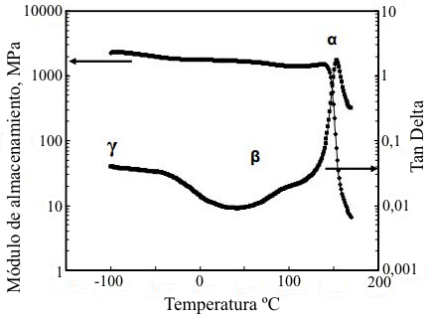
El policarbonato (PC) del bisfenol A (BPA) es un plástico amorfo y transparente de alta Tg cuya estructura molecular es:



A pesar de su alta Tg (= 159 °C), entre -2 y +140 °C, el material es no quebradizo, tenaz y resistente al impacto. También, la presencia de grupos fenilos en su cadena principal lo hace resistente a la degradación térmica hasta 600 °C. El material se moldea a 220 °C, y se emplea como "vidrio" irrompible en lámparas externas, discos compactos, etc. La alta resistencia al impacto del PC se debe al volumen libre relativamente grande de este plástico amorfo: un 50% mayor que el volumen libre de la mayoría de los plásticos amorfos.

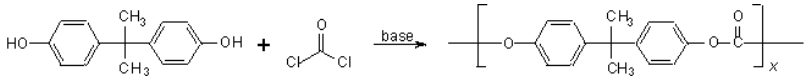
La figura siguiente muestra un ensayo dinámico–mecánico de un PC. La curva de tan δ demuestra que existen relajaciones moleculares de baja temperatura que permiten ablandamientos con caídas del módulo de almacenaje.

A unos 150 ºC, se observa una relajación α por rotaciones segmentales de cadenas, que caracteriza a la Tg. Pero además, a temperatura ambiente (a $T_{amb.}$ < Tg) se observa una relajación β que se asocia al movimiento conjunto de muchas moléculas y permite disipar tensiones y resistir al impacto a temperaturas relativamente bajas.

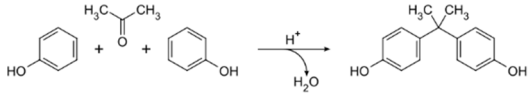


2.9.1. Producción del policarbonato del bisfenol A en reactor agitado mediante el proceso *batch* interfacial trifásico

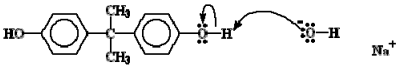
El proceso *batch* interfacial es el método más importante para la producción industrial de PC. Se lleva a cabo a temperatura ambiente, y la reacción global involucra a un diol (el bisfenol A) y a un gas (el fosgeno):



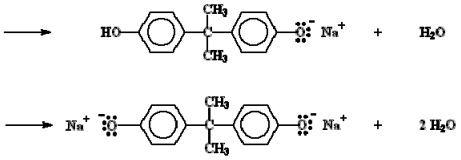
El bisfenol A (BPA) se produce primero en el mismo reactor de polimerización, a partir de fenol y acetona:



Para producir el PC se emplean dos soluciones inmiscibles: una de *BPA en diclorometano* y otra de *HONa en agua*; y la mezcla líquida se agita fuertemente bajo burbujeo del *gas fosgeno*. La agitación asegura que los reactivos orgánicos (el BPA y el fosgeno) entren en contacto con el HONa de la solución acuosa. El proceso es altamente exotérmico. El mecanismo de la reacción es como sigue.

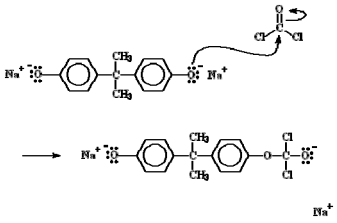


Inicialmente, el bisfenol A reacciona con el HONa para generar la sal sódica correspondiente:

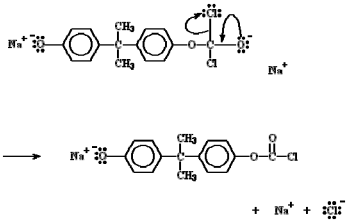


La *polimerización* requiere de dos etapas. En la primera etapa (de *fosgenación*), el anión de la sal ataca al C electropositivo del fosgeno para formar el *cloroformato del bisfenol A* en los dos pasos que se muestran a continuación:

1er paso:

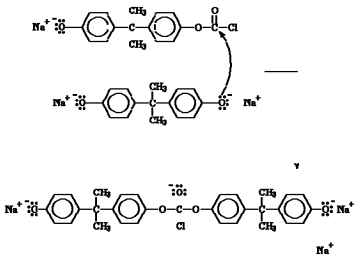


2do paso:

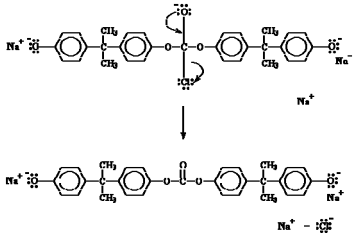


La segunda etapa, (de *condensación*) también ocurre en dos pasos, por ataque de la sal sódica al cloroformato:

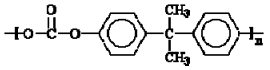
1er paso:



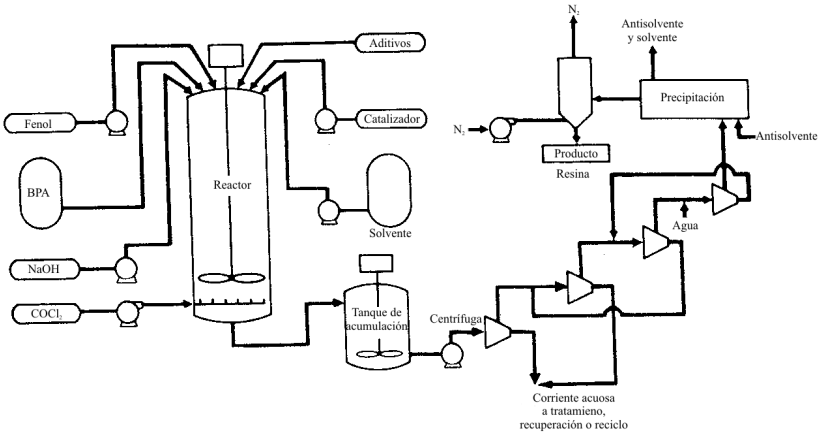
2do paso:



Y la propagación continúa hasta obtener el PC:



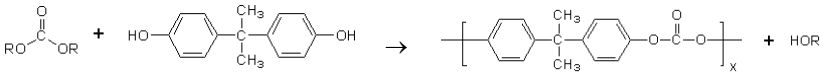
El producto de la reacción contiene entre 15 y 20% en peso de PC. El polímero sólido se recupera por evaporación del solvente diclorometano. La figura siguiente ilustra el proceso *batch interfacial:*



Las etapas de *fosgenación* (o formación del cloroformato) y de *policondensación* duran unos 25 min. cada una, y se llevan a cabo a temperatura ambiente (25 ºC). Para limitar la masa molar, puede ser necesario agregar fenol (un alcohol monofuncional).

Proceso continuo en fundido

Como alternativa al método interfacial con fosgeno, el PC también puede producirse en procesos continuos en fundido, que son menos comunes. En lugar de emplear fosgeno, se parte de un dimetil (o difenil) carbonato:



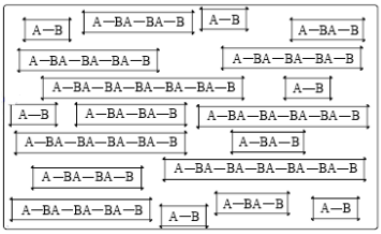
3. MODELADO MATEMÁTICO PARA SIMULAR LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS LINEALES POR PASOS EN REACTORES *BATCH*

A continuación, presentaremos dos tipos muy distintos de modelos matemáticos para simular las síntesis de polímeros lineales por pasos llevadas a cabo en reactores *batch*: unos más limitados que se denominan *probabilísticos* (o *algebraicos*) y otros más generales que se denominan *determinísticos* (o *diferenciales*).

3.1. Modelos probabilísticos para la variación de las longitudes medias de cadena y la DMM con el grado de avance

Se generan polímeros lineales de dos maneras posibles. En las polimerizaciones del Tipo I, se parte de un único monómero genérico A–B, y en todo momento el número de moléculas es igual a la mitad de los grupos terminales sin reaccionar (ver figura siguiente).

Lo último también es válido para polimerizaciones del Tipo II (de A–A + B–B), siempre que se parta de cantidades equimolares de ambos reactivos.



Los modelos *probabilísticos* que se describirán a continuación son algebraicos y fueron desarrollados principalmente en la primera mitad del S XX, cuando era todavía imposible resolver sistemas de ecuaciones diferenciales no lineales numéricamente en forma digital. Y en esa época tampoco existían técnicas analíticas como la cromatografía de exclusión por tamaños, por lo que era imposible entonces verificar las DMMs que fueron predichas por la teoría.

3.1.1. Polimerizaciones de monómeros AB (caso de los aminoácidos)

Un monómero del tipo AB garantiza la estequiometria de grupos reactivos A y B; y durante la reacción todas las cadenas contienen en sus extremos un grupo A y un grupo B sin reaccionar:

$$AB + AB \rightarrow A\text{–}BA\text{–}B \qquad (o\ (AB)_2)$$
$$AB + (AB)_2 \rightarrow A\text{–}BA\text{–}BA\text{–}B \qquad (o\ (AB)_3),\ etc.$$

La reacción genérica es:

$$(AB)_r + (AB)_s \rightarrow (AB)_{r+s}$$

En las expresiones anteriores consideramos a los extremos sin reaccionar como una unidad repetitiva más por molécula. Se desea predecir cómo crece la longitud de cadena media en número ($\bar{r}_n$) con el grado de avance (p).

Hipótesis del modelo cinético

Adoptemos las siguientes suposiciones: 1) las reactividades de A o B no dependen de la masa molar de la molécula a la que pertenecen; y 2) se desprecian las reacciones intramoleculares que generan moléculas cíclicas.

Longitud de cadena media en número *vs* grado de avance

Llamemos N_0 al número inicial de moléculas AB; y N al total de moléculas remanentes en un determinado instante. Entonces, la media en número de la longitud de cadena (o grado de polimerización) se calcula como:

$$\bar{r}_n = \frac{\text{Nº total de moléculas de monómero}}{\text{Nº total de moléculas remanentes}} = \frac{N_0}{N}$$

donde N_0 surge de la receta y N puede determinarse midiendo grupos terminales sin reaccionar por espectroscopía o por titulación.

Definimos el grado de avance (p) como:

$$p = \frac{\text{Unidades reaccionadas de A}}{\text{Unidades iniciales de A}} = \frac{\text{Unidades reaccionadas de B}}{\text{Unidades iniciales de B}}$$

$$p = \frac{\text{Nº unidades repetitivas totales}}{\text{Nº inicial de moléculas}}$$

Por lo tanto:

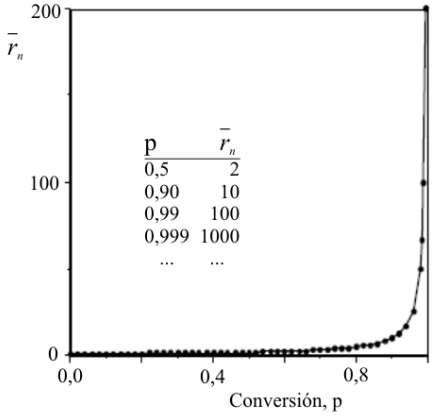
$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0}$$

$$N = N_0(1 - p)$$

Pero como $\left(\bar{r}_n \equiv \frac{N_0}{N}\right)$, entonces resulta:

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-p} \qquad \text{(}\textit{Ecuación de Carothers}\text{)}$$

La ec. de Carothers se representa en el gráfico siguiente.



El gráfico anterior implica que para obtener altos polímeros se requieren grados de avance cercanos a 1; siendo $p = 1$ un límite inalcanzable. Nótese que habiendo reaccionado la mitad de los grupos reactivos, el producto es todavía en promedio sólo un dímero.

Con altos polímeros y siempre en el caso de las poliadiciones por pasos, podemos escribir:

$$\bar{M}_n = \bar{r}_n \times M_{\text{u.rep.}}$$

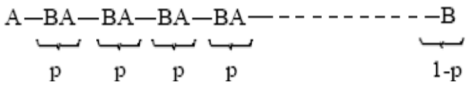
donde $M_{\text{u.rep.}}$ es la masa molar de la unidad repetitiva. Nótese que la ecuación anterior generaría un pequeño error en el caso de las policondensaciones.

Distribución de longitudes de cadenas del tipo Schulz–Flory

Deseamos estimar la evolución con el grado de avance de la distribución discreta de longitudes de cadena en base al número $N_r(r)$ y en base al peso $w_r(r)$. A tales efectos, analicemos cuál es la probabilidad de que una molécula tomada al azar contenga exactamente r unidades repetitivas (sea un r–mero) a un grado de avance arbitrario p.

Sea A* el extremo reactivo A de una molécula tomada al azar. Llamemos *p* a la probabilidad de que el grupo B contiguo al A* mencionado *haya reaccionado*. Y en tal caso, la probabilidad que el mismo grupo B contiguo a A* *no haya reaccionado* es (1 – *p*).

Siguiendo, la probabilidad que A* tenga ahora *al menos* 2 unidades repetitivas reaccionadas (es decir, que la molécula sea A*–(BA)–(BA)–B~~~ con $r \geq 3$) vale $p \times p$. Y en general, la probabilidad (P_r) que la molécula tomada al azar *sea exactamente un r–mero* será:



$$P_r = p^{r-1}\,(1 - p)$$

donde hemos computado a los extremos sin reaccionar A y B como una unidad repetitiva más. Pero la probabilidad de que una molécula tomada al azar contenga exactamente *r* unidades también debe coincidir con la fracción molar de *r*–meros en la mezcla, es decir:

$P_r = X_r$ = Fracción molar de *r*–meros al grado de avance *p*

Por lo tanto, la *distribución de longitudes de cadena en base al número* resulta directamente:

$$X_r = \frac{N_r}{N} = p^{r-1}\,(1 - p); \quad (r = 1, 2, 3,....) \qquad \text{(Ec. de Schulz–Flory)} \quad (1)$$

Alternativamente, reemplazando a *N* por $N_0(1 - p)$, se obtiene la distribución en número de la forma $N_x(r)$; es decir, empleando en ordenadas la variable *extensiva* N_r en lugar de la variable *intensiva* X_r:

$$N_x(r) = N_0\,(1 - p)^2\,p^{r-1}; \qquad (r = 1, 2, 3,....)$$

Por otra parte, la *distribución de longitudes de cadena en base al peso* es:

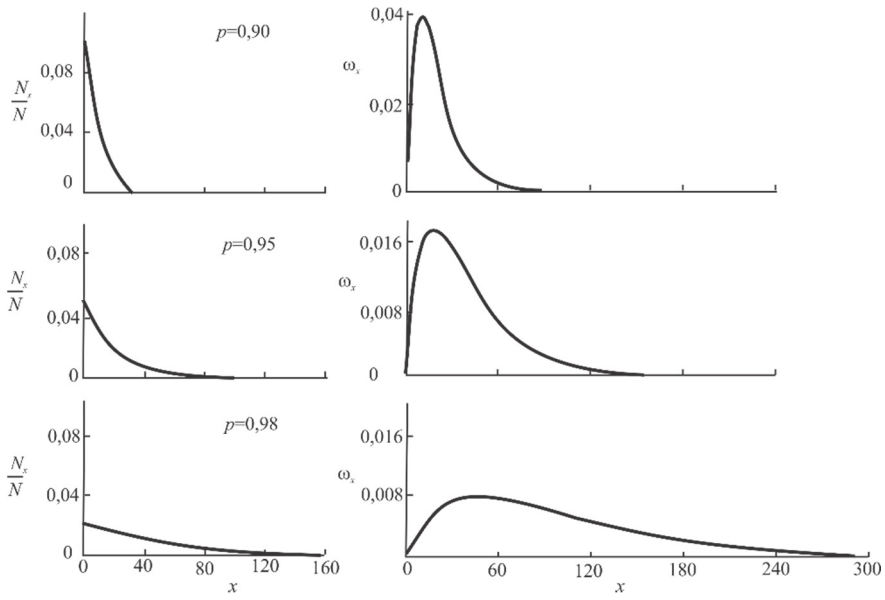
$$\text{Fracción. másica de } r\text{–meros: } \omega_r(r) = g_r(r)/G = \frac{r\,N_r(r)\,M_{\text{u.rep.}}}{N_0\,M_{\text{u.rep.}}}$$

Entonces, simplificando y reemplazando a $N_r(r)/N_0 = (1 - p)^2\,p^{r-1}$, resulta:

$$\omega_r(r) = r\,(1 - p)^2\,p^{r-1}; \qquad (r = 1, 2, 3,....) \qquad \text{(Ec. de Schulz–Flory)} \qquad (2)$$

Nótese lo siguiente: 1) la ec. (2) se obtiene multiplicando a la ec. (1) por *r*; 2) las distribuciones parten de $r \geq 1$, porque el monómero siempre se incluye en la distribución (ojo!: no parten de $r = 0$); 3) el monómero es siempre la especie más abundante del punto de vista del número de moles, pero no del punto de vista de las fracciones en peso; y 4) las distribuciones halladas son discretas con *r* entero, positivo y con ($r_{\text{máx.}} \to \infty$).

Las siguientes figuras muestran las distribuciones discretas de Schulz–Flory (en número y en peso) con *p* = 0,9; 0,95; y 0,98.



Distribuciones exponenciales aproximadas a altas conversiones

Los términos exponenciales de *r* en las ecs (1) y (2) son difíciles de calcular a altos valores *r*. Por ello, a continuación derivaremos unas expresiones aproximadas equivalentes que emplean logaritmos y son de cálculo más sencillo.

Introduciendo $\left(\bar{r}_n = \frac{1}{1-p}\right)$ en $[\omega_r(r) = r\,(1-p)^2\,p^{r-1}]$, resulta:

$$\omega_r(r) = \frac{r\,p^{r-1}}{(\bar{r}_n)^2}.$$

Pero con $\bar{r}_n >> 1$, podemos escribir: a) $p^{r-1} \approx p^{r+1}$; y b) $p \approx 1$; y c) $\bar{r}_n \approx -\frac{1}{\ln p}$

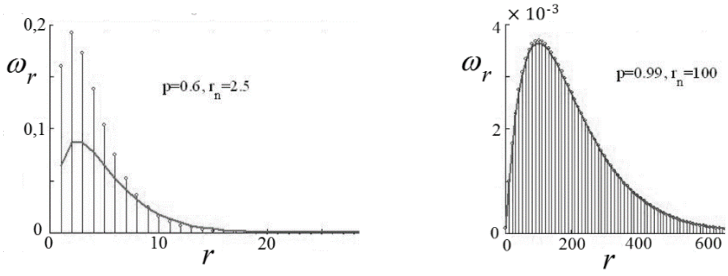
Reemplazando en la anterior, resulta:

$$\omega_r(r) \approx \frac{r\,p\,p^r}{(\bar{r}_n)^2} = \frac{r\,p\,e^{(r\ln p)}}{(\bar{r}_n)^2} = \frac{r\,p\,e^{\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right)}}{(\bar{r}_n)^2}$$

$$\omega_r(r) \approx \left(\frac{r}{\bar{r}_n{}^2}\right) e^{\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right)} \qquad (3)$$

$$X_r(r) \approx \left(\frac{1}{\bar{r}_n{}^2}\right) \mathrm{e}^{\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right)} \qquad ; \quad (r = 1, 2, 3, \ldots.) \qquad (4)$$

Con estas expresiones aproximadas se comete bastante error con los oligómeros, pero se reproducen muy bien los altos polímeros. Para $\bar{r}_n$ = 2,5 (fig. a); y para $\bar{r}_n$ = 100 (fig. b), las figuras que siguen comparan las distribuciones de Schulz–Flory en peso (en barritas discretas) con sus correspondientes aproximaciones exponenciales (en línea continua). Se verifica que la solución es exacta con $\bar{r}_n$ = 100, y aproximada con $\bar{r}_n$ = 2,5.



(a) (b)

Longitudes medias de cadena

A partir de la expresión de la distribución de Schulz-Flory en base al número podemos verificar la ec. de Carothers reemplazándola en la definición de la longitud media en número:

$$\bar{r}_n = \sum r\, X_r = \sum r\, p^{(r-1)}(1-p) = (1-p)\sum r\, p^{(r-1)}$$

Y como $p < 1$, podemos reemplazar la sumatoria por la expresión cerrada:

$$\sum r\, p^{(r-1)} = \frac{1}{(1-p)^2}$$

Reemplazando en la primera, recuperamos la ec. de Carothers:

$$\bar{r}_n = \frac{1}{(1-p)}$$

Calculemos ahora las expresiones para $\bar{r}_w$ y la dispersidad:

$$\bar{r}_w = \sum r\, \omega_r = \sum r^2\, p^{(r-1)}(1-p)^2$$

Y de la expresión conocida:

$$\sum r^2\, p^{(r-1)} = \frac{(1+p)}{(1-p)^3}$$

resulta:

$$\bar{r}_w = \frac{(1+p)}{(1-p)}$$

La dispersidad entonces vale:

$$\frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = (1+p)$$

Por la anterior, nótese que: $\left(\frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} \to 2\right)$ cuando $p \to 1$.

Por último, partiendo de las expresiones anteriores, se puede demostrar que $\overline{\bar{r}_n}$ y $\overline{\bar{r}_w}$ coinciden respectivamente con el máximo y con el punto de inflexión de la DLC en base al peso (ver figura anterior).

Analicemos ahora el caso más común de las polimerizaciones del tipo II.

3.1.2. Polimerización de AA + BB

En las polimerizaciones del PET y del Nylon 6,6, podemos escribir:

$$\text{AA + BB} \rightarrow \text{A–(AB)–B}$$

$$\text{AA + A–(AB)–B} \rightarrow \text{A–(AB)–(BA)–A}$$

$$\text{BB + A–(AB)–B} \rightarrow \text{B–(BA)–(AB)–B}$$

Para garantizar la equimolaridad de AA con BB, hemos visto que: a) en el proceso del Nylon 6,6 se genera una sal entre el diácido y la diamina; y b) en el proceso del PET se parte de un exceso de etilén glicol y se lo va eliminando mediante el vacío.

Como en las polimerizaciones del Tipo I, existe también aquí una única reacción elemental, y todas las moléculas resultan lineales y con extremos reactivos. Pero en este caso coexisten moléculas de extremos A y B con moléculas de dos extremos A y de dos extremos B.

a) Sistema equimolar de $N_{AA}^0 = N_{BB}^0$

En el caso estequiométrico, se demuestra que la ecuación de Carothers y la distribución de Schulz Flory continúan siendo válidas, siempre y cuando se calcule la masa molar de una molécula de longitud *r* empleando la masa molar de la *unidad repetitiva estructural* (M_0) y no con la masa molar de la unidad repetitiva. La masa molar de la unidad repetitiva estructural es la mitad de la unidad repetitiva real, es decir:

$$M_0 = \frac{M \text{ residuo de AA en u. rep.} + M \text{ residuo de BB en u. rep.}}{2}$$

Con M_0, se verifica que ($M_r = M_0\ r$) y también:

$$\bar{M}_n = M_0\ \bar{r}_n; \qquad \bar{M}_w = M_0\ \bar{r}_w$$

b) Sistema con desequilibrio estequiométrico ($N_{AA}^0 < N_{BB}^0$)

Supongamos ahora una reacción con *BB en exceso*, es decir con:

$$R = \frac{N_{AA}^0}{N_{BB}^0} < 1 \qquad (5)$$

Para que el grado de avance *p* pueda alcanzar la unidad, debemos asociarlo al consumo del comonómero en defecto (AA); y entonces:

$$p = p_A = \frac{\text{Unidades reaccionadas de A}}{\text{Unidades iniciales de A}} = \frac{\text{Unidades reaccionadas de A}}{2\ N_{AA}^0}$$

Pero las unidades reaccionadas de A deben coincidir con las unidades reaccionadas de B, y entonces podemos escribir:

$$p = \frac{\text{Unidades reaccionadas de B}}{2\ R\ N_{BB}^0}$$

$$R\ p = \frac{\text{Unidades reaccionadas de B}}{2\ N_{BB}^0}$$

Nótese que el miembro de la derecha es por definición el grado de avance de B; y entonces:

$$p_B = R\ p$$

Para determinar la variación de $\bar{r}_n$ (= N_0/N) con p, debemos hallar expresiones para N_0 y para el número de moléculas remanentes N. El número inicial de moléculas de monómeros es:

$$N_0 = N_{AA}^0 + N_{BB}^0 = N_{AA}^0 \left(1 + \frac{1}{R}\right) = N_{AA}^0 \left(\frac{1+R}{R}\right)$$

A un dado p, si llamamos con N al número de moléculas remanentes, entonces ($2\times$N) es el Nº total de grupos funcionales A– o B– sin reaccionar. El número total de grupos sin reaccionar consta de más grupos B que A, y podemos escribir:

$$2N = 2\ N_{AA}^0(1-p) + 2\ N_{BB}^0(1-R\ p)$$

$$N = N_{AA}^0(1 - p + \frac{1 - R\ p}{R})$$

$$N = \frac{N_{AA}^0}{R}(R - R\ p + 1 - R\ p)$$

$$N = \frac{N_{AA}^0}{R}(1 + R - 2\ R\ p)$$

Entonces, reemplazando en la definición de $\bar{r}_n$:

$$\bar{r}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{N_{AA}^0\left(\frac{1+R}{R}\right)}{\frac{N_{AA}^0}{R}(1+R-2\ R\ p)}$$

$$\bar{r}_n = \frac{1+R}{1+R-2\ R\ p} \qquad (6)$$

Nótese que la ec. (6) verifica a la ec. de Carothers cuando $R = 1$; y que además:

$$\lim_{p\to 1} \bar{r}_n = \frac{(1+R)}{(1-R)}$$

en lugar de tender a ∞ como en la ecuación de Carothers.

La tabla siguiente muestra los valores de $\bar{r}_n$ en una polimerización por pasos de dos monómeros bifuncionales (AA y BB) para varios excesos de B y para varios grados de polimerización p.

p	Exceso de B	R	$\bar{r}_n$
0,98	0%	1,000	50
	0,1%	0,999	47
	1%	0,990	40
0,99	0%	1,000	100
	0,1%	0,999	95
	1%	0,990	67
0,995	0%	1,000	200
	0,1%	0,999	182
	1%	0,990	100
	2%	0,980	68
1	1%	0,99	200

En definitiva, para obtener altos polímeros se requieren las siguientes condiciones: a) proporciones estequiométricas exactas; b) reacción homogénea (o perfectamente agitada); y c) ausencia de reacciones intramoleculares y de reacciones secundarias con impurezas.

En algunos sistemas, las policondensaciones son reversibles, y en tales casos puede alcanzarse la distribución de equilibrio a valores de *p* bastante menores a 1. Sin embargo, en el caso de las policondensaciones el equilibrio puede forzarse hacia los productos si se extrae el producto de la condensación (principio de Le Chatelier).

Nótese que las reacciones intramoleculares también generan moléculas cíclicas inertes de baja M. Eso ensancha la DMM producida e incrementa la dispersidad de masas molares. Sin embargo, nótese que las reacciones intramoleculares no impiden que se puedan seguir generando altos polímeros.

c) Sistema equimolar de AA + BB, pero con el agregado de un reactivo monofuncional (B)

Si bien un problema común de las polimerizaciones por pasos es alcanzar altos polímeros, en ciertos casos puede ser necesario limitar las masas molares. Ello se logra de dos formas posibles: 1) por enfriamiento rápido de la polimerización en fundido; y/o 2) por agregado de un reactivo monofuncional. Un ejemplo de esto último es el agregado de ácido acético en la síntesis de PET para fibra. En este caso, la reacción con el reactivo monofuncional genera un extremo ester inerte, que reduce $\bar{r}_n$:

$$—OH \quad + \quad CH_3COOH \quad \rightarrow \quad —COOCH_3 \quad + \quad H_2O$$

Con reactivos monofuncionales, la ec. (6) anterior sigue siendo válida, pero reemplazando el desequilibrio estequiométrico *R* por:

$$R' = \frac{2\,N_{AA}^0}{2\,N_{BB}^0 + N_B^0}$$

donde N_B^0 es el número de moléculas monofuncionales.

3.2. Modelo diferencial para las evoluciones temporales

El modelo algebraico probabilístico anterior involucra a una única reacción química, de constante cinética *k*. Sin embargo, nótese que la evolución de la DLC (distribución de longitudes de cadena) resulta únicamente función del grado de avance, y por lo tanto independiente de la constante cinética o del tiempo de reacción.

A continuación, desarrollaremos modelos diferenciales determinísticos detallados y no lineales que se basan en resolver computacionalmente los balances de masas de todas las especies intervinientes. Los modelos determinísticos resultantes exhiben varias ventajas frente a los probabilísticos antes vistos: a) pueden extenderse más o menos fácilmente para tener en cuenta el agregado de reactivos monofuncionales, desequilibrios estequiométricos, reacciones secundarias, etcé-

tera; b) simplifican el modelado matemático de reactores continuos de polimerización; y c) permiten estimar las variaciones con el tiempo y con la conversión de variables globales como las masas molares medias.

3.2.1. Evolución temporal de la longitud de cadena media en número

Analicemos en forma teórica cómo varía $\bar{r}_n$ con el tiempo. Supongamos una polimerización de esterificación estequiométrica del Tipo II en presencia de un ácido fuerte, o una reacción genérica de propagación del Tipo I:

$$(\text{A}\sim\sim\text{B})_r + (\text{A}\sim\sim\text{B})_s \xrightarrow{k} (\text{A}\sim\sim\text{B})_{r+s}$$

donde *k* es la única constante cinética del sistema.

Supongamos iguales concentraciones molares iniciales de grupos reactivos ($[A]_0 = [B]_0$), y despreciemos el cambio de volumen por la contracción volumétrica de la reacción. Entonces, podemos escribir el siguiente balance para la variación de la concentración molar de grupos *A* como:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k\ dt$$

Integrando entre $t = 0$ y $t = t$ resulta:

$$\frac{1}{[A(t)]} - \frac{1}{[A]_0} = k\,t$$

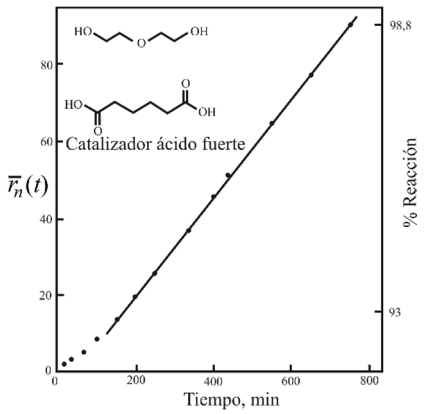
Pero también: $[A(t)] = [A]_0\,(1 - p) = \frac{[A]_0}{\bar{r}_n(t)}$

Reemplazando resulta: $\frac{1}{[A]_0}[\bar{r}_n(t) - 1] = k\,t$

Y finalmente:

$$\bar{r}_n(t) = 1 + [A]_0\,k\,t$$

La última ecuación indica que la longitud media en número *crece linealmente con el tiempo*. Esto último se verifica en los resultados experimentales de la figura siguiente, que corresponde a la síntesis de un poliéster por reacción entre un diácido y un diol.



A efectos comparativos, conviene recordar el crecimiento muy altamente no lineal de $\bar{r}_n$ con p, predicho por la ec. de Carothers.

3.2.2. Evolución temporal de la distribución de longitudes de cadena

Consideremos ahora un modelo más general que nos permita calcular las evoluciones temporales de reactivos y productos, como así también de la DLC generada. A tales efectos, planteamos primero un balance de materia para todas las especies moleculares generadas, y luego resolvemos en forma numérica el sistema de ecuaciones diferenciales resultante.

Mecanismo de la reacción

Llamemos P_1 al monómero AB; y P_j a una especie polimérica de longitud j (= 2, 3, 4, ...). Dicha especie contiene (j -1) unidades reaccionadas y los extremos A y B sin reaccionar que equivalen a una unidad repetitiva adicional. Planteamos una ecuación para el monómero (que sólo se consume) y un número suficientemente grande de especies poliméricas, que se generan y se consumen:

$$P_1 + P_s \xrightarrow{k} P_{s+1} \qquad (s \geq 1)$$
$$P_i + P_{j-i} \xrightarrow{k} P_j \qquad (i, j \geq 2)$$

Balances de masa

Sea $[P] = \sum_{s=1}^{\infty}[P_s]$ la concentración molar total de polímero (que incluye al monómero). Entonces, podemos escribir:

$$\frac{d\,[P_1]}{dt} = -2\ k\ [P_1][P]$$

$$\frac{d[P_j]}{dt} = k\sum_{i=2}^{j-1}[P_i][P_{j-1}] - 2\,k[P_j][P]; \quad (j = 2, 3, \ldots)$$

donde $[P_j](t)$ con (j = 1, 2, 3, ...) representa a la DLCN acumulada. En las ecuaciones anteriores, dos de los términos incluyen el factor 2. Dicho factor tiene en cuenta que cuando reaccionan dos moléculas cualesquiera se obtiene el mismo resultado de dos formas posibles distintas: por reacción del grupo A de la molécula 1 con el grupo B de la molécula 2, o al revés. En cambio, en el término de generación que

implica a la sumatoria, ambas posibilidades se tienen en cuenta en forma automática al desarrollar la suma, por lo que el factor correspondiente es la unidad.

Igualando a 0 el conjunto de ecuaciones diferenciales anteriores, pueden derivarse expresiones analíticas para la distribución de longitudes de cadena en base al número (DLCN), que resulta del tipo Schulz–Flory o "más probable". Por último, la evolución temporal del grado de avance se calcula con:

$$p(t) = \frac{[P_1]_0 - [P](t)}{[P_1]_0}$$

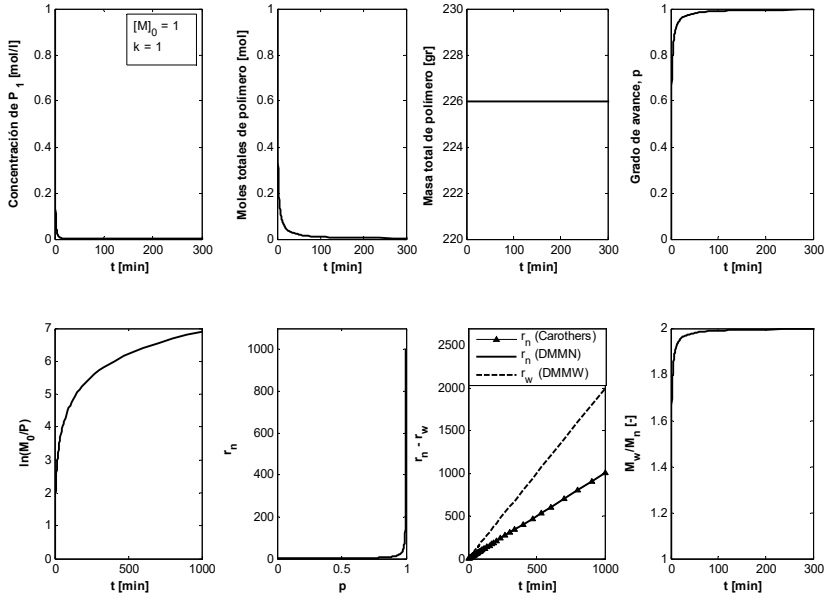
Ejemplo de simulación

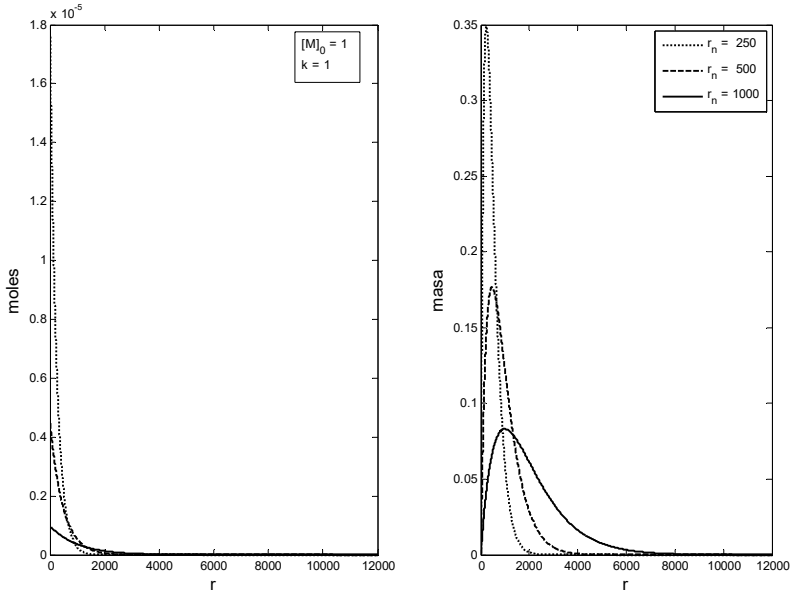
Simulemos una poliadición por pasos (p. ej., para la obtención de una poliamida lineal), empleando los siguientes parámetros:

$$[P_1]_0 = 1 \text{ mol/L}$$

$$k = 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Los resultados se muestran a continuación, y se obtuvieron resolviendo numéricamente el sistema diferencial antes presentado. En las figuras que siguen se muestran primero las evoluciones de las principales variables globales, y luego las distribuciones normalizadas de las longitudes de cadena en base al número y en base al peso cuando los valores de $\bar{r}_n$ alcanzan 250, 500 y 1000.





Nótese lo siguiente: a) $\bar{r}_n(p)$ responde a la ecuación de Carothers; b) $\bar{r}_n(t)$ resulta lineal; c) $[\bar{r}_w/\bar{r}_n](t)$ tiende a 2; y d) las distribuciones de la figura anterior son del tipo Schulz–Flory, y coinciden con las desarrolladas en forma independiente por el modelo estocástico algebraico.

4. POLIMERIZACIONES POR PASOS CON FORMACIÓN DE REDES INFINITAS. TIPOS DE REACCIONES Y DIAGRAMAS TTT

4.1. Síntesis y curado de resinas del fenol–formaldehído, urea–formaldehído y melamina–formaldehído

4.1.1. Resinas del fenol–formaldehído (FF)

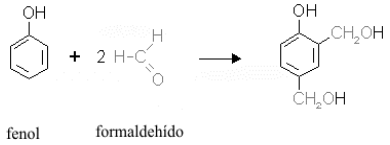
Las resinas del fenol–formaldehído (o *Bakelita*) fueron el primer polímero totalmente sintético desarrollado por el hombre. El danés Leo Bäkeland, patentó su invento en 1909, sin tener idea de que se trataba de un polímero de red infinita. Logró hacerse rico con su invención, porque el material resultó con buenas propiedades termomecánicas y se obtuvo a partir de materias primas baratas. Mediante reacciones de curado en molde, la *Bakelita* se empleó como material aislante en la incipiente industria de la transmisión eléctrica.

Las resinas base son mezclas de oligómeros obtenidos por reacción entre el fenol y el formaldehído; y existen dos tipos importantes: los *resoles* que se producen en medio básico y con exceso molar de formaldehído, y las *novolacas* que se producen en medio ácido y con exceso molar de fenol. Los resoles son mezclas de oligómeros multifuncionales y altamente ramificados que por calentamiento en medio ácido generan productos finales muy entrecruzados. Las novolacas son

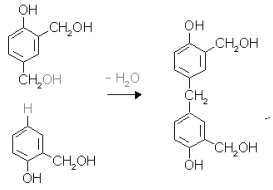
mezclas de oligómeros lineales; y para su entrecruzamiento es necesario añadir endurecedores multifuncionales como la hexametiléntetramina.

Los artículos finales se obtienen en dos etapas. En la primera etapa, se genera p.ej. el resol por metilolación y condensación incipiente del fenol con formaldehído en medio básico y en reactor *batch* agitado. En la segunda etapa, la resina base seca se cura en molde por calentamiento en medio ácido, o se impregnan papeles o madera para generan laminados o conglomerados. Las reacciones secundarias le otorgan color a la resina curada de fenol-formaldehído. Las figuras siguientes muestran las dos etapas para la producción de la resina base y una ilustración de la estructura tridimensional final, luego del curado.

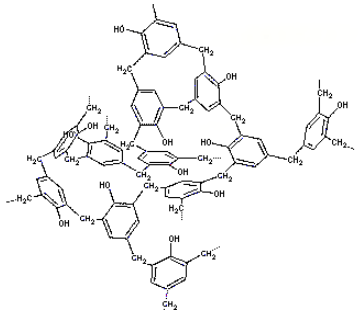
1) Etapa de *metilolación* del fenol para dar el 2,4 dimetilol fenol y varios otros fenoles metilolados no mostrados.



2) Reacción de *condensación* entre dos fenoles metilolados para generar un compuesto de 2 anillos unidos por un puente metileno.

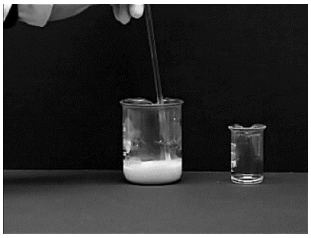


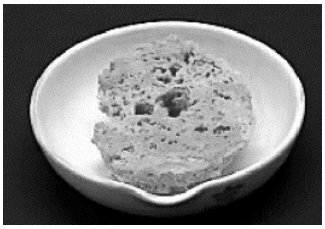
3) Sección de la estructura tridimensional del producto final curado.



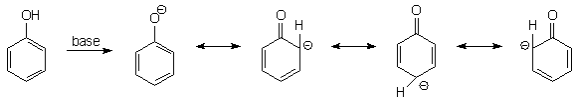
Experimento de laboratorio

Consideremos una síntesis para obtener una Bakelita entrecruzada en una reacción a temperatura ambiente y en medio ácido. El experimento de laboratorio se basa en un video producido en la Univ. de Regensburg. En un vaso de precipitados se mezclan 10 g de fenol, 12.5 ml de formaldehído y 27.5 ml de ácido acético glacial. Luego, se agregan 24 ml de HCl concentrado lentamente y bajo agitación. Al comienzo de la reacción precipita una sustancia blanca (ver fotografía siguiente izquierda). Y finalmente, en el fondo del vaso se forma una masa rosada rígida que puede ser pescada con varilla de vidrio y retirada (ver precipitado final en la fotografía de la derecha).

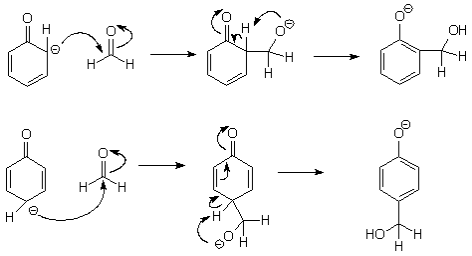




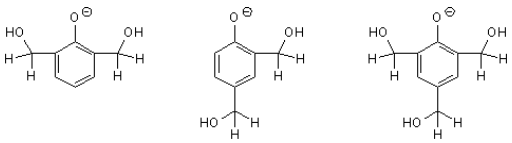
Analicemos con más detalle la síntesis del *resol* a 90 ºC y en medio básico. La reacción comienza con una desprotonación del fenol por catálisis básica. La carga negativa sobre el átomo de O se reacomoda, y se generan fenóxidos de resonancia entre las posiciones *orto* y *para*.



Luego, por ataque del formaldehído, el fenol se metilola en posiciones *orto* y *para*, generando un reactivo potencialmente trifuncional. El esquema muestra las dos posibles primeras etapas de la metilolación.

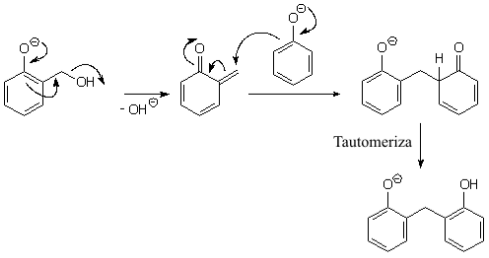


Los fenoles metilolados generados pueden ser mono–, di– o tri–sustituidos. La figura muestra los dos fenoles disustituidos posibles y el trisustiuido.

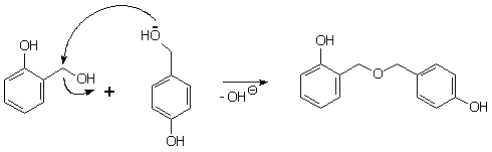


Luego de las etapas de metilolación, ocurre una condensación incipiente de los fenoles metilolados. Por condensación, se generan puentes metileno y puentes éter:

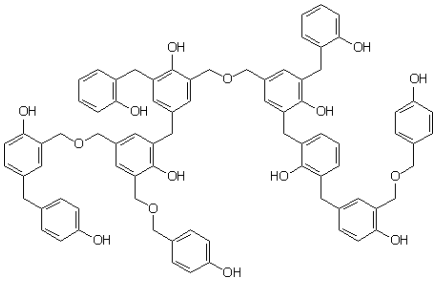
Los *puentes metileno* se obtienen por reacción entre un hidroxilo y un H ácido.



Los *puentes éter* se generan por reacción entre dos hidroxilos.



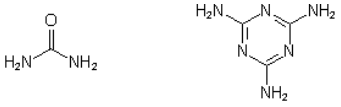
El *resol* es una mezcla altamente ramificada compuesta de oligómeros hidrosolubles con estructuras irregulares y multifuncionales, con $\bar{M}_n \approx 600$ g/mol. La figura muestra una estructura molecular posible.



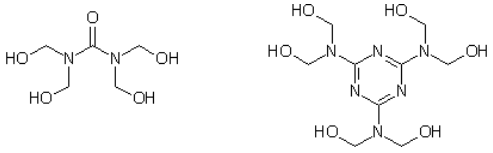
El resol se *cura en medio ácido* a 120-150 ºC, para generar una red infinita por continuación de las etapas de condensación entre los hidroxilos terminales y los hidrógenos en posiciones *orto* y *para*. Con cargas de madera en forma de polvo o virutas, se producen planchas de conglomerados para muebles, madera terciada, etcétera.

4.1.2. Resinas de urea–formaldehído (UF) y melamina–formaldehído (MF)

Como alternativa a las resinas fenólicas, también se generan resinas amínicas por reacción entre el formaldehído (F = CH_2O) con otros nucleófilos como la *urea* y la *melamina*, cuyas estructuras se muestran a continuación:



La urea admite hasta 4 grupos metiloles, y la melamina hasta 6, resultando:

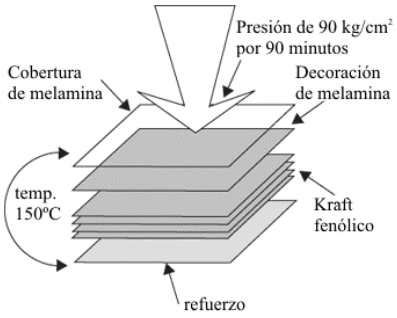


Como en el caso del fenol, se genera primero un precursor oligomérico e hidrosoluble, con limitación de las reacciones de condensación. Luego, el intermediario seco se calienta para generar un material entrecruzado por generación de puentes metileno o éter. Las resinas melamínicas curadas son transparentes, y se las emplean para producir vajilla barata decorada y como recubrimientos de los papeles pintados en laminados decorativos.

4.1.3. Obtención de laminados decorativos del tipo Formica®

Los laminados decorativos se producen por prensado en caliente (entre 150 y 180 ºC) de un *sandwich* de varios papeles secos e impregnados con distintas resinas base.

Un laminado decorativo consta de varias capas: a) una externa (o *overlay*) transparente de α–celulosa impregnada con resina de melamina–formaldehído (MF); b) un papel pintado también impregnado con resina de MF; y c) varios papeles Kraft impregnados con resinas de fenol–formaldehído (FF) y/o urea–formaldehído (UF) para conferir resistencia mecánica.

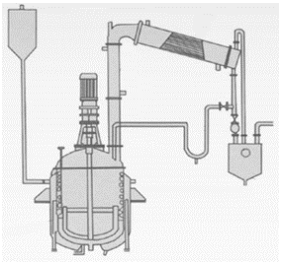


Los laminados decorativos se producen en tres etapas. En la etapa A se sintetizan las resinas base (de MF, FF y UF). En la etapa B, los papeles del *sandwich* se impregnan con soluciones acuosas de las correspondientes resinas, y luego se secan en horno. En la etapa C, se cura el *sandwich* de papeles impregnados y secos en prensa caliente. Analicemos el caso de las resinas de MF.

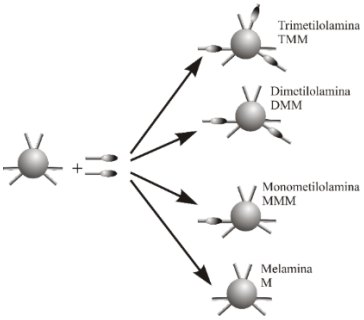
Etapa A: obtención de la resina base de MF en reactor *batch* agitado

La figura siguiente muestra el reactor agitado discontinuo que puede emplearse para la síntesis de una resina base de MF.

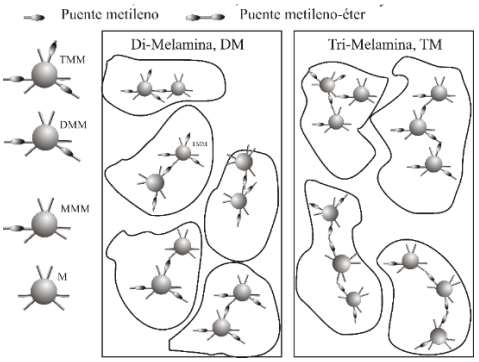
Primero, se mezclan soluciones acuosas de M y F, y la mezcla se calienta durante media hora desde temperatura ambiente hasta 90 °C. Después, se mantiene la mezcla reaccionante agitada a 90 ºC durante 2 horas. Para evitar la fuga del formaldehído que es volátil, se lo recicla mediante un condensador externo.



Durante la etapa inicial del calentamiento, ocurre una metilolación rápida de la melamina. Como se muestra esquemáticamente en la figura, se generan mono–, di– y trimetilolmelaminas.



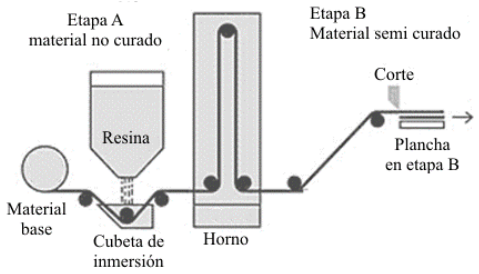
A 90 °C y en medio básico, la condensación es muy lenta. Se obtiene finalmente una solución acuosa que es una mezcla de oligómeros con distintas funcionalidades y anillos por molécula, ver figura adjunta.



Etapa B: impregnación y secado de papeles

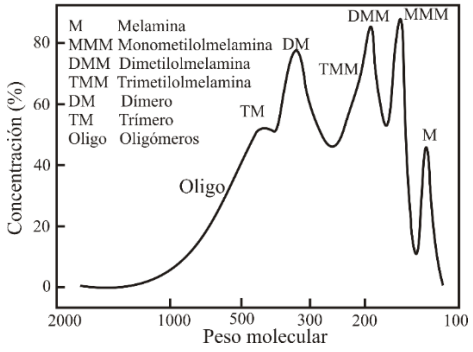
La figura que sigue muestra el sistema continuo para la impregnación y secado de los papeles. Para la impregnación en medio ácido, se emplean cubetas de inmersión con soluciones acuosas de las distintas resinas base. Luego, los papeles impregnados se secan en horno continuo, y se los corta en planchas.

En la Etapa B, se avanza algo en la condensación, pero la reacción se detiene en el papel seco a temperatura ambiente.



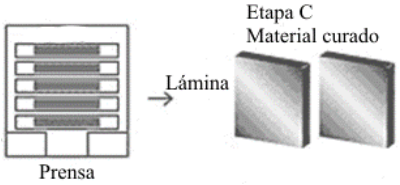
Luego de la operación de secado en horno, la figura siguiente muestra la distribución de masas molares de una resina melamínica, medida por cromatografía líquida de exclusión.

Se observa que la DMM está compuesta por moléculas de un solo anillo (M, MMM, DMM y TMM), dímeros de 2 anillos (DM), trímeros de 3 anillos (TM), y una cola de oligómeros de hasta 1000 g/mol.



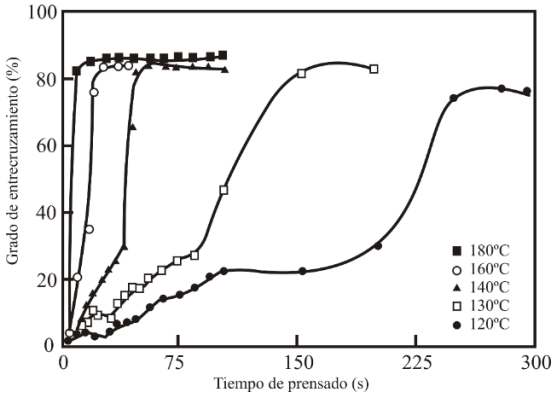
Etapa C: curado en horno-prensas entre 120 y 180 ºC

En la Etapa C, el *sandwich* de papeles impregnados y secos se cura en prensa a temperaturas entre 150 y 180 °C.



La figura siguiente muestra la evolución temporal del grado de entrecruzamiento en laminados impregnados, por curado a distintas temperaturas: 120, 130, 140, 160 y 180 ºC.

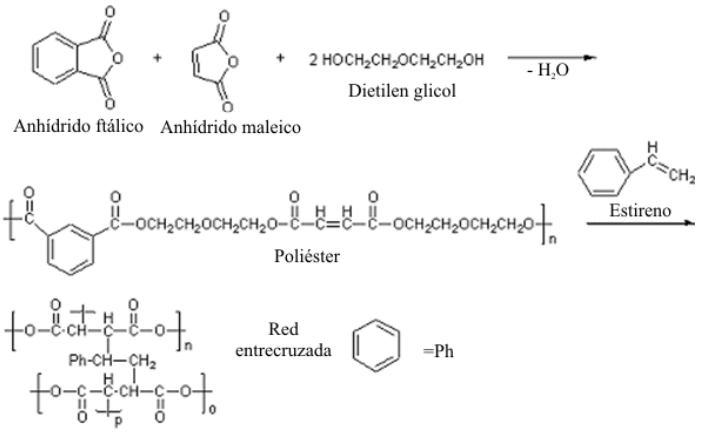
Nótese que independientemente de la temperatura, la reacción de curado se detiene antes del 100% por vitrificación de la mezcla reaccionante. Además, a mayores temperaturas, se logran curados muy rápidos (en unos pocos minutos).



4.2. Síntesis y curado de resinas de poliéster insaturado

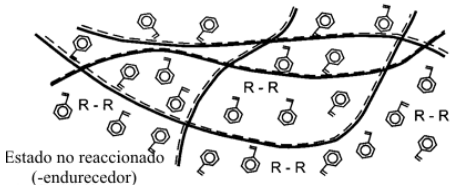
El curado de resinas de poliéster insaturado permite fabricar artículos compuestos (*composites*) y entrecruzados de grandes dimensiones como cascos de barcos y el fuselaje de aviones *jumbo*.

Se parte de un prepolímero (o compuesto de moldeo), que es un poliéster insaturado tenaz obtenido en policondensación por apertura de anillo entre un diol, triol o multiol y dos anhídridos cíclicos (ftálico y maleico). El prepolímero es un poliéster insaturado con dobles ligaduras internas que provienen del anhídrido maleico. Luego, se disuelve el prepolímero en estireno monómero y la solución se cura en molde en presencia de un iniciador radicalario y cargas como la fibra de vidrio. El iniciador ataca a las dobles ligaduras residuales del poliéster, y el estireno polimeriza entrecruzando el prepolímero. La figura siguiente muestra primero la síntesis del poliéster insaturado, y después su curado por polimerización del estireno.

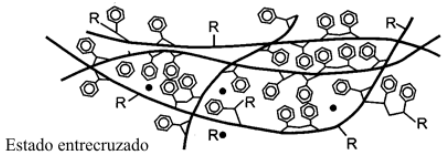


Las figuras siguientes muestran esquemáticamente los estados inicial y final del proceso de curado.

La mezcla inicial de la reacción de curado contiene poliéster insaturado, estireno y un iniciador térmico (R–R) que por calentamiento genera radicales primarios R•.

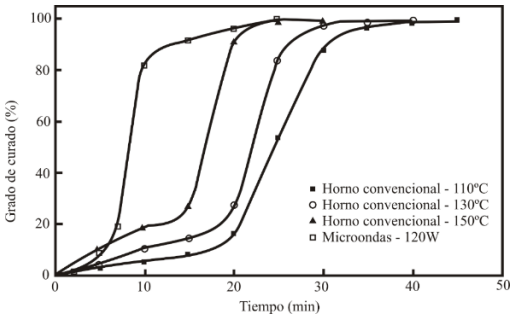


En el material entrecruzado final, las cadenas iniciales del prepolímero son “puenteadas” con cadenas cortas de PS radicalario.



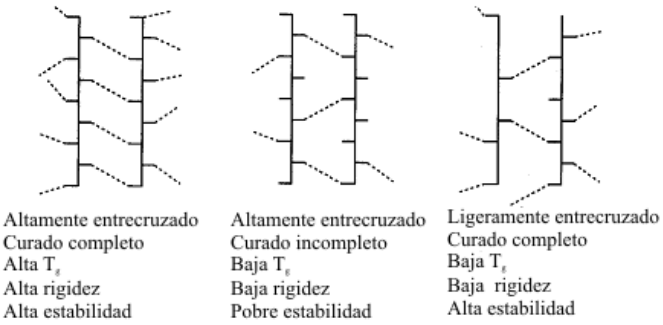
El curado de las resinas de poliéster insaturado puede llevarse a cabo en horno térmico convencional o en horno a microondas. En Rahmat y Day (2003) se comparan ambos procesos de calentamiento. Para los experimentos en horno convencional, el grado de curado se midió por FTIR, observando las disminuciones de los picos del estireno monómero (a 912 cm^{-1}) y de las dobles ligaduras internas C=C del poliéster (a 982 cm^{-1}). Para el experimento en horno de microondas, el grado de curado se estimó por calorimetría diferencial de barrido (DSC), a través del calor generado. Para un compuesto de poliéster–aramida, en la figura siguiente se comparan las evoluciones temporales del grado de curado para los experimentos en horno convencional a 110, 130 y 150 °C, y el experimento en horno de microondas a 120 W.

Se observa que el curado llevado a cabo en el horno de microondas es más rápido, y además permite obtener un material más uniforme.



* * *

Un material con *curado completo* no exhibe grupos sin reaccionar y por lo tanto posee una alta estabilidad química. Y un aumento del grado de entrecruzamiento a su vez incrementa la Tg y la rigidez del material. La figura siguiente muestra las propiedades de un material con distintas combinaciones del *grado de curado* y del *grado de entrecruzamiento.*



En un laminado decorativo, una disminución de la Tg puede ser útil para aumentar su flexibilidad y permitir su "doblabilidad" en frío sin rotura.

4.3. Curado de termorrígidos y diagramas de temperatura, tiempo y Tg (TTT)

El curado de una resina termorrigidizable (*thermosetting*) depende de interacciones entre las cinéticas de la polimerización, de la descomposición, y de las propiedades físicas de la mezcla reaccionante como la Tg. La cinética de la reacción se ve afectada por la viscosidad, y esta a su vez depende de la conversión y de la temperatura. El cese de la reacción (*quenching*) no implica necesariamente que la reacción se haya completado, ya que si se alcanza la Tg de la mezcla reaccionante, entonces la reacción se frena por vitrificación. Pero si se alcanza la vitrificación, el curado podrá continuarse incrementando la temperatura, siempre y cuando no ocurra la descomposición.

El proceso de curado está condicionado por dos fenómenos: a) el fenómeno químico de formación de una red infinita (*gelificación*) que transforma a la mezcla

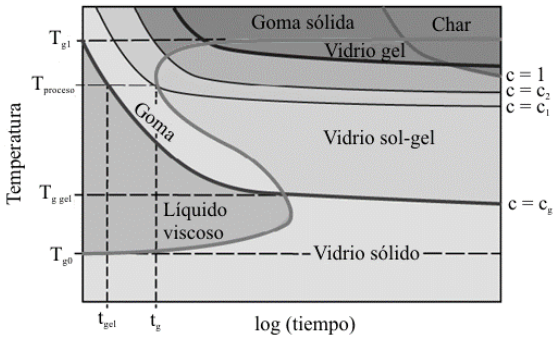
reaccionante desde un líquido hasta una goma entrecruzada pero sin detener la reacción; y b) el fenómeno físico de alcanzar la Tg de la mezcla reaccionante (*vitrificación*) que sí detiene la reacción. Entonces, mientras que la gelificación a T < Tg no impide la continuación de la reacción, la misma prácticamente se detiene cuando (por aumento de la masa molecular), la mezcla reaccionante se transforma en un vidrio rígido.

La *gelificación* ocurre a una *conversión fija*, no depende de la temperatura de reacción que en cambio sí afecta a la velocidad de polimerización. Durante la gelificación, el líquido reaccionante se transforma en una goma donde coexisten moléculas de bajo peso molecular (*sol*) con una red tridimensional infinita (*gel*), que incrementa la viscosidad del sistema pero sin detener la reacción.

La *vitrificación* puede alcanzarse desde un estado gomoso donde previamente había ocurrido la gelificación, o bien directamente desde un estado gomoso sin que haya ocurrido la gelificación.

Los *diagramas TTT* son útiles para diseñar el proceso del curado; y p.ej. determinar la temperatura óptima para un curado isotérmico. En los diagramas TTT, se representa a la temperatura de reacción *vs.* el logaritmo del tiempo de reacción; y se muestran las curvas que se listan a continuación (ver figura más abajo).

a) La curva con forma de "S" es indicativa de la *vitrificación*: a su derecha la mezcla reaccionante es un vidrio y cesa la reacción.



b) El conjunto de curvas negras descendentes indican los distintos *grados de gelación* que pueden alcanzarse, que van desde la *formación incipiente* de una red infinita (curva gruesa inferior con $c = c_g$), hasta el *curado total* (curva gruesa superior con c = 1).

c) La curva en el vértice superior derecho limita a una zona indicada como *Char*, que involucra *degradación* y *carbonatación*.

Suponiendo *curados isotérmicos*, en la figura se indica la temperatura óptima de reacción con ($T_{proceso}$). La temperatura óptima fue seleccionada en base a los criterios que se listan a continuación.

1) $T_{proceso}$ debe ser mayor que T_{g0}, porque de lo contrario la mezcla inicial ya sería un vidrio y no habría reacción.

2) También, $T_{proceso}$ debe ser > $T_{g\,gel}$, para que sea posible alcanzar algún grado de curado antes de la vitrificación. (A T = $T_{g\,gel}$, se alcanza la vitrificación en coincidencia con la generación incipiente de una red infinita.)

3) Si $T_{proceso}$ fuera mayor que T_{g1}, el estado vítreo no se alcanzaría nunca, y sería posible alcanzar un curado completo en un tiempo corto. Sin embargo, las temperaturas muy altas son generalmente más costosas e incrementan mucho las reacciones secundarias de degradación y carbonatación.

4) Con $T = T_{proceso}$, la mezcla líquida alcanza primero una gelación incipiente a $t = t_{gel}$ y luego el estado vítreo a $t = t_g$, resultando un grado de curado apropiado (c_1), y en un tiempo razonable.

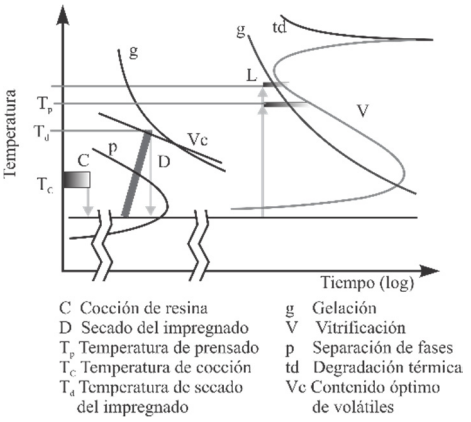
4.3.1. Fabricación de laminados decorativos y su análisis en diagramas de fases y de TTT

Consideremos la combinación de un diagrama de fases (para analizar la síntesis de las resina base) y un diagrama TTT (para analizar la operación de curado en horno de dichas resinas impregnadas y secas). En la figura siguiente se muestra dicha combinación de diagramas para representar a las etapas A, B y C en la obtención de laminados decorativos.

La *Etapa A* de síntesis de la resina base se lleva a cabo en reactor *batch* agitado en la forma de una dispersión acuosa y con reacción en dos fases: una con polímero disuelto y otra con polímero precipitado. Las concentraciones en la polimerización en dos fases resultante pueden calcularse empleando la campana de fases del equilibrio sólido-líquido que se representa como curva p, y la evolución de la reacción dentro de dicha campana, se la representa como el proceso de cocción "C" a $T_{coc.}$ = 90 ºC. Luego de la reacción, la mezcla se enfría hasta $T_{amb.}$ (recta horizontal negra), y resulta una dispersión acuosa bifásica, donde la resina base generada permanece semidisuelta dentro de la campana de fases.

La *Etapa B* de impregnación del papel en medio ácido y su posterior calentamiento y secado en horno se la representa con una banda oblicua que atraviesa la campana de fases p, hasta alcanzar una temperatura máxima en el horno de (T_d) y un contenido óptimo de volátiles representado por la recta (Vc). Nótese que como se genera un polímero de baja masa molar, no se debe alcanzar la curva de gelificación (g). Terminada esta etapa, la resina se seca y se enfría hasta T_{amb}. (proceso "D").

La *Etapa C* de curado en horno–prensa del laminado decorativo se representa en el diagrama TTT que se muestra a la derecha de la figura. En el diagrama TTT, se muestran dos posibles reacciones de curado: una a $T_p \cong 150$ ºC durante 1 hr (caso del horno-prensa discontinuo); y a $T \cong 180$ ºC durante 5 min. (caso del proceso de laminado "L" en prensa automática monocapa). Nótese que en ambas reacciones de curado, se sobrepasa la curva de gelificación incipiente (g), y finalmente la reacción se detiene por vitrificación cuando se alcanza la curva "S", aquí indicada como V.



En la figura, la recta horizontal inferior representa a la temperatura ambiente; p indica la campana del equilibrio líquido–sólido; y la recta Vc indica un contenido óptimo de volátiles en el papel secado en horno.

5. MODELOS PROBABILÍSTICOS PARA SIMULAR POLIMERIZACIONES POR PASOS QUE PERMITEN OBTENER POLÍMEROS RAMIFICADOS Y REDES INFINITAS

Mediante polimerizaciones *por pasos*, se generan redes infinitas en: 1) la síntesis de poliésteres, poliamidas, etcétera empleando comonómeros de funcionalidad $f \geq 3$; y en 2) el curado de resinas base del formaldehído (de FF, UF o MF). Estos últimos sistemas no serán aquí considerados por la complejidad química de las resinas base de las cuales se parte para el curado (en lugar de emplear monómeros con una única estructura química, se parte de resinas que exhiben distribuciones de sus masas molares y de sus grupos funcionales reactivos).

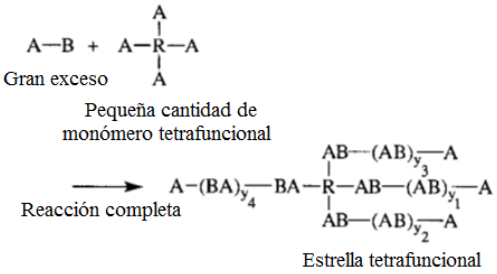
En polimerizaciones *radicalarias*, se generan redes infinitas mediante copolimerizaciones de monómeros vinílicos y diénicos (p. ej.: estireno + divinilbenceno). Pero estas últimas reacciones tampoco serán consideradas en lo que sigue porque no pueden ser representadas por modelos probabilísticos sencillos, donde supondremos que todas las especies moleculares mantienen todo el tiempo la misma posibilidad de reaccionar.

En lo que sigue, desarrollaremos modelos probabilísticos que permiten: a) predecir la evolución de las masas molares medias con el grado de avance; y b) determinar las condiciones críticas de formación de redes infinitas. Se analizarán los siguientes esquemas cinéticos ideales: a) obtención de polímeros estrella sin formación de red infinita, por reacción entre el monómero AB y pequeñas cantidades de A_f (un monómero de funcionalidad $f = 3$ o mayor); b) obtención de redes infinitas por reacción de AA + BB + A_f (teoría de la gelación); y c) obtención de dendrímeros sin formación de red infinita, por reacción de monómeros del tipo AB_f.

5.1. Obtención de polímeros estrella sin formación de red infinita

Analicemos la reacción entre un exceso de comonómero AB con una pequeña fracción del comonómero tetrafuncional RA_4.

Un ejemplo de esto podría ser la reacción entre un gran exceso de un aminoácido (AB), con una pequeña cantidad de un ácido tetrafuncional o de una amina tetrafuncional (RA_4).



En esta reacción, se generan moléculas lineales del tipo A–$(BA)_{x-1}$-B, y moléculas estrella con extremos solo A. Como los grupos B se encuentran en defecto, la reacción se acabará cuando los grupos B se consuman completamente. Entonces, si el grado de avance de la reacción basado en los grupos en defecto B (p_B) tiende a 1, la gran mayoría de las cadenas lineales se encontrarán injertadas en moléculas del tipo estrella de *f* ramas, y el número final de moléculas estrella será aproximadamente igual al número inicial de moléculas polifuncionales.

Representemos a las moléculas estrella con *f* cadenas unidas a un centro R mediante:

$$R–[–A–(BA)_{y-1}–B–A]_f$$

Cada rama exhibirá una DMM del tipo Schulz–Flory con dispersidad $\cong 2$. Debido a esto, la dispersidad de las moléculas estrella será < 2, ya que sus masas molares medias serán *f* veces mayores que las masas molares medias de las ramas.

La probabilidad de que una rama cualquiera tomada al azar contenga exactamente *y* unidades vale: $p_A^y\,(1-p_B)$. Como la cantidad de moléculas estrella es muy pequeña, podemos suponer en primera aproximación que $(N_A^0 \cong N_B^0)$ y $(p_A \cong p_B = p$. Entonces, la probabilidad de que una rama cualquiera tomada al azar contenga exactamente *y* unidades vale aproximadamente:

$$p^y\,(1-p)$$

Además, la probabilidad de que de una molécula estrella tomada al azar contenga *f* ramas con exactamente $y_1, y_2, \ldots, y_f$ unidades en cada una de ellas, vale:

$$P_{y1,\,y2,\,\ldots,\,yf} = p^{y1}\,p^{y2}\ldots p^{yf}\,(1-p)^f \qquad (7)$$

Esta última ecuación resulta similar a la del caso lineal ideal, pero con el primer factor (p^y) reemplazado por ($p^{y1\,+\,y2\,+\ldots\,yf}$), y el segundo factor $(1-p)$ reemplazado por $(1-p)^f$ porque la molécula contiene ahora *f* ramas. Si consideramos a la unidad central (R) de la molécula estrella como una unidad repetitiva más, entonces la *longitud total de cadena* de dicha molécula (*x*) vale:

$$x = y_1 + y_2 + \ldots + y_f + 1 \qquad (8)$$

Independientemente de las longitudes de cadena individuales, deseamos calcular *probabilidad de que una molécula estrella tomada al azar contenga exactamente x unidades repetitivas* sin importar las longitudes de cadena de las ramas individuales; y dicha probabilidad coincide con la fracción molar de moléculas con longitud total de cadena *x*; es decir $P_{x,f} = X_{x,f}$. Como en $X_{x,f}$ sólo interesa la longitud total *x*, y no la forma en que las unidades repetitivas individuales están distribuidas en cada una de las ramas, entonces son de esperar las siguientes desigualdades:

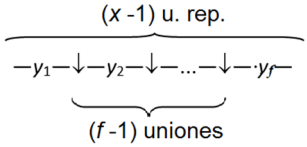
$$P_{y1,\,y2,\,\ldots,\,yf} << \; P_{x,f}$$

o equivalentemente

$$[p^{x-1}(1-p)^{f}] \; << \; X_{x,f} \tag{9}$$

Para hallar $X_{x,f}$ independientemente de la forma en que están distribuidas las unidades repetitivas en cada rama individual, debemos multiplicar a la expresión para $P_{y1,y2,\ldots,yf}$ de la ec. (3) por el número total de combinaciones posibles de y_1, y_2, ..., y_f que verifican la ec. (2). Y para calcular dicho número total de combinaciones, alineamos las *f* cadenas una detrás de la otra. Esto se muestra en la figura siguiente, donde los puntos de unión están representados por flechas (↓).

La figura muestra a la molécula estrella representada como si fuera lineal, con (*x* – 1) unidades repetitivas totales unidas entre sí por (*f* – 1) puntos de unión.



El problema equivale a calcular el número total de formas en que se pueden distribuir (*f* – 1) uniones entre las (*x* – 1) unidades, sin importar ni el orden de las uniones ni el orden de las unidades repetitivas. El número de combinaciones de [(*x* – 1) + (*f* – 1)] = [*x* + *f* – 2] "cosas" donde no importa el orden, se obtiene dividiendo el número de permutaciones sin repetición de dichas [*x* + *f* – 2] "cosas" por los productos de las permutaciones sin repetición de las (*x* – 1) unidades repetitivas y las (*f* – 1) uniones. Entonces, el número de combinaciones vale:

$$\left[\frac{(x+f-2)!}{(f-1)!\,(x-1)!}\right] \tag{10}$$

Finalmente, del producto de las ecs (3) y (4) surge la siguiente expresión para la DLC en base al número, donde los parámetros son *f* y *p*:

$$X_{x,f} = \left[\frac{(x+f-2)!}{(f-1)!\,(x-1)!}\right][p^{x-1}(1-p)^{f}]$$

Similarmente, Stockmayer (1944) dedujo la siguiente expresión para la fracción en peso de *x*–meros:

$$W_{x,f} = \left[\frac{x\,(x+f-2)!}{(f-1)!\,(x-1)!}\right]\left[\frac{(1-p)^{f+1}}{f\,p+1-p}\right]^{p^{x-1}}$$

A partir de las ecuaciones anteriores y de las definiciones de las longitudes medias de cadena $\bar{r}_n = \sum_{\forall x}(X_{x,f}\ x)$ y $\bar{r}_w = \sum_{\forall x}(W_{x,f}\ x)$; y luego de varias aproximaciones simplificatorias, se llega finalmente a la siguiente expresión para el valor de la dispersidad:

$$\frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} \cong \left(1 + \frac{1}{f}\right)$$

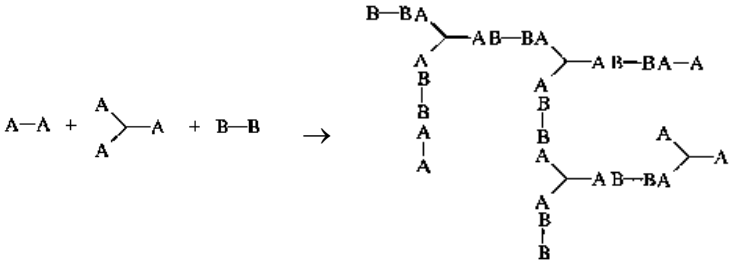
Y de la última resulta:

f	2	3	4	5	10
$\bar{r}_w/\bar{r}_n$	1,5	1,33	1,25	1,20	1,10

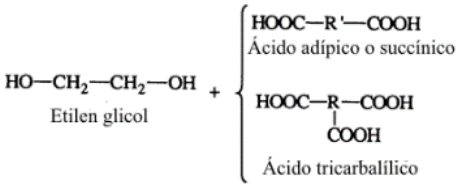
Nótese que: a) cuando $f \to \infty$, la dispersidad tiende a 1; y b) con $f = 2$, se obtienen moléculas que también son lineales y con dispersidad 1,5 en lugar de 2. Esto último era de esperar, porque el caso equivale al de las DMMs instantáneas obtenidas en polimerizaciones radicalarias con terminación por recombinación únicamente.

5.2. Polimerización por pasos de AA, BB y pequeñas cantidades de A_f. Teoría de gelación

Estudiemos la siguiente reacción, que genera moléculas lineales y moléculas ramificadas aleatorias con puntos de ramificación trifuncionales:

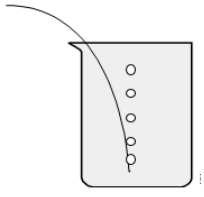


Flory (1953) investigó la reacción entre el etilén glicol, un ácido trifuncional (el tricarbalílico), y un ácido difuncional (el adípico o el succínico).



La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, bajo burbujeo de N_2 y empleando cantidades totales iguales de grupos ácido y grupos hidroxilo: ($[-COOH]_{total} = [-OH]_{total}$).

Al cabo de aproximadamente 2 hrs de reacción, se observó que las burbujas se “congelan” por el gran aumento en la viscosidad; y ello fue interpretado como el comienzo de la gelación.



5.2.1. Hipótesis del modelo estocástico

Adoptemos las siguientes hipótesis: 1) todos los extremos de cadena exhiben la misma reactividad, independientemente de la topología o masa molar de la molécula; y 2) se desprecia la condensación intramolecular que genera moléculas cíclicas.

La hipótesis 1) es bastante razonable, aunque por ejemplo en el glicerol, la reactividad del hidroxilo primario es mayor que la del hidroxilo secundario. En cambio, como veremos más adelante, la hipótesis 2) de ausencia de ciclización intramolecular conduce a errores.

Supongamos conocer los siguientes parámetros de la reacción, que se definen como:

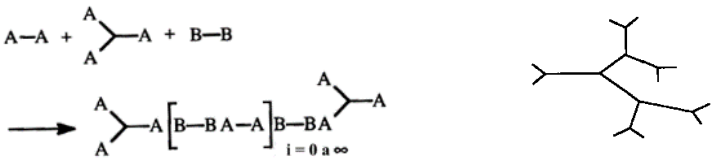
$$\rho = \frac{\text{Nº de grupos iniciales de A en } A_f}{\text{Nº total de grupos iniciales A}} \leq 1 \quad (\rho = 1 \text{ en ausencia de moléculas AA}).$$

$$R = \frac{\text{Nº total de grupos iniciales A}}{\text{Nº total de grupos iniciales de B}} \leq 1 \qquad \text{(B en exceso, o equimolar si } R = 1).$$

5.2.2. Parámetro α. Valores críticos y evolución con el grado de avance

Supongamos la reacción representada en la figura (a) siguiente. Se generan moléculas ramificadas con puntos de ramificación trifuncionales y cadenas lineales de longitud arbitraria *i* entre los puntos de ramificación.

(a) (b)



En la figura (b) se observa que cada cadena generada a partir de una unidad reaccionada de A_3 puede eventualmente subdividirse en 2 cadenas, y estas a su vez subdividirse en 4 cadenas, luego en 8, etc.

Llamemos α a *la probabilidad de que un grupo A de A_3 haya reaccionado y que además se encuentre otro punto de ramificación al final de una cadena lineal de i unidades repetitivas bifuncionales* (con *i* = 0, 1, 2, ..., ∞).

Flory razonó que según la funcionalidad de A_f, existen distintos valores críticos para α a los que se alcanzan las condiciones necesarias para la formación incipiente de una red infinita; sugiriendo que en general, la gelación podrá ocurrir cuando el número de cadenas que continúan a *n* cadenas tomadas al azar sea > *n*. En tal caso, empleando ramificaciones *trifuncionales*, *n* cadenas iniciales cualesquiera conducirán en promedio a $(2 \times n \times \alpha)$ nuevas cadenas, y estas a su vez a $(4 \times n \times \alpha)$ nuevas cadenas, etc. En tal caso, debe ser: ($\alpha_{crítico} = ½$), y ($\alpha > 0{,}5$) indica que la probabilidad de que exista un punto de ramificación al final de la cadena

lineal iniciada en un punto trifuncional tomado al azar es mayor que la probabilidad de que no exista, mientras que (α < 0,5) indica lo contrario. En definitiva, con *f* = 3, cuando α alcanza el valor crítico de 0,5 nos encontramos en un punto de formación incipiente de una red infinita. Claramente, la formación de una red infinita (*gel*), no implica que dicha red no coexista con moléculas de masa molar finita (*sol*).

Más generalmente, para sistemas que contienen comonómeros *f*–funcionales, Flory razonó que la gelación incipiente ocurrirá cuando [$\alpha \times (f - 1) > 1$], y entonces:

$$\alpha_c = \frac{1}{(f-1)}$$

De la anterior resultan los siguientes valores críticos:

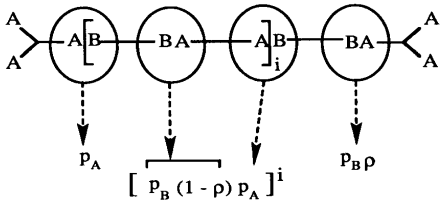
f	3	4	5
α_c	0,5	0,33	0,25

Evolución de α con el grado de avance

Continuemos analizando el caso de *f* = 3. Llamemos p_A a la probabilidad de reacción de un grupo A cualquiera (de AB o de A_3); y p_B a la probabilidad de que un grupo B haya reaccionado. Entonces:

* la probabilidad que B haya reaccionado con un A de A_3 vale ($p_B \times \rho$); y
* la probabilidad que B haya reaccionado con un A de A_2 vale [$p_B \times (1 - \rho)$].

Supongamos que partir de un punto de ramificación, se genera una cadena lineal con i uniones entre monómeros AB, y que en la unión (i + 1) el grupo B reacciona con otra molécula trifuncional. En la figura siguiente se muestran las probabilidades de reacción de las sucesivas moléculas reaccionadas AB entre puntos de ramificación.



Entonces, la probabilidad de que una cadena contenga exactamente i unidades repetitivas entre puntos de entrecruzamientos valdrá:

$$p_A\ [p_B\ (1 - \rho)\ p_A]^i\ p_B\ \rho$$

Pero la probabilidad α no depende de i, ya que cualquier valor de i es válido a efectos de su definición. Por ello, α es la suma de todas las posibles probabilidades, y podemos escribir:

$$\alpha = (p_A\ p_A\ \rho) \sum_{i=0}^{\infty} [p_A\ p_B\ (1 - \rho)]^i$$

A un dado grado de avance, los productos ($p_A p_B \rho$) y [$p_A\, p_B\, (1-\rho)$] son constantes positivas menores que la unidad. Y recordando que para (x < 1) es:

$$\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \sum_{i=1}^{\infty} x^{i-1} = \frac{1}{1-x}$$

por lo que resulta:

$$\alpha = \frac{p_A\, p_B \rho}{\left[1 - p_A\, p_B (1-\rho)\right]}$$

Si B está en exceso (o el desbalance R < 1), entonces solo el grado de avance de A (p_A) puede alcanzar la unidad; siempre tendremos que ($p_B < p_A$); y puede demostrarse que:

$$p_B = R\, p_A$$

Reemplazando esta última en la ecuación anterior de α que contiene ambos grados de avance, se obtiene finalmente:

$$\alpha = \frac{R\, p_A^2\, \rho}{\left[1 - R\, p_A^2\, (1-\rho)\right]} = \frac{p_B^2\, \rho}{\left[R - p_B^2\, (1-\rho)\right]} \qquad (11)$$

En las expresiones anteriores, R y ρ son los datos del problema. Las ecs (11) permiten calcular la evolución de α a partir del conocimiento *a priori* de los parámetros *R* y ρ, y de determinaciones analíticas (por titulación o espectroscópicas) de cualquiera de los dos grados de avance (p_A o p_B).

Además, como conocemos el α_c de nuestro sistema, la ec. (11) permite predecir el grado de avance de A o de B al cual ocurrirá la gelación. Analicemos varios casos particulares.

Caso 1) Cantidades totales iguales de grupos A y B

En este caso: (*R* = 1) y ($p_A = p_B = p$); y entonces resulta:

$$\alpha = \frac{p^2 \rho}{\left[1 - p^2 (1-\rho)\right]} \qquad (12)$$

Caso 2) Hiperramificación (*hyperbranching*) por reacción de $A_3 + B_2$ con R < 1, y en ausencia de monómero A_2

En este caso (ρ = 1); y resulta:

$$\alpha = R\, p_A^2 = \frac{p_B^2}{R} \qquad (13)$$

Caso 3) Hiperramificación por reacción de $A_3 + B_2$ con iguales cantidades totales de grupos A y B y en ausencia de monómero A_2

En este caso (*R* = ρ = 1) y ($p_A = p_B = p$); por lo que la ec. (5) resulta:

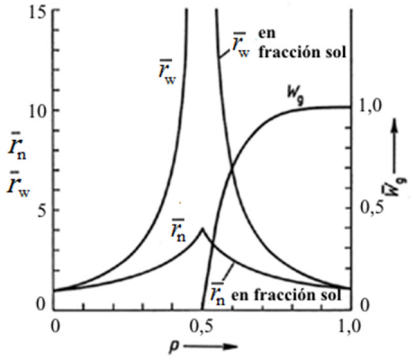
$$\alpha = p^2 \qquad (14)$$

Caso 4) Hiperramificación por reacción de A_3 consigo mismo

En este caso más sencillo, se forma una nueva cadena entre puntos de ramificación con cada etapa elemental de la reacción. Entonces por la definición de α resulta: ($p = \alpha$) con (α_c = 0,5). La figura siguiente ilustra las predicciones teóricas para las variaciones con p de: a) las medias $\bar{r}_n$ y $\bar{r}_w$ del *sol*; y b) la fracción másica del *gel* (w_g).

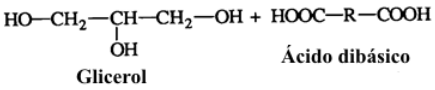
En el punto de *gel* se genera la primera molécula infinita de masa casi nula; y eso explica que en el sol el valor de $\bar{r}_w$ tienda a ∞ mientras que $\bar{r}_n$ se mantiene muy bajo ($\cong$ 4!).

En el intervalo (0,5 < p < 1), la masa reaccionante gelifica totalmente, y las longitudes medias de cadena del sol ($\bar{r}_n$ y $\bar{r}_w$) disminuyen con p, porque las moléculas más grandes son las más reactivas al exhibir una mayor cantidad de grupos reactivos. (Ojo!, en el modelo se desprecian las reacciones intramoleculares.)



5.2.3. Verificaciones experimentales

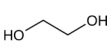
Kienle *et al*. (1939-1941) investigaron la reacción entre el glicerol y un ácido dibásico, con igual número total de grupos reactivos; por lo que (ρ = R = 1).



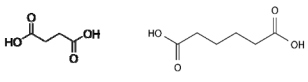
Hemos visto que la reacción de B_2 + A_3 con igual número de grupos reactivos genera un polímero hiperramificado, y gela a α_c = 0,5. Además, según la ec. (14) se espera que el punto de gel aparezca a $p = \sqrt{\alpha_c} = \sqrt{0{,}5} = 0{,}707$. Sin embargo, se observó una gelificación incipiente recién a p = 0,765, es decir a una conversión mayor que la predicha teóricamente.

Flory (1953) investigó la reacción BB + A_2 + A_3; donde BB es el etilén glicol, A_2 es un ácido bifuncional (adípico o succínico), y A_3 es el ácido tricarbalílico:

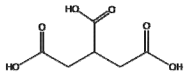
Etilén glicol



Ácido bifuncional (adípico o succínico)



Ácido trifuncional (tricarbalílico)



Las condiciones experimentales empleadas se muestran de la tabla siguiente, donde:

$$\rho = \frac{3\,x[\text{Ácido tricarbalílico}]}{[\text{Total de grupos carboxilo}]}$$

Puntos de gel para polímeros que contienen ácido tricarbalílico

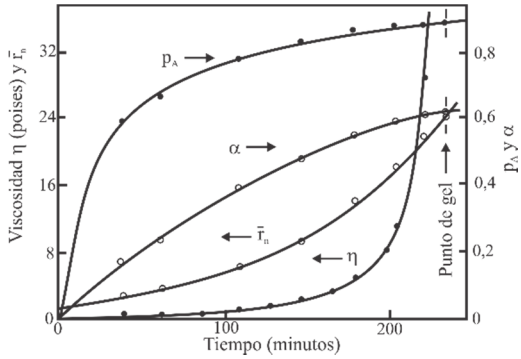
Etilén glicol + Ácido tricarbalílico +	$R = \frac{[COOH]}{[OH]}$	ρ	*p* en el punto de gel		α_{Obs} en el punto de gel
			Obs.	Teór.	
Ácido adípico	1,000	0,293	0,911	0,879	0,59
Ácido succínico	1,000	0,194	0,939	0,916	0,59
Ácido succínico	1,002	0,404	0,894	0,843	0,62
Ácido adípico	0,800	0,375	0,9907	0,955	0,58

Además, $p_{Aobs.}$ (observada) fue medida por titulación de los grupos ácido remanentes, mientras que $p_{ATeór}$ (teórica) fue calculada mediante la ec. (11) con α = ½.

Por último, Flory desarrolló la siguiente expresión para predecir la variación de $\bar{r}_n$ con p_A:

$$\bar{r}_n = \frac{N^o \text{unid.rep.}}{N^o \text{moléculas}} = \frac{f\left(1-\rho+\frac{1}{r}\right)+2\rho}{f\left(1-\rho+\frac{1}{r}-2p_A\right)+2\rho}$$

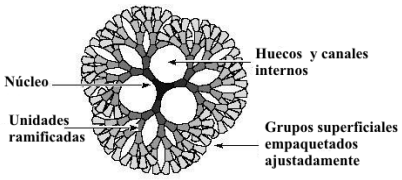
Para el caso del ác. succínico con R = 1,002, el gráfico siguiente muestra las evoluciones temporales medidas por Flory para p_A, $\bar{r}_n$, α, y la viscosidad η.



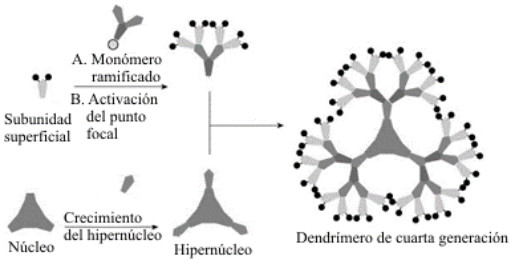
Nótese que en el punto de gel, $\bar{r}_n$ se mantiene muy bajo (≅ 24), mientras que la viscosidad η(t) crece rápidamente, sugiriendo un aumento explosivo de $\bar{r}_w$. Como en el artículo mencionado de Kniele *et al.*, los puntos de gel se observaron a conversiones mayores que la predichas en forma teórica, ya que ($\alpha_{Obs.}$ > 0,5). Y en ambos casos, las discrepancias teóricas se atribuyen fundamentalmente a *haber despreciado las reacciones de condensación intramolecular*.

5.2.4. Obtención de polímeros hiperramificados sin formación de red infinita

Los *dendrímeros funcionalizados* son actualmente de gran interés práctico por sus usos potenciales en liberación controlada de drogas, como retentores de moléculas de alto valor agregado, etc.



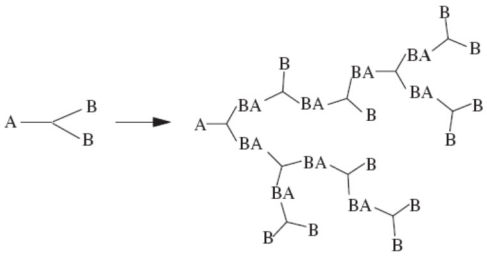
Los dendrímeros regulares se sintetizan mediante una química compleja que implica a varios pasos y varios reactivos; produciéndose varias "generaciones" que se apilan en forma acebollada.



Una forma alternativa más directa y simple para obtener moléculas con topologías similares a los dendrímeros es mediante reacciones de hiperramificación de monómeros del tipo (A–R–B_{f-1}).

Polímero hiperramificado por homopolimerización de A–R–B_{f-1}

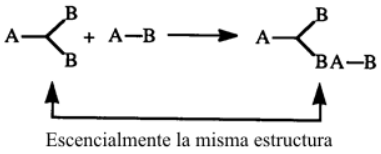
Supongamos la siguiente reacción de hiperramificación:



Analicemos el decámero (de r = 10) que se muestra en la figura anterior. La molécula contiene un sólo grupo A sin reaccionar y 11 grupos B sin reaccionar. Y en general, puede demostrarse que cualquier r–mero del tipo A–R–B_{f-1} siempre contendrá un sólo grupo A sin reaccionar y $[(f-2)\times r + 1]$ grupos B sin reaccionar. (En nuestro ejemplo, se verifica que existen $[(3-2)\times 10 + 1] = 11$ grupos B sin reaccionar.)

Como en el caso de la gelación con ρ = 1, este mecanismo genera polímeros hiperramificados con una nueva rama por cada paso de la reacción; pero con la diferencia que en este caso es imposible generar redes infinitas.

Curiosamente, la condición de no generación de redes infinitas se mantiene aún cuando se agregue un monómero bifuncional AB; y el motivo es que se genera una topología molecular que es esencialmente equivalente a la anterior. (En cambio, nótese que sí se generan redes infinitas si adicionalmente, se agregaran moléculas del tipo AA.)



Para demostrar que la homopolimerización de AB_{f-1} no puede generar redes infinitas, apliquemos el concepto de la probabilidad α. Por la definición de α, resulta que:

$$\alpha = p_B$$

Y como hay (f – 1) más grupos B que grupos A, entonces:

$$p_A = p_B\,(f - 1)$$

Reemplazando la última en la anterior, resulta:

$$\alpha = \frac{p_A}{f-1}$$

Pero además ($\alpha_c = \frac{1}{f-1}$) y ($p_A < 1$) porque ($p_A = 1$) es inalcanzable. Entonces, siempre será ($\alpha < \alpha_c$); haciendo imposible la generación de redes infinitas.

Para la homopolimerización de AB_{f-1}, Flory dedujo además las siguientes expresiones para las longitudes medias de cadena y la dispersidad:

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-\alpha(f-1)} \qquad \bar{r}_w = \frac{1-\alpha^2(f-1)}{[1-\alpha(f-1)]^2}$$

$$\frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = \frac{1-\alpha^2(f-1)}{1-\alpha(f-1)}$$

Con f = 3, tenemos que $\left(\alpha = \frac{p_A}{2}\right)$ y $(\alpha = \alpha_c = 0{,}5)$. Remplazando estos valores en las ecuaciones anteriores, resulta:

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-p_A} \qquad \bar{r}_w = \frac{1-{p_A}^2/2}{[1-p_A]^2}$$

$$\frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = \frac{1-{p_A}^2/2}{1-p_A}$$

A partir de las últimas ecuaciones, la siguiente tabla presenta las evoluciones predichas por el modelo para las longitudes medias de cadena y la dispersidad con el grado de avance del grupo en defecto (A):

p_A	$\bar{r}_n$	$\bar{r}_w$	$\bar{r}_w/\bar{r}_n$
0,5	2	3,5	1,75
0,6	2,5	5,125	2,05
0,7	3,333	8,388	2,516
0,8	5	17	3,4
0,9	10	59,5	5,95
0,95	20	219,5	10,975
0,99	100	5099,5	50,995
0,999	1000	500999	500,99
...	...	...	...
1	∞	∞	∞

Se observa que para $p_A \to 1$: ($\alpha \to 0{,}5$); ($\bar{r}_w \to \infty$); y ($\bar{r}_w/\bar{r}_n \to \infty$). Nótese que como en el caso de los polímeros estrella de 3 ramas obtenidos mediante AB + A_3, también en este caso de hiperramificación las masas molares medias tienden a

infinito cuando ($p_A \rightarrow 1$). Pero mientras que en los polímeros estrella la dispersidad tiende a 1, en este caso tiende a infinito (!).

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Flory, P.J (1953), *Principles of Polymer Chemistry,* Cornell University Press.

Kienle y otros (1939-1941) *J. Am. Chem. Soc*., 61, 2258, 2268 (1939); *ibid.* 62, 1053 (1940); 63, 481 (1941).

Rahmat, A.R. y R.J. Day (2003), *Curing Characteristics of Unsaturated Polyester/Aramid Reinforced Composite: Microwave vs. Thermal Energy*, Jurnal Teknologi, 39(A) Keluaran Khas. Dis. 2003: 83–96.

Capítulo 12.
Polimerizaciones radicalarias convencionales

1 INTRODUCCIÓN

En este Capítulo, se analizan las polimerizaciones radicalarias convencionales, que son muy utilizadas a nivel industrial. Se consideran homo- y copolimerizaciones homogéneas en masa y en solución, tanto en solventes orgánicos como acuosos. Se presentan modelos matemáticos simples capaces de describir los procesos de síntesis y predecir las principales variables de reacción, mostrándose además varios ejemplos experimentales.

1.1 Tipos de polimerizaciones

Las polimerizaciones radicalarias incluyen a: a) las *polimerizaciones radicalarias convencionales homogéneas*, que involucran a los procesos de homopolimerización y copolimerización en solución y en masa; b) las *polimerizaciones radicalarias convencionales heterogéneas*, que incluye a los procesos de polimerización en masa, suspensión, emulsión y miniemulsión; y c) las *polimerizaciones radicalarias controladas o "vivientes"*.

De todas las polimerizaciones de crecimiento en cadena, las radicalarias son las más importantes en volumen de producción. Casi el 50% de los polímeros sintetizados a nivel mundial (250 millones tn/año) se producen por esta vía. Las razones principales de este éxito son: i) muchos de los monómeros vinílicos y acrílicos (y los de mayor uso) polimerizan por vía radicalaria; ii) las reacciones se pueden llevar a cabo a temperaturas moderadas (< 100 °C); iii) existen menores requerimientos de pureza (tanto en monómeros como en iniciadores) para que la reacción se desarrolle eficientemente; y iv) permite la producción de copolímeros por polimerización simultánea de dos o más monómeros en el mismo medio.

1.2 Clasificación de los procesos o métodos

El siguiente cuadro muestra una clasificación de los procesos de polimerización por radicales libres.

Procesos homogéneos (fase única)	* En masa M + I $\rightarrow$ Polímero * En solución M + I + D $\rightarrow$ Polímero en disolvente
Procesos heterogéneos (más de una fase)	* En masa M + I $\rightarrow$ Polímero (*slurry*) * En emulsión M + I + Emulsificante + H_2O $\rightarrow$ Látex sintético * En suspensión M + I + Estabilizante + H_2O $\rightarrow$ Polímero

donde M representa al monómero, I al iniciador y D al disolvente (o solvente). Los procesos en masa requieren sólo de la carga de M e I en el reactor, mientras que en los procesos en solución se incorpora además D.

Los procesos de *polimerización en masa* pueden ser *homogéneos* o *heterogéneos*, de acuerdo a la solubilidad mutua entre el monómero y el polímero. En las polimerizaciones en masa, se produce un aumento de la viscosidad con el avance de la reacción, alcanzándose altas viscosidades que dificultan el mezclado y la transferencia de energía (se produce una reducción del coeficiente global de transferencia de calor en el reactor con el aumento de la conversión). Por esta razón, en estas polimerizaciones resulta difícil trabajar a conversiones elevadas. Por esta vía, se producen polímeros tales como PS; PMMA; LDPE; poli–acetato de vinilo: PVAc, en procesos homogéneos en los que el polímero es soluble en el monómero; y PVC; HIPS; poliacrilonitrilo: o PAN, en procesos heterogéneos, donde el polímero es insoluble en el monómero y la reacción transcurre en un medio que resulta un barro (o *slurry*).

Los procesos de *polimerización en solución* son normalmente homogéneos, pero también los hay heterogéneos (solución suspendida), en los que el polímero tiene una solubilidad limitada en el solvente. Dentro del sistema de reacción, las viscosidades en solución dependen de la fracción de solvente utilizada (o de la concentración de polímero), pero en general son menores o mucho menores (para soluciones diluidas) que en las polimerizaciones en masa. A veces es común incorporar solvente para evitar los problemas asociados a las polimerizaciones en masa y lograr trabajar a conversiones más altas. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la incorporación de solvente en general produce una modificación en la velocidad de polimerización y en la estructura molecular del polímero, como se verá en la siguiente sección.

En las polimerizaciones en suspensión y en emulsión directas se utiliza agua como medio de dispersión, la que suele ser mayoritaria en el sistema de reacción. Aunque no serán tratadas aquí, también existen las suspensiones y emulsiones inversas donde el medio es un solvente orgánico y el monómero soluble en agua.

En las polimerizaciones en suspensión, el monómero (con un iniciador orgánico disuelto) se dispersa en agua formándose gotas, que se mantienen bajo condiciones de buena agitación y en presencia de agentes de estabilización para evitar su coalescencia. Al iniciarse la reacción, por ejemplo por aumento de temperatura, la polimerización ocurre en las gotas, comportándose cada una de ellas como un reactor *batch* en masa. Con el avance de la reacción, la viscosidad de las gotas va aumentando, obteniéndose partículas con diámetros de 50-500 μm (similares en tamaño al diámetro inicial de las gotas). En estas polimerizaciones la viscosidad de la suspensión prácticamente no cambia con el aumento de la conversión, resultando cercana a la viscosidad del medio. Es por eso, que las polimerizaciones en suspensión son una alternativa interesante a los procesos en masa, ya que permiten trabajar a altas conversiones, sin modificar la viscosidad del sistema, obteniendo además productos con características similares a los sintetizados en masa.

Por esta vía, se sintetizan polímeros comercialmente importantes tales como el PVC, el PMMA, el PS, el HIPS, el poliacrilonitrilo (PAN) y el copolímero de estireno y acrilonitrilo (SAN).

En las polimerizaciones en emulsión, el monómero (en ausencia de iniciador) se dispersa en agua en presencia de emulsificantes/surfactantes que permiten la estabilización de gotas y partículas por reducción de la tensión interfacial y que tienen capacidad de formación de micelas. En este caso la iniciación ocurre en fase acuosa, formándose partículas in situ cuyos diámetros finales resultan entre 0,05 μm y 0,5 μm (tres órdenes de magnitud menores que las obtenidas en suspensión y que el tamaño de las gotas, donde no ocurre la polimerización). En los procesos en emulsión, se produce un aumento moderado de la viscosidad del sistema, el cual depende de su contenido de sólidos (o de la relación monómero/agua empleada.) Por esta vía se sintetizan: a) látex que son usados como tales: pinturas, adhesivos, recubrimientos, tintas, reactivos para aplicaciones biotecnológicas, tales como PVAc, poliacrilatos, PS, copolímeros de estireno (St) y ácido acrílico (AA), entre otros; y b) productos obtenidos por coagulación del látex: polímeros que se comercializan en masa como los cauchos SBR y NBR, el PVC y otros.

Como se mostró en el Capítulo 9, la variación de la viscosidad durante la polimerización es más pronunciada en los procesos en masa que en las polimerizaciones en solución, aún siendo estas de alta concentración. Por el contrario, los cambios de viscosidad son más moderados en las polimerizaciones en emulsión y en suspensión.

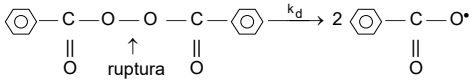
1.3 Homopolimerizaciones en solución y masa

El mecanismo de reacción comprende las reacciones de iniciación, propagación, transferencias de cadena y terminación.

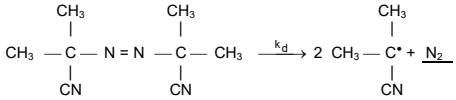
1.3.1 Iniciación

Hay tres tipos principales de iniciación: química, térmica, fotoquímica. En la *iniciación química*, se utiliza una especie química, denominada iniciador. Los hay de los siguientes tipos: a) peróxidos, b) compuestos azo, c) hidroperóxidos y d) compuestos órgano metálicos; y en lo que sigue se muestran ejemplos de cada uno de ellos.

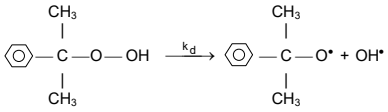
a) *Peróxidos*: Ej: peróxido de benzoílo (BPO)



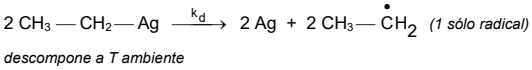
b) *Compuestos Azo*: Ej: 2,2' azobisisobutironitrilo (AIBN)



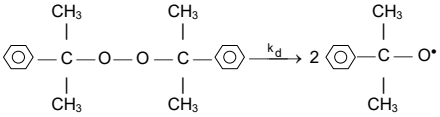
c) *Hidroperóxidos*: Ej: peróxido de cumilo (o hidroperóxido de cumilo)



d) *Compuestos organometálicos*

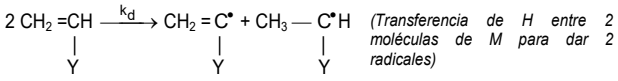


Debe notarse que el peróxido de cumilo del ejemplo c anterior es un hidroperóxido que produce dos radicales diferentes, no debiéndoselo confundir con el *peróxido de dicumilo* que da lugar a dos radicales iguales según:

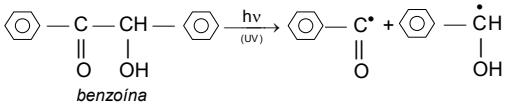


Respecto de la *iniciación térmica*, sólo algunos monómeros (como el St y el metacrilato de metilo: MMA), dan lugar a este tipo de reacción. Un ejemplo de interés comercial es la polimerización del St a 120°C. En cambio, este tipo de iniciación no es un buen método para la mayor parte de los monómeros.

En lo que refiere a la *iniciación fotoquímica*, se debe tener en cuenta que la radiación γ o X (alta energía) sobre monómeros vinílicos suele producir generación de radicales como se ejemplifica a continuación:



Por otra parte, se pueden usar iniciadores fotosensibles, que absorben radiación UV y se descomponen produciendo 2 radicales, como se muestra en el siguiente ejemplo de descomposición de la benzoína.



Iniciación química

El esquema de reacción de iniciación más común comprende estrictamente dos etapas: i) la generación de radicales libres por descomposición del iniciador (pequeña molécula inestable); y ii) la combinación de los radicales libres con una molécula de monómero (en general como ataque a un *doble enlace vinílico*), generando un nuevo radical. La cinética, se describe esquemáticamente como:

$$I \xrightarrow{k_d} 2\,R_c^{\bullet}$$

$$R_c^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{pc}} R_1^{\bullet}$$

donde I representa al iniciador, $R_c^\bullet$ al radical primario, M al monómero, k_d a la constante de primer orden para la descomposición del I en 2 radicales libres, $R_1^\bullet$ al radical con una molécula de monómero, y k_{pc} a la constante de velocidad de formación de $R_1^\bullet$.

En función de la cinética antedicha, la *velocidad de iniciación* resulta:

$$R_I = k_{pc}[R_c^\bullet][M] \; ; \qquad [\text{gmol } R_1^\bullet/\text{L seg}] \qquad (1)$$

Aplicando la hipótesis de estado pseudo estacionario (HEPE), se obtiene el balance adjunto para $R_c^\bullet$.

$$\frac{d[R_c^\bullet]}{dt} = 2\,k_d[I] - k_{pc}[R_c^\bullet][M] \cong 0$$

$$2\,k_d[I] \approx k_{pc}[R_c^\bullet][M] \;\rangle\rangle\; \frac{d[R_c^\bullet]}{dt}$$

$$[R_c^\bullet] = \frac{2\,k_d[I]}{k_{pc}[M]}$$

Luego, reemplazando esta última expresión en la ec. (1) resulta:

$$R_I = 2\,k_d\,[I] \qquad (1\text{er. orden})$$

Para tener en cuenta el hecho que cada molécula de iniciador que se descompone *no da lugar* a dos moléculas de polímero, se introduce el factor de efectividad de la iniciación f. El mismo tiene en cuenta el denominado *efecto caja* o *jaula*, que contempla la recombinación de radicales iniciadores antes del comienzo de la polimerización. En consecuencia:

$$R_I = 2f\,k_d\,[I] \quad ; \quad 0{,}5 \le f \le 1 \qquad (2)$$

El balance de masa para el iniciador en función del tiempo t, resulta:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d\,[I]$$

$$\ln\frac{[I]}{[I]_o} = -\int_o^t k_d\,dt$$

$$[I] = [I]_o \exp\left[-\int_o^t k_d\,dt\right]$$

Sustituyendo ahora la expresión anterior en la ec. (2), se obtiene para el caso más general (no isotérmico):

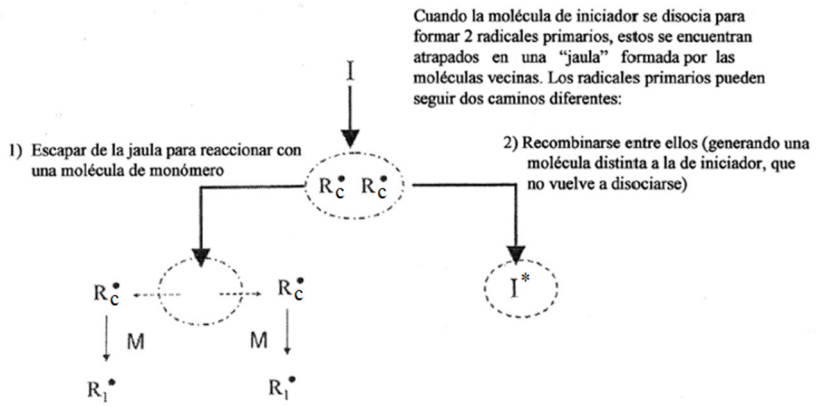
$$R_I = 2f\,k_d\,[I]_o \exp\left[-\int_o^t k_d\,dt\right]$$

$$k_d = A\,\exp\left[-E_d/RT\right]$$

donde la última expresión indica la funcionalidad Arrhenius de k_d con la temperatura T. Luego, para temperatura constante (T = cte), resulta:

$$R_I = 2f\,k_d\,[I]_o\,\exp\,(-k_d\,t)$$

El denominado efecto caja o jaula se esquematiza en la siguiente figura.



El factor de efectividad se define como la relación entre la cantidad de cadenas activas generadas y la cantidad total de radicales producidos a partir del iniciador.

Para los iniciadores disociativos, es habitual definir el tiempo de vida medio ($t_{1/2}$) como el tiempo requerido para que la concentración de iniciador se reduzca a la mitad de su valor inicial. Este se relaciona con la constante de velocidad de descomposición del iniciador a través de la siguiente ecuación.

$$t_{1/2} = 0.693/k_d$$

En la siguiente tabla se presentan valores de $t_{1/2}$ para diferentes iniciadores, calculados a distintas temperaturas, mostrándose el efecto de dicha variable para algunos iniciadores disociativos.

	Tiempos de vida medios[a,b]					
Iniciador	50 ºC	70 ºC	85 ºC	100 ºC	130 ºC	175 ºC
AIBN	74 h	4,8 h	---	7,2 min.	---	---
BPO	---	7,3 h	1,4 h	20 min.	---	---
Peróxido de acetilo	158 h	8,1 h	1,1 h	---	---	---
Peracetato de t–butilo	---	---	88 h	13 h	18 min.	---
Peróxido de cumilo	---	---	---	---	1,7 h	---
Hidroperóxido de t–butilo	---	---	---	338 h	---	4,81 h

[a] Bandrup *et al.* (1998).

[b] Valores para soluciones de los iniciadores en benceno o tolueno.

Otro tipo de iniciación química se denomina *redox*. En ella, las reacciones de oxidación – reducción se pueden usar para iniciar polimerizaciones por radicales libres que se llevan a cabo a temperaturas moderadas o bajas (0-50 °C). Los iniciadores redox incluyen un ión metálico.

Este produce la transferencia de un electrón, como se indica en el esquema adjunto.

$$A^{n+} + ROOR \xrightarrow{k_1} A^{(n+1)} + RO^\bullet + \cdots \quad ; \quad I = ROOR = \text{peróxido}$$
$$A^{(n+1)+} + RA \xrightarrow{k_2} A^{n+} + RA^+ + \cdots$$
$$RO^\bullet + M \xrightarrow{k_{pc}} R_1^\bullet$$

Los iones metálicos normalmente utilizados para n=2 son Fe^{+2}, Co^{+2} y Cr^{+2} y para n=1 Cu^+.

El cálculo de la velocidad de iniciación y la aplicación de la HEPE para este caso conduce a las ecuaciones adjuntas.

$$R_I = \frac{d[R_1^\bullet]}{dt} = k_{pc}[RO^\bullet][M]$$

$$\frac{d[RO^\bullet]}{dt} = k_1[A^{n+}][I] - k_{pc}[RO^\bullet][M] \cong 0$$

$$[RO^\bullet] = k_1[A^{n+}][I] / k_{pc}[M]$$

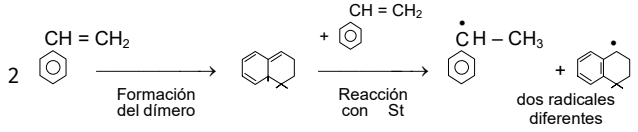
Luego, introduciendo esta última en la expresión de R_I resulta:

$$R_I = k_1[A^{n+}][I] \qquad \text{(2do. orden)} \tag{3}$$

Iniciación térmica

Cuando se usa iniciación térmica, las velocidades de polimerización (autoiniciadas) son mucho menores que las obtenidas con un iniciador (que se descompone térmicamente). La iniciación térmica se debe tener en cuenta en cualquier proceso hecho a T tales que la autoiniciación contribuya significativamente.

En el caso del St, el mecanismo de iniciación térmica involucra la formación del dímero de Diels–Alder, y la transferencia de un átomo de H del dímero a la molécula de St, según:



Aún no se ha podido establecer cuál es el paso controlante de la formación de radicales (formación del dímero o reacción con St). Sin embargo, debido a que el orden $\cong 3$, parecería que el 2do. es el paso más lento.

Para esta reacción, Mayo propuso:

$$R_I = 2\,k_i[M]^3 \quad ; \quad \text{(3er. orden)} \tag{4}$$

$$k_i = 2\times10^{19}\exp[-13810/T]\,; \qquad [L^2/mol^2 seg]\,, T[°K]$$

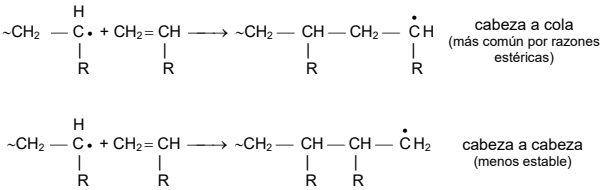
En el caso del MMA, el mecanismo de iniciación parece similar al del St con un orden de reacción $\cong 3$, mientras que para otras polimerizaciones autoiniciadas (térmicas) el mecanismo cinético se desconoce.

1.3.2 Propagación

El crecimiento de la cadena se produce por la *adición repetida* de un monómero sobre el centro activo, con regeneración de este último.

Monómeros vinílicos

La adición cabeza a cola se espera que sea abrumadoramente predominante.



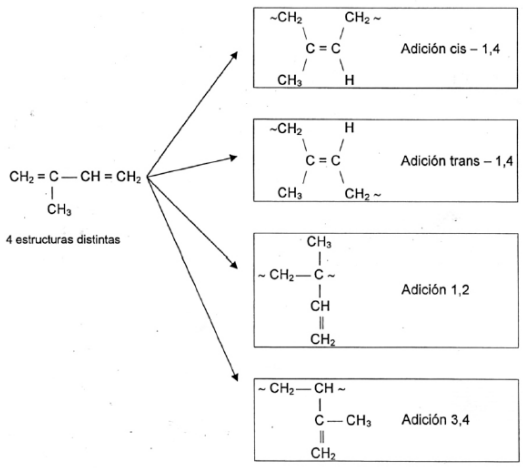
Esto se debe no sólo por razones estéricas, sino también a los efectos de estabilización por resonancia. En el caso del PVAc hay alrededor de 1-2% de cabeza–cabeza (se puede determinar por RMN de alta resolución) y 98-99% de cabeza–cola. La excepción es cuando los sustituyentes del monómero son pequeños (y no ofrecen problemas estéricos o no tienen efectos de estabilización por resonancia). Específicamente cuando F es el sustituyente, se obtiene 5-6% de cabeza–cabeza en polifluoruro de vinilo y 15-16% de cabeza–cabeza en polifluoruro de vinilideno.

Por aumento de T, crece la fracción cabeza–cabeza. Esto es porque la propagación se hace menos selectiva o más *random*. De todas maneras el efecto es muy pequeño. En PVAc la fracción aumenta de 1 a 2% para un aumento de T de 40 a 100°C. El cambio es mayor en el caso del polifluoruro de vinilo.

Monómeros diénicos

Los monómeros diénicos poseen 2 dobles enlaces, como es el caso del 2 metil 1,3 butadieno (isopreno)

En adjunto, se muestran las 4 estructuras posibles que resultan de la polimerización del isopreno. A 100 °C se obtiene 23% de cis–1,4; 66% de trans–1,4; 5% de 1,2 y 6% de 3,4. A -20 °C se obtiene 1% de cis–1,4; 90% de trans–1,4; 5% de 1,2 y 4% de 3,4. La composición microestructural varía en el caso del polibutadieno o del policloropreno.



Desde el punto de vista cinético, las primeras cuestiones a dilucidar sobre las reacciones de propagación se plantean en lo que sigue. i) ¿Depende la reactividad de las especies propagantes de la longitud de cadena? Dichas especies (de distinto tamaño) no tienen la misma movilidad, sobre todo en la medida que el medio se torna más viscoso. ii) ¿Será la propagación un proceso gobernado por difusión y dependerá de la longitud de cadena involucrada?

Para bajas conversiones y/o en presencia de un disolvente en alta concentración, la viscosidad varía poco y la propagación no está controlada por difusión porque, a pesar que el movimiento de los macrorradicales puede verse dificultado, el monómero tiene una gran movilidad por ser una molécula pequeña. Bajo estas condiciones, se puede utilizar una única constante de velocidad de propagación (bajo operación isotérmica), lo que simplifica el desarrollo cinético. Es decir:

$$R_r^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p\ (L/mol\ seg)} R_{r+1}^{\bullet} \quad ; \qquad (1 \leq r \leq 10^6)$$

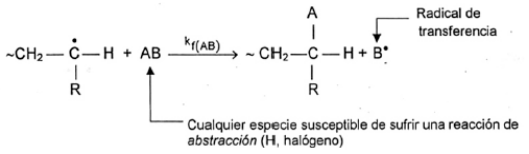
donde $R_r^{\bullet}$ representa al radical libre propagante con r unidades repetitivas.

La vida media de un radical propagante es de 0,1 – 1 seg. El número de moléculas de monómero adicionadas a un radical/seg = velocidad de reacción por unidad de radical libre $= k_p[M]$. Por lo tanto, para un ejemplo típico en el que k_p = 500 L/mol seg, [M] = 10 mol/L y el peso molecular del monómero M_m = 100 g/mol; entonces resulta $k_p[M] = 5000 \frac{\text{unidades repetitivas}}{\text{seg}}$ y un peso molecular del polímero M = 500000 g/mol.

El resultado anterior muestra que, en 1 seg se adicionan 5000 unidades a una cadena en crecimiento. Es decir que una cadena con M = 500000 fue radical polimérico durante 1 seg, luego de haber sido radical monomérico primario.

1.3.3 Transferencia de cadena

En adjunto, se muestra esquemáticamente una reacción de transferencia entre la especie AB y un radical propagante.



Nótese que en las reacciones de transferencia no se afecta el número de radicales libres. La especie AB puede ser el solvente, el monómero, el iniciador, el agente de transferencia (modificador, regulador) que se agrega ex–profeso, y/o el propio polímero.

Dependiendo de la reactividad de $B^\bullet$, que puede iniciar una nueva cadena, la velocidad de polimerización se afectará o no. En general es deseable que no cambie, pero ello dependerá de la naturaleza de $B^\bullet$.

Transferencia a moléculas chicas

En lo que sigue, se esquematiza este tipo de reacciones:

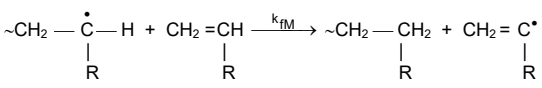
$R_r^\bullet + I \xrightarrow{k_{fI}} P_r + I^\bullet$	Transferencia al iniciador
$R_r^\bullet + M \xrightarrow{k_{fM}} P_r + M^\bullet$	Transferencia al monómero
$R_r^\bullet + S \xrightarrow{k_{fS}} P_r + S^\bullet$	Transferencia al solvente
$R_r^\bullet + RSH \xrightarrow{k_f} P_r + RS^\bullet$	Transferencia al agente de transferencia

donde P_r representa al polímero muerto con r unidades repetitivas, S, M, I y RSH a las moléculas de solvente, monómero, iniciador y agente de transferencia, respectivamente, e $I^\bullet, M^\bullet, S^\bullet, RS^\bullet$ a los radicales de transferencia.

Los radicales de transferencia normalmente reaccionan rápidamente con el monómero, generando un radical polimérico. Nótese que la transferencia a moléculas chicas reduce el peso molecular (corrimiento de la distribución de pesos moleculares: DPM, hacia las masas molares más bajas). Esto sucede porque se detiene el crecimiento de un radical propagante y se genera un pequeño radical de transferencia.

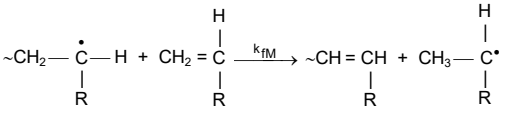
Entre las reacciones de transferencia a moléculas chicas, se sabe que la *transferencia al monómero* controla la DPM de muchos polímeros comerciales, tales como el PVC, el PVAc y el PS (a alta T).

En adjunto, se muestra una reacción de transferencia al monómero.



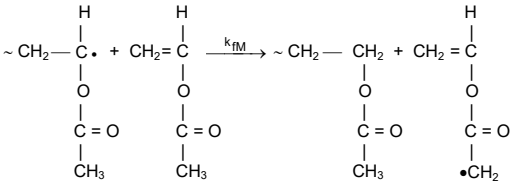
Nótese que los radicales formados por *transferencia al monómero*, al propagar, generan polímeros con dobles enlaces terminales, cuya posterior reacción puede dar lugar a la formación de *ramificaciones largas*.

La transferencia de un H puede ocurrir desde el monómero al radical propagante, como en la reacción anterior, o en dirección opuesta como en la adjunta.

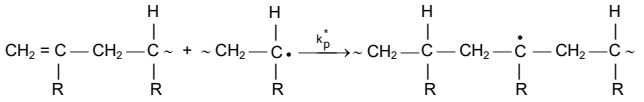


Bajo cualquiera de las dos reacciones queda un doble enlace terminal en el polímero (inmediatamente como en esta última reacción o después de la propagación y terminación del radical mostrado en la reacción precedente).

Las reacciones de transferencia al monómero también pueden ocurrir con grupos laterales de algunos monómeros, como en el caso del acetato de vinilo: VAc, indicado en la adjunta.



Una vez generado el doble enlace terminal, este puede reaccionar según:



Este radical al propagar dará lugar a una *ramificación trifuncional larga*.

Transferencia al polímero

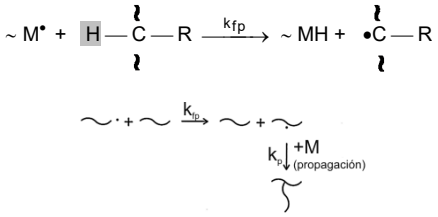
Esta reacción puede escribirse, de manera sencilla, como:

La *transferencia al polímero* no cambia el número de moléculas de polímero y por lo tanto no afecta el $\bar{M}_n$; pero si aumenta $\bar{M}_w$ y D_n. Además, da lugar a la formación de *ramificaciones largas*, las que producen un corrimiento de la DPM hacia las altas masas molares.

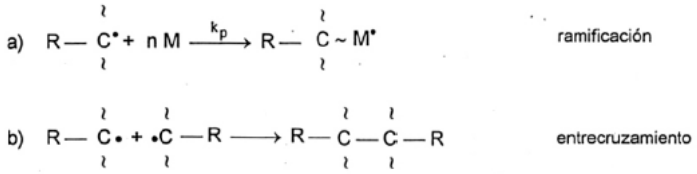
El $\bar{M}_n$ no varía por transferencia al polímero porque no se modifica el número total de moles de polímero. Como $\bar{M}_n$= masa/nro. de moles y la masa depende sólo de la conversión (que se ve afectada por la propagación y no por otras reacciones),

entonces $\bar{M}_n$ no cambia. Por el contrario, $\bar{M}_w$ varía porque reaccionan cadenas de polímero y por lo tanto aumentan su longitud. Hay mayor cantidad de cadenas más largas.

En adjunto se muestra un esquema de la abstracción de H en una cadena de polímero y la formación de ramas trifuncionales largas por propagación sobre el radical generado en la transferencia al polímero.



El radical formado por transferencia al polímero, además de propagar como también se indica en el siguiente esquema (a), podría terminar, generando entrecruzamiento (b).

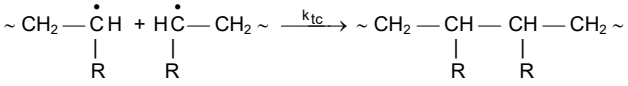


El número de átomos (lábiles) en la cadena de polímero que pueden reaccionar es proporcional al número de unidades de monómero que tiene la cadena; y por lo tanto la velocidad de transferencia al polímero será proporcional a la *masa de polímero* y no al número de moles del mismo.

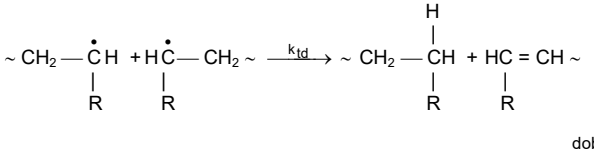
1.3.4 Terminación

La terminación puede ocurrir por reacción bimolecular entre: i) 2 radicales poliméricos; y ii) 1 radical polimérico y 1 radical primario. Se puede probar que la terminación con un radical primario es despreciable frente a la terminación entre radicales poliméricos. Los radicales primarios tienen una probabilidad mucho mayor de propagar. La terminación puede ocurrir por combinación y por desproporción, según:

Combinación



Desproporción



A diferencia de la combinación, donde se genera una sóla molécula de polímero, en la desproporción un H se transfiere de una cadena de polímero a la otra, generándose 2 moléculas de polímero (una de ellas con un doble enlace terminal).

Las constantes de velocidad de terminación (k_{tc} y k_{td}) poseen valores comprendidos entre 10^6 y 10^8 l/mol seg.

Las reacciones de terminación por combinación y por desproporción pueden ocurrir simultáneamente. Su importancia relativa depende de la naturaleza de los monómeros y de la T de reacción. Así por ejemplo, en la producción de PVC y de PVAc el mecanismo de terminación es exclusivamente por desproporción; en el PMMA ambos mecanismos de terminación compiten a bajas T, pero sólo se produce terminación por desproporción a altas T; y en el PS se produce terminación por combinación entre 25-230 °C.

Nótese que las reacciones de propagación y transferencia no contribuyen a la producción o consumo neto de radicales libres. Se produce un radical libre cada vez que se consume otro. Por lo tanto: a) la formación de radicales se debe a la iniciación; y b) su consumo es consecuencia de las reacciones de terminación.

Las concentraciones de radicales son de $10^{-6} - 10^{-8}$ mol/l y alcanzan un nivel estacionario en $\cong$ 1 seg.

Sea $[R^{\bullet}]$ la concentración total de radicales; y supongamos que la velocidad de terminación es independiente de la longitud cadena, entonces:

$$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = R_i - (k_{tc} + k_{td})[R^{\bullet}]^2$$

Luego, aplicando la hipótesis de estado pseudo estacionario (HEPE), resulta:

$$R_i \approx (k_{tc} + k_{td})[R^{\bullet}]^2 \gg \frac{d[R^{\bullet}]}{dt}$$

$$[R^{\bullet}] = \left(\frac{R_i}{k_{tc} + k_{td}}\right)^{1/2} \qquad (5)$$

Es decir que sólo las reacciones de iniciación y terminación afectan la concentración total de radicales libres. Cerca de t=0 hay un pequeño tiempo de inducción, en el que $[R^{\bullet}]$ crece desde cero. En consecuencia, dado que las polimerizaciones demoran horas, la HEPE es adecuada en la mayor parte de los casos de interés práctico.

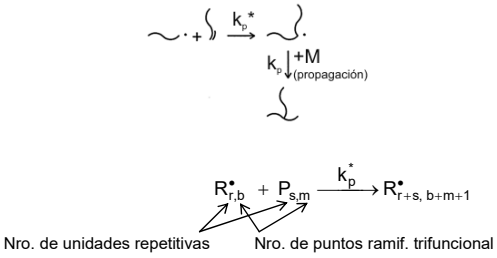
1.3.5 Reacciones con dobles enlaces internos, terminales y formación de ramificaciones largas

Reacción con doble enlace terminal

De lo analizado previamente, se deduce que tanto la transferencia al monómero como la terminación por desproporción dan lugar a macromoléculas con dobles enlaces terminales.

Esos dobles enlaces pueden reaccionar con un radical polimérico, generando un nuevo centro activo, cuya posterior propagación dará lugar a una cadena ramificada.

Al igual que las reacciones de transferencia al polímero, las reacciones con *dobles enlaces terminales* producen *ramificaciones trifuncionales* largas, como se muestra en adjunto superior.

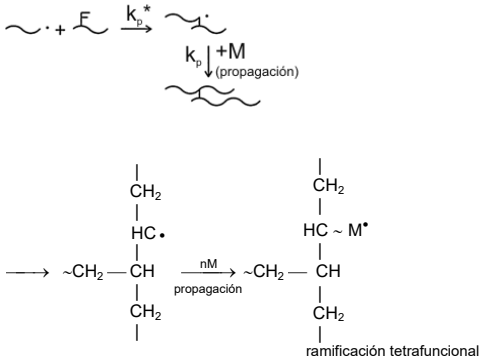


Además, en el esquema adjunto inferior se indica el cambio en el número de unidades repetitivas y de puntos de ramificación producidos por la reacción de doble enlace terminal (se considera que $P_{s,m}$ tiene, al menos, un doble enlace terminal). El radical generado, además de sumar las unidades repetitivas de radical y macromolécula que lo generan, aumenta en una unidad el número de ramificaciones largas. (Estas se generan luego de la propagación del radical generado y poseen un largo de cadena aproximadamente igual a la longitud de la cadena principal).

La reacción con doble enlace terminal es similar a una propagación (propagación con el polímero) y por lo tanto se espera que $k_p^* \approx k_p$. Así por ejemplo, para PVAc k_p^* = 0,8 k_p (este valor se podría reducir a altas conversiones). Nótese que estas reacciones reducen el número de moléculas de polímero muerto, como se indica en el esquema anterior, y por ende aumentan tanto $\overline{M}_n$ como $\overline{M}_w$.

Reacción con doble enlaces internos

En forma análoga a lo visto anteriormente, los dobles enlaces internos también pueden reaccionar con los radicales poliméricos como se indica a continuación, donde se muestra que las reacciones de *doble enlace interno* dan lugar a la formación de *ramificaciones tetrafuncionales*, luego de la propagación de los radicales generados en ellas.



A modo de resumen, en la siguiente tabla se muestra las reacciones responsables de la formación de ramificaciones largas en las polimerizaciones radicalarias.

Ramificaciones largas	*Trifuncionales*	reacción de transferencia al polímero reacción con doble enlace terminal
	Tetrafuncionales: reacción con doble enlace interno	

1.3.6 Control difusivo de las reacciones

Las reacciones que se han estudiado involucran a: i) dos moléculas pequeñas (*iniciación*); ii) una molécula pequeña y otra grande (*propagación, transferencia a moléculas chicas, terminación con radicales primarios*); y iii) dos moléculas grandes (*terminación, transferencia al polímero, reacciones con dobles enlaces terminales e internos*).

Las reacciones de *terminación* son las más afectadas por el control difusivo (aún a conversiones y viscosidades moderadas), lo que tiene efecto sobre $[R^{\bullet}]$, la velocidad de reacción y la DPM.

Efecto Trommsdorf, "gel" o Norrish–Smith

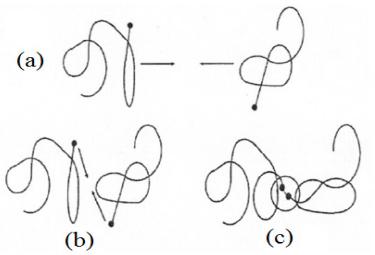
Se produce una aceleración en la velocidad de polimerización, debida a una *disminución* de la velocidad de terminación. La reacción química entre los macrorradicales es un proceso rápido, mientras que la difusión (o movimiento) de las cadenas crecientes es relativamente lenta, sobre todo a medida que la polimerización progresa (por el aumento de la viscosidad del medio), lo que conduce a una disminución de la velocidad de difusión de los radicales.

La reacción de terminación se puede observar como un proceso en serie, que involucra a la difusión y posterior reacción química de los macrorradicales, como se lo plantea en la ecuación adjunta.

$$\frac{1}{k_t} \approx \frac{1}{k_{t_{dif}}} + \frac{1}{k_{t_{qca}}}$$

Físicamente es más apropiado ver a dicho proceso en serie como de tres etapas, como se indica en la siguiente figura.

Primero los dos macroradicales se acercan como en la etapa (a), en la denominada *difusión traslacional*; luego se reacomodan para que se aproximen los extremos de la cadena en la etapa (b) en la *difusión segmental*; y finalmente ocurre la *reacción química* o etapa (c), siendo esta última normalmente mucho más rápida que los procesos difusivos.



De acuerdo a este modelo, es obvio que cuando la difusión se ve impedida, *la química deja de ser un factor determinante en la velocidad del proceso de terminación* y entonces k_t (que involucra al proceso en su conjunto) *debe decrecer*. Este fenómeno tiene influencia sobre $[R^{\bullet}]$, la velocidad reacción y la DPM. Así se produce un aumento de la $[R^{\bullet}]$ y una *autoaceleración de la reacción*. Esta reducción de k_t varía con la conversión, porque el proceso de difusión normalmente cambia con el avance de la polimerización.

Efecto vítreo

Bajo ciertas condiciones, las reacciones de propagación se ven controladas por difusión. Así por ejemplo, si la temperatura de reacción está por debajo de la temperatura de transición vítrea de la mezcla del polímero y el monómero, es decir $T_{reac} < T_{g\ (polím + monómero)}$, entonces la *solución de polímero en el monómero* se transformará en un vidrio y la reacción se detendrá. Esto se debe a que en un vidrio aún las moléculas muy pequeñas tienen movilidad muy baja, produciéndose una *reducción de* k_p. Se llega entonces a una conversión límite en la cual se produce el colapso de la reacción.

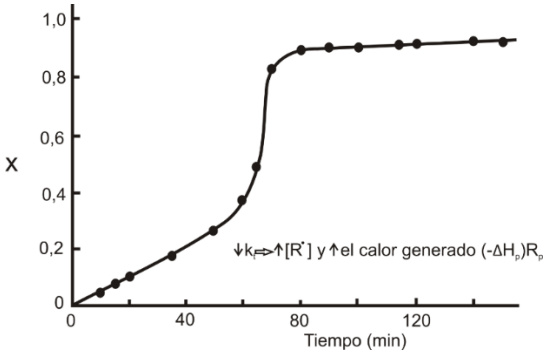
Ejemplos de control difusivo

En lo que sigue, se considerarán dos ejemplos de polimerización en masa de MMA a dos temperaturas diferentes: 1) a 70 °C; y 2) a 22,5 °C.

Ej. 1) Polimerización con iniciadores disociativos a 70 °C

Se conoce que la T_{gPMMA} = 110 °C; y que la correspondiente a la mezcla entre el PMMA y 10% de MMA es de $T_{gPMMA/MMA(10\%)} \cong 70$ °C

A esta temperatura (70 °C), la polimerización se detendrá al 90% de conversión, como se indica en los resultados experimentales de la figura adjunta. Esto se debe a que la temperatura de reacción se hace igual a la $T_{gPMMA/MMA(10\%)}$.



Bajo las condiciones antedichas el contenido del reactor se transforma en un vidrio y la reacción se detiene.

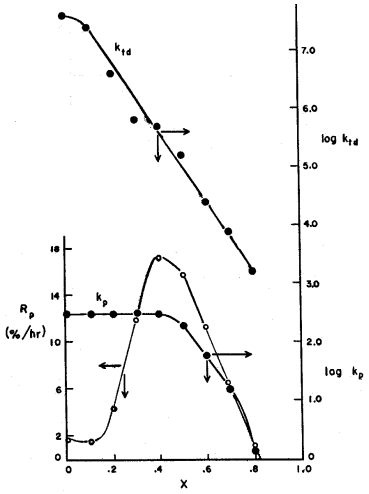
En este caso, la influencia del control difusivo de la reacción sobre el perfil de conversión se observa en dos cambios evidentes: i) la autoaceleración de la polimerización, que se produce porque la *reducción de* k_t (o *efecto gel*) da lugar a un aumento de la $[R^{\bullet}]$, lo que genera un aumento de R_p (pendiente de la curva x vs. t) y del calor generado por la reacción; y ii) el *colapso de la reacción* (por *efecto vítreo*) después de los 80 minutos y a la conversión del 90%.

Ej. 2) Polimerización con iniciadores redox a 22,5 °C

Se conoce que la T_g de la mezcla entre el PMMA y 20% de MMA es de $T_{gPMMA/MMA(20\%)} \cong 23$ °C.

En la figura adjunta se muestra la influencia del control difusivo sobre k_{td} (curva superior), y sobre R_p y k_p (curvas inferiores).

Nótese que en el intervalo de conversión de monómero $0 < x < 0.8$, k_{td} cae de $4x10^7$ a $1{,}5x10^3$ l/mol seg, mientras que k_p cae de 350 a 1,4 l/mol seg. Además, k_p comienza a ser controlada por difusión a mayores conversiones que k_{td}; y la reacción colapsa a conversiones cercanas al 80%, cuando la temperatura de reacción se iguala a la $Tg_{PMMA/MMA(20\%)}$.



Se han propuesto, tanto modelos matemáticos como ecuaciones empíricas para el cálculo de los parámetros cinéticos bajo control difusivo. Así por ejemplo, Marten y Hamielec (1978) propusieron un modelo basado en el volúmen libre.

La siguiente ecuación empírica fue utilizada para el ajuste de la evolución de k_{td} de la figura anterior.

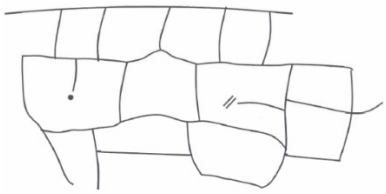
$$\frac{k_{td}}{k_{td}^{\circ}} = \left(\frac{1}{1-x}\right)^2 \exp\left[2\left(A_1 x + A_2 x^2\right)\right]$$

donde ($A_1 = a_1 T + a_2$); y ($A_2 = a_3 T + a_4$), con a_1, a_2, a_3 y a_4 constantes.

Otras reacciones controladas por difusión

Como se mencionó previamente, también podrían ser controladas por difusión otras reacciones que involucran a 2 moléculas grandes, como la transferencia al polímero y las reacciones con dobles enlaces (internos y terminales). Además, pueden ocurrir los siguientes efectos, que se ven acentuados cuando se trabaja a altas conversiones, a elevadas concentraciones de polímero y/o en *sistemas entrecruzados*: a) *reducción del factor de efectividad* f de la iniciación, por disminución de la velocidad de difusión de los radicales primarios fuera de la *jaula*; y b) *inactivación de radicales o grupos funcionales por atrapamiento* en sistemas entrecruzados.

En la figura adjunta, se muestra esquemáticamente el atrapamiento de radicales en una red polimérica. Los radicales pendientes de la red pueden quedar en localizaciones inaccesibles para los demás grupos reactivos, por lo que a los fines prácticos quedan *desactivados*.



Lo mismo les puede ocurrir a los grupos funcionales de la cadena que se mantienen sin reaccionar. Esta es otra de las razones por las que no se llega a la conversión completa de los monómeros.

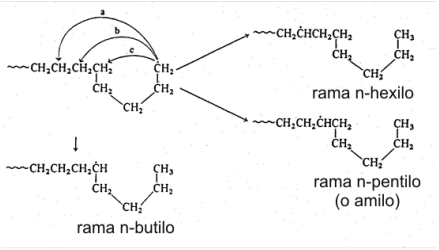
Por último, las reacciones de terminación pueden verse afectadas por otro fenómeno difusivo (que ocurre en sistemas entrecruzados) denominado *difusión por reacción*. Según el mismo, aunque el centro de masa de los macrorradicales no se mueva, ellos pueden crecer por propagación, desplazando el extremo de la cadena. Este proceso ocurre en paralelo a los otros procesos difusionales que afectan a la terminación y pasará a ser dominante cuando aquellos sean muy lentos o nulos.

1.3.7 Reacciones de transferencia intramolecular (o *backbiting*) y formación de ramificaciones cortas

Hasta aquí hemos hablado de *ramificaciones largas*. Sin embargo, en algunos sistemas también pueden existir las denominadas *ramificaciones cortas* (con menos de 6 átomos de C). En efecto, en algunas ocasiones, el electrón desapareado al final de la cadena que está polimerizando arranca un electrón de un enlace carbono hidrógeno a su propia cadena principal, cerrando la cadena al final y dejando una posibilidad de enlace en una zona intermedia de la cadena en donde se acoplará otra unidad monomérica, dando lugar a la formación de una ramificación. Este fenómeno es conocido como *transferencia intramolecular* o *backbiting*.

El PE producido por radicales libres contiene ambos tipos de ramas. Las ramificaciones largas se producen por transferencia al polímero y afectan las propiedades de procesamiento del producto, tales como la viscosidad del polímero fundido. Las ramificaciones cortas son 20-50 veces mayores (en número) que las ramificaciones largas, se producen por reacciones de transferencia intramolecular (o *backbiting*) y afectan el grado de cristalinidad del polímero. (El PE producido por radicales libres tiene un grado de cristalinidad máximo de 60-70 % debido a la presencia de ramificaciones cortas).

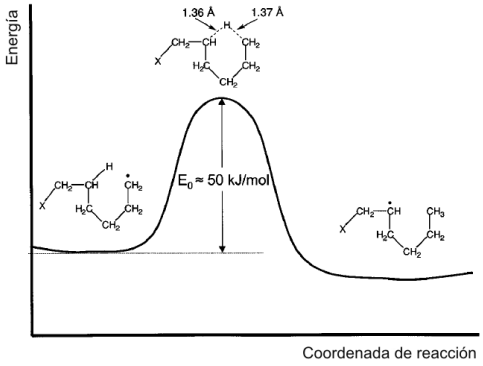
En la figura adjunta se muestra las reacciones de *backbiting* sobre un radical propagante que da lugar a radicales en C intermedios, que al propagar generarán ramas cortas entre 4 y 6 átomos de C.



Nótese que el primer paso del mecanismo de *backbiting* y formación de ramificaciones cortas (en la polimerización del etileno) es la reacción de abstracción de hidrógeno intramolecular a partir de la quinta unidad de CH_2 en la cadena de polímero, que como se dijo da lugar a la formación de un radical en un C intermedio y a posteriores reacomodamientos que producen ramas cortas de distinta longitud.

Otros sistemas en los que aparecen las ramificaciones cortas son PVAc (con un mecanismo similar al del PE); PVC (donde los grupos pendientes son clorometilos: CH_2Cl), poliacrilatos (p.ej. PBuA) y poli–(ácido acrílico).

En la figura adjunta se muestra una representación esquemática del perfil de energía potencial para la reacción de *backbiting* en la polimerización de etileno, en la que la barrera energética ha sido estimada teóricamente.

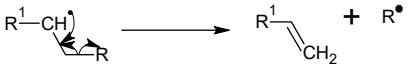


En general, los radicales generados por transferencia intramolecular (o por transferencia al polímero) presentan *menor reactividad* que los radicales de extremo de cadena.

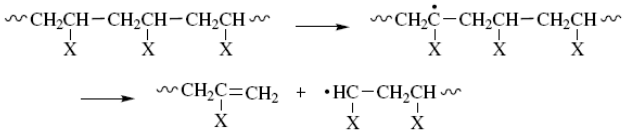
1.3.8 Reacciones de escisión β

Recordemos que la *terminación por desproporción* y la *transferencia al monómero* producen polímeros con dobles enlaces terminales, los cuales pueden potencialmente generar ramificaciones trifuncionales en la cadena. La denominada escisión (o fragmentación) β también da lugar a la formación de cadenas de polímero con un doble enlace terminal.

La formación de dobles enlaces terminales por la escisión β de la cadena (como mecanismo alternativo, según las condiciones de la polimerización) puede competir tanto con el *backbiting*, como con la transferencia de cadena al polímero. El mecanismo simplificado de la escisión β se muestra en el siguiente esquema. Como se puede observar, además de una molécula insaturada de polímero (con un doble enlace terminal), en la escisión β se genera un radical (de extremo de cadena), que será de baja longitud si la escisión se produce luego del *backbiting*



Además, en el siguiente esquema se muestra la reacción de transferencia al polímero, seguida de escisión, que también podría ocurrir.



A pesar que las reacciones de transferencia intramolecular y de escisión β se las puede considerar como "secundarias" en gran parte de los procesos de polimerización de interés industrial, las mismas pueden tener un efecto marcado sobre la calidad del producto (microestructura molecular) cuando se utilizan condiciones de operación extremas (altas temperaturas y políticas de operación *semibatch* que involucran bajas concentraciones de monómero en el reactor, como las denominadas de inanición o *starved*). Tal es el caso de la polimerización en solución de BuA para la producción de recubrimientos acrílicos de base solvente.

2 SÍNTESIS DE HOMOPOLÍMEROS LINEALES: MODELADO MATEMÁTICO

En lo que sigue, se considera un esquema cinético completo para la producción de homopolímeros lineales; y se plantea las ecuaciones para la predicción de la velocidad de reacción, la conversión y la distribución de pesos moleculares, analizándose algunos casos límite de interés práctico y datos experimentales de la literatura.

2.1 Esquema cinético

Iniciación

$$I \xrightarrow{k_d} 2\ R_c^\bullet$$
$$R_c^\bullet + M \xrightarrow{k_{pc}} R_1^\bullet$$

Propagación

$$R_r^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1}^\bullet \qquad r \geq 2$$

Transferencia

$$R_r^\bullet + I \xrightarrow{k_{fI}} P_r + I^\bullet \quad \text{al Iniciador}$$
$$R_r^\bullet + M \xrightarrow{k_{fM}} P_r + M^\bullet \quad \text{al Monómero}$$
$$R_r^\bullet + S \xrightarrow{k_{fS}} P_r + S^\bullet \quad \text{al Solvente}$$
$$R_r^\bullet + RSH \xrightarrow{k_f} P_r + RS^\bullet \quad \text{al Agente de Transferencia}$$

Terminación

$$R_r^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+S} \quad \text{combinación}$$
$$R_r^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{td}} P_r + P_s \quad \text{desproporción}$$

2.2 Hipótesis

Se consideran las siguientes hipótesis: i) reacciones elementales; ii) reactor discontinuo (o *batch*); iii) hipótesis de estado pseudo estacionario (HEPE) para todos los radicales libres; iv) aproximación de cadena larga; y v) cambio de volúmen (por polimerización y por mezcla) despreciables.

2.3 Determinación de la velocidad de polimerización y de la conversión

Habíamos mostrado es las ecs. (2) y (5), respectivamente, que $R_i = 2\, f\, k_d\, [I]$ y

$$\left[R^{\bullet}\right] = \left(\frac{R_i}{k_{tc}+k_{td}}\right)^{1/2} = \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2}.$$

La aproximación de cadena larga consiste en suponer que todo el monómero se consume en las reacciones de propagación; y por lo tanto la velocidad de polimerización (o de consumo de monómero) se escribe según:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left[R^{\bullet}\right][M] \qquad (6)$$

Es decir que las reacciones de transferencia y las de iniciación no afectan a R_p.

Si se introduce las ecs. (2) y (5) en (6), se encuentra la dependencia de la velocidad de polimerización con [M] e [I]·

$$R_p = k_p \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} [M] \qquad (7)$$

$$R_p = \left(\frac{2f k_d k_p^2}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2}\,[M]$$

$$\frac{d[M]}{[M]} = -k_p \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} dt \Rightarrow \ell n\,[M]\Big|_{[M]_0}^{[M]} = -\int_0^t k_p \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} dt = \ln \frac{[M]}{[M]_o}$$

La conversión de monómero se define como:

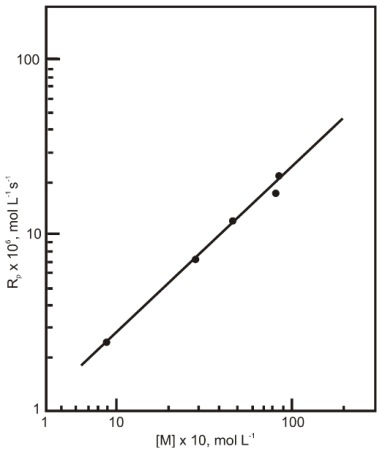
$$x = \frac{N_{M_o} - N_M}{N_{M_o}} = \frac{[M]_o - [M]}{[M]_o} \therefore \frac{[M]}{[M]_o} = 1 - x \qquad (8)$$

Introduciendo la ec. (8) en la expresión anterior, resulta:

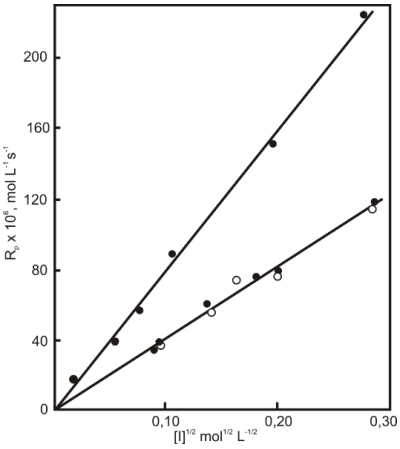
$$\ln(1-x) = -\int_0^t k_p \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} dt \qquad (9)$$

Nótese que R_p es directamente proporcional a [M] y a $[I]^{0.5}$, como se observa gráficamente en las siguientes figuras.

En la figura adjunta se muestra la dependencia lineal de R_p con [M] para la polimerización de MMA iniciada en forma redox con t–butil perbenzoato / difeniltiourea. Los datos corresponden a la velocidad inicial de polimerización (Odian, 2004).



En la figura adjunta se muestra la dependencia lineal de R_p con $[I]^{1/2}$ para la polimerización de MMA iniciada por descomposición de BPO a 50°C (recta superior); y de benzoato de vinilo (puntos blancos) y AIBN (puntos negros) a 60°C (recta inferior) (Odian, 2004).



2.4 Cálculo de los pesos moleculares

2.4.1 Balance de radicales libres

En lo que sigue se supone que las moléculas chicas generadas por transferencia tienen la misma reactividad que $R_1^\bullet$, presentándose los balances para $R_1^\bullet$ y $R_r^\bullet$.

- r =1

$$\frac{d[R_1^\bullet]}{dt} = R_i + \{k_{fI}[I] + k_{fM}[M] + k_{fS}[S] + k_f[RSH]\} \sum_{r=2}^{\infty}[R_r^\bullet] - \left\{k_p[M] + (k_{tc} + k_{td}) \sum_{r=1}^{\infty}[R_r^\bullet]\right\}[R_1^\bullet] \quad (10)$$

- r ≥ 2

$$\frac{d[R_r^\bullet]}{dt} = k_p[M][R_{r-1}^\bullet] - \left\{k_p[M] + k_{fI}[I] + k_{fM}[M] + k_{fS}[S] + k_f[RSH] + (k_{tc} + k_{td}) \sum_{r=1}^{\infty}[R_r^\bullet]\right\}[R_r^\bullet] \quad (11)$$

Se suman a continuación las ecuaciones de $R_r^\bullet$ para todos los valores posibles de r y se tiene en cuenta que

$$[R^\bullet] = \sum_{r=1}^{\infty}[R_r^\bullet]$$

Para ello, se efectúa la operación de la ec. (10) + $\sum_{r=2}^{\infty}$ ec. (11). Además

$$-k_p[M]\left[R_1^\bullet\right]+\underbrace{k_p[M]\sum_{r=2}^{\infty}\left[R_{r-1}^\bullet\right]}_{k_p[M]\sum_{r=1}^{\infty}\left[R_r^\bullet\right]}-k_p[M]\sum_{r=2}^{\infty}\left[R_r^\bullet\right]=0$$

Luego, resulta:

$$\frac{d\left[R^\bullet\right]}{dt}=R_I-(k_{tc}+k_{td})\left[R^\bullet\right]^2$$

Si se aplica la HEPE y se tiene en cuenta que

$$\sum_{r=1}^{\infty}\left[R_r^\bullet\right]=\left[R^\bullet\right]=\left(\frac{R_I}{k_t}\right)^{1/2}=\frac{R_p}{k_p[M]}\Rightarrow R_I=\left(\frac{R_p}{k_p[M]}\right)^2 k_t \tag{12}$$

Reemplazando (12) en (10) y (11) resulta:

$$\left(\frac{R_p}{k_p[M]}\right)^2 k_t+\left\{k_{fI}[I]+k_{fM}[M]+k_{fS}[S]+k_f[RSH]\right\}\left(\frac{R_p}{k_p[M]}-\left[R_1^\bullet\right]\right)-$$
$$-\left\{k_p[M]+(k_{tc}+k_{td})\frac{R_p}{k_p[M]}\right\}\left[R_1^\bullet\right]=0 \tag{13}$$

$$k_p[M]\left[R_{r-1}^\bullet\right]-\left\{k_p[M]+k_{fI}[I]+k_{fM}[M]+k_{fS}[S]+k_f[RSH]+(k_{tc}+k_{td})\frac{R_p}{k_p[M]}\right\}\left[R_r^\bullet\right]=0 \tag{14}$$

Se definen los siguientes parámetros:

$$\tau=\frac{k_{td}R_p}{k_p^2[M]^2}+\frac{k_{fI}[I]}{k_p[M]}+\frac{k_{fM}}{k_p}+\frac{k_{fS}[S]}{k_p[M]}+\frac{k_f[RSH]}{k_p[M]} \tag{15}$$

$$\beta=\frac{k_{tc}R_p}{k_p^2[M]^2} \tag{16}$$

$$\phi=\frac{1}{1+\tau+\beta} \tag{17}$$

Introduciendo estas definiciones en (13) y (14) se obtienen

$$\left[R_1^\bullet\right]=\left(\frac{\tau+\beta}{1+\tau+\beta}\right)\frac{R_p}{k_p[M]}$$

$$\left[R_r^\bullet\right]=\phi\left[R_{r-1}^\bullet\right]=\phi^{r-1}\left[R_1^\bullet\right]=\frac{\tau+\beta}{(1+\tau+\beta)^r}\frac{R_p}{k_p[M]} \tag{18}$$

2.4.2 Balance del polímero inactivo

Las expresiones anteriores definen la DPM (o distribución de longitudes de cadena) de los radicales libres. Para hallar la DPM del polímero muerto se debe hacer un balance de masa para el mismo, el cual resulta:

$$\frac{d[P_r]}{dt} = \left\{k_{fI}[I] + k_{fM}[M] + k_{fS}[S] + k_f[RSH] + k_{td}\left[R^\bullet\right]\right\}\left[R_r^\bullet\right] + \frac{1}{2}k_{tc}\sum_{s=1}^{r-1}\left[R_s^\bullet\right]\left[R_{r-s}^\bullet\right] \qquad (19)$$

Además, teniendo en cuenta la ec. (18) es posible escribir:

$$\sum_{s=1}^{r-1}\left[R_s^\bullet\right]\left[R_{r-s}^\bullet\right] = \left[\frac{(\tau+\beta)R_p}{k_p[M]}\right]^2 \sum_{s=1}^{r-1}\frac{1}{(1+\tau+\beta)^{s+r-s}} \cong \left[\frac{(\tau+\beta)R_p}{k_p[M]}\right]^2 \frac{r}{(1+\tau+\beta)^r} \qquad (20)$$

Reemplazando esta última en (19), resulta:

$$\frac{d[P_r]}{dt} = \left\{k_{fI}[I] + k_{fM}[M] + k_{fS}[S] + k_f[RSH] + \frac{k_{td}R_p}{k_p[M]}\right\} \cdot \frac{\tau+\beta}{(1+\tau+\beta)^r}\frac{R_p}{k_p[M]} + \frac{1}{2}k_{tc}\left[\frac{(\tau+\beta)R_p}{k_p[M]}\right]^2\frac{r}{(1+\tau+\beta)^r}$$

$\left[R_r^\bullet\right]$ de ecn. (18)

$\left[\sum_{s=1}^{r-1}\left[R_s^\bullet\right]\left[R_{r-s}^\bullet\right]\right]$ de ecn. (20)

$$\frac{d[P_r]}{dt} = \tau \cancel{k_p[M]}\frac{(\tau+\beta)}{(1+\tau+\beta)^r}\frac{R_p}{\cancel{k_p[M]}} + \frac{1}{2}\underbrace{\frac{k_{tc}R_p}{k_p^2[M]^2}}_{\beta}\frac{(\tau+\beta)^2R_p r}{(1+\tau+\beta)^r}$$

$$= \frac{\tau(\tau+\beta)}{(1+\tau+\beta)^r}R_p + \frac{1}{2}\frac{\beta(\tau+\beta)^2R_p r}{(1+\tau+\beta)^r}$$

$$\frac{d[P_r]}{dt} = R_p(\tau+\beta)\left(\frac{1}{1+\tau+\beta}\right)^r\left[\tau + \frac{1}{2}\beta(\tau+\beta)r\right] \quad ; \quad r = 1, 2, 3, \ldots \qquad (21)$$

donde a cada tiempo o conversión $R_p(x) \cong$ cte; $\tau(x) \cong$ cte; $\beta(x) \cong$ cte.

Por lo tanto, la DLCN (distribución instantánea de longitudes de cadena en base al número) resulta igual al miembro derecho de la ec. (21), el que cuando es normalizado mediante división por R_p, finalmente da lugar a:

$$n(r,x) = (\tau+\beta)\left[\tau + \frac{1}{2}\beta(\tau+\beta)r\right]\left(\frac{1}{1+\tau+\beta}\right)^r \qquad (22)$$

donde n(r,x) representa la fracción molar de polímero de longitud de cadena r producido instantáneamente a la conversión x .

La DLCP (distribución instantánea de longitudes de cadena en base al peso), se obtiene multiplicando la ec. (22) por r, resultando:

$$w(r,x) = (\tau+\beta)\left[\tau+\frac{1}{2}\beta(\tau+\beta)\,r\right] r \left(\frac{1}{1+\tau+\beta}\right)^r \tag{23}$$

Nótese que tanto n(r,x) como w(r,x) son funciones de dos parámetros (τ y β). Sus valores medios se calculan según:

$$\bar{r}_n = \sum_{r=1}^{\infty} r\,n(r) \quad ; \quad \bar{r}_w = \sum_{r=1}^{\infty} r\,w(r)$$

$$\bar{r}_n = \frac{1}{\tau+\frac{\beta}{2}} \tag{24}$$

$$\bar{r}_w = \frac{2\left(\tau+\frac{3}{2}\beta\right)}{(\tau+\beta)^2} \tag{25}$$

En una polimerización *batch* normalmente hay cambios en [I], [M], [RSH] y temperatura. Por lo tanto, la DPM acumulada en peso y sus valores medios resultan:

$$\text{cum}\,w(r,x) = \frac{1}{x}\int_0^x w(r,x)\,dx$$

$$\text{cum}\,\bar{r}_n = \frac{x}{\int_0^x \frac{dx}{\bar{r}_n}} = \frac{x}{\int_0^x \left(\tau+\frac{\beta}{2}\right)dx}$$

$$\text{cum}\,\bar{r}_w = \frac{1}{x}\int_0^x \bar{r}_w\,dx = \frac{1}{x}\int_0^x \frac{2\left(\tau+\frac{3}{2}\beta\right)}{(\tau+\beta)^2}dx$$

Si se producen altos polímeros, es decir polímero de elevado peso molecular, entonces ($\tau + \beta \cong 0$), y $\phi \cong 1$. En tal caso se verifica que:

$$\ln(1+\tau+\beta) \cong \tau+\beta$$

$$\ln 1 - \ln(1+\tau+\beta) \cong -(\tau+\beta)$$

$$r\ln\left(\frac{1}{1+\tau+\beta}\right) \cong -(\tau+\beta)\,r$$

$$\ln\left(\frac{1}{1+\tau+\beta}\right)^r \cong -(\tau+\beta)\,r$$

$$\phi^r = \left(\frac{1}{1+\tau+\beta}\right)^r \cong \exp[-(\tau+\beta)\,r]$$

Y la ec. (23) se puede escribir según:

$$w(r,x) = (\tau+\beta)\left[\tau + \frac{1}{2}\beta(\tau+\beta)r\right] r \exp\left[-(\tau+\beta)r\right] \tag{26}$$

En lo que sigue, se analizarán varios casos límite.

A) Terminación por combinación despreciable ($\beta = 0$)

De las ecs. (24) y (25), resulta:

$$\left.\begin{aligned} \bar{r}_n &= 1/\tau \\ \bar{r}_w &= 2/\tau \end{aligned}\right\} \Rightarrow D_n = 2 \tag{27}$$

$$w(r,x) = \tau^2 r \exp(-\tau r) \tag{28}$$

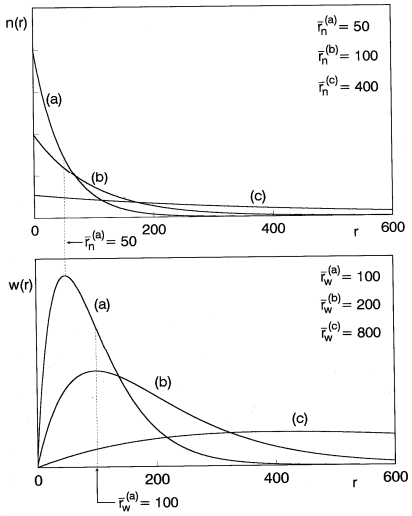
La ec. (28) tiene la forma de la distribución más probable o de Schultz–Flory (S–F), dependiente de un solo parámetro τ. Por lo tanto, para controlar la DPM bastará con controlar τ. También se puede escribir en función de $\bar{r}_n$ y en tal caso la DLCP y la DLCN resultan:

$$w(r) = \frac{1}{\bar{r}_n}\left(\frac{r}{\bar{r}_n}\right)\exp\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right) \tag{29a}$$

$$n(r) = \left(\frac{1}{\bar{r}_n}\right)^2 \exp\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right) \tag{29b}$$

La distribución más probable o de S–F es la más común en la ciencia de los polímeros. En el caso particular de las polimerizaciones por radicales libres, se la obtiene en: i) el *producto final* obtenido en un *reactor tanque agitado continuo* (RTAC) operado en el estado estacionario (EE); y ii) en el *polímero producido instantáneamente* en un *reactor discontinuo* o *batch*.

En la figura adjunta, se muestran distribuciones de longitudes de cadena del tipo S–F para tres valores de longitudes de cadena medias en número diferentes: a) 50, b) 100, y c) 400. En la parte superior se muestran las distribuciones en número; y en la parte inferior las correspondientes distribuciones en base al peso. Se indican en ellas sus principales características (valores medios y máximo).



Para encontrar el máximo de w(r) hacemos:

$$\frac{dw(r)}{dr} = \frac{1}{\bar{r}_n^2}\left\{r\left[-\frac{1}{\bar{r}_n}\exp\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right)\right] + \exp\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right)\right\} = 0$$

$$\frac{dw(r)}{dr} = \frac{1}{\bar{r}_n^2}\exp\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right)\left[1-\frac{r}{\bar{r}_n}\right] = 0$$

$$\frac{r}{\bar{r}_n} = 1 \quad \Rightarrow \quad r = \bar{r}_n$$

Se observa que el máximo de w(r) se produce en $r = \bar{r}_n$, como se lo indicó en la figura anterior. Recordemos que:

$$\tau = \frac{k_{td}\, R_p}{k_p^2[M]^2} + \frac{k_{fI}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_{fM}}{k_p} + \frac{k_{fS}[S]}{k_p[M]} + \frac{k_f[RSH]}{k_p[M]}$$

Existen algunos casos particulares del caso límite A ($\beta = 0$) bajo análisis, los que se consideran a continuación.

i) Control por transferencia al monómero

Cuando la transferencia al monómero controla la DPM, se verifica que:

$$\frac{k_{fM}}{k_p} \cong \tau >> \frac{k_{td}\, R_p}{k_p[M]^2} + \frac{k_{fI}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_{fS}[S]}{k_p[M]} + \frac{k_f[RSH]}{k_p[M]} \qquad (30)$$

Si además la temperatura de reacción es constante, entonces el parámetro τ también lo es ($T = cte. \Rightarrow \tau = cte$), siendo independiente de t o x. En tal situación, el producto final también exhibirá una distribución de S–F, es decir $\text{cum DPM} = S - F = \text{DPM instantánea} \Rightarrow D_n = 2$ en el polímero obtenido.

Ejemplo: producción de PVC (control DPM por transferencia al monómero)

En la polimerización del cloruro de vinilo, la relación entre las constantes de transferencia al monómero y de propagación, $\frac{k_{fM}}{k_p}$, depende de la temperatura, con una energía de activación E_a para la transferencia al monómero mayor que la E_a para la propagación. Bajo estas condiciones, una reducción de la temperatura de reacción produce una disminución del cociente $\frac{k_{fM}}{k_p}$ y consecuentemente un aumento de la longitud de cadena media en base al número $\bar{r}_n$. Así, para producir PVC de altos pesos moleculares, se debe bajar T porque: $\text{si} \downarrow T \Rightarrow \frac{k_{fM}}{k_p} \downarrow \Rightarrow \bar{r}_n \uparrow$.

En la producción de PVC con AIBN como iniciador a 50°C, grandes cambios en la [I] no tienen efecto sobre la DPM. Si se quisiera bajar $\bar{r}_n$, existirían las siguientes posibilidades: a) aumentar $[I] \Rightarrow \uparrow R_p = f\left([I]^{1/2}\right) \Rightarrow \uparrow \frac{k_{td}\, R_p}{k_p^2\,[M]^2}$. Aún con dicho aumento, sigue siendo $\frac{k_{fM}}{k_p}$ dominante. Además, con AIBN el término $\left(\frac{k_{fI}[I]}{k_p[M]}\right)$ es despreciable; b) usar un agente de transferencia de cadena, de tal manera que $\left(\frac{k_f\,[RSH]}{k_p[M]}\right)$ sea el sumando dominante en τ (o para un proceso en solución, un solvente con el que $\left(\frac{k_{fS}\,[S]}{k_p[M]}\right)$ sea grande); y c) aumentar la T. En cambio si se quisiera aumentar

$\bar{r}_n$, habría que reducir la temperatura, debiéndose modificar por ejemplo el sistema de iniciación para producir polímero a velocidades de reacción razonables.

ii) Control por terminación por desproporción

Cuando la terminación por desproporción controla la DPM, entonces:

$$\tau \cong \frac{k_{td} R_p}{k_p^2 [M]^2} \tag{31}$$

En este caso, τ depende de la conversión, porque su valor varía a lo largo de la reacción.

Ejemplo. Polimerización en masa de MMA sin agentes de transferencia

Introduciendo en (31) la ec. (7) para R_p y luego operando, resulta:

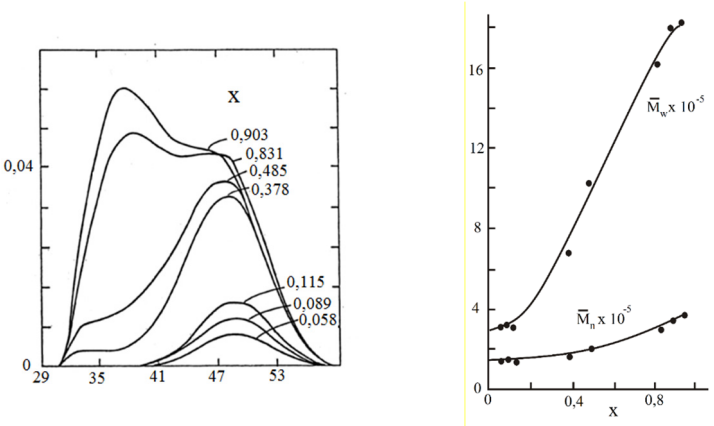
$$\tau = \frac{k_{td}}{k_p^2 [M]^2} \left(\frac{2 f k_d k_p^2}{k_{td}} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

$$\tau = \left(\frac{k_{td}}{k_p^2} \right)^{1/2} \frac{1}{[M]} \left(2 f k_d [I] \right)^{1/2} \tag{32}$$

Si k_{td} no variará con la conversión, entonces de la ec. (32) τ debería aumentar a lo largo de la polimerización porque [I] baja muy poco con x (reacciona sólo el 10% en 1 hora), pero [M] se reduce mucho más. Bajo esas condiciones, los pesos moleculares medios deberían disminuir con el avance de la reacción ($\bar{r}_n$ y $\bar{r}_w$ bajan).

Sin embargo, debido al efecto gel que se produce en la polimerización en masa, k_{td} puede bajar 10^4 veces entre 0 y 90% de conversión y τ se reduce entre 5 y 10 veces en ese rango de x.

En las siguientes figuras se muestran: a) a la izquierda, las mediciones de cromatografía líquida de exclusión (SEC) obtenidas a diferentes conversiones (entre 5,8 y 90,3%), notándose una cola izquierda de alto peso molecular a partir de x= 0,378 (recuérdese que en SEC eluyen primero las macromoléculas de alta masa molar, presentando mayor volumen de elución aquellas de menor masa molar); y b) a la derecha, la evolución de los pesos moleculares medios $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$ en función de la conversión, los que fueron obtenidos a partir del tratamiento de datos de los cromatogramas mostrados a la izquierda.



Como consecuencia del efecto gel, y de la reducción de la velocidad de terminación asociada, se produce PMMA de alta masa molar para x > 0,35; lo que se observa como una bimodalidad en las DPMs. A medida que avanza la polimerización, el hombro izquierdo de los cromatogramas crece, transformándose en pico principal hacia el final de la polimerización, la que se detiene a x ≈ 0,9 por efecto vítreo, como se mostró anteriormente. Se produce entonces un ensanchamiento de la DPM, con un crecimiento mucho más pronunciado de $\bar{M}_w$ y un aumento de la dispersidad, como se muestra en la figura de la derecha.

B) Terminación por desproporción despreciable

Para k_{td}=0 los parámetros τ y β resultan:

$$\tau = \frac{k_{fI}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_{fM}}{k_p} + \frac{k_{fI}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_f[RSH]}{k_p[M]} \qquad (33)$$

$$\beta = \frac{k_{tc}R_p}{k_p^2[M]^2} \qquad (34)$$

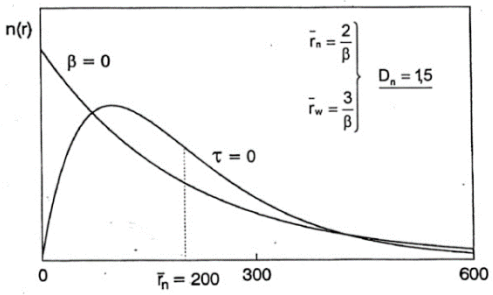
Considérese la polimerización en masa (o solución) de estireno entre 50-200°C. A temperaturas T > 100°C, la transferencia al monómero es dominante. En cambio, a T ≅ 60°C no existe reacción de transferencia al monómero, y por lo tanto si no hay agente de transferencia y k_{fS}, k_{fI} son despreciables, entonces $\tau \cong 0$.

Analicemos el *caso particular* en el que $\tau = 0$. En estas condiciones las distribuciones de longitudes de cadena (DLCN y DLCP) resultan:

$$n(r,x) = \frac{\beta^3}{2} r\, e^{-\beta r} \qquad (35)$$

$$w(r,x) = \frac{\beta^3}{2} r^2\, e^{-\beta r} \qquad (36)$$

En la figura adjunta, se muestra la n(r) de la ec. (35) para $\bar{r}_n$=200 y las relaciones entre $\bar{r}_n$, $\bar{r}_w$ y β para $\tau = 0$. A efectos comparativos se muestra también la DLCN para β=0, correspondiente a una S–F.

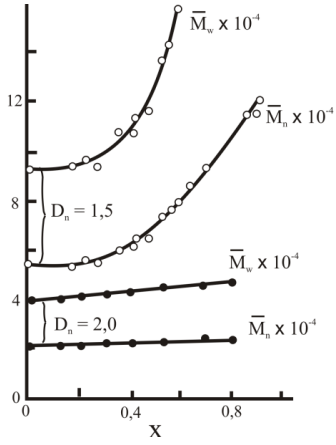


Nótese que cuando la terminación por combinación es importante, se reduce notablemente la cola izquierda de la DLCN respecto del caso en que la terminación por desproporción es controlante.

Ejemplo: Polimerización en masa de estireno a distintas temperaturas

En lo que sigue se muestran resultados de la evolución de $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$ a lo largo de la polimerización discontinua de St efectuada a 60 °C y a 120 °C (Hui y Hamielec, 1968, 1972). A alta temperatura la polimerización está controlada principalmente por transferencia al monómero obteniéndose una distribución de S–F que varía poco con el aumento de x, resultando los $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$ que se presentan en la parte inferior de la siguiente figura, donde la polidispersidad es D_n=2 al principio de la reacción y aumenta levemente durante la misma.

A 60 °C, en cambio, la transferencia al monómero es despreciable y la DPM está controlada por terminación por combinación, existiendo un control difusivo de dicha reacción. Como consecuencia de ello, $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$ aumentan con x como se muestra en la parte superior de la figura, con un incremento más marcado en $\bar{M}_w$. Como consecuencia de ello la polidispersidad varía desde D_n=1,5 para x=0 hasta D_n>>2 en el producto final.



T = 60°c → No hay transferencia al monómero: $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$ varían mucho con x (control difusivo de la terminación)

T = 120°c → Control por transferencia al monómero: $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$ varían muy poco con x

2.5 Algunos valores de constantes cinéticas

2.5.1 Transferencia al monómero

En la tabla adjunta, se muestra, para distintos monómeros, datos reportados para la relación de las constantes de transferencia y propagación, $C_m = k_{fM}/k_p$ (Odian, 2004).

Monómero	C_m[a,c] ($\times 10^4$)
Acrilamida	0,6; 0,12[b]
Acrilonitrilo	0,26 – 0,3
Etileno	0,4 – 4,2
Acrilato de metilo	0,036 – 0,325
Estireno	0,60 – 0,92[d]
Acetato de vinilo	1,75 – 2,8
Cloruro de vinilo	10,8 – 12,8

[a]Valores a 60 ºC, excepto para la acrilamida. [b]Valor a 25 ºC.
[c]Datos de Bandrup et al. (1998), excepto St. [d]Odian (2004).

2.5.2 Transferencia al Iniciador

La tabla siguiente muestra, para tres monómeros y para distintos iniciadores, datos reportados para la relación de las constantes de transferencia al I y propagación, $C_I = k_{fI}/k_p$ (a 60 C; Odian, 2004).

	C_I[a,b] en la polimerización de		
Iniciador	Estireno	Metacrilato de metilo	Acrilamida
AIBN[c]	0,091 – 0,14	0	–––
Peróxido de t–butilo	0,0003 - 0,00086	–––	–––
Peróxido de lauroilo (70 ºC)	0,024	–––	–––
BPO	0,048 – 0,10	0 – 0,02	–––
Hidroperóxido de t–butilo	0,035	–––	–––
Hidroperóxido de cumilo	0,063	0,33	–––
Persulfato (40 ºC)	–––	–––	0,028

2.5.3 Transferencia al solvente y al agente de transferencia

La tabla siguiente muestra, para St y VAc, y para distintos solventes o agentes de transferencia, datos reportados para la relaciones de constantes (a 60 C, Odian, 2004).

	C_S o C_f[a,b] (x 10^4) para la polimerización de	
Agente de transf. (o solvente)	Estireno	Acetato de vinilo
Benceno	0,023	1,2
Ciclohexano	0,031	7,0
Heptano	0,42	17,0 (50 ºC)
Tolueno	0,125	21,6
Etilbenceno	0,67	55,2
Isopropilbenceno	0,82	89,9
t–Butilbenceno	0,06	3,6
Cloruro de n–butilo	0,04	10
Bromuro de n–butilo	0,06	50
2–Clorobutano	1,2	–––
Acetona	4,1	11,7
Ácido acético	2,0 (40 ºC)	1,1
Alcohol n–Butílico	1,6	20
Éter etílico	5,6	45,3

Cloroformo	3,4	150
Ioduro de n–butilo	1,85	800
Butilamida	7,0	–––
Trietilamina	7,1	370
Sulfuro de di–n–butilo	22	260
Disulfuro de di–n–butilo	24	10000
Tetracloruro de carbono	110	10700
Tetrabromuro de carbono	22000	28700 (70 ºC)
1–Butanotiol	210000	480000

Se muestran, las relaciones de transferencia al S (o al RSH) y propagación, $C_S = k_{fS}/k_p$ (o $C_f = k_f/k_p$); notándose que dependen fuertemente del monómero polimerizado. Por la mayor reactividad del radical propagante del VAc, sus constantes de transferencia son mayores. Además, los tioles son los que presentan mayores constantes de transferencia debido a la debilidad de las uniones S – H.

2.6 Inhibición y retardo

La adición de ciertas sustancias, la presencia de *impurezas* o de moléculas casi inevitables como el *oxígeno*, pueden tener efectos notables sobre la polimerización, llegando hasta la supresión de la misma.

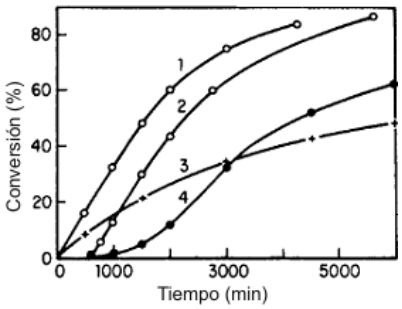
En función del efecto causado, estas sustancias se clasifican como: a) *inhibidores*, que son capaces de destruir rápida y eficientemente las especies iniciadoras o propagantes, impidiendo la progresión de las mismas; son sustancias que *detienen la polimerización* hasta que son totalmente consumidas; y b) *retardadores*, los cuales son moléculas que al reaccionar con las especies propagantes, generan radicales con una reactividad menor frente al monómero.

Los retardadores son menos eficientes que los inhibidores y consumen sólo una porción de los radicales (la polimerización ocurre pero a menor velocidad). Los inhibidores producen un *período de inducción* donde el consumo de monómero es nulo o indetectable. Una vez que el inhibidor ha desaparecido (por reacción con los radicales que se van generando), el sistema recupera la velocidad de polimerización propia del mismo. Se los suele utilizar como *estabilizadores* de los monómeros comerciales, para evitar que polimericen durante su almacenamiento. Esto hace que, para utilizar los monómeros posteriormente, se requiera eliminar los estabilizadores mediante lavados con álcalis o ácidos. A nivel de laboratorio también se los suele destilar previo a su uso.

Los *inhibidores* se utilizan también como método de detención rápida de la reacción (*shortstop*), mediante la adición de un exceso de los mismos al sistema. Los más comunes son las quinonas, hidroquinonas y sus derivados. Los *retardadores* producen velocidades de polimerización inferiores a las que tendrían lugar en su ausencia. Estos presentan en general mecanismos complicados y de naturaleza diversa.

La *inhibición* y el *retardo* son la causa de la irreproducibilidad de las polimerizaciones (entre *batchadas* sucesivas) normalmente observada cuando se utilizan monómeros que no han sido adecuadamente purificados. (*Las impurezas presentes en los monómeros pueden actuar como inhibidores o retardadores*).

En la figura adjunta, se muestra el efecto de la inhibición y el retardo en la polimerización autoiniciada térmicamente del estireno a 100 °C. La curva 1 es sin inhibición y retardo, la 2 muestra el efecto inhibidor de la benzoquinona (0,1%), la 3 presenta el retardo debido al nitrobenceno (0,5%) y la 4 un efecto mixto causado por el nitrosobenceno (Odian, 2004).



La benzoquinona es un *inhibidor* típico que detiene totalmente la polimerización, generando un período de inducción. Una vez consumida la benzoquinona, la polimerización procede a la misma velocidad que en su ausencia. El nitrobenceno es un *retardador* que reduce la velocidad de polimerización, sin período de inducción. El nitrosobenceno tiene un comportamiento más complejo. Inicialmente es un inhibidor, que se convierte a un producto que actúa como retardador después del período de inducción.

2.6.1 Cinética y constantes específicas

Las reacciones de inhibición o retardo se pueden escribir en términos generales, como:

$$R_r^{\bullet} + Z \xrightarrow{k_z} P_r + Z^{\bullet} \qquad \text{o} \qquad R_rZ^{\bullet}$$

La tabla siguiente muestra, para distintos inhibidores y monómeros, datos reportados para la relación de las constantes de inhibición y propagación, $C_z = k_z/k_p$ (Odian, 2004).

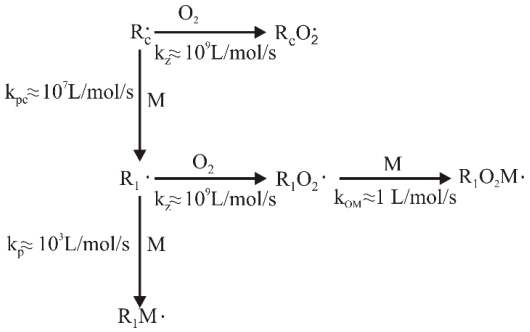
Inhibidor	Monómero	$C_z=k_z/k_p^*$
nitrobenceno	acrilato de metilo	0,00464
	estireno	0,326
	acetato de vinilo	11,2
1,3,5–trinitrobenceno	acrilato de metilo	0,204
	estireno	64,2
	acetato de vinilo	404
p–benzoquinona	acrilonitrilo	0,91
	metacrilato de metilo (44 ºc)	5,5
	estireno	518
cloranilo	metacrilato de metilo (44 ºc)	0,26
	estireno	2040
dpph	metacrilato de metilo (44 ºc)	2000
$FeCl_3$	acrilonitrilo (60 ºc)	3,3
	estireno (60 ºc)	536
$CuCl_2$	acrilonitrilo (60 ºc)	100
	metacrilato de metilo (60 ºc)	1027
	estireno	~11000
oxígeno	metacrilato de metilo	33000
	estireno	14600
azufre	metacrilato de metilo (44 ºc)	0,075
	acetato de vinilo (44 ºc)	470
anilina	acrilato de metilo	0,0001
	acetato de vinilo	0,015
fenol	acrilato de metilo	0,0002

	acetato de vinilo	0,012
p–dihidroxilbenceno	acetato de vinilo	0,7
1,2,3–trihidroxilbenceno	acetato de vinilo	5,0
2,4,6–trimetilfenol	acetato de vinilo	0,5

* Datos a 50 ºC, a menos que se indique otra temperatura.

Un inhibidor potente e importante es el oxígeno disuelto en el medio de reacción. El mismo, actúa reaccionando rápidamente con los radicales y formando otros radicales altamente estables, que no prosiguen la reacción de propagación, o bien la continúan pero muy lentamente.

Como se muestra en el siguiente esquema, el oxígeno presenta una elevada constante de reacción con los radicales, que puede ser 4 o 5 órdenes de magnitud superior a la constante de propagación. De ahí la importancia que tiene la desgasificación o eliminación de oxígeno en las polimerizaciones radicalarias (por ej., mediante el paso de una corriente de gas inerte, como el nitrógeno).



¿Qué ocurre si en las reacciones de transferencia se generan radicales menos reactivos?

Hasta ahora se ha considerado que los radicales generados en las reacciones de transferencia tienen la misma reactividad que los radicales propagantes. En la práctica, sin embargo, esta condición ideal puede no ocurrir, formándose radicales que pueden ser menos (o más) reactivos que los propagantes. En tal caso, se ven afectadas la velocidad de polimerización y los pesos moleculares medios del producto.

En lo que sigue se muestra un esquema cinético que incluye a la formación y reacción de los radicales propagantes; y una tabla donde se muestran distintos casos dependiendo del valor de las constantes cinéticas involucradas y sus efectos sobre R_p y $\overline{r_n}$.

$$R_r^{\bullet} + AB \xrightarrow{k_{fAB} \text{ o } k_f} P_r + B^{\bullet}$$

$$B^{\bullet} + M \xrightarrow{k_a} M^{\bullet}$$

Caso	Valores relativos de constantes de transferencia, propagación y reiniciación		Tipo de reacción	Efecto sobre R_p	Efecto sobre $\overline{r_n}$
1	$k_p \gg k_f$	$k_a \cong k_p$	Transf. de cadena normal	Ninguno	Disminución
2	$k_p \ll k_f$	$k_a \cong k_p$	Telomerización	Ninguno	Gran disminución
3	$k_p \gg k_f$	$k_a < k_p$	Retardo	Disminución	Disminución
4	$k_p \ll k_f$	$k_a < k_p$	Transf. de cadena degradativa	Gran disminución	Gran disminución

Si $B^\bullet$ tiene la misma reactividad que $R_1^\bullet$, entonces la reacción de transferencia no cambiará R_p. Si $B^\bullet$ es menos reactivo que $R_1^\bullet$, se produce un retardo de R_p; y si $B^\bullet$ es mas reactivo que $R_1^\bullet$, se produce una aceleración de la reacción. Además, el efecto sobre la DPM depende de la relación k_p/k_f.

3 SÍNTESIS DE HOMOPOLÍMEROS RAMIFICADOS: MODELADO MATEMÁTICO

En esta sección, se considera primero la formación de ramificaciones trifuncionales largas. Estas pueden deberse a: i) *reacciones de transferencia al polímero* (con constante de velocidad k_{fp}); y ii) *reacciones con doble enlace terminal* (con constante de velocidad k_p*). Se debe recordar que los dobles enlaces terminales se generan por transferencia al monómero, por terminación por desproporción y también por reacciones de escisión β.

Cuando el control de la DPM es mixto, es decir por transferencia al agente de transferencia, transferencia al solvente, transferencia al monómero, terminaciones por combinación y por desproporción; entonces coexisten moléculas de polímero con y sin dobles enlaces terminales; y por ello un modelo para la predicción de la DPM tendría que tener en cuenta la fracción de moléculas de polímero con dobles enlaces terminales, que son las que pueden dar lugar a la formación de ramificaciones trifuncionales largas.

En lo que sigue, se considerará el caso más simple en el que el control de la DPM está dado por *transferencia al monómero*. Bajo esas condiciones, la mayor parte de los radicales propagantes y del polímero muerto tendrán un doble enlace terminal.

3.1 Esquema cinético

Se incluyen aquí sólo las ecuaciones que influyen sobre la DPM, bajo control por transferencia al monómero, no mostrándose las ecuaciones de iniciación y de terminación que son idénticas a las mostradas en la sección 2.1.

- Propagación

$$R_r^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1}^{\bullet} \qquad r \geq 2$$

- Transferencia

$$R_r^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{fM}} P_r + R_1^{\bullet} \qquad \text{al Monómero}$$

$$R_r^{\bullet} + P_s \xrightarrow{k_{fp}} P_r + R_s^{\bullet} \qquad \text{al Polímero}$$

- Reacción con doble enlace terminal

$$R_r^{\bullet} + P_s \xrightarrow{k_p^*} R_{r+s}^{\bullet}$$

La velocidad de polimerización y la conversión se calculan como en el caso de homopolímeros lineales, haciendo uso de las ecs. (6)-(9), y por ello no se las volverá a considerar aquí.

3.2 Cálculo de los pesos moleculares utilizando balances de momentos

Recordemos que, a partir de las concentraciones molares de los radicales libres y del polímero inactivo, los momentos de las DPMs de los polímeros vivo y muerto se definen, respectivamente según:

$$Y_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i \left[R_r^{\bullet}\right] \tag{37}$$

$$Q_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i \left[P_r\right] \tag{38}$$

donde, debido a los valores bajos que adoptan las concentraciones de radicales libres, $[P_r]$ es aproximadamente representativa de la DPM del polímero total.

Nótese que, con infinitos momentos, teóricamente se puede reconstruir la DPM. En realidad, en la práctica existen problemas numéricos para trabajar con momentos con $i \geq 4$.

De las definiciones de las ecns. (37) y (38) surge que: i) $Y_0 + Q_0$ = moles totales de cadenas poliméricas; y ii) $Y_1 + Q_1$ = moles totales de monómero convertido. Por lo tanto:

$$\left.\begin{aligned} \bar{r}_n &= \frac{Y_1 + Q_1}{Y_0 + Q_0} \cong \frac{Q_1}{Q_0} \\ \bar{r}_w &= \frac{Y_2 + Q_2}{Y_1 + Q_1} \cong \frac{Q_2}{Q_1} \end{aligned}\right\} \quad D_n = \frac{(Y_2 + Q_2)(Y_0 + Q_0)}{(Y_1 + Q_1)^2} \cong \frac{Q_2\, Q_0}{Q_1^2} \tag{39}$$

Graessley *et al.* (1969) obtuvieron las ecuaciones de los momentos de la DPM considerando: i) *reactor discontinuo* (o *batch*), y ii) HEPE para los radicales libres.

3.2.1 Balances para el polímero inactivo y para los momentos de órdenes cero, uno y dos

A efectos de independizarse del balance del monómero, en lo que sigue se plantea la variación de Q_0, Q_1 y Q_2 con x (en lugar de t).

Para obtener $\frac{dQ_0}{dt}$, ... , $\frac{dQ_i}{dt}$ se utilizan las definiciones de los momentos, plantéandose primero un balance para P_r, según:

$$\frac{dP_r}{dt} = k_{fM} M R_r^\bullet + k_{fp}\overbrace{(\sum s P_s)}^{\sum r P_r} R_r^\bullet \qquad \text{(formación)}$$

$$- k_{fp} r P_r \underbrace{\sum R_s^\bullet}_{\sum R_r^\bullet} - k_p^\bullet P_r \underbrace{\sum R_s^\bullet}_{\sum R_r^\bullet} \qquad \text{(desaparición)}$$

$$\frac{dP_r}{dt} = \left\{k_{fM} M + k_{fp} \sum r P_r\right\} R_r^\bullet - \left\{k_{fp} r P_r + k_p^\bullet P_r\right\} \sum R_r^\bullet \tag{40}$$

Sumando para todo r, resulta:

$$\frac{d\sum P_r}{dt} = \left\{k_{fM} M + k_{fp} \overbrace{\sum r P_r}^{Q_1}\right\} \overbrace{\sum R_r^\bullet}^{Y_o} - \left\{k_{fp} \underbrace{\sum r P_r}_{Q_1} + k_p^\bullet \sum P_r\right\} \underbrace{\sum R_r^\bullet}_{Y_o}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\frac{dQ_o}{dt} = \frac{d\sum P_r}{dt}$$

$$\frac{dQ_o}{dt} = \left\{k_{fM} M + \cancel{k_{fp}}\cancel{Q_1}\right\} Y_o - \left\{\cancel{k_{fp}}\cancel{Q_1} + k_p^\bullet Q_o\right\} Y_o$$

$$\frac{dQ_o}{dt} = \left(k_{fM} M - k_p^\bullet\ Q_o\right)\ Y_o \tag{41}$$

Además, como $M = M_0(1 - x)$, entonces:

$$\frac{dQ_o}{dt} = \left[k_{fM} M_o(1-x) - k_p^\bullet\ Q_o\right] Y_o \tag{42}$$

Multiplicando la ec. (40) por r y sumando para todo r resulta:

$$\frac{d\sum \overset{\downarrow}{r} P_r}{dt} = \left\{k_{fM} M + k_{fp} \underbrace{\sum r P_r}_{Q_1}\right\} \underbrace{\sum \overset{\downarrow}{r} R_r^\bullet}_{Y_1} - \left\{k_{fp} \underbrace{\sum \overset{\downarrow}{r^2} P_r}_{Q_2} + k_p^\bullet \underbrace{\sum \overset{\downarrow}{r} P_r}_{Q_1}\right\} \sum R_r^\bullet$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = \left\{k_{fM} M + k_{fp}\ Q_1\right\}\ Y_1 - \left\{k_{fp}\ Q_2 + k_p^\bullet\ Q_1\right\} Y_o \tag{43}$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = \left\{k_{fM} M_o(1-x) + k_{fp}\ Q_1\right\}\ Y_1 - k_{fp}\ Q_2\ Y_o - k_p^\bullet\ Q_1\ Y_o \tag{44}$$

De igual forma

$$\frac{dQ_2}{dt} = \left\{k_{fM}\, M + k_{fp}\, Q_1\right\} Y_2 - \left\{k_{fp}\, Q_3 + k_p^{\bullet}\, Q_2\right\} Y_o \tag{45}$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = \left\{k_{fM}\, M_o(1-x) + k_{fp} \underbrace{M_o\, x}_{Q_1}\right\} Y_2 - \left\{k_{fp}\, Q_3 + k_p^{\bullet}\, Q_2\right\} Y_o \tag{46}$$

Teniendo en cuenta que

$$-\frac{dM}{dt} = k_p\, M \sum R_r^{\bullet}$$

$$-\frac{d\left[M_o(1-x)\right]}{dt} = k_p\, M_o(1-x)\, Y_o$$

$$dx = k_p\,(1-x)\, Y_o\, dt \quad \Rightarrow \quad dt = \frac{dx}{k_p(1-x)\, Y_o} \tag{47}$$

Se reemplaza luego la ec. (47) en las ecs. (41-46) y se definen las siguientes relaciones:

$$C_m = \frac{k_{fM}}{k_p} \tag{48}$$

$$K = C_K = \frac{k_p^*}{k_p} \tag{49}$$

$$C_p = \frac{k_{fp}}{k_p} \tag{50}$$

Finalmente se obtienen las siguientes ecuaciones para los balances de momentos en función de la conversión:

Balance para Q_o

$$\frac{dQ_o}{dx} = \frac{k_{fM}}{k_p} M_o - \frac{k_p^*}{k_p} \frac{Q_o}{1-x}$$

$$\frac{dQ_o}{dx} = C_m\, M_o - \frac{K\, Q_o}{1-x} \tag{51}$$

Balance para Q_1

Para el primer momento, la ecuación surge directamente de su definición, teniendo en cuenta la hipótesis de cadena larga., como aquí se indica:

$$Q_1 = \sum r P_r = M_o - M = M_o\, x$$

$$\frac{dQ_1}{dx} = M_o \tag{52}$$

Balance para Q_2

$$\frac{dQ_2}{dx} = M_o + 2M_o\left(1+\frac{Kx}{1-x}\right)\left(\frac{1+C_m+\dfrac{C_p\,Q_2}{(1-x)\,M_o}+\dfrac{Kx}{1-x}}{C_m+\dfrac{C_p\,x}{1-x}}\right) \tag{53}$$

Teniendo en cuenta la relación entre las longitudes de cadena medias instantáneas y las variaciones de los momentos dQ_i/dx, se observa que: i) $\bar{r}_n$ no depende de la transferencia al polímero (esta reacción no afecta el número de moléculas); en cambio sí depende de las de doble enlace terminal, notándose que si $k_p^* \uparrow \Rightarrow \bar{r}_n \uparrow$; y ii) $\bar{r}_w$ depende de las 3 reacciones consideradas.

A efectos de eliminar M_o en las ecs. (51-53), se definen los momentos modificados según:

$$\overline{Q_o} = \frac{Q_o}{M_o} \quad ; \quad \overline{Q_1} = \frac{Q_1}{M_o} \quad ; \quad \overline{Q_2} = \frac{Q_2}{M_o} \tag{54}$$

Por lo tanto:

$$\frac{d\overline{Q}_o}{dx} = C_m - \frac{K\overline{Q}_o}{1-x} \tag{55}$$

$$\frac{d\overline{Q}_1}{dx} = 1 \tag{56}$$

$$\frac{d\overline{Q}_2}{dx} = 1+2\left(1+\frac{Kx}{1-x}\right)\left(\frac{1+C_m+\dfrac{C_p\overline{Q}_2}{1-x}+\dfrac{Kx}{1-x}}{C_m+C_p\,\dfrac{x}{1-x}}\right) \tag{57}$$

con:

$$\begin{cases} Q_o = \sum_{r=2}^{\infty} P_r \quad ; \quad Q_1 = \sum_{r=2}^{\infty} r\,P_r \quad ; \quad Q_2 = \sum_{r=2}^{\infty} r^2\,P_r \\ C_m = \dfrac{k_{fM}}{k_p} \quad ; \quad C_p = \dfrac{k_{fp}}{k_p} \quad ; \quad K = \dfrac{k_p^*}{k_p} \end{cases}$$

La resolución de las ecuaciones anteriores requiere de las siguientes condiciones iniciales:

$$\begin{cases} x(0) = 0 \\ \overline{Q}_o(0) = \overline{Q}_1(0) = \overline{Q}_2(0) = 0 \end{cases}$$

En lo que sigue se muestran las soluciones de las ecuaciones anteriores, para algunos casos Límite

A) Caso $x \to 0$

En este caso se considera el límite en el que sólo se ha formado el primer polímero. Las ecuaciones de momentos, bajo esa condición, resultan:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d\bar{Q}_0}{dx} = C_m \quad (Q_0(0) = 0) \\ &\frac{d\bar{Q}_1}{dx} = 1 \\ &\frac{d\bar{Q}_2}{dx} = 1 + 2\left(\frac{1+C_m}{C_m}\right) \cong \frac{2}{C_m} \quad (Q_2(0) = 0,\ C_m \ll 1) \end{aligned}\right\} \Rightarrow \begin{cases} \bar{r}_n = \dfrac{1}{C_m} \\ \bar{r}_w = \dfrac{2}{C_m} \end{cases} \rangle\ \underline{D_n = 2}$$

Se puede probar que se trata de la distribución más probable:

$$w(r) = \frac{r}{\bar{r}_n^2} \exp\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right) = C_m^2\, r \exp\left(-C_m\, r\right) \tag{58}$$

Esto indica que la DPM depende sólo de C_m porque no hay *reacciones de ramificación* hasta que no se haya acumulado polímero muerto. Dicho de otra manera, el primer polímero formado es lineal.

B) Caso $x \to 1$

En este caso se considera el límite en el que reaccionó todo el monómero. La ecuación del momento Q_0 modificado resulta:

$$\frac{d\bar{Q}_o}{dx} \cong -\frac{K\bar{Q}_o}{1-x}$$

$$\int \frac{d\bar{Q}_o}{\bar{Q}_o} = -K \int \frac{dx}{1-x}$$

$$\ln \bar{Q}_o = K \ln(1-x) + \ln I_0$$

donde I_0 representa una constante de integración. Luego, operando resulta:

$$\ln \bar{Q}_o = \ln (1-x)^K + \ln I_0$$

$$\ln \bar{Q}_0 = \ln \left[I_0 (1-x)^K\right]$$

$$\bar{Q}_o = I_0\, (1-x)^K \tag{59}$$

De la misma forma, para el primer momento se vio que:

$$\frac{d\bar{Q}_1}{dx} = 1$$

$$\bar{Q}_1 = I_1\, x \qquad (60)$$

donde I_1 es una constante de integración.

Finalmente, para el Q_2 modificado se prueba que:

$$\frac{d\bar{Q}_2}{dx} \cong \frac{2K}{1-x}\,\frac{\dfrac{C_p\bar{Q}_2 + K}{(1-x)}}{\dfrac{C_p}{(1-x)}} = \frac{2K}{1-x}\left(\bar{Q}_2 + \frac{K}{C_p}\right) \cong \frac{2\,K\,\bar{Q}_2}{1-x} \qquad \text{si } \frac{K}{C_p} << \bar{Q}_2$$

$$\frac{d\bar{Q}_2}{\bar{Q}_2} = \frac{2\,K\,dx}{1-x} \Rightarrow \ln \bar{Q}_2 = -2\,K\,\ln(1-x) + \ln I_2$$

donde I_2 es constante de integración. Luego, operando resulta:

$$\ln \bar{Q}_2 = \ln \frac{1}{(1-x)^{2K}} + \ln I_2$$

$$\ln \bar{Q}_2 = \ln \frac{I_2}{(1-x)^{2K}}$$

$$\bar{Q}_2 = \frac{I_2}{(1-x)^{2K}} \qquad (61)$$

Entonces, las longitudes de cadena media en base al número y en base al peso, para el polímero acumulado, resultan:

- $\bar{r}_n = \dfrac{I_1\, x}{I_0(1-x)^K} \xrightarrow[x\to 1]{} \infty$
- $\bar{r}_w = \dfrac{I_2}{I_1\, x\,(1-x)^{2K}} \xrightarrow[x\to 1]{} \infty$ (más rápido)

$$\Bigg\} \quad D_n = \frac{I_0\, I_2}{I_1^2\, x^2\,(1-x)^K} \xrightarrow[x\to 1]{} \infty$$

Obsérvese que en el límite de las conversiones totales, tanto las longitudes de cadena medias como la polidispersidad tienden a infinito. Esto último es porque $\bar{r}_w$ tiende más rápidamente a infinito, que lo que lo hace $\bar{r}_n$.

C) Caso K = 0

En este caso se consideran los sistemas en los que la reacción con doble enlace terminal es despreciable. Bajo esta condición, los balances de momentos resultan:

$$\frac{d\bar{Q}_o}{dx} = C_m \quad ; \quad \frac{d\bar{Q}_1}{dx} = 1 \Rightarrow \underline{\bar{r}_{n=} \text{ cte}} \qquad \text{(e independiente de x)}$$

$$\frac{d\bar{Q}_2}{dx} = 1 + 2\,\frac{1 + C_m + \dfrac{C_p\,\bar{Q}_2}{1-x}}{C_m + C_p\,\dfrac{x}{1-x}}$$

En esta situación, r_n se mantiene constante a lo largo de la polimerización, mientras que r_w aumenta con el crecimiento de x.

D) Caso $C_p = 0$

En este caso la transferencia al polímero despreciable y las ecuaciones de momentos se reducen a:

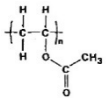
$$\frac{d\bar{Q}_o}{dx} = C_m - \frac{K\,\bar{Q}_o}{1-x}$$

$$\frac{d\bar{Q}_1}{dx} = 1$$

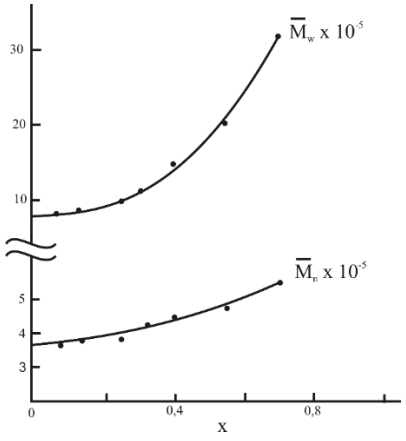
$$\frac{d\bar{Q}_2}{dx} = 1 + 2\left(1 + \frac{Kx}{1-x}\right)\left(\frac{1 + C_m + \dfrac{Kx}{1-x}}{C_m}\right) \overset{C_m \ll 1}{\cong} 1 + \frac{2}{C_m}\left(1 + \frac{Kx}{1-x}\right)^2$$

Nótese que en estas condiciones tanto r_n como r_w aumentan en la medida que x se incrementa.

Ejemplo: polimerización en masa del VAc (Graessley *et al*., 1969, 1972)



En la figura adjunta, se muestra la evolución de los pesos moleculares medios en la polimerización en masa de acetato de vinilo a T=72 °C y con AIBN como iniciador. Nótese que que la polimerización en masa se finalizó a x < 0,8.



La figura anterior exhibe una doble escala en el eje de ordenadas, observándose que $\bar{M}_n$ aumenta debido a la importancia de las reacciones con doble enlace terminal; y que D_n también aumenta (de 2 a x=0, hasta 5,5 a x=0,72) debido a la importancia de las ramificaciones, que hacen que $\bar{M}_w$ crezca más rápidamente que $\bar{M}_n$.

Finalmente, obsérvese que el crecimiento de $\overline{M}_w$ a bajas x es gradual (y no explosivo como cuando ocurre control difusional de la terminación). Aquí el crecimiento en $\overline{M}_w$ es explosivo sólo a muy altas x. Esta comparación es muy útil para no confundir *terminación controlada por difusión* con *ramificaciones largas* y poder identificarlas claramente a partir de los cromatogramas medidos. Así, i) cuando existe *control difusivo de la terminación*, se observa un crecimiento explosivo en $\overline{M}_w$ a x más bajas y se nota una variación lineal del mismo con el aumento de x; y ii) cuando se producen *ramificaciones largas*, ocurre un crecimiento más gradual de $\overline{M}_w$ al principio de la reacción, pero luego comienza a acelerarse de manera que $\overline{M}_w \to \infty$ para $x \to 1$.

3.2.2 Cálculo del número medio de ramificaciones largas por molécula

El número promedio de ramificaciones largas por molécula (en base al número), $\overline{B}_N$, se define según:

$$\overline{B}_N = \frac{\text{n° total ramificaciones}}{\text{n° total moléc. polímero}} = \frac{\text{moles ramif.}}{\text{moles polímero}}$$

Matemáticamente se puede escribir como:

$$\overline{B}_N = \frac{\sum_r \sum_b b\, P_{r,b}}{\sum_r \sum_b P_{r,b}} \tag{62}$$

donde el denominador de la ec. (62) es igual a Q_0. En forma análoga, el número medio de ramificaciones por molécula en base al peso, $\overline{B}_W$, se define como:

$$\overline{B}_w = \frac{\sum_r \sum_b b\, r\, P_{r,b}}{\sum_r \sum_b r\, P_{r,b}} \tag{63}$$

donde el denominador de la ec. (63) es igual a Q_1.

Se considera que todos los radicales libres generados por transferencia al polímero y por reacciones con doble enlace terminal generan una ramificación trifuncional. En este caso, de la ec. (62) con $\overline{B}_N = \overline{B}_{N3}$ y teniendo en cuenta que el número de moles de ramificaciones = $\overline{B}_{N3} Q_0$, resulta:

$$\frac{d\left(\overline{B}_{N3} Q_0\right)}{dt} = k_{fp} \underbrace{\left(\sum_r R_r^{\bullet}\right)}_{Y_0} \underbrace{\left(\sum_r r P_r\right)}_{Q_1 = M_0 x} + k_p^{\bullet} \underbrace{\left(\sum_r R_r^{\bullet}\right)}_{Y_0} \underbrace{\left(\sum_r P_r\right)}_{Q_0} \tag{64}$$

En términos de la conversión x, reemplazando (47) en (64) se obtiene:

$$\frac{d\left(\overline{B}_{N3} Q_0\right)}{dx} = \frac{C_p M_0 x}{1-x} + \frac{K Q_0}{1-x} \tag{65a}$$

Finalmente, dividiendo por M_0 y teniendo en cuenta la ec. (54), se obtiene:

$$\begin{cases} \dfrac{d\left(\overline{B}_{N3} \overline{Q}_0\right)}{dx} = \dfrac{C_p x}{1-x} + \dfrac{K \overline{Q}_0}{1-x} \end{cases} \tag{65b}$$

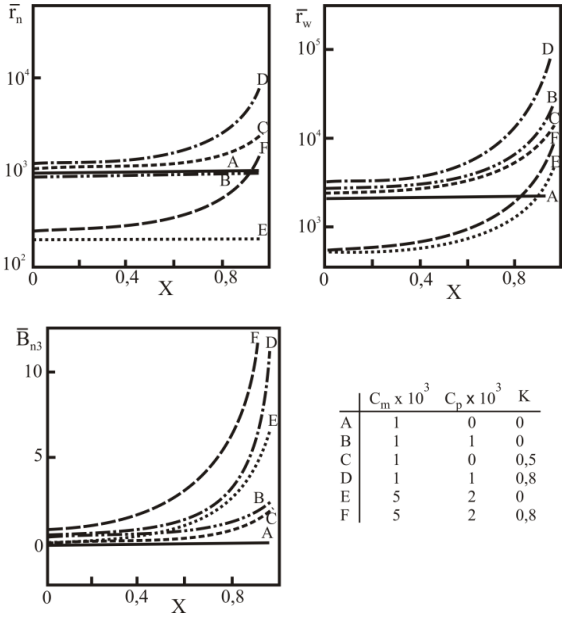
La ec. (65b) se resuelve conjuntamente con las ecs. (55) – (57), utilizando como nueva condición inicial:

$$\begin{cases} x(0) = 0 \\ \bar{B}_{N3}(0) = 0 \end{cases}$$

3.2.3 Efecto de los parámetros cinéticos sobre las longitudes medias de cadena y sobre el grado de ramificación

En lo que sigue se muestra el efecto del cambio en los parámetros cinéticos C_m, C_p y K sobre la estructura molecular del polímero obtenido, a partir del análisis de algunos ejemplos, cuyos resultados se presentan en forma gráfica.

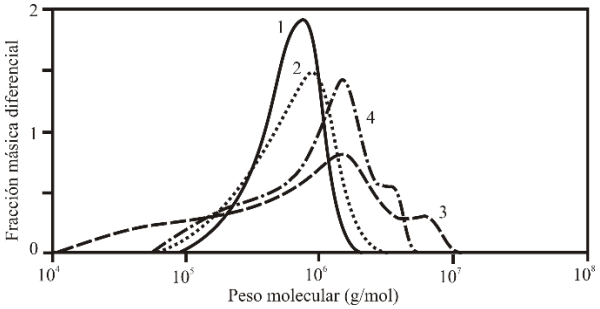
En la figura siguiente, se muestran resultados de simulación obtenidos con el modelo previamente descripto para diferentes valores de los parámetros cinéticos involucrados. Se consideraron los casos A–F descriptos en la tabla también adjunta.



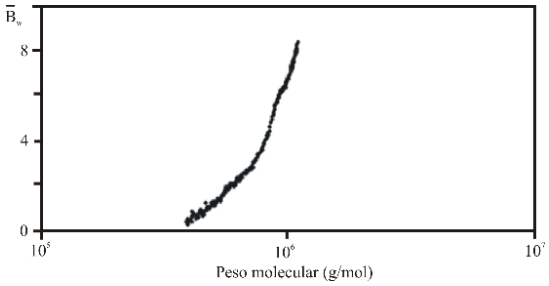
	$C_m \times 10^3$	$C_p \times 10^3$	K
A	1	0	0
B	1	1	0
C	1	0	0,5
D	1	1	0,8
E	5	2	0
F	5	2	0,8

En el caso A, no existen reacciones de transferencia al polímero ni de doble enlace terminal, obteniéndose un polímero lineal con una DLCN del tipo S–F, con $\bar{r}_n = 1/C_m$, $\bar{r}_w = 2/C_m$ uniformes a lo largo de la polimerización y $\bar{B}_{N3}=0$. En el caso B, hay reacciones de trasferencia al polímero pero no de doble enlace terminal (K=0) y bajo estas condiciones $\bar{r}_n = 1/C_m$ y constante durante la reacción, mientras que $\bar{r}_w$ y $\bar{B}_{N3}$ aumentan con la conversión. En el caso C la transferencia al polímero es despreciable y bajo esta condición las tres variables analizadas, $\bar{r}_n$, $\bar{r}_w$ y $\bar{B}_{N3}$ aumentan con x. En los casos D y F todas las reacciones son apreciables, observándose un crecimiento de las variables consideradas durante el proceso. Finalmente, el caso E es similar al B antes descripto pero para diferentes valores de los parámetros C_m, C_p y K.

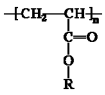
En la figura siguiente, se muestra el efecto de las ramificaciones sobre la DPM del PVAc, mostrándose las distribuciones obtenidas bajo procesos en solución y en masa.



La curva 1 corresponde a PVAc de estructura lineal, la curva 2 a PVAc obtenido por un proceso en solución, y las curvas 3 y 4 a PVAc producido por un proceso en masa con diferentes grados de ramificación. Finalmente, en la siguiente figura se muestra la variación del $\overline{B}_W$, en función del peso molecular para el PVAc ramificado aleatorio, observándose un notable aumento de las ramificaciones con el incremento del peso molecular.



3.3 Tratamiento para el caso de ramificaciones cortas



Considérese en lo que sigue, el tratamiento de las ramificaciones cortas. Para ello, se analizará el caso particular de los poliacrilatos, cuya fórmula general es:

Los radicales generados por *backbiting* y por transferencia al polímero son terciarios ($R^{\bullet}_{tert}$) y los radicales de extremo de cadena son secundarios ($R^{\bullet}_{\text{sec}}$).

Desde el punto de vista del modelado matemático, en presencia de reacciones de *transferencia intramolecular e intermolecular*, el esquema cinético para este caso debería contemplar las siguientes reacciones:

Transferencia intramolecular (*backbiting o bb*)

$$R^{\bullet}_{\text{sec}}(s,l) \xrightarrow{k_{bb}} R^{\bullet}_{tert}(s+1,l)$$

Transferencia intermolecular al polímero o *fp*

$$R^{\bullet}_{\text{sec}}(s,l) + P(r,q) \xrightarrow{k_{fp}} P(s,l) + R^{\bullet}_{tert}(r,q+1)$$

Propagación

a) de radicales secundarios

$$R^{\bullet}_{\text{sec}}(s,l) + M \xrightarrow{k_{p,\text{sec}}} R^{\bullet}_{\text{sec}}(s,l)$$

b) de radicales terciarios

$$R^{\bullet}_{tert}(s,l) + M \xrightarrow{k_{p,tert}} R^{\bullet}_{\text{sec}}(s,l)$$

donde las variables *s* y *l* (o *r* y *q*) indican el número de ramas cortas y largas respectivamente (por simplicidad no se ha incluido en esta nomenclatura la variable longitud de cadena).

Debido a que por impedimento estérico, los radicales de carbonos intermedios resultan menos reactivos que los de extremo de cadena, en general se espera que $k_{p,tert} < k_{p,\text{sec}}$.

La influencia de la presencia de los radicales terciarios sobre k_p y R_p depende de la importancia relativa de las reacciones involucradas en la formación de los mismos, pudiéndose escribir la expresión de la velocidad de polimerización, según:

$$R_p = \left(k_{p,\text{sec}}[R^{\bullet}_{\text{sec}}] + k_{p,tert}[R^{\bullet}_{tert}]\right)[M] = k_p[M][R^{\bullet}]$$

Recuérdese que la velocidad de formación de ramificaciones largas asociadas a *la transferencia intermolecular* al polímero, que está dada por la velocidad a la que ocurren dichas reacciones, resulta proporcional a la masa de polímero (o a los moles de monómero ligado a la cadena), según:

$$R_{fp} = k_{fp}[R^{\bullet}]\,Q_1 \tag{66a}$$

En cambio, la formación de *ramificaciones cortas* depende de la velocidad a la que ocurren las reacciones de *transferencia intramolecular* o *backbiting*; es independiente de la masa (y de la concentración molar) de polímero y depende de la concentración de radicales secundarios (terminales), según:

$$R_{bb} = k_{bb}[R^{\bullet}_{\text{sec}}] \tag{66b}$$

3.3.1 Cálculo del número medio de ramificaciones cortas

Para el cálculo del *número medio de ramificaciones cortas* se pueden escribir expresiones similares a las ecs. (62) y (63). Luego, la evolución a lo largo de la reacción del número medio de ramificaciones cortas (trifuncionales y en base al número, $\bar{B}_S$) puede calcularse a través de:

$$\frac{d\left[\overline{B}_S Q_0\right]}{dt} = k_{bb}\left[R^{\bullet}_{\text{sec}}\right] \tag{66c}$$

donde cada una de las ramas cortas representa una cadena que involucra unas pocas unidades repetitivas (del orden de 4 - 6 átomos de carbono en el caso de la polimerización del etileno).

4 COPOLIMERIZACIONES EN SOLUCIÓN Y MASA

Las polimerizaciones en cadena en las que dos monómeros se polimerizan simultáneamente se denominan *copolimerizaciones*; y el producto de las mismas es un *copolímero*. Esquemáticamente, se puede escribir:

$$\text{A} + \text{B} \rightarrow \sim \text{ABBABBBAABBAABAAABBAA} \sim$$

Las cantidades de monómeros que se ligan a la cadena de copolímero quedan determinadas por sus *reactividades* y por sus *concentraciones relativas*. Las polimerizaciones en las que intervienen 3 monómeros se las denomina terpolimerizaciones, aunque en general con 3 o más monómeros se suele hablar de copolimerizaciones multicomponentes.

Las copolimerizaciones permiten la síntesis de un número casi ilimitado de diferentes productos variando la naturaleza y las cantidades relativas de las dos unidades monoméricas en el producto (copolímero). Un ejemplo de la versatilidad del proceso de copolimerización es el caso del PS. El mismo es un plástico quebradizo, de baja resistencia al impacto y a los solventes. En cambio cuando se copolimeriza al St se pueden obtener productos que son útiles, no sólo como plásticos, sino también como elastómeros. Así, cuando el St se copolimeriza con acrilonitrilo se obtiene un producto (SAN) con mejor resistencia al impacto y a los solventes; cuando se lo copolimeriza con butadieno se obtiene un producto elastomérico; y si se polimeriza estireno con acrilonitrilo y con butadieno, entonces se obtiene un producto (ABS) en el que se mejoran simultáneamente todas estas propiedades.

4.1 Tipos de copolímeros

Como se vio previamente en el Capítulo 2, se pueden producir: i) copolímeros al azar o random; ii) copolímeros alternantes; iii) copolímeros en bloque; y iv) copolímeros de injerto.

Debe notarse que: a) en los copolímeros alternantes, las dos unidades momoméricas se encuentran presentes en cantidades equimolares; b) los copolímeros en bloque son lineales; y c) los copolímeros de injerto son ramificados.

En lo que sigue se considera la producción de copolímeros random y alternantes por polimerización simultánea de dos monómeros. (Los de bloque y los de injerto no se producen por polimerización simultánea).

4.2 Modelado matemático de copolimerizaciones homogéneas

El *esquema cinético* que se presenta a continuación comprende solamente las reacciones de iniciación, propagación y terminación. Además, se considera el denominado *modelo terminal* (o de copolimerización simple), según el cual la velocidad de adición depende sólo de la naturaleza de la *unidad terminal de cadena.*

Iniciación

$$I \xrightarrow{f\,k_d} 2\,R_c^{\bullet}$$

$$R_c^{\bullet} + A \xrightarrow{k_{pa}} A_{1,0}^{\bullet}$$

$$R_c^{\bullet} + B \xrightarrow{k_{pb}} B_{0,1}^{\bullet}$$

N° de unidades de B

N° de unidades de A

Unidad terminal

Propagación

$$A_{m,\,n}^{\bullet} + A \xrightarrow{k_{pAA}} A_{m+1,n}^{\bullet}$$

$$A_{m,n}^{\bullet} + B \xrightarrow{k_{pAB}} B_{m,n+1}^{\bullet}$$

$$B_{m,n}^{\bullet} + A \xrightarrow{k_{pBA}} A_{m+1,n}^{\bullet}$$

$$B_{m,n}^{\bullet} + B \xrightarrow{k_{pBB}} B_{m,n+1}^{\bullet}$$

Estas reacciones son las que determinan la *composición del copolímero* y las *longitudes de secuencias* del mismo.

Terminación

$$\left.\begin{array}{l} A_{m,n}^{\bullet} + A_{r,q}^{\bullet} \xrightarrow{k_{tAA}} \\ A_{m,n}^{\bullet} + B_{r,q}^{\bullet} \xrightarrow{k_{tAB}} \\ B_{m,n}^{\bullet} + B_{r,q}^{\bullet} \xrightarrow{k_{tBB}} \end{array}\right\} P_{m+r,n+q} \;\text{ ó }\; P_{m,n} + P_{r,q}$$

En muchos casos, estas reacciones que involucran a grandes moléculas, están controladas por difusión, por lo que es posible describir el proceso con una sola constante k_t, que depende no sólo de la conversión sino también de la composición química de las especies.

4.2.1 Determinación de la velocidad de polimerización y de la conversión

Bajo el esquema anterior, las velocidades de iniciación se calculan según:

$$R_{IA} = k_{pa}\left[R_c^{\bullet}\right][A] \tag{67}$$

$$R_{IB} = k_{pb}\left[R_c^{\bullet}\right][B] \tag{68}$$

Si para este caso, se realiza un balance para $R_c^{\bullet}$, se obtiene:

$$\frac{d\left[R_c^{\bullet}\right]}{dt} = 2\,f\,k_d\,[I] - k_{pa}\left[R_c^{\bullet}\right][A] - k_{pb}\left[R_c^{\bullet}\right][B] \tag{69}$$

Aplicando la HEPE, resulta:

$$\left[R_c^{\bullet}\right] = \frac{2\,f\,k_d\,[I]}{k_{pa}\,[A] + k_{pb}\,[B]} \tag{70}$$

$$R_{IA} = 2\,f\,k_d\,[I]\,\frac{k_{pa}\,[A]}{k_{pa}\,[A] + k_{pb}\,[B]} \tag{71}$$

$$R_{IB} = 2\,f\,k_d\,[I]\,\frac{k_{pb}[B]}{k_{pa}[A] + k_{pb}[B]} \tag{72}$$

$$R_I = R_{IA} + R_{IB} = 2\,f\,k_d\ [I] \tag{73}$$

Con la aproximación de cadena larga, la velocidad de copolimerización de los monómeros A y B, depende sólo de la propagación, según:

$$R_{pA} = k_{pAA}\left[A^{\bullet}\right][A] + k_{pBA}\left[B^{\bullet}\right][A] \tag{74}$$

$$R_{pB} = k_{pBB}\left[B^{\bullet}\right][B] + k_{pAB}\left[A^{\bullet}\right][B] \tag{75}$$

$$R_p = R_{pA} + R_{pB} \tag{76}$$

Los balances para $[A^{\bullet}]$ y $[B^{\bullet}]$ se pueden escribir como

$$\frac{d\left[A^{\bullet}\right]}{dt} = R_{IA} + k_{pBA}\left[B^{\bullet}\right][A] - k_{pAB}\left[A^{\bullet}\right][B] - k_t\left\{\left[A^{\bullet}\right]^2 + \left[B^{\bullet}\right]\left[A^{\bullet}\right]\right\} \tag{77}$$

$$\frac{d\left[B^{\bullet}\right]}{dt} = R_{IB} + k_{pAB}\left[A^{\bullet}\right][B] - k_{pBA}\left[B^{\bullet}\right][A] - k_t\left\{\left[B^{\bullet}\right]^2 + \left[B^{\bullet}\right]\left[A^{\bullet}\right]\right\} \tag{78}$$

Sumando las expresiones anteriores y aplicando la HEPE, resulta:

$$R_I = k_t\left(\left[A^{\bullet}\right] + \left[B^{\bullet}\right]\right)^2 \tag{79}$$

En consecuencia, como en el caso de las homopolimerizaciones, la concentración total de radicales es:

$$\left[R^{\bullet}\right] = \left[A^{\bullet}\right] + \left[B^{\bullet}\right] = \left(\frac{R_I}{k_t}\right)^{1/2} \tag{80}$$

Se tiene en cuenta que en una cadena de copolímero el número de veces que una unidad de tipo A es seguida por una de tipo B, debe ser igual al número de veces que una unidad de tipo B es seguida por una de tipo A (o $\pm$ 1), es decir:

$$\text{N° de cambios } (\sim AB \sim) = \text{n° de cambios } (\sim BA \sim) \underbrace{\pm 1}_{\substack{\text{para cadenas} \\ \text{largas es} \\ \text{despreciable}}}$$

Luego:

$$k_{pAB}\left[A^{\bullet}\right][B] = k_{pBA}\left[B^{\bullet}\right][A] \tag{81}$$

$$\left[B^{\bullet}\right] = \frac{k_{pAB}\left[A^{\bullet}\right][B]}{k_{pBA}[A]} \tag{82}$$

Reemplazando en las ecs. (74-76) resulta:

$$R_p = k_{pAA}\left[A^{\bullet}\right][A] + 2\,k_{pAB}\left[A^{\bullet}\right][B] + k_{pBB}[B]^2 \frac{k_{pAB}\left[A^{\bullet}\right]}{k_{pBA}[A]} \tag{83}$$

$$R_p = \left[A^{\bullet}\right] k_{pAB}\left\{\underbrace{\frac{k_{pAA}}{k_{pAB}}}_{r_1}[A] + 2[B] + \underbrace{\frac{k_{pBB}}{k_{pBA}}}_{r_2}\frac{[B]^2}{A}\right\} \tag{84}$$

Se definen ahora las relaciones de reactividad, según:

$$r_1 = r_A = \frac{k_{pAA}}{k_{pAB}} \tag{85}$$

$$r_2 = r_B = \frac{k_{pBB}}{k_{pBA}} \tag{86}$$

Obsérvese que la tendencia de los monómeros a copolimerizar, depende de los valores de r. Asi:

$$\begin{cases} 0 \le r \le 1 & \Rightarrow \text{ tendencia a copolimerizar;} \\ r_1 > 1 & \Rightarrow \text{ preferencia de A}^{\bullet} \text{ a la adición de A (frente a B);} \\ r_1 < 1 & \Rightarrow \text{ preferencia de A}^{\bullet} \text{ a la adición de B (frente a A);} \\ r_1 = 0 & \Rightarrow \text{ monómero A es incapaz de homopolimerizar.} \end{cases}$$

En la ec. (84), $[A^{\bullet}]$ se puede eliminar usando las ecs. (80-82), según:

$$\left[A^{\bullet}\right] + \left[B^{\bullet}\right] = \left[A^{\bullet}\right]\left\{1 + \frac{k_{pAB}[B]}{k_{pBA}[A]}\right\} = \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} \Rightarrow \left[A^{\bullet}\right] = \frac{k_{pBA}[A]}{k_{pBA}[A] + k_{pAB}[B]}\left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} \tag{87}$$

Luego, sustituyendo en (84) resulta:

$$R_p = \frac{(R_i/k_t)^{1/2}\, k_{pBA}\, k_{pAB}\left(r_1[A]^2 + 2[A][B] + r_2[B]^2\right)}{k_{pBA}[A] + k_{pAB}[B]} \tag{88}$$

Finalmente, multiplicando numerador y denominador de la ec. (88) por $r_1 r_2$ se obtiene:

$$R_p = \frac{(R_i/k_t)^{1/2} k_{pAA}\, k_{pBB}\left(r_1[A]^2 + 2[A][B] + r_2[B]^2\right)}{k_{pBB}\, r_1[A] + k_{pAA}\, r_2[B]} \tag{89}$$

Además

$$R_{pA} = \frac{(R_i/k_t)^{1/2}\, k_{pAA}\, k_{pBB}\left(r_1[A]^2 + [A][B]\right)}{k_{pBB}\, r_1[A] + k_{pAA}\, r_2[B]} \tag{90}$$

$$R_{pB} = \frac{(R_i/k_t)^{1/2}\, k_{pAA}\, k_{pBB}\left(r_2[B]^2 + [A][B]\right)}{k_{pBB}\, r_1[A] + k_{pAA}\, r_2[B]} \tag{91}$$

En algunas ocasiones, las velocidades de reacción R_{pA} y R_{pB} suelen escribirse alternativamente como:

$$R_{pA} = \left(k_{pAA}P_A + k_{pBA}P_B\right)[A]\,(R_i/k_t)^{1/2} \tag{92}$$

$$R_{pB} = \left(k_{pAB}P_A + k_{pBB}P_B\right)[B]\,(R_i/k_t)^{1/2} \tag{93}$$

$$P_A = \frac{k_{pBA}[A]}{k_{pBA}[A] + k_{pAB}[B]}\;;\; P_B = 1 - P_A \tag{94}$$

donde P_A, P_B representan las probabilidades de encontrar un radical de tipo $A^{\bullet}$, $B^{\bullet}$, respectivamente.

Cálculo de las conversiones

a) Conversión de A

$$x_A = \frac{[A]_o - [A]}{[A]_o} = \frac{N_{Ao} - N_A}{N_{Ao}} \tag{95}$$

$$\frac{dx_A}{dt} = -\frac{1}{N_{Ao}}\frac{dN_A}{dt} \tag{96}$$

b) Conversión de B

$$x_B = \frac{[B]_o - [B]}{[B]_o} = \frac{N_{Bo} - N_B}{N_{Bo}} \tag{97}$$

$$\frac{dx_B}{dt} = -\frac{1}{N_{Bo}}\frac{dN_B}{dt} \tag{98}$$

c) Conversión total

$$x = \frac{[A]_0 + [B]_0 - [A] - [B]}{[A]_0 + [B]_0} = \frac{N_{A0} + N_{B0} - N_A - N_B}{N_{A0} + N_{B0}} \tag{99}$$

donde se definen: $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$; y $N = N_A + N_B$.

Ecns.(96,98)

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{N_o}\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{(N_{Ao}+N_{Bo})}\left(\frac{dN_A}{dt}+\frac{dN_B}{dt}\right) = \frac{1}{(N_{Ao}+N_{Bo})}\left(N_{Ao}\frac{dx_A}{dt}+N_{Bo}\frac{dx_B}{dt}\right)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{N_{Ao}}{N_{Ao}+N_{Bo}}\frac{dx_A}{dt} + \frac{N_{Bo}}{N_{Ao}+N_{Bo}}\frac{dx_B}{dt} = X_{oA}\frac{dx_A}{dt} + X_{oB}\frac{dx_B}{dt} \tag{100}$$

fracción molar de A, B en la mezcla inicial

4.2.2 Cálculo de la composición química del copolímero

La composición molar instantánea x_1 se define como:

$$X_1 = \frac{R_{pA}}{R_p} = \frac{k_{pAA}\,k_{pBB}\left(r_1\,[A]^2 + [A][B]\right)}{k_{pAA}\,k_{pBB}\left(r_1[A]^2 + 2[A][B] + r_2[B]^2\right)} \tag{101}$$

Se define $f_1 = \frac{[A]}{[A]+[B]}$: fracción molar de A en la mezcla de monómeros; $f_2 = 1 - f_1 = \frac{[B]}{[A]+[B]}$: fracción molar de B en la mezcla de monómeros.

Dividiendo la ec. (101) por $([A] + [B])^2$, resulta:

$$X_1 = \frac{r_1\frac{[A]^2}{([A]+[B])^2} + \frac{[A][B]}{([A]+[B])^2}}{r_1\frac{[A]^2}{([A]+[B])^2} + \frac{2[A][B]}{([A]+[B])^2} + r_2\frac{[B]^2}{([A]+[B])^2}} = \frac{r_1 f_1^2 + f_1(1-f_1)}{r_1 f_1^2 + 2 f_1(1-f_1) + r_2(1-f_1)^2}$$

$$X_1 = \frac{(r_1 - 1) f_1^2 + f_1}{(r_1 + r_2 - 2) f_1^2 + 2(1 - r_2) f_1 + r_2} \tag{102}$$

En consecuencia la ec. (102), conocida como la ecuación de Mayo–Lewis, permite calcular la composición química del copolímero instantáneamente producido.

Casos particulares

A) $r_1 \cong r_2 \cong 1$ ($k_{pAA} \cong k_{pAB}$; $k_{pBB} \cong k_{pBA}$)

Bajo esta condición, la ec. (102) da lugar a $X_1 = f_1$. En este caso ningún radical tiene preferencia por A o B, por lo tanto la composición de la mezcla de monómeros y la del polímero son idénticas, obteniéndose un copolímero de tipo random.

Son ejemplos de este caso: i) la copolimerización de B/St, con valores de r_1 y r_2, respectivamente en los siguientes rangos (r_1=1,35-1,83; r_2=0,37-0,84); y ii) la copolimerización de AcV/cloruro de vinilo (ClV), con r_1=0,24-0,98; r_2=1,03-2,30). Nótese que si bien los rangos reportados no lucen tan cercanos a uno, en la práctica lo son, en

el sentido que permiten obtener composiciones casi uniformes durante buena parte de la reacción.

B) $r_1 \cong r_2 = 0$ $(k_{pAA} \cong k_{pBB} \cong 0)$

En este caso, cada radical muestra una fuerte preferencia a la propagación cruzada; y en la situación extrema se obtiene una composición molar porcentual 50/50 que conduce a un copolímero alternante. Así, la ec. (102) para $r_1 = r_2 = 0$ conduce a:

$$X_1 = \frac{-f_1^2 + f_1}{-2 f_1^2 + 2 f_1} = 0{,}5$$

Un ejemplo para este caso es la copolimerización de anhidrido maleico/St para la cual las reactividades se encuentran en el rango r_1=0-0,02; r_2=0-0,097.

C) $r_1 > 1$, $r_2 < 1$ $(k_{pAA} > k_{pAB}$; $k_{pBA} > k_{pBB})$

Bajo esta condición, cada radical tiende a favorecer la adición de A, obteniéndose un copolímero *random*.

Son ejemplos de este caso: i) la copolimerización de St/AcV con reactividades en los rangos r_1=18,8-60; r_2=0,010-0,16; ii) la copolimerización de MMA/AcV, con r_1=22,2-28,6; r_2=0,030-0,07; y iii) la copolimerización de acrilato de butilo (BuA)/AcV para la que se ha reportado r_1=6,36; r_2=0,037. Nótese que en los tres ejemplos $r_1 >> r_2$, previéndose una variación importante de la composición durante la reacción, como se mostrará luego.

D) $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ $(k_{pAB} > k_{pAA}$; $k_{pBA} > k_{pBB})$

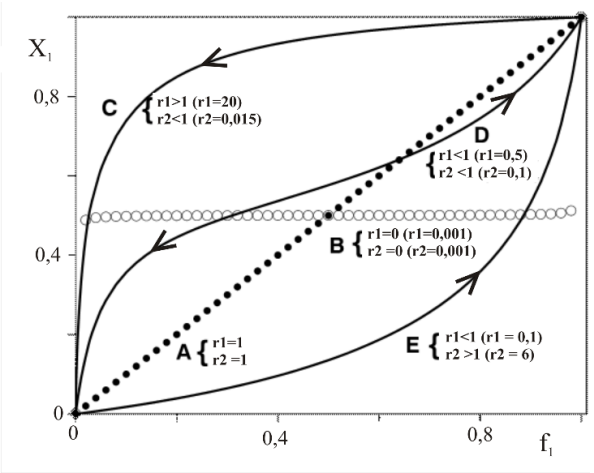
En este caso, cada radical tiene preferencia hacia el otro, por lo tanto se tiende hacia la alternancia (más aún cuando r_1 y r_2 se aproximan a 0, como se mostró en el caso B), obteniéndose en general un copolímero random.

Son ejemplos para esta condición: i) la copolimerización de acrilonitrilo (AN)/St con reactividades en los rangos r_1=0-0,17; r_2=0,25-0,55; ii) la copolimerización de AN/B con r_1=0,03-0,10; r_2=0,10-0,45; y iii) la copolimerización de ABu/St para la que se ha reportado r_1=0,2; r_2=0.75.

Una característica de este caso es la denominada *composición azeotrópica*, para la cual $X_1 = f_1$ (y $X_2 = f_2$). La composición azeotrópica tiene interés práctico porque, cuando se opera en ella, se puede despreciar la variación o *drift* composicional con la conversión. En consecuencia, se obtiene un producto de *composición uniforme* a lo largo de la reacción.

Interpretación gráfica

En la práctica, a partir de la representación gráfica de la ec. (102), se pueden observar tres tipos de comportamientos, que son los indicados por las curvas en línea llena de la siguiente figura, donde se representa la composición instantánea del copolímero X_1, en función de la composición de la mezcla de monómeros en el sistema de reacción f_1. (El caso $r_1 > 1$ y $r_2 > 1$ no ocurre normalmente y por ello no se lo considera).



La línea recta a 45° (generada por los círculos llenos) de la figura corresponde al caso A, para el cual el copolímero formado presenta la misma composición de la mezcla de monómeros; y ambas composiciones se mantienen invariantes durante la reacción, ocurriendo toda la copolimerización en un sólo punto de esa línea recta del gráfico.

La línea horizontal (generada por los círculos vacíos) de la gráfica anterior corresponde al caso B, para el cual se obtiene una composición X_1=0,5 que resulta independiente de la composición de la mezcla de monómeros; y produciéndose un copolímero alternante.

La curva de línea llena superior de la figura corresponde al caso C para el cual cada radical generado prefiere la adición del monómero A, consumiéndose este último a mayor velocidad. Bajo estas condiciones, el copolímero originalmente formado es más rico en A (respecto de la mezcla de monómeros), f_1 se reduce a lo largo de la copolimerización y esta evoluciona en el sentido indicado por la flecha en la curva C. La composición varía durante la reacción y dicho *drift* depende de la diferencia ($X_1 - f_1$), la que es más pronunciada (se aparta más de la línea a 45°), cuanto mayor es la diferencia entre r_1 y r_2. El comportamiento observado bajo las condiciones de la curva E es similar al de la curva C, con la diferencia que el monómero B es el más reactivo en la curva E y por tanto la copolimerización evoluciona en sentido inverso, agotándose en B en la medida que progresa.

La curva de línea llena intermedia corresponde al caso D. Bajo esta condición, dicha curva corta a la recta a 45°, definiéndose en ese punto la composición del azeótropo, para la que se verifica que:

$$X_1 = f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2} \qquad (103)$$

Cuando se opera bajo la condición del azeótropo, la composición del copolímero se mantiene uniforme durante la reacción porque en la misma se trabaja en las condiciones del caso A. Cuando, en cambio, se opera bajo condiciones por debajo

o por encima de la composición azeotrópica, entonces la copolimerización evoluciona como en las curvas C y E, respectivamente.

En todo lo anterior, nos hemos referido a los valores instantáneos de composición. Nótese que la composición molar acumulada Y_A, que es la que se puede medir al extraer una muestra del reactor a un dado tiempo, se define según:

$$Y_1 = Y_A = \frac{N_{Ao} - N_A}{N_{Ao} - N_A + N_{Bo} - N_B} = \frac{N_{Ao}\, x_A}{N_{Ao}\, x_A + N_{Bo}\, x_B} \tag{104}$$

Dicha composición se puede calcular por determinación de los consumos de A y B durante la reacción (o de sus conversiones). Se debe notar que cuando se llega a la conversión total de los monómeros, es decir cuando $x_A=x_B=1$, entonces la composición final acumulada resulta igual a la composición inicial de la mezcla de monómeros, esto es $Y_1= N_{A0}/(N_{A0}+N_{B0})$.

4.2.3 Determinación de la distribución de longitudes de secuencias

La ec. (102) describe la composición del copolímero en una escala macro. La microestructura de un copolímero queda definida por las distribuciones de las secuencias de A y B. Para ello, se definen la siguientes probabilidades:

p_{AA}: prob. que un radical terminado en A, adicione una unidad de tipo A;

p_{AB}: prob. que un radical terminado en A, adicione una unidad de tipo B.

Además, p_{BB}; p_{BA} son las probabilidades que un radical terminado en B, adicione B y A, respectivamente.

Matemáticamente:

$$p_{AA} = \frac{k_{pAA}\left[A^{\bullet}\right][A]}{k_{pAA}\left[A^{\bullet}\right][A] + k_{pAB}\left[A^{\bullet}\right][B]} = \frac{k_{pAA}[A]}{k_{pAA}[A] + k_{pAB}[B]} \tag{105}$$

$$p_{AB} = \frac{k_{pAB}[B]}{k_{pAA}[A] + k_{pAB}[B]}; \qquad p_{AA} + p_{AB} = 1 \tag{106}$$

De idéntica forma se definen p_{BB} y p_{BA}, con $p_{BB} + p_{BA}= 1$.

Dividiendo la ec. (105) primero por $k_{pAB}[B]$ y luego por {1/ ([A] + [B])}, resulta:

$$p_{AA} = \frac{r_1 \frac{[A]}{[B]}}{r_1 \frac{[A]}{[B]} + 1} = \frac{r_1 \frac{[A]}{[B]}}{\frac{r_1[A] + [B]}{[B]}} \frac{\left(\frac{1}{[A] + [B]}\right)}{\left(\frac{1}{[A] + [B]}\right)} = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + (1 - f_1)} \tag{107}$$

Trabajando de la misma forma en la ec. (106), se obtiene:

$$p_{AB} = \frac{1}{r_1 \frac{[A]}{[B]} + 1} = \frac{[B]}{r_1[A] + [B]} \frac{\left(\frac{1}{[A] + [B]}\right)}{\left(\frac{1}{[A] + [B]}\right)} = \frac{1 - f_1}{r_1 f_1 + 1 - f_1} \tag{108}$$

La probabilidad de encontrar exactamente una secuencia de S_A unidades de A coincide con la fracción en número de dichas secuencias, y puede hallarse a través de:

$$n(s_A) = p_{AA}^{s_A-1}(1-p_{AA}) = p_{AA}^{s_A-1}\, p_{AB}\,; \quad s_A = 1, 2, \ldots \tag{109}$$

La ec. (109) tiene la forma de la distribución más probable.

$$\sum_{s_A=1}^{\infty} n(s_A) = 1 \tag{110}$$

$$n(s_B) = p_{BB}^{s_B-1}(1-p_{BB}) = p_{BB}^{s_B-1}\, p_{BA} \quad ; \quad s_B = 1, 2, \ldots \tag{111}$$

$$\sum_{s_B=1}^{\infty} n(s_B) = 1 \tag{112}$$

Note que la distribución de secuencias de A dará la fracción en número de:

~AA~diadas
~AAA~tríadas
~AAAA~tétradas
~AAAAA~péntadas

Reemplazando las ecs. (107) y (108) en (109) y (111) se obtiene:

$$n(s_A) = \frac{\left(\dfrac{r_1 f_1}{1-f_1}\right)^{s_A-1}}{\left(\dfrac{r_1 f_1}{1-f_1}+1\right)^{s_A}} = \frac{\alpha^{s_A-1}}{(\alpha+1)^{s_A}} \quad ; \quad \alpha = \frac{r_1 f_1}{1-f_1} \tag{113}$$

$$n(s_B) = \frac{\beta^{s_B-1}}{(1+\beta)^{s_B}} \quad ; \quad \beta = \frac{r_2 f_2}{1-f_2} \tag{114}$$

Nótese que $n(s_A)$ y $n(s_B)$ son funciones decrecientes con S_A, S_B. Son *distribuciones instantáneas* en número que dependen de las reactividades (r_1, r_2) y de las concentraciones de los monómeros ([A] , [B]). Las longitudes de secuencia medias en base al número, se calculan según:

$$(\bar{s}_A)_n = \sum_{s_A=1}^{\infty} s_A\, n(s_A) = \sum_{s_A=1}^{\infty} \frac{s_A\, \alpha^{s_A-1}}{(\alpha+1)^{s_A}} \tag{115}$$

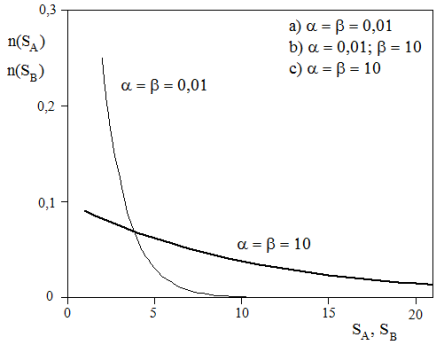
$$(\bar{s}_A)_n = \alpha + 1 \tag{116}$$

$$(\bar{s}_B)_n = \beta + 1 \tag{117}$$

Se observa que $(\bar{S}_A)$ aumenta cuando crece α; p. ej. cuando r_1 aumenta o cuando $f_1 \rightarrow 1$. De acuerdo a los valores que asumen los valores medios, se tiene:

$(\bar{S}_A)_n$ y $(\bar{S}_B)_n$ grandes $\rightarrow$ copolímeros en bloques
$(\bar{S}_A)_n$ y $(\bar{S}_B)_n \cong 1$ $\rightarrow$ copolímeros alternantes
$(\bar{S}_A)_n$ grande y $(\bar{S}_B)_n \cong 1 \rightarrow$ casi todo polímero A, con unidades de B intercaladas.

En la figura adjunta, se muestran las distribuciones de longitudes de secuencias de A y B para tres situaciones diferentes (a, b y c) que combinan distintos valores de los parámetros α y β. En el caso a), tanto A como B se distribuyen en secuencias cortas de valores medios iguales a 1,01.



En el caso b), A se distribuye en secuencias cortas de media 1,01; pero B lo hace en secuencias más largas de media 11 (calculadas a través de las ecs. 116 y 117). Finalmente, en el caso c) A y B se distribuyen de la misma forma, con valores medios iguales a 11.

Las distribuciones de secuencias integrales o acumuladas se calculan según:

$$\text{cum}\, n(s_A) = \frac{1}{x_{A_f}} \int_0^{x_{Af}} n(s_A)\, d\, x_A \tag{118}$$

$$\text{cum}\, n(s_B) = \frac{1}{x_{B_f}} \int_0^{x_{Bf}} n(s_B)\, d\, x_B \tag{119}$$

De esta forma se puede determinar cómo evolucionan las distribuciones de longitudes de secuencias a lo largo de un proceso de copolimerización.

Finalmente, la microestructura de los copolímeros se determina experimentalmente por ^{13}C NMR de alta resolución.

4.2.4 Control en semicontinuo de la composición del copolímero

Supongamos que se desea producir un copolímero cuya composición no varíe en el curso de la reacción, es decir que sea de composición uniforme. En el caso *batch* si por ejemplo $r_A = r_1 > 1$ y $r_2 = r_B < 1$, entonces con el avance de la reacción $X_A = X_1$ disminuirá de manera análoga a la curva C del gráfico de Mayo–Lewis previamente considerado. Es decir que con el aumento de la conversión, la composición instantánea de A disminuirá ($x \uparrow \Rightarrow X_A \downarrow$).

Para mantener la composición uniforme, se plantea usar una operación *semibatch* (o semicontinua) con adición de los comonómeros a lo largo de la reacción.

Los balances del número de moles de A y B en operación *semibatch* son:

$$\frac{dN_A}{dt} = F_A - R_{pA}\, V \qquad \text{[moles/tiempo]} \tag{120}$$

$$\frac{dN_B}{dt} = F_B - R_{pB}\,V \qquad \text{[moles/tiempo]} \qquad (121)$$

donde N_A, N_B representan los moles de A, B en el reactor; y F_A, F_B son los caudales molares de A, B.

Se han propuesto las siguientes estrategias para el control de composición:

Política 1

Con esta estrategia, en la carga inicial (a t=0) se agrega: i) todo el monómero menos reactivo; y ii) la cantidad de monómero más reactivo necesario para producir la composición deseada.

Luego, durante la reacción, se adiciona el monómero más reactivo restante con un *perfil de caudal* tal que asegure que la composición sea constante, es decir que $\frac{R_{pA}}{R_{pB}} = \text{cte.} \Rightarrow X_A = \text{cte}$; o bien $\frac{N_A(t)}{N_B(t)} = \text{cte.}$

Matemáticamente, y considerando al monómero A como el más reactivo, se lo puede expresar de la siguiente forma:

$$\begin{cases} \text{a } t=0 \quad N_A = N_{A0}\,;\; N_B = N_{B0} \\ \text{a } t>0 \quad F_B = 0\,;\; F_A = F_A(t) \end{cases}$$

Habiendo adicionado todo B (el monómero menos reactivo) en la carga inicial (es decir N_{B0}), se debe determinar la carga inicial de A (N_{A0}) para obtener la composición inicial deseada. Para ello, se debe trabajar con el gráfico de Mayo–Lewis (o la ec. 102) y determinar f_1 para X_1 conocido.

Luego, para calcular $F_A(t)$ se debe tener en cuenta que para que la composición sea uniforme se debe cumplir que:

$$\frac{d(N_A/N_B)}{dt} = 0 \qquad (122)$$

$$\frac{N_B\frac{dN_A}{dt} - N_A\frac{dN_B}{dt}}{N_B^2} = \frac{1}{N_B}\frac{dN_A}{dt} - \frac{N_A}{N_B^2}\frac{dN_B}{dt} = 0$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{N_A}{N_B}\frac{dN_B}{dt} \qquad (123)$$

Incluyendo las ecs. (120) y (121) [con $F_B = 0$] en (123) resulta:

$$F_A - R_{PA}\,V = -\frac{N_A}{N_B}R_{pB}\,V \qquad (124)$$

$$F_A(t) = R_{pA}\,V - \frac{N_A}{N_B}R_{pB}\,V \qquad (125)$$

Política 2

Con esta estrategia, en la carga inicial (a t = 0) se agrega una mezcla de monómeros para obtener la composición inicial deseada.

Luego se agregan simultáneamente A y B de manera que las concentraciones de A y B sean constantes a lo largo de la polimerización.

Matemáticamente, se lo expresa según:

$$\text{a } t=0 \quad N_A = N_{A0} \;;\; N_B = N_{B0}$$

$$\text{a } t>0 \quad [A(t)] = \text{cte};\; [B(t)] = \text{cte} \;\; \text{ó} \;\; \frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_B}{dt} = 0 \Rightarrow F_A(t);\, F_B(t)$$

Un caso límite de la Política 2 es cuando la concentración de los monómeros en el reactor es muy baja, es decir cuando $[A(t)] \cong [B(t)] \cong 0$. Bajo tales condiciones, la composición del copolímero es igual a la composición de los monómeros en la alimentación, la reacción está controlada por la velocidad de agregado de los monómeros y en consecuencia no se requiere del conocimiento de r_1 y r_2 para el cálculo de la política de adición. Así resulta una reacción muy larga, que se conoce como *estrategia de inanición* o *starved*.

Influencia de las políticas de control de composición y observaciones sobre la operación semicontinua

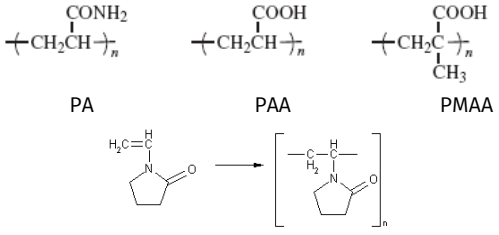
Desde el punto de vista del efecto de las políticas de control de composición descriptas sobre la DPM, se puede decir que: a) la Política 1 proveería un producto con DPMs similares a las obtenidas en *batch*, porque en la mayor parte del tiempo la concentración de monómeros en el sistema de reacción es alta; b) la Política 2 en principio daría lugar a un producto con mayor grado de ramificación y entrecruzamiento, debido a la mayor concentración de polímero en el sistema de reacción a todo tiempo, si el polímero fuera reactivo e interviniera en reacciones de ramificación.

En general, la operación de reactores en modo *semibatch* es muy útil en la práctica de la ingeniería de reacciones de polimerización. Así, una forma de controlar la composición de copolímero (durante una copolimerización) o las masas molares (durante una homopolimerización) es operar el reactor bajo la *política de inanición*. En el caso particular del control de composición, la velocidad de alimentación de los monómeros se ajusta para mantener una velocidad de reacción constante y pequeña, sin acumulación de ninguno de los comonómeros, por lo que la composición del copolímero obtenido en cada instante es igual a la composición de la mezcla de monómeros en la alimentación del reactor, como se lo describió previamente. Sin embargo, una desventaja de este tipo de operación es el elevado tiempo de reacción, con sus costos asociados. La importancia del conocimiento de la cinética de la polimerización a realizar y de contar con un adecuado modelado matemático del proceso, es que permite implementar estrategias de control más refinadas durante el proceso, como son las trayectorias de operación que se establecen para la adición del iniciador, de los monómeros, y/o de la temperatura de reacción, para obtener las propiedades deseadas del polímero en un tiempo mínimo, y alcanzar la máxima productividad.

5 POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS SOLUBLES EN AGUA

5.1 Importancia y principales productos

Los polímeros solubles en agua tales como la poliacrilamida: PA, la polivinilpirrolidona: PVP, el poliácido acrílico: PAA (y el poliácido metacrílico: PMAA) y sus copolímeros, que se producen mayoritariamente por polimerización radicalaria en fase acuosa, no son importantes en cuanto a volumen de producción, pero algunos de ellos forman parte de los denominados polímeros especiales o *specialty polymers*, aplicándoselos en la elaboración de productos farmacéuticos, tratamiento de aguas, fabricación de papel y cosméticos. En particular el PAA y el PMAA se usan como agentes de espesamiento, dispersantes de pigmentos inorgánicos, agentes de floculación o de defloculación, clarificación de aguas, fabricación de resinas de intercambio iónico, etcétera. La PA se emplea para la fabricación de agentes de floculación en el tratamiento de aguas y la PA entrecruzada en los geles de electroforesis (PAGE). La PVP se usa con propósitos farmacéuticos y biomédicos (como excipiente de algunos medicamentos, expansor de plasma sanguíneo y en técnicas de fecundación in vitro).



PA PAA PMAA

vinil pirrolidona PVP

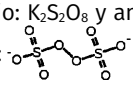
La masa molar de buena parte de los polímeros solubles en agua es una variable clave para determinar su uso específico en una determinada aplicación. Así por ejemplo, para el caso del PAA los productos de masas molares inferiores a 2000 g/mol se utilizan como secuestrantes y los que poseen masas molares entre 2000 y 5000 g/mol se emplean como inhibidores de sarro, dispersantes de lodos, dispersantes en sistemas de enfriamiento, como *fillers* en materiales para pigmentos o en el recubrimiento del papel. Los polímeros con masa molar entre 20000 y 80000 g/mol se emplean como agentes de dispersión de pigmentos. Los PAA con masas molares entre 1×10^6 y 1×10^7 g/mol se utilizan como agentes para terminado textil y como agentes de retención de fibras en la fabricación de papel. Finalmente, los polímeros con masas molares mayores a 1×10^7 g/mol se utilizan como floculantes o agentes de espesamiento. Por lo antedicho, es que la síntesis controlada de PAA resulta de gran interés tecnológico.

La comprensión de los procesos de polimerización en fase acuosa ha sido posterior al de las polimerizaciones en solventes orgánicos, fundamentalmente debido a la importante influencia del agua sobre el mecanismo de polimerización, lo que resulta en desviaciones respecto de la *cinética ideal* previamente estudiada.

Así por ejemplo, se ha observado que tanto *la* concentración de monómero y la temperatura, como la *fuerza iónica*, el *pH* y el *grado de ionización* de los monómeros tiene influencia sobre *la* velocidad de polimerización (y sobre la k_p) de algunos monómeros.

Además, en el caso particular de los monómeros de la familia de los acrilatos (ácido acrílico, acrilamida) las reacciones de *transferencia intra– e intermolecular* resultan importantes bajo las condiciones de temperatura y conversión de interés industrial.

5.2 Iniciación con persulfatos

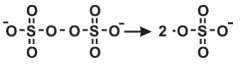
Los persulfatos (de sodio: $Na_2S_2O_8$, potasio: $K_2S_2O_8$ y amonio, principalmente), que esquemáticamente se representan segun:  y que también son denominados como *peroxidisulfatos*, se utilizan como iniciadores en una variedad de procesos llevados a cabo en *solución o en dispersión acuosa*.

Los persulfatos de amonio, potasio y sodio tienen solubilidades (a temperatura ambiente) de 850 g/L, 60 g/L y 730 g/L, respectivamente. La velocidad de descomposición (en soluciones al 4% en masa a 50 ºC) es menor para el persulfato de potasio, que para los otros dos, resultando la mayor para el persulfato de amonio. (Además, los 3 persulfatos tienen distintas masas molares.)

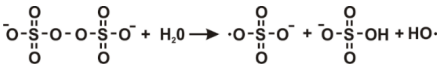
La fotólisis (descomposición fotoquímica) o termólisis (descomposición térmica a temperaturas mayores a los 50°C) del persulfato ($S_2O_8^{2-}$) resulta en la homólisis del enlace O–O y la formación de 2 aniones radicales sulfato.

La descomposición térmica del persulfato en medio acuoso, además de depender de la temperatura, es una función compleja del pH, la fuerza iónica y su concentración.

Se han propuesto varios mecanismos para la formación de radicales a partir de la descomposición térmica de los persulfatos en *solución acuosa neutra*. Entre ellos, se considera la descomposición unimolecular:

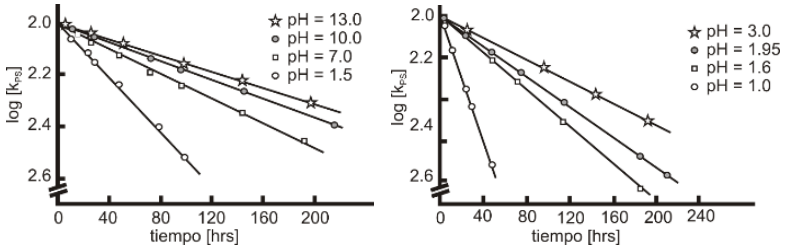


y varios caminos bimoleculares, que involucran a una molécula de agua y la formación de radicales hidroxilo, según:



Dado que se ha visto que los polímeros formados poseen cantidades despreciables de grupos hidroxilo, es evidente que la descomposición unimolecular es la dominante en soluciones neutras.

En las siguientes figuras se muestra el efecto del pH en la velocidad de descomposición del $K_2S_2O_8$ a 50°C, mostrándose la reducción lineal del logaritmo de su concentración a partir del valor inicial. La reacción es de primer orden y se ve catalizada en medio ácido, aumentando con la reducción del pH.



Además, se ha observado que: i) en medio alcalino, la velocidad de descomposición del $K_2S_2O_8$ no se ve afectada por la fuerza iónica; y ii) en medio ácido, la velocidad de descomposición disminuye con el aumento de la fuerza iónica.

De acuerdo a las observaciones experimentales, se ha propuesto la siguiente expresión para la velocidad de descomposición del persulfato:

$$-\mathrm{d}[S_2O_8^{=}]/\mathrm{d}t = k_1[S_2O_8^{=}] + k_2[H^+][S_2O_8^{=}]$$

donde se supone una descomposición a través de dos reacciones simultáneas (una no catalizada y la *otra catalizada* por H^+), con la *constante* de velocidad global dada por:

$$k_0 = k_1 + k_2[H^+]$$

Kolthoff y Miller (1951) propusieron el siguiente esquema para la descomposición del persulfato en medio acuoso:

$$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (\mathrm{pH} > 2)$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4 \qquad (\mathrm{pH} < 2)$$

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2SO_4$$

En soluciones alcalinas, neutras o soluciones moderadamente ácidas (pH > 2), el persulfato se descompone según la primera ecuación, mientras que en soluciones fuertemente ácidas (pH < 2) se verifican las otras dos reacciones, con formación de ácido persulfúrico.

El mecanismo por el cual se lleva a cabo la primera reacción (a pH > 2) es el siguiente:

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{\bullet -}$$

$$2SO_4^{\bullet -} + H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + 2HO^{\bullet}$$

$$2HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + \tfrac{1}{2}O_2$$

De acuerdo a este mecanismo se generan especies radicales ($SO_4^{\bullet -}$ y $HO^{\bullet}$), que en presencia de monómeros pueden iniciar su polimerización. Sobre la base del análisis de grupos terminales en acrilatos polimerizados en solución acuosa, se ha

demostrado que la polimerización se inicia a través de los radicales sulfato y no por los radicales hidroxi, lo cual prueba que los monómeros son eficientes interceptando los radicales sulfato, antes que éstos reaccionen con el agua.

Para la segunda y tercera de las reacciones planteadas por Kolthoff y Miller (válidas para pH < 2), las cuales son catalizadas por los protones del medio ácido, se considera el siguiente mecanismo:

$$S_2O_8{}^{2-} + H^+ \rightarrow HS_2O_8{}^- \rightarrow SO_4 + HSO_4{}^-$$

$$SO_4 \rightarrow SO_3 + {}^1\!/_2\, O_2$$

o en medio muy ácido

$$SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_5$$

Por lo tanto, a pH bajos la efectividad del persulfato como generador de radicales puede verse muy afectada, debido a que a pH < 2 se forman muy pocos radicales libres, pero muchos iones sulfato y bisulfato; por lo que las reacciones catalizadas a pH muy bajo resultan en pérdida del persulfato en mecanismos que no contribuyen a la polimerización. En cambio, a pH ≥ 2 el persulfato se descompone por ruptura homolítica en la cual se generan dos radicales sulfato, alcanzando la velocidad máxima de generación de radicales a pH = 7.

Luego, la velocidad de formación de radicales libres (efectivos para la iniciación) a partir del persulfato, se puede expresar de la forma clásica como:

$$\frac{d[SO_4{}^{\bullet -}]}{dt} = 2\, f\, k_d\, [S_2O_8{}^{2-}]$$

donde $[SO_4^{\bullet -}]$ es la concentración de radicales sulfatos que permiten la iniciación de la polimerización.

Cuando se trabaja a bajas temperaturas (inferiores a los 40 °C), se suelen utilizar sistemas de iniciación redox. Así por ejemplo, el $S_2O_8^{2-}$ se suele utilizar en combinación con el metabisulfito ($S_2O_5^{2-}$).

5.3 Velocidades de polimerización en sistemas acuosos

En lo que sigue, se analizará principalmente el caso de la polimerización de los ácidos acrílico y metacrílico. Las velocidades de polimerización de ambos monómeros ácidos (ácido acrílico: AA, y ácido metacrílico: MAA) en soluciones acuosas diluidas dependen del pH. Así, se ha observado que: i) la velocidad de polimerización es alta a bajos pH (para ambos monómeros); ii) cae rápidamente a un valor mínimo a pH de 6–7; y iii) aumenta hasta un máximo a pH 10 (para el AA) y a pH 12 (para el MAA). Además, a altas concentraciones de sal (y/o de monómero), el mínimo observado a pH 6–7 resulta menos pronunciado.

El mínimo observado (a pH 6–7) se debe a la menor velocidad de propagación para el anión respecto del ácido. Además, el incremento posterior de la velocidad de polimerización con el aumento del pH se debe a la menor velocidad de terminación de los aniones radicales, por repulsión electrostática. Anseth et al. (1996)

concluyeron que el efecto del pH en la velocidad de polimerización es debido a la repulsión electrostática entre las moléculas de monómeros disociados y los sitios con cargas a lo largo de la cadena que conforma el radical propagante. Por otro lado, el incremento en la velocidad de polimerización a pH > 6.5 se debería al efecto de *escudo* originado por la alta concentración de cationes como el Na^+ provenientes del NaOH (que causa que las repulsiones electrostáticas entre la cadena propagante ionizada y el monómero ionizado disminuyan).

La *cinética ideal* previamente desarrollada para las polimerizaciones radicalarias indica que la R_p es de primer orden con respecto a la *[M]* y de orden 1/2 con respecto a la *[I]*. Sin embargo, en diversos estudios de polimerización de derivados acrílicos en agua, se obtienen órdenes superiores a la unidad con respecto a la *[M]*. Por ejemplo, a) para la polimerización *batch* en solución de la acrilamida a alta concentración (25-50% en masa) y a temperaturas entre 40 y 60 ºC con persulfato como iniciador, Hunkeler (1991) reportó un valor de 1.34 ± 0.12; y b) para la polimerización *batch* en solución acuosa del AA con iniciadores disociativos térmicos, Manickam et al.(1979) y Cutié et al.(1997) reportaron un exponente de 1.5 (tanto en medio ácido, como en medio alcalino).

Respecto de la relación de R_p con la *[I]* (persulfato), se observó una proporcionalidad de R_p con $[I]^{0.5}$ para las polimerizaciones *batch* en solución de MAA y AA, llevadas a cabo tanto en medio ácido (pH 1), como en medio alcalino (pH 11) a 50 ºC (Manickam et al., 1978; Manickam et al., 1979); y también para la polimerización en solución de acrilamida con $K_2S_2O_8$ entre 40 y 65 ºC. Sobre la base de lo antedicho, se puede plantear la siguiente expresión general para R_p en las polimerizaciones en solución acuosa:

$$R_p = k_p [M]^n \left(\frac{2 f k_d [I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{1/2}$$

En el caso particular de la reacción del AA, su cinética es compleja porque pueden coexistir las especies AA *ionizado* y AA *sin ionizar*; y aún más compleja si consideramos que se pueden producir moléculas de PAA ionizadas y sin ionizar. Por esa razón, las constantes cinéticas no sólo dependen de la temperatura, sino además del pH, de la conformación de las cadenas, de la concentración del monómero y de la atmósfera iónica en el medio (presencia de otros iones que no participan en forma directa durante la polimerización, pero que afectan las cualidades del medio, como los cationes metálicos Na^+ y K^+, por ejemplo).

La polimerización del MAA tiene características similares a la del AA, pero la primera es más fácil de controlar porque la velocidad de reacción es mucho más baja (un orden de magnitud menor en condiciones similares).

Para estos monómeros se ha observado que la fracción sin disociar (que es la componente más abundante en un medio de reacción a pH bajo), es más reactiva que el monómero en su forma disociada (a pH alto). A un pH moderado, el medio de reacción contiene ambas formas del monómero (no disociada y disociada), habiéndose propuesto la siguiente relación entre R_p y el grado de ionización α:

$$R_p = k_p [M]^n \left(\frac{2 f k_d [I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{1/2} (1 - \alpha)$$

en la que se observa que el máximo valor de la R_p se alcanza cuando $\alpha = 0$.

En estudios más recientes se ha preferido utilizar la *ecuación clásica* de R_p y asignar los efectos de cambios en *[M]* y/o α a variaciones en k_p.

Según Lacík et al. (2004), la propagación del AA llevada a cabo bajo las condiciones desde ácido no ionizado hasta totalmente ionizado, puede ocurrir de las siguientes formas:

– Radical polimérico no ionizado + monómero no ionizado (A)
– Radical polimérico no ionizado + monómero ionizado (B)
– Radical polimérico ionizado + monómero ionizado (C)
– Radical polimérico ionizado + monómero no ionizado (D)

Estas opciones aún muestran una visión simplificada de los mecanismos que pueden estar implicados durante la propagación (debido a que en ellas no se consideran las influencias de los contraiones, siendo el Na^+ el caso más común), pero permiten visualizar la contribución relativa de cada una de las reacciones de propagación.

Además, se ha observado que al polimerizar AA existen dos regiones bien diferenciadas para el comportamiento de k_p de acuerdo a la concentración del monómero a polimerizar: i) a concentraciones menores al 3%, donde k_p se incrementa en relación directa con el incremento de la concentración del AA; y ii) a concentraciones superiores al 3% donde k_p disminuye a medida que se incrementa la concentración del AA.

Se encontró también que la energía de activación para k_p es independiente de la variación de la concentración y que k_p disminuye de forma no lineal con el aumento de α.

Más recientemente, se han propuesto expresiones empíricas para el cálculo de k_p en sistemas *batch*, en función de la temperatura, la concentración inicial de AA (o de MAA), el grado de ionización y la conversión; y análogamente expresiones para el cálculo de k_t en función de la conversión, que consideran las difusiones segmental, traslacional y por reacción.

A manera de ejemplo, Buback *et al.* (2008) investigaron la polimerización *batch* del MAA al 10, 20 y 30%, no ionizado en solución acuosa a 50 ºC, e iniciada térmicamente por dihidrocloruro de 2,2´–azobis (2–metilpropiona–midina). Utilizando una gran cantidad de datos de las polimerizaciones obtenidos por PLP–SEC, propusieron la siguiente ecuación generalizada para la predicción de k_p (L.mol^{-1}.s^{-1}):

$$k_p(w^0_{MAA},\ T,\ x_p) = \left[3.3\times10^5 + 3.8\times10^6 \exp\left(-\frac{5.3\ w^0_{MAA}\ (1-x_p)}{1 - w^0_{MAA}\ x_p} \right) \right] \exp\left(-\frac{1.88\times10^3}{(T(K))} \right)$$

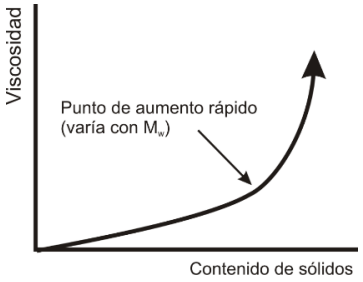
Esta expresión es válida para $0{,}10 \leq w^0_{MAA} \leq 0{,}30;\ 50 \leq T(°C) < 60$ donde w^0_{MAA} es la fracción másica inicial de MAA en solución y x_p representa la conversión del monómero.

Del análisis de la ecuación anterior, que resulta una variación de la ecuación de Arrhenius, se desprende que el factor pre–exponencial (o factor de frecuencia de colisiones) adquiere un valor más alto para soluciones diluidas del MAA. En cambio, el término correspondiente a la energía de activación permanece esencialmente constante en todo el intervalo de las concentraciones utilizadas.

5.4 Selección de los procesos de polimerización

Se utilizan comercialmente varios procesos para homo– y copolimerizar AA y MAA. Sobre la base de consideraciones económicas y medioambientales, se suele preferir la elección del agua como solvente o medio de reacción. Sin embargo, la elección del proceso depende fuertemente del tipo de polímero que se requiere producir, de su masa molar y de los monómeros involucrados.

El efecto de la masa molar del polímero sobre la viscosidad del medio es muy pronunciado. En la figura adjunta, se muestra cualitativamente el cambio de viscosidad de la solución acuosa en función de la concentración másica (contenido de sólidos) del polímero.



A mayores masas molares, el cambio abrupto de la viscosidad se produce a menores concentraciones de polímero. Así, se ha observado que no es económicamente factible producir un polímero de masa molar mayor de 100000 g/mol en solución acuosa, porque se requieren contenidos de sólidos inferiores al 30%. Los materiales de mayores masas molares o con mayores contenidos de sólidos requieren de otras tecnologías (procesos), tales como suspensión y emulsión (inversas en el caso de homo– y copolímeros solubles en agua).

5.5 Síntesis controlada del poliácido acrílico

Existen variadas técnicas para la síntesis de ácidos policarboxílicos. Las que *a priori* podrían resultar más simples, son aquellas en las cuales se realiza directamente una polimerización discontinua o *batch* radicalaria en masa o en solución del ácido carboxílico insaturado. En la mayoría de los casos esta técnica causa dificultades en el control de la masa molar y de la polidispersidad de los polímeros así sintetizados. Muy pequeños cambios en las condiciones de la polimerización del AA pueden influenciar el comportamiento del PAA: poli(ácido acrílico) obtenido para ciertas aplicaciones y por esta razón un proceso de polimerización controlado y eficiente resulta de gran importancia para la producción de PAA de bajas masas molares.

En las polimerizaciones *batch* en solución, se carga el monómero, el iniciador, el CTA y el solvente, procurando que la cantidad de solvente permita obtener un producto final con la viscosidad adecuada y que el polímero obtenido tenga las

propiedades esperadas. Como se dijo antes, el PAA se produce principalmente a través de una polimerización radicalaria en solución acuosa del AA. Dicha reacción resulta *difícil de controlar*, debido a i) la elevada reactividad del monómero (la constante cinética de propagación en medio ácido a 60 ˚C, k_{pAA} = 8,7×10^6 L mol^{-1} min^{-1}, es aproximadamente 300 veces mayor que la del estireno a la misma temperatura, Bandrup et al., 1998), lo que obliga a la adición de *inhibidores* previo a su almacenamiento o transporte; y ii) su elevada exotermicidad (calor de polimerización ΔH_{AA} = 77,5 kJ mol^{-1}, similar al del estireno ΔH_{St} = 72,4 kJ mol^{-1}).

Los homopolímeros de AA sin neutralizar (PAA) o neutralizados con NaOH (llamados poliacrilatos de sodio o PANa), tienen amplia importancia comercial, debido a la gran diversidad de usos que pueden tener al variar su masa molar, su polidispersidad y su grado de neutralización. Sin embargo, debido a la elevada reactividad y exotermicidad de la homopolimerización radicalaria del AA, es difícil la obtención de masas molares bajas en reacciones llevadas a cabo en procesos *batch*, aún trabajando en sistemas en solución que involucren entre 20 y 30% en masa de monómeros. Tomando en cuenta estos datos, la polimerización en sí conlleva riesgos de seguridad, provenientes de las dificultades de mezclado y transferencia de calor producidos en el sistema de reacción.

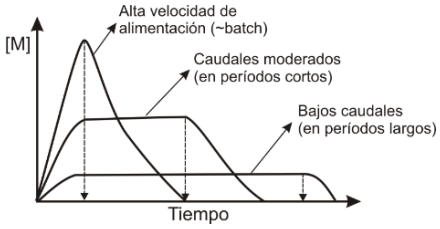
Recordemos que el calor producido instantáneamente en la polimerización, la velocidad de polimerización y el peso molecular medio en número obtenido con control por terminación (combinación y/o desproporción) se pueden escribir como:

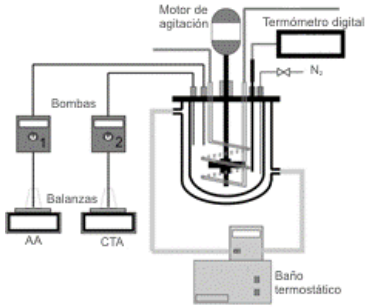
$$Q_r = R_p \, \Delta H_p$$

$$R_p = k_p \, [R^\bullet] \, [M]$$

$$M_{n,\,inst} \approx k_p \, [M] / \, k_t \, [R^\bullet]$$

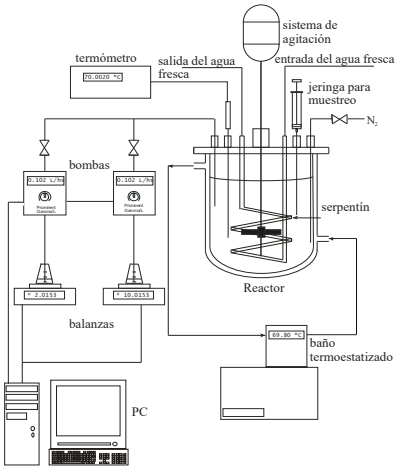
De dichas expresiones, se observa que para reducir simultáneamente Q_r y $M_{n,\,inst}$ se requiere reducir la [*M*] en el reactor, resultando para ello conveniente la operación *semibatch* del mismo, con agregado de monómero en el curso de la reacción, procurando obtener el efecto que se muestra esquemáticamente en la siguiente figura, donde se observa que al alargar el tiempo de dosificación del monómero se reduce su concentración en el reactor (izquierda), mostrándose además un sistema de reacción con posibilidad de dosificación de 2 reactivos y control de la temperatura de reacción T_r a través de la camisa del reactor y de un serpertín interno (derecha).

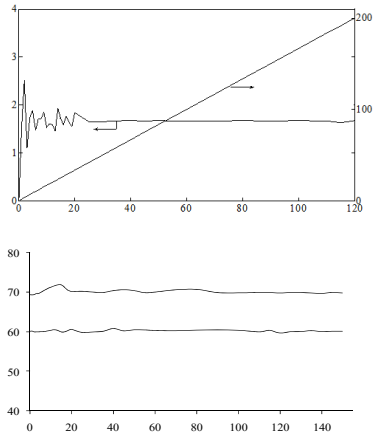




Nótese que en el límite de las muy bajas velocidades de alimentación, el sistema operará bajo condiciones de inanición (o *starved*) con muy baja concentración de monómero en el medio y buen control de la velocidad de reacción y de las masas molares, pudiéndose operar bajo condiciones isotérmicas seguras (bajo Q_r y T_r constante).

En la siguiente figura (izquierda) se muestra un sistema de dosificación semicontinua completo, que consta de bombas dosificadoras y balanzas digitales, ambas conectadas en lazo cerrado mediante una PC para controlar el tiempo y el caudal de alimentación de la mezcla. A la derecha de la misma figura, se muestra la masa alimentada de AA (en eje derecho) y su caudal de alimentación (en eje izquierdo), resultantes del empleo de dicho sistema de dosificación en una polimerización; y la temperatura de reacción obtenida a lo largo de dos reacciones semicontinuas (figura inferior) realizadas a diferentes temperaturas deseadas (60 y 70 ◦C).





Nótese que, con esta estrategia de polimerización *semibatch* es posible trabajar en condiciones seguras cercanas a la isotermicidad, con control de la velocidad de reacción y de las masas molares del PAA; lo que significa una ventaja considerable respecto de la operación *batch* convencional en la que para una reacción explosiva como la considerada resulta muy difícil controlar la temperatura de reacción.

5.5.1 Producción de poli(ácido acrílico) para su aplicación en la industria de la cerámica

En dicha industria, el PAA se utiliza como defloculante de arcillas y como agente de dispersión de pigmentos. Además, dependiendo de la masa molar y del grado de neutralización, se suele utilizar al PAA en aplicaciones como desincrustante, espesante y floculante, entre otras.

Se ha observado, trabajando en un reactor piloto con un esquema de operación y control similar al empleado a nivel de laboratorio y mostrado en la sección anterior, que fue posible trabajar en condiciones cercanas a la isotermicidad, lo que ha permitido el escalado del proceso. Un modelo matemático, como el que se describe a continuación, ayuda al análisis y comprensión del proceso de polimerización.

5.6 Modelado matemático de la polimerización semicontinua en solución acuosa del ácido acrílico

5.6.1 Esquema cinético de la homopolimerización del AA

En lo que sigue, se presenta el esquema cinético para la homopolimerización en solución del AA iniciada por descomposición térmica del persulfato de potasio (KPS). El mismo considera las siguientes reacciones elementales, en las que por razones de simplicidad no se ha incluido el largo de las cadenas.

a) Descomposición térmica homolítica del KPS:

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{k_d} 2SO_4^{\bullet -}$$

b) Generación de un radical centrado en un carbono secundario ($R^{\cdot}_{sec}$)

$$SO_4^{\bullet -} + AA \longrightarrow R^{\bullet}_{sec}(0,0)$$

donde los dos índices dentro de los paréntesis (*s*,*l*) indican el número de carbonos cuaternarios unidos a cadenas cortas (*s*) y a cadenas largas (*l*).

c) Propagación de la cadena radical $R^{\cdot}_{sec}$ con el monómero AA en *n* pasos

$$R^{\cdot}_{sec}(s,l) + n\ AA \xrightarrow{k_{p,sec}} R^{\bullet}_{sec}(s,l)$$

d) Transferencia intermolecular al polímero

$$R^{\bullet}_{sec}(m,r) + P_n(s,l) \xrightarrow{k_{f,p}} P_n(m,r) + R^{\bullet}_{tert}(s,l+1)$$

donde $R^{\cdot}_{tert}$ se forma a partir de la abstracción de un H de un carbono terciario de una molécula de PAA; y dicho radical $\left(R^{\cdot}_{tert}\right)$ dará origen a una nueva ramificación

larga, que puede alcanzar una longitud de cadena similar a la de la cadena principal.

e) Transferencia intramolecular (o *backbiting*)

$$R^{\bullet}_{\text{sec}}(s,l) \xrightarrow{k_{bb}} R^{\bullet}_{tert}(s+1,l)$$

donde en este caso $R^{\cdot}_{tert}$ se forma a partir de la abstracción intramolecular de un H de un carbono terciario de $R^{\cdot}_{sec}$; y el radical $R^{\cdot}_{tert}$ formado presenta una nueva ramificación corta con menos de 6 átomos de carbono.

f) Propagación del radical $R^{\cdot}_{tert}$ con AA, generando un $R^{\cdot}_{sec}$

$$R^{\bullet}_{tert}(s,l) + n\ AA \xrightarrow{k_{p,tert}} R^{\bullet}_{sec}(s,l)$$

g) Terminación por combinación entre radicales crecientes

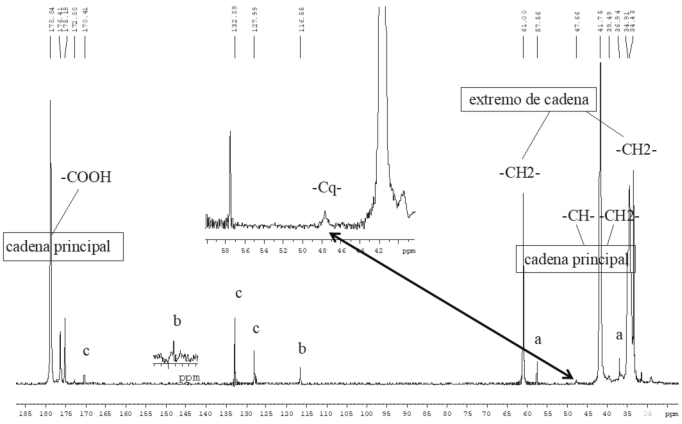
$$R^{\bullet}_{sec}(s,l) + R^{\bullet}_{sec}(s,l) \xrightarrow{k_{tc}} P$$

La selección de este conjunto de 7 reacciones elementales merece algunas explicaciones: i) el KPS se descompone térmicamente según a), por lo que la posible descomposición térmica catalizada por el medio ácido (sin producción de radicales) se considera insignificante; ii) los radicales terciarios se forman por transferencia intramolecular según e) y por transferencia intermolecular (al polímero) según d), pudiendo posteriormente propagar y generar una rama corta o una rama larga, respectivamente; iii) existe la posibilidad de la reacción inversa (de $R^{\cdot}_{tert}$ a $R^{\cdot}_{sec}$) vía adición de un monómero (Buback *et al*., 2007), y probablemente debido al mayor impedimento estérico durante la propagación de $R^{\cdot}_{tert}$ (Quan, 2002), la constante de velocidad de propagación de $R^{\cdot}_{tert}$ es menor que la constante de velocidad de propagación de $R^{\cdot}_{sec}$; y iv) la terminación por combinación se produce únicamente entre los radicales $R^{\cdot}_{sec}$. Las terminaciones entre $R^{\cdot}_{tert}$ y las cruzadas entre $R^{\cdot}_{tert}$ y $R^{\cdot}_{sec}$ se consideran despreciables, principalmente debido a la reducida concentración relativa de $R^{\cdot}_{tert}$.

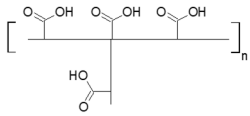
Con el objetivo de identificar las especies presentes y proponer un esquema cinético como el anterior (cuando se lo desconoce) es habitual realizar caracterizaciones de las muestras de PAA por NMR (Cáceres, 2011). Las mismas se han llevado a cabo en un espectrómetro Brucker Avance 300 (operado a 300,14 MHz en ^{1}H y 75,14 en ^{13}C). Se midieron varias muestras de PAA (0.40 ml) conteniendo D_2O (0.05-0.10 mL). Para un análisis estructural completo, se obtuvieron una serie de espectros NMR de 1D y 2D (incluyendo ^{1}H, ^{13}C, HSQC–DePT–edited, HH Cosy y HMBC), que se procesaron con el software estándar del espectrómetro Bruker (Minari et al., 2011).

En la siguiente figura se muestra un espectro de NMR ^{13}C típico de una muestra de PAA obtenida por polimerización en solución acuosa con iniciador disociativo,

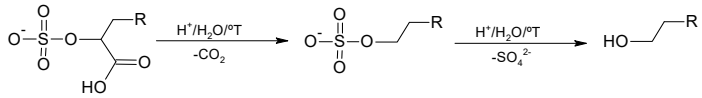
en el que los picos (a), (b) y (c) corresponden al ácido 3–hidroxi propiónico, la hidroquinona y el AA sin reaccionar, respectivamente.



a= ácido 3-hidroxi propiónico,
b = hidroquinona, c= AA sin reaccionar.



En el caso en cuestión y para verificar el mecanismo de terminación predominante, se realizaron análisis por NMR ^{13}C a muestras de PAA con el objeto de determinar los grupos terminales presentes. En la región olefínica, no se observaron picos diferentes al del propio monómero sin reaccionar, lo que es indicativo de la *ausencia de dobles enlaces en el extremo de la cadena del polímero*. Por otra parte, los picos observados a 61 y 34 ppm indican que el grupo terminal predominante es el $–CH_2–CH_2–OH$. La presencia de este grupo terminal implica que ocurre una reacción entre el grupo sulfato y el grupo carboxilo adyacente al mismo (facilitada por la presencia de protones en el medio) y luego la descarboxilación del AA adyacente seguido por la hidrólisis del éster sulfato también facilitada por las condiciones de reacción. El mecanismo resumido que explica lo antedicho se muestra en el siguiente esquema (Cáceres, 2011).



Las observaciones anteriores demuestran que el mecanismo principal de terminación es por combinación, con los extremos de cadena idénticos, por lo tanto el mecanismo de terminación por desproporción, la escisión β de la cadena propagante y la transferencia al monómero se pueden despreciar, ya que no se visualizan dobles enlaces terminales. Estas observaciones concuerdan con la hipótesis de Scott y Peppas (1997), que consideraron a la combinación como el principal mecanismo de terminación para la polimerización *batch* del AA a 67 ºC y a diferentes grados de neutralización.

Además, a partir del análisis de NMR ^{13}C se determinó el porcentaje del número de ramificaciones con respecto al número de enlaces de unidades de monómero (*BD*), el cual se calcula mediante:

$$BD \quad (\%) \quad = \frac{A\ (\mathrm{Cq})}{A\ (\mathrm{C}\ =\ 0\ )} \times\ 100$$

donde *A*(Cq) y *A*(C=0) son las áreas de los sitios debidos a carbonos cuaternarios y de los sitios con enlaces carbono–carbonilo, respectivamente. Los desplazamientos químicos de estas especies están centrados en 47,6 ppm y 172–180 ppm para los Cq y los C=0, respectivamente. Además de las cadenas de PAA, se identificaron varias moléculas pequeñas (ácido 3–hidroxi propiónico, hidroquinona y AA), como se indicó previamente. La presencia del ácido 3–hidroxi propiónico es indicativa de que posiblemente se verifica la reacción de adición de agua al AA, pero éste se encuentra en muy baja concentración con respecto a la del polímero sintetizado.

5.6.2 Hipótesis y ecuaciones del modelo matemático

Se considera un modelo matemático sencillo para la polimerización *semibatch* del AA en base al esquema cinético previamente propuesto y las siguientes hipótesis: i) condiciones de polimerización en solución e isotérmicas ideales; ii) terminación por combinación y ausencia de transferencias al monómero, al solvente y al iniciador; iii) el AA se consume solamente por propagación (hipótesis de cadena larga); iv) generación de $R^{\cdot}_{tert}$ y de una nueva ramificación larga por la abstracción intermolecular de un H perteneciente a un C terciario de una cadena de polímero muerto; v) generación de $R^{\cdot}_{tert}$ y de una nueva ramificación corta por la abstracción intramolecular de un H perteneciente a un C terciario de un radical propagante; vi) diferente reactividad en la propagación de los radicales $R^{\cdot}_{sec}$ y $R^{\cdot}_{tert}$; vii) aplicación de la hipótesis de estado pseudo–estacionario para todas las especies radicalarias; viii) terminación entre dos radicales $R^{\cdot}_{tert}$ y abstracciones intramolecular e intermolecular de H en los $R^{\cdot}_{tert}$ despreciables; ix) el KPS solamente se consume por ruptura térmica homolítica, y se considera un factor de efectividad variable (efecto jaula); x) las constantes de velocidad no dependen del largo de la cadena propagante, ni se ven controladas por difusión.

Las ecuaciones resultantes del esquema cinético y de las hipótesis asociadas al modelo, se detallan a continuación:

a) Balances del número de moles del AA y del KPS

$$\frac{dN_{AA}}{dt} = -R_p V + F_{\mathrm{AA}}$$

$$\frac{dN_{KPS}}{dt} = -k_d [KPS]\ V$$

donde N_{AA} y N_{KPS} son los moles AA y KPS presentes en el reactor, respectivamente; F_{AA} es el caudal molar del AA en la alimentación y V representa el volumen de reacción.

b) Incremento del volumen de reacción en el tiempo

$$\frac{dV}{dt} = F_W \nu_W + F_{AA} \nu_{AA}$$

donde F_W es el caudal molar del agua en la alimentación, ν_W y ν_{AA} son los volúmenes molares del agua y del AA a la temperatura de reacción, respectivamente.

c) Balances de los momentos de orden cero, uno y dos de la distribución de longitudes de cadena, λ_o, λ_1 y λ_2.

$$\frac{d(\lambda_0 V)}{dt} = \frac{\beta}{2} R_p V$$

$$\frac{d(\lambda_1 V)}{dt} = R_p V$$

$$\frac{d(\lambda_2 V)}{dt} = \left\{ 1 + 2\left(\frac{C_{fp}\lambda_2 / [AA]}{\beta + C_{fp}\lambda_1 / [AA]} \right) + \beta \left(\frac{1 + C_{fp}\lambda_2 / [AA]}{\beta + C_{fp}\lambda_1 / [AA]} \right)^2 \right\} R_p V$$

donde

$$\beta = \frac{k_{tc}[R^\bullet]^2}{R_p}$$

$$R_p = \left(k_{p,sec}[R^\bullet_{sec}] + k_{p,tert}[R^\bullet_{tert}] \right)[AA]$$

$$C_{fp} = \frac{k_{fp}}{k_{p,\mathrm{sec}}}$$

$$[R^\bullet] = \sqrt{\frac{f\, k_d\, [\mathrm{KPS}]}{k_{tc}}}$$

$$[R^\bullet_{tert}] = \frac{k_{fp}\lambda_1 [R^\bullet_{sec}] + k_{bb}[R^\bullet_{sec}]}{k_{p,tert}[AA]}$$

$$[R^\bullet_{sec}] = [R^\bullet] - [R^\bullet_{tert}]$$

donde $[R^\bullet]$ representa la concentración total de radicales; y las masas molares promedio y la polidispersidad se calculan a partir de los momentos, como se mostró previamente en este capítulo.

d) frecuencias de ramificaciones cortas (BD_s) y largas (BD_l)

$$\frac{d(BD_s\ \lambda_1\ V)}{dt} = k_{bb}[R^{\bullet}_{sec}]V$$

$$\frac{d(BD_l\ \lambda_1\ V)}{dt} = k_{fp}[R^{\bullet}_{sec}]\lambda_1 V$$

$$BD = BD_l + BD_s$$

e) conversiones fraccional (x) y total (x_a)

$$x(t) = \frac{\int_0^t F_{AA}dt - N_{AA}(t)}{\int_0^t F_{AA}dt}$$

$$x_a(t) = \frac{\int_0^{FT} F_{AA}dt - N_{AA}(t)}{\int_0^{FT} F_{AA}dt}$$

donde se supone que no se incluye carga inicial de AA en el reactor, *FT* es el tiempo total de alimentación del AA, la conversión fraccional a un dado tiempo se calcula sobre la base del monómero alimentado hasta ese tiempo y la conversión total se calcula teniendo en cuenta el monómero total alimentado al final de la reacción (al tiempo *FT*).

5.6.3 Ajuste de parámetros y resultados de simulación

Para las reacciones iniciadas térmicamente y operando en condiciones de inanición [con $x(t)$=1] o cuasi–inanición [cercana a la inanición pero con $x(t)$ <1] durante la polimerización, la concentración de AA remanente dentro del reactor es muy baja. Además, luego del tiempo de alimentación, la concentración de AA en el reactor es casi despreciable. Por lo tanto, los efectos que puedan tener la variación del pH debido a los cambios de concentración de AA y la presencia de AA ionizado durante la polimerización (que son relevantes en una polimerización *batch*) son mínimos bajo las condiciones estudiadas, lo que hace innecesario considerar una constante de propagación variable. En consecuencia, se adoptó el valor de $k_{p,sec}$ = 2,79×10^7 L mol^{-1} min^{-1} (a 60 ºC), que fue obtenido por medio de la expresión de Arrhenius ajustada al intervalo de temperatura de 2,8-21,1 °C para un 2% de concentración en masa del AA (Lacík et al., 2003).

Además, para predecir adecuadamente los datos experimentales de las reacciones denominadas R1, RG1, R2 y R3 (Cáceres, 2011), se ajustaron las siguientes constantes cinéticas: i) propagación de los radicales terciarios ($k_{p,tert}$); ii) terminación por combinación (k_{tc}); iii) descomposición del iniciador (k_d) en las condiciones de reacción y iv) transferencias inter e intramolecular (k_{fp} y k_{bb}, respectivamente). Para ello, se minimizó el error absoluto entre los valores experimentales y simulados

por medio del empleo de una rutina de optimización basada en un algoritmo genético (GA de Matlab). Los parámetros resultantes se representan en la siguiente tabla y fueron determinados a 60 ºC.

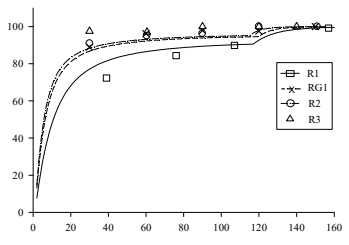
$k_{p,sec}$ [a]	2.79×10^{7} L mol^{-1} min^{-1}	k_d [b]	$8{,}83\times10^{-3}$ min^{-1}
$k_{p,tert}$ [b]	0,71 $k_{p,sec}$	k_{fp} [b]	$4{,}24\times10^{2}$ L mol^{-1} min^{-1}
f [c]	0.5 – 0.2[c]	k_{bb} [b]	$7{,}93\times10^{4}$ min^{-1}
k_{tc} [b]	$8{,}91\times10^{11}$ L mol^{-1} min^{-1}		

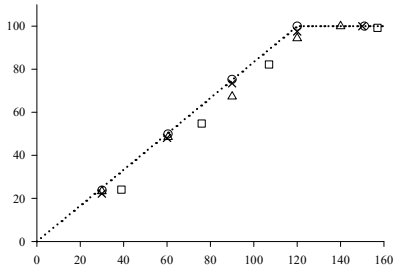
[a] Estimado de la expresión de Arrhenius (Lacík *et al.*, 2003);
[b] Ajustado por Cáceres (2011) para R1, RG1 y R2;
[c] Para R1, RG1 y R2: f = 0.5, y para R3: f = 0.2.

En la parte superior de la siguiente tabla se presentan algunas condiciones y composiciones de reacción utilizadas en los experimentos semicontinuos de polimerización de AA con iniciador disociativo; y en la parte inferior se presentan la conversion, pesos moleculares promedio y polidispersidad del producto final.

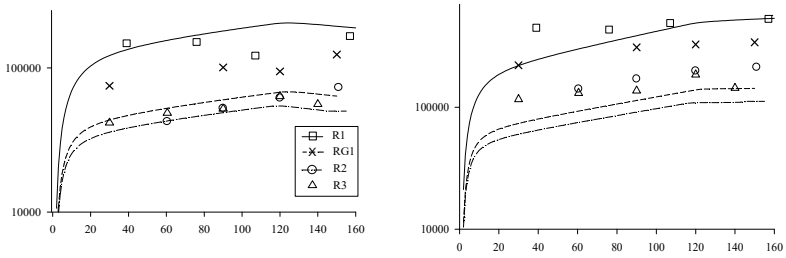
Temperaturas y recetas				
Reacciones	R1	RG1	R2	R3
T_r (ºC)	60	60	60	60
AA (g)	130,0	130,0	130,0	130,0
KPS (g)	1,0	3,0	3,9	8,0
Agua (g)	520,0	521,0	520,0	520,0
Masa total	651,0	654,0	653,9	658,0
Características del producto final				
x_f	99,2	100,0	100,0	100,0
M_n	440000	180000	91000	65000
M_w	830000	430000	220000	150000
D_n	1,9	2,4	2,4	2,3

En las siguientes figuras se muestran los resultados experimentales (símbolos) y de simulación (curvas) de tres de los experimentos llevados a cabo a 60 ºC (R1, RG1 y R2); junto con los datos experimentales de R3; mostrándose a la izquierda la conversión fraccional x y a la derecha la conversión total x_a, ambas en función del tiempo de reacción y observándose una discontinuidad en las curvas al final de la alimentación, a $t_f = FT$ = 120 min.



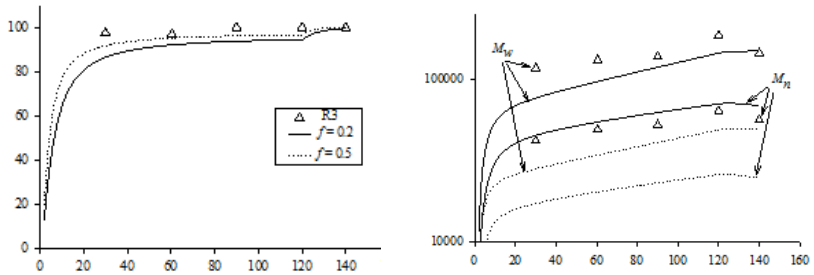


En las figuras que se muestran a continuación se presentan, para las mismas polimerizaciones, las evoluciones de M_n (izquierda) y M_w (derecha).



Del análisis de los resultados de las reacciones R1, RG1 y R2 se observa lo siguiente: a) las conversiones fraccionales y totales predichas por el modelo de polimerización se aproximan adecuadamente a los datos experimentales; b) la conversión final de AA es prácticamente completa al final de las reacciones R1, RG1 y R2 (además, se verificaron conversiones cercanas al 100% a lo largo de las mismas reacciones, alcanzando condiciones de operación muy próximas a la inanición del monómero); c) existen algunas discrepancias en la predicción de los pesos moleculares medios, las que pueden deberse a algunas reacciones o fenómenos no contemplados en el modelo utilizado, tales como presencia de impurezas en los reactivos utilizados (KPS y AA); ausencia de mezcla perfecta dentro del reactor; y cambios en las constantes cinéticas debidas a variaciones en las condiciones de reacción (pH, fuerza iónica, concentración de monómero); entre otras.

Para la reacción R3 se realizó un análisis de sensibilidad ante cambios en el factor de efectividad de la iniciación, que se muestra en la siguiente figura, donde los datos experimentales (símbolos) se comparan con los resultados de simulación (curvas). En ella se muestra el efecto de variar el factor de efectividad para el KPS entre f = 0,5 (utilizado en las simulaciones de las otras tres reacciones) y f = 0,2. Nótese, que la adopción de este último valor aproxima de manera aceptable los valores simulados para x (mostrado a la izquierda), M_n y M_w (mostrados a la derecha) a los valores experimentales de esta reacción. Esta reducción de f puede ser explicada por la mayor probabilidad de que una considerable proporción de los radicales peróxidos generados se recombinen entre sí a elevadas concentraciones de KPS.



En la siguiente tabla se muestran los resultados experimentales obtenidos por NMR ^{13}C para el *BD* en las reacciones R1 y RG1; y los valores de *BD*, BD_s y BD_l predichos por el modelo para las reacciones R1, RG1 y R2. De estos resultados se desprende que el *BD* se incrementa al aumentar la concentración de KPS en la receta. Esto se debe a que al aumentar la concentración de KPS, se reduce la concentración instantánea de AA sin reaccionar dentro del reactor, lo que incrementa la probabilidad de reacción de los radicales por transferencias intra– e intermolecular (al polímero), con respecto a las reacciones de propagación (Cáceres, 2011).

Reacciones	Mediciones por 13C NMR	Predicciones del modelo		
	BD (%)	BD (%)	BDs (%)	BDl (%)
R1	2,1	1,56	1,55	$1{,}26\times10^{-2}$
RG1	4,3	2,45	2,43	$1{,}98\times10^{-2}$
R2	–––	2,76	2,73	$2{,}34\times10^{-2}$

De acuerdo a los resultados de simulación, los PAA presentan una relación de BD_s/BD_l de aproximadamente 120 en los tres experimentos considerados, ocurriendo las reacciones de *backbiting* con mucha mayor frecuencia que las de transferencia al polímero. Sin embargo, las ramificaciones largas tienen un efecto importante en la microestructura del polímero y éstas se deben tomar en cuenta en el modelo para predecir adecuadamente los valores de M_w, que tienen una marcada influencia sobre el comportamiento reológico del polímero.

De los resultados previamente mostrados, se observa que el modelo presentado es adecuado para predecir la evolución de las principales variables de la polimerización, a pesar de haberse utilizado un único conjunto de parámetros en este sistema complejo de la polimerización de AA en solución acuosa. El modelo predice aceptablemente *x*, M_n, M_w, polidispersidad y grados de ramificación. Además, se ha visto que los análisis de NMR han permitido confirmar las hipótesis adoptadas para el mecanismo de reacción.

La política de adición del monómero en condición de inanición contribuye a controlar las masas molares. Sin embargo, el trabajar en esta condición favorece el incremento de los grados de ramificación, máxime cuando se alcanza la inanición total del monómero, con conversiones fraccionales muy próximas a la unidad.

Finalmente se debe destacar que cuando los mismos experimentos realizados a escala laboratorio, se realizaron en el reactor piloto abierto a la atmósfera (sin burbujeo de N_2) y utilizando agua sin tratar, se obtuvo buenos resultados en el sentido de conversiones altas y valores de pesos moleculares y polidispersidades controladas, estas últimas un poco más altas que las obtenidas a escala laboratorio. En definitiva, la estrategia utilizada resultó robusta y se ha podido extender a escala industrial para la producción semicontinua de PAA, con adición de AA a caudal constante, resultando pesos moleculares controlados a conversión completa y bajo condiciones de operación seguras (T_r constante).

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anseth, K.; Scott, R.; Peppas, N. (1996), *Macromolecules* 29, p 8380-8312.

Bandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. (1998), *Polymer Handbook,* 4ta edicion, J. Wiley & Sons, New York.

Buback, M.; Hesse, P.; Hutchinson, R.; Kasák, P.; Lacíck, I.; Stach, M.; Utz, I. (2008), *Ind Eng. Chem. Res.* 47, p 8197-8204.

Buback, M.; Hesse, P.; Lacík, I. (2007), *Macromolecular Rapid Communication*, 28, 2049–2054.

Cáceres, G. (2011), *Síntesis Controlada de Poli(ácido acrílico) de Baja Masa Molar en Condiciones de Operación Seguras,* Tesis de Maestría en Tecnología Química, Universidad Nacional del Litoral.

Cutié, S.; Smith, P.; Henton, D.; Staples, T.; Powell, C. (1997), *J Polym Sci B: Polym Phys* 35, 2029-2047.

Graessley, W.W., Hartung, R.D., Uy, W.C. Uy (1969), *J. Polym. Sci.*, A-2, 7, 1919.

Graessley, W.W. (1972), *Branch Formation during Polymerization, Proceedings Symposium of Polymer Reactor Engineering,* Laval Univ., Quebec.

Hui, A.W., Hamielec, A.E. (1968), *J. Polym. Sci. C*, 167.

Hui, A.W., Hamielec, A.E. (1972), *J. Appl. Sci.*, 16, 749.

Hunkeler, D. (1991), *Macromolecules,* 24(9), 2160-2171.

Kolthoff, I.M., Miller, I.K. (1951), *J Am Chem Soc,* 73, 3055–3059.

Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. (2003), *Macromolecules,* Vol. 36, 25, 9355-9363.

Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. (2004), *Macromol. Chem. Phys.*, 205, 1080-1087.

Manickam, S.; Venkatarao, K.; Chandra, U.; Subbaratnam, N. (1978), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,* Vol. 16, 2701-2702.

Manickam, S.; Venkatarao, K.; Subbaratnam (1979), *European Polymer Journal* 15, 483-487.

Marten, E., Hamielec, A. (1978), *ACS Symp. Ser.* 104, 43.

Minari, R.J., Caceres, G., Mandelli, P., Yossen, M.M., Gonzalez–Sierra, M., Vega, J.R., Gugliotta, L.M. (2011), *Macromol. Reac. Eng.*, Vol. 5, No. 3-4, 223-231.

Odian, G. (2004), *Principles of Polymerization,* 4ta Ed., Wiley, Hoboken, N.Jersey.

Quan, C. (2002), *High–Temperature Free–Radical Polymerization of n–Butyl Acrylate*, Tesis Doctoral, Drexel University, USA.

Scott, R.; Peppas, N. (1997), *AIChE Journal,* 43(1), 135-144.

Capítulo 13.
Polimerizaciones radicalarias en medio disperso

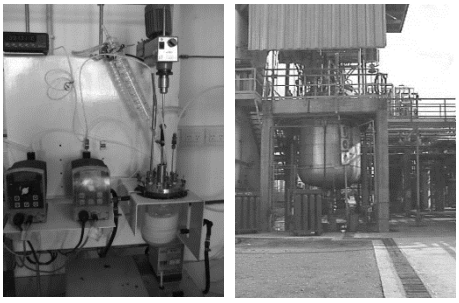
1. TIPOS DE POLIMERIZACIONES RADICALARIAS HETEROGÉNEAS

Se denominan polimerizaciones radicalarias heterogéneas aquellas en las que están presentes más de una fase en el sistema de reacción; e incluyen a las polimerizaciones en masa, precipitación, suspensión, emulsión, dispersión, miniemulsión y microemulsión. Tanto las polimerizaciones radicalarias convencionales consideradas en el Capítulo 12, como las controladas o vivientes que se verán en el Capítulo 14 pueden llevarse a cabo por vía heterogénea.

En los procesos heterogéneos, las especies reaccionantes (monómeros, iniciadores, radicales, agentes de transferencia, etcétera) se distribuyen entre las fases, y la reacción de polimerización puede ocurrir simultáneamente en más de una fase.

La mayor parte de los polímeros comerciales producidos por vía radicalaria se obtienen en procesos heterogéneos; y entre ellas se destacan las polimerizaciones en suspensión, emulsión, dispersión, miniemulsión y microemulsión, que se abordarán en este capítulo.

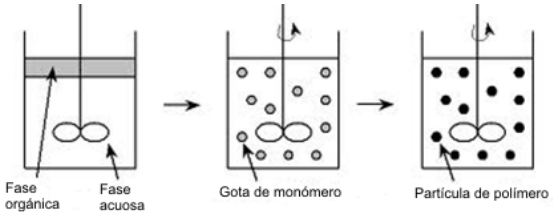
En la figura adjunta, se muestra un reactor de laboratorio (izquierda) y uno industrial (derecha) en el que se producen látex mediante polimerizaciones en emulsión, la técnica de producción de polímeros dispersos más ampliamente utilizada a nivel industrial.



1.1. Principales procesos heterogéneos

1.1.1. Polimerización en suspensión

En una polimerización en suspensión, la reacción ocurre en fase líquida y en las *gotas de monómero* que normalmente están dispersas en agua. Se usa también un iniciador soluble en fase orgánica (tipo azo– o peróxidos), y un agente de estabilización o suspensión que *no forma micelas* y se utiliza para prevenir la coalescencia de las gotas. El sistema de dos fases es inestable, en el sentido que la suspensión no se mantiene en ausencia de agitación. Tanto los monómeros utilizados, como los polímeros producidos son poco solubles en el medio de dispersión. Durante la polimerización las gotas de monómero se convierten en partículas esféricas sólidas, como se muestra en la figura siguiente.



Por polimerización en suspensión, se producen normalmente polímeros termoplásticos con diámetros de partícula entre 20 y 1000 µm. A este proceso se lo conoce también como *bead polymerization*.

El tamaño de las gotas queda determinado por la velocidad de agitación, por la relación de volúmenes [fase dispersa (orgánica) / fase continua (acuosa)], por la temperatura y por la viscosidad de ambas fases, y por la naturaleza y concentración de los agentes de dispersión. Estos últimos pueden ser: i) *polímeros solubles en agua*: polivinil alcohol, polivinil pirrolidona, metil celulosa, hidroxi–propil celulosa, poli–estirensulfonato de sodio, sales de sodio de copolímeros de ácido acrílico–acrilatos; y/o ii*) compuestos inorgánicos insolubles en agua*: talco, hidroxiapatita, sulfato de bario, caolín, carbonato de magnesio, fosfato de calcio, hidróxido de aluminio. El tamaño de las partículas o perlas al final de la polimerización está directamente ligado al tamaño inicial de las gotas, resultando del mismo tamaño o un poco menor, por efecto de la contracción volumétrica (densidad polímero > densidad del monómero).

La morfología de las partículas queda determinada principalmente por la solubilidad del monómero y del polímero dentro de las gotas. Así, se pueden producir: a) *partículas rígidas no porosas*, cuando el polímero es soluble en el monómero y la fase dispersa incluye sólo a los monómeros (y a agentes de entrecruzamiento), resultando *beads* transparentes; y b) *partículas porosas*, cuando el polímero no es soluble en el monómero y/o se incluye en la fase dispersa un agente porógeno adecuado (solvente inerte), que causa la separación de fases durante la polimerización (y permite controlar la distribución de tamaños de poros).

En las polimerizaciones en suspensión, las velocidades de reacción en general no están controladas por la transferencia de materia de moléculas pequeñas entre las fases. Por ello, se supone la cinética homogénea dentro de las gotas, sin requerir mayores esfuerzos de modelado matemático. Por su similitud con la polimerización en masa homogénea, se la considera como una *polimerización en masa* dentro de cada gota, que actúa como un minirreactor suspendido en agua.

En estas polimerizaciones, la fase acuosa actúa como un *agente de transferencia de calor* muy eficiente; y además la viscosidad del sistema de reacción (gotas o partículas + agua) cambia poco con el avance de la reacción.

Una *polimerización en suspensión inversa* involucra a un solvente orgánico como fase continua, con gotas dispersas conteniendo un monómero soluble en agua (acrilamida, ácido acrílico y acrilatos solubles), que puede estar puro o disuelto en

agua, y un iniciador. Por otra parte, las denominadas polimerizaciones en *microsuspensión* son aquellas en las que el tamaño de las gotas es de alrededor de 1 µm.

Ejemplos de polimerización en suspensión son la producción industrial de algunos grados de PVC, de PMMA y de PS. También, se suele obtener a través de este proceso el poli(estireno–co–divinilbenceno), el PAN o poliacrilonitrilo, el SAN o copolímero de St y acrilonitrilo, y el HIPS o poliestireno de alto impacto.

1.1.2. Polimerización por precipitación

Es aquella en la que el polímero precipita desde la fase continua (en la que no es soluble) formando partículas, que *no se hinchan con el monómero* y la polimerización ocurre sólo en la fase continua. Esta reacción a menudo se lleva a cabo en fase acuosa, pero en algunos casos se realiza en fase orgánica. El proceso comienza siendo homogéneo, pero rápidamente se transforma en heterogéneo debido a la insolubilidad del polímero en el medio de reacción. Hay una continua nucleación y crecimiento de las partículas, que resultan de *forma irregular*, a lo largo de la polimerización, con tamaños de 0,5 a 5 µm. Son ejemplos las polimerizaciones de acrilonitrilo (en masa o en solución acuosa) y de cloruro de vinilo (en masa).

1.1.3. Polimerización en dispersión

En una polimerización en dispersión, el polímero precipita desde la fase continua, en la que no es soluble, formando partículas que *se hinchan con el monómero* y la polimerización ocurre, tanto en la fase continua (donde el monómero es soluble) como en las partículas de polímero. La polimerización en dispersión se lleva a cabo normalmente en solventes orgánicos, que resultan solventes pobres del polímero formado.

El proceso de nucleación de partículas fue descripto en el Capítulo 8, indicándose que por esta vía es posible producir partículas esféricas con diámetros entre 0,5 y 15 µm. Las polimerizaciones de estireno y de metacrilato de metilo en hidrocarburos y en varios alcoholes son ejemplos de este proceso.

Finalmente, conviene notar que la principal diferencia entre las polimerizaciones en *dispersión* y por *precipitación* es el *sitio de la polimerización*: en dispersión las partículas son el principal sitio, mientras que en precipitación lo es la fase continua. Además, mientras en dispersión se obtienen partículas esféricas, por precipitación resultan partículas de forma irregular.

1.1.4. Polimerización en emulsión

Las principales características de las polimerizaciones en emulsión fueron descriptas en el Capítulo 8, indicándose que involucran a un iniciador soluble en agua, un monómero insoluble (o poco soluble) en agua y un emulsificante; y que el principal sitio de la polimerización son las partículas de polímero hinchadas con monómero, siendo el sistema de reacción heterogéneo y de naturaleza coloidal. Se mostró

también, que en estas polimerizaciones pueden coexistir cuatro fases: medio de dispersión, gotas, partículas y micelas; siendo las partículas de polímero la fase dispersa y el medio acuoso la fase contínua.

En las polimerizaciones en emulsión la presencia de emulsificante evita la coagulación de las partículas y ayuda a la estabilización de las gotas. El emulsificante se ubica sobre ellas, produciéndose repulsión electrostática que contribuye a la estabilización del sistema.

Una molécula de emulsificante consiste normalmente de una cadena hidrocarbonada larga de naturaleza hidrófoba con un extremo hidrófilo. Al añadir pequeñas cantidades de emulsificante al agua, éste se reparte entre la fase acuosa, donde sus moléculas están individualizadas, y las interfases del sistema (adsorbidas en las gotas de monómero y/o en las partículas de polímero y/o en la interfase líquido/gas). Al aumentar la cantidad de emulsificante, su concentración en el agua aumenta y por encima de un cierto valor, las moléculas del emulsificante forman agregados llamados *micelas*. En ellas, el grupo hidrófobo de la molécula se dispone orientado hacia el interior y el grupo hidrófilo dirigido hacia la fase acuosa. La concentración de emulsificante a la que se forman las micelas corresponde a la concentración de saturación del emulsificante en el agua, y se denomina *concentración micelar crítica* (CMC). Su valor depende de la naturaleza del emulsificante y de la presencia de electrolitos en el medio acuoso. Al añadir emulsificante por encima de la CMC, la *solubilidad aparente* del monómero aumenta debido a que éste puede absorberse en el interior hidrófobo de las micelas.

Existen emulsificantes iónicos, no iónicos, surfactantes reactivos y estabilizantes poliméricos. Entre los *emulsificantes iónicos*, los aniónicos son los más ampliamente utilizados; mientras que los catiónicos se utilizan para producir partículas cargadas positivamente en la fabricación de especialidades para algunos recubrimientos de papel y aditivos para asfaltos. Por otra parte, los e*mulsificantes no iónicos* se utilizan para controlar la morfología de las partículas y para mejorar la estabilidad coloidal, particularmente en los procesos post–polimerización, contra esfuerzos de corte, congelamiento y adición de electrolitos.

Existen también los denominados *surfactantes reactivos* (*surfmers*) que son moléculas que presentan actividad superficial y un grupo vinilo activo, que al reaccionar queda ligado químicamente a la superficie de las partículas. Finalmente, en ocasiones se suelen incluir *estabilizantes poliméricos solubles en agua*, tales como el alcohol polivinílico y la hidroxietil celulosa, que permiten mejorar la estabilidad a la adición de electrolitos, esfuerzos de corte y congelación / descongelación del latex.

En el caso más común, cada partícula queda rodeada por una capa de moléculas de emulsificante con carga eléctrica, que produce repulsión electrostática entre las partículas.

Los iniciadores utilizados en las polimerizaciones en emulsión son normalmente solubles en la fase acuosa. En el momento en que se añade el iniciador, éste se descompone y comienza a generar radicales libres a una velocidad que, como se

vio en el Capítulo 12, depende de su naturaleza, de la temperatura y del pH del medio. Debido a que la composición del iniciador suele acidificar el medio, es necesario añadir una sustancia tampón (*buffer*). A temperaturas moderadas y altas (> 50 °C) se utilizan iniciadores disociativos tales como los persulfatos (de sodio, potasio o amonio). En cambio, a temperaturas más bajas (-5 a 20 °C) se utilizan iniciadores de tipo rédox.

Los iniciadores solubles en fase orgánica, tales como los compuestos azo, se usan para controlar la morfología de las partículas y las reacciones de injerto (*grafting*) dentro de las partículas, y para reducir el monómero residual al final de la polimerización.

En muchos sistemas industriales, se suelen añadir agentes de transferencia de cadena (reguladores o modificadores), que permiten controlar el peso molecular del polímero producido a lo largo de las reacciones.

Los monómeros que son altamente solubles en agua o casi insolubles en agua no se pueden polimerizar por emulsión convencional en medio acuoso. En el caso de monómeros solubles, como el ácido acrílico, la polimerización en solución acuosa puede ocurrir simultáneamente con la polimerización en emulsión. Además, en el caso de monómeros altamente solubles en agua, como la acrilamida, o de monómeros miscibles en agua, se puede polimerizar en emulsión inversa, utilizando solventes orgánicos como medio de dispersión y en presencia de emulsificantes especiales como por ejemplo: copolímeros en bloque.

En el caso de monómeros casi insolubles, se dificulta el proceso de transferencia de materia desde las gotas a las partículas a través de la fase acuosa, que se requiere en las polimerizaciones en emulsión, y que necesita de una cierta solubilidad en agua del monómero. Por ejemplo, el dodecil metacrilato (solubilidad en agua: 0,065 mmol/L) no se puede polimerizar por emulsión convencional; y el vinil–2–etilhexanoato de solubilidad 0,01% en peso (relativamente cercana a la del estireno: 0,03% en peso) presenta ciertas limitaciones para su polimerización debido a las dificultades de la transferencia de materia del monómero hacia el sitio de reacción. Posibles soluciones a este problema serían: i) procurar incrementar la solubilidad de dichos monómeros en el agua, por adición de alguna especie que forme un complejo de mayor solubilidad (se usan ciclodextrinas a tales efectos); y ii) polimerizar directamente en las gotas de monómero, como ocurre en las polimerizaciones en miniemulsión.

1.1.5. Polimerización en miniemulsión

Como se mostró en el Capítulo 8, el diámetro de las gotas de monómero se reduce sustancialmente en estos sistemas, en el rango 50 – 1000 nm, con la utilización de un emulsificante adecuado, de un equipo de emulsificación eficiente (por ejemplo, un sonicador) y estabilizando las gotas de monómero resultantes contra la degradación difusional (o maduración de Ostwald) mediante el uso de un coestablizador hidrofóbico, también denominado cosurfactante, de bajo peso molecular (p.ej.: hexadecano). Así, el emulsificante disponible se adsorbe sobre la superficie de las

minigotas y no se forman micelas. El sistema resultante es termodinámicamente inestable (o *cinéticamente estable* en un período corto de algunas horas o días). Cuando se adiciona iniciador al sistema, que puede ser soluble en agua (o en la fase orgánica), los radicales entran a las gotitas de monómero (o se producen en ellas), y dichas gotitas se transforman en partículas de polímero. Nótese que en las polimerizaciones en miniemulsión no coexiste una *fase separada de monómero* como en el caso de las polimerizaciones en emulsión. Si todas las gotas son *nucleadas*, entonces el número final de partículas es igual (o próximo) al número inicial de gotas.

La nucleación directa de las gotas reduce las limitaciones difusionales observadas en las polimerizaciones en emulsión convencionales, y permite la incorporación de compuestos insolubles en agua (monómeros, polímeros preformados, catalizadores, agentes de transferencia catalíticos, materiales inorgánicos) directamente en el sitio de la reacción. Además, estas polimerizaciones son útiles por ejemplo en la producción de látex de alto contenido de sólidos (y relativamente baja viscosidad), que se logra como consecuencia de una distribución de tamaños de partículas ancha. Por último, las polimerizaciones en miniemulsión se usan para producir polímeros de bajo peso molecular en medio disperso.

1.1.6. Polimerización en microemulsión

Las polimerizaciones en *microemulsión* involucran a reacciones llevadas a cabo en microemulsiones del tipo aceite en agua o del tipo agua en aceite. Las microemulsiones son dispersiones *termodinámicamente estables* e isotrópicas. Su estabilidad se debe a su muy baja tensión interfacial, que se logra a través de la adición de emulsificantes apropiados y en alta concentración. La nucleación se produce por la entrada de radicales en las gotitas de la microemulsión, y no existe fase de monómero separada durante la polimerización.

A través de las polimerizaciones en microemulsión, se producen partículas con diámetros en el rango 20-60 nm que resultan más pequeñas que las obtenidas por emulsión convencional. Se obtiene así un mayor número de partículas de polímero, lo que resulta en un sistema más compartimentalizado que en la emulsión convencional. Bajo estas condiciones, la vida media de los radicales propagantes aumenta, obteniéndose pesos moleculares ultra altos.

1.2. Comparación entre los procesos en emulsión y en suspensión

Las polimerizaciones en emulsión difieren de las polimerizaciones en suspensión principalmente en: i) el *tamaño de las partículas* en que se produce la reacción (mucho más pequeño en emulsión); ii) el tipo de *agente de estabilización* empleado (formador de micelas en emulsión), iii) el *iniciador* utilizado (normalmente soluble en agua en emulsión), iv) el *mecanismo fisicoquímico* involucrado y las características de la reacción (partículas formadas *in situ*, compartimentalización de radicales libres y transferencia de materia de las especies reactivas entre las fases, en las polimerizaciones emulsión), y las propiedades del producto (mayores pesos

moleculares en emulsión). En la siguiente tabla, se resumen las principales diferencias entre ambos procesos de polimerización en lo que refiere a: 1) el sitio donde ocurre la iniciación; 2) el empleo de emulsificante; 3) el sitio donde se produce la polimerización; 4) los tamaños de partícula resultantes; 5) la existencia o no de procesos de transferencia de materia entre las fases para el desarrollo de la polimerización; y 6) los pesos moleculares resultantes. En lo que refiere a este último aspecto, en las polimerizaciones en emulsión es posible producir altos pesos moleculares a elevadas velocidades de polimerización, lo que no es factible en suspensión ni en polimerizaciones en masa o en solución homogéneas. En los procesos en emulsión, es posible aumentar los pesos moleculares sin reducir la velocidad de polimerización.

Por otra parte, una desventaja de las polimerizaciones en emulsión es la posible contaminación del polímero con surfactante y otros aditivos.

	Emulsión	Suspensión
Iniciación	En fase acuosa	En fase orgánica
Emulsificante	En alta concentración	En pequeñas cantidades
Polimerización	En pequeñas partículas de polímero (generadas *in situ*)	En grandes gotas de monómero
Diámetro de partícula	50-500 nm	50-500 µm
Transferencia de masa entre las fases	Ocurre	No ocurre
Pesos moleculares	Más altos	Más bajos

1.3. Producción de polímeros en medio disperso e impacto sobre el medio ambiente

Alrededor del 10% de los polímeros producidos a nivel mundial se sintetizan mediante procesos de medio disperso acuoso.

La gran presión social que demanda sustentabilidad y un entorno más amigable con el medio ambiente, ha impulsado a la industria y a la comunidad científica a explorar vías de producción de materiales poliméricos más sustentables y con menor impacto medioambiental. En tal sentido, la síntesis de polímeros en medio disperso acuoso es un claro ejemplo del avance en procesos más *ecológicos* (o verdes), y es por ello que en la actualidad ha crecido la fracción de polímeros producidos por esta vía.

Sin embargo, los monómeros acrílicos, estirénicos y vinílicos comúnmente utilizados en las formulaciones, proceden de la industria petroquímica. Con el objeto de reducir la huella de carbono, la sustitución total o parcial de los derivados del petróleo por materias primas procedentes de fuentes renovables en la síntesis de materiales poliméricos, capaces de competir con sus precursores de la industria petroquímica, es uno de los principales retos. Por otra parte, en este tipo de polimerización los emulsificantes son normalmente necesarios para la estabilización coloidal. Sin embargo, en las aplicaciones de las dispersiones como recubrimientos, los emulsificantes pueden migrar, provocando un aumento de sustancias tóxicas en la atmósfera.

2. Polimerización en emulsión. Fisicoquímica

2.1. Proceso de polimerización

La polimerización en emulsión convencional es un proceso en el cual un monómero (o mezcla de monómeros) disperso en fase acuosa (u otro medio de dispersión) se convierte a través de una polimerización por radicales libres en una dispersión *cinéticamente estable* de partículas de polímero de diámetro menor que un micrón.

La polimerización en emulsión ha sido ampliamente utilizada para la producción de látex sintéticos, desde su introducción a escala industrial a mediados de la década del 1930. Se sintetizan: a) *commodities* y productos de relativamente bajo valor agregado, como cauchos sintéticos, PVC, polímeros resistentes al impacto, pinturas al látex, recubrimientos para papel, sellantes, adhesivos, ligantes para telas no tejidas y para alfombras, ceras para pisos, y aditivos para materiales de construcción (cemento, concreto, asfaltos); y b) *especialidades*, como reactivos para diagnóstico e inmunoensayos, sistemas de liberación controlada de medicamentos, y estándares de calibración.

Los látex producidos pueden: i) *utilizarse como tales* (pinturas, adhesivos, recubrimientos, reactivos de diagnóstico): o ii) ser *coagulados y secados* previo a su uso como *polímeros en masa* (cauchos SBR, NBR, PVC).

La polimerización en emulsión es muy utilizada hoy en día en la producción industrial de materiales poliméricos y es un método alternativo para controlar las polimerizaciones radicalarias. En las polimerizaciones en masa, debido a las bajas conductividad térmica y capacidad calorífica de los polímeros y a la alta viscosidad del medio de reacción, resulta muy difícil controlar la cantidad de calor generado. Este problema se supera mediante la polimerización en solución, ya que la presencia de un solvente reduce la cantidad de monómero por unidad de volumen, limitando la velocidad de polimerización y el calor generado. Sin embargo, la eliminación del solvente del producto final y su posterior recuperación resulta normalmente compleja. Además, el empleo de solventes orgánicos genera problemas medioambientales y de salud; y como se mostró en el Capítulo 12, conduce a productos de distinto peso molecular.

La polimerización en suspensión da lugar a una adecuada disipación de calor y pureza del producto, pero presenta el inconveniente que la velocidad de polimerización y el peso molecular del polímero formado pueden resultar inversamente proporcionales. Como contrapartida, en la polimerización en emulsión se consiguen simultáneamente altas velocidades de polimerización y altos pesos moleculares, así como una adecuada evacuación del calor generado por la reacción. Las principales ventajas que presentan las polimerizaciones en emulsión, respecto del resto de los procesos de polimerización son entonces: a) se pueden controlar de forma independiente la velocidad de reacción y el peso molecular del polímero porque la *compartimentalización* de la polimerización permite un incremento simultáneo de ambas variables; b) es posible trabajar a altas conversiones, sin que

existan mayores problemas de aumento de viscosidad y de disipación de calor, y control de la temperatura de reacción; c) se utiliza agua como medio de dispersión, lo que permite estar más de acuerdo con las regulaciones medioambientales, cada vez más restrictivas en materia de aditivos y solventes orgánicos, reduciéndose los costos de solventes, sus problemas de seguridad y los inconvenientes ecológicos y de salud que ellos representan; d) los productos finales o látex pueden emplearse directamente en aplicaciones tales como recubrimientos, pinturas, tintas y adhesivos.

En general, los látex acuosos han encontrado una aceptación creciente, y se los prefiere frente a los polímeros basados en solventes orgánicos, por sus características amigables con el medio ambiente (*eco–friendly*). Además, con látex acuosos es posible reducir la concentración de productos orgánicos volátiles (VOCs: *volatile organic compounds*) en el producto final.

Por el contrario, las principales desventajas de este proceso son: i) el sistema contiene normalmente un número elevado de sólidos no poliméricos (emulsificante, restos de iniciador), que pueden afectar la calidad del producto final y son de difícil eliminación o reducción; ii) cuando el látex no es usado como tal e interesa el polímero en masa (cauchos, PVC), es necesario separar el polímero de la fase acuosa, lo que eleva el costo del proceso (coagulación, secado); iii) los procesos y *mecanismos fisicoquímicos* involucrados son muy complejos y por ello resultan difíciles de modelar y controlar.

Las polimerizaciones en emulsión se suelen utilizar para la copolimerización de monómeros tales como acetato de vinilo, etileno, estireno, acrilonitrilo, acrilatos y metacrilatos, y dienos conjugados (butadieno, isopreno). Se suelen sintetizar también partículas con morfología *core–shell*, que son útiles en la producción de recubrimientos, materiales de impresión y fotográficos, y materiales resistentes al impacto (con un *core* blando de caucho y un *shell* duro de un plástico de ingeniería).

2.2. Teorías de polimerización en emulsión

2.2.1. Nucleación heterogénea o micelar

Las primeras polimerizaciones en emulsión se llevaron a cabo durante la Primera Guerra Mundial, para sustituir al caucho natural. Sin embargo, su uso comercial comenzó en Estados Unidos durante el período de la Segunda Guerra Mundial con la producción de copolímeros de estireno–butadieno, que fueron desarrollados bajo la supervisión de la oficina americana del programa de reserva de caucho.

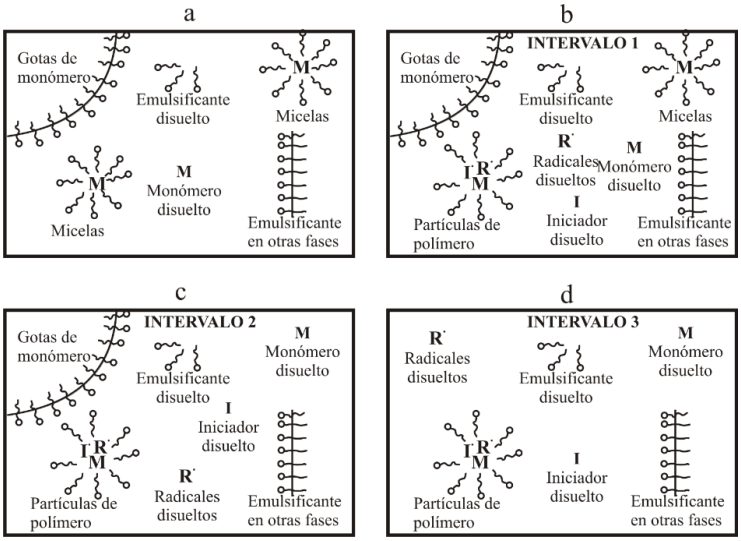
Las primeras contribuciones científicas que trataron de explicar los mecanismos involucrados en las polimerizaciones en emulsión, supusieron que las partículas de polímero se formaban a partir de la polimerización de las gotas de monómero dispersadas en el medio acuoso. Sin embargo, esta hipótesis cayó cuando se observó que el tamaño de las partículas era mucho más pequeño que el de las gotas de monómero.

En el libro de Blackley (1975) se puede encontrar una excelente revisión de las primeras contribuciones realizadas en el campo de las polimerizaciones en emulsión. La primera teoría que describió el mecanismo fisicoquímico de las polimerizaciones en emulsión fue desarrollada por Harkins (1946, 1947). La misma explicó consistentemente las observaciones experimentales obtenidas en las primeras polimerizaciones y durante muchos años ha servido como base para entender los mecanismos involucrados en las mismas.

De acuerdo con la teoría de Harkins, el proceso de una polimerización discontinua en emulsión (entre 0 y 100% de conversión) se puede dividir en tres intervalos, etapas o estados. El Intervalo 1 comprende el proceso de nucleación de las partículas y termina cuando desaparecen todas las micelas del medio de reacción. En los Intervalos 2 y 3, el número de partículas permanece constante, produciéndose el crecimiento de las mismas. Durante el Intervalo 2, la polimerización tiene lugar en presencia de gotas de monómero. Las gotas se consumen completamente al final del Intervalo 2 y el monómero presente en las partículas se polimeriza durante el Intervalo 3. En la siguiente tabla, se indican las principales características de cada intervalo de la polimerización en emulsión, en la que N_p representa el número de partículas de polímero, d_p su diámetro y $[M]_p$ es la concentración de monómero en las partículas.

Intervalo (Etapa)	Conv. x (%)	Micelas	Gotas	N_p	d_p	Comentarios
1	0-10	si	si	crece	aumenta	Período nucleación $[M]_p \approx$ cte
2	10-40	no	si	cte.	aumenta	$[M]_p \approx$ cte
3	40-100	no	no	cte.	cae poco	$[M]_p$ disminuye

En la siguiente figura, se muestra esquemáticamente la evolución del sistema para un sistema discontinuo o *batch*, desde antes del comienzo de la polimerización (a), hasta la conversión total del monómero (d), final del Intervalo 3; cuando sólo existe 2 fases: la acuosa y las partículas de polímero; pasando por el intervalo 1 de nucleación micelar (b), donde la concentración de emulsificante [E] > CMC; y continuando con el Intervalo 2 (c), donde el número de partículas es constante; y a cuyo final desaparecen las gotas de monómero. En consecuencia, el Intervalo 1 corresponde a la nucleación de las partículas y los Intervalos 2 y 3 a su crecimiento.



La fig. (a) describe el sistema antes de agregar el iniciador. En el momento en el que se añade el iniciador (normalmente disuelto en agua), éste se descompone en la fase acuosa y comienza a generar radicales libres que luego de propagar incipientemente entran en las micelas, donde encuentran monómero disuelto, para formar las partículas de polímero (Intervalo 1 de la nucleación micelar). El sistema en este estado de la reacción se representa en la fig. (b). En el Intervalo 1, coexisten cuatro fases: i) *fase acuosa*, ii) *micelas* (10^{19}-10^{21} por dm^3, de diámetro 5-10 nm), iii) *gotas de monómero* (10^{12}-10^{14} por dm^3, de diámetro 1000-10000 nm) y iv) *partículas de polímero* (10^{19}-10^{21} por dm^3, de diámetro 50-200 nm).

El principal sitio para la formación de polímero son las partículas de polímero hinchadas con monómero. Las gotas actúan como reservorios desde donde difunden las moléculas de monómero hacia las partículas a través de la fase acuosa. Dado que el área total de las gotas de monómero es mucho menor que el de las micelas y el de las partículas, sólo una pequeña fracción de radicales entra a las gotas de monómero, y por lo tanto se forma muy poco polímero en este último sitio.

Durante el Intervalo 1 parte de las micelas dan origen a las partículas y otra parte se *desintegra* para proporcionar el emulsificante necesario para la estabilización de las partículas en crecimiento. En general, sólo una pequeña fracción de las micelas se utiliza en la formación de las partículas. Durante el Intervalo 1, la velocidad de reacción, R_p, aumenta porque N_p crece. Al final del mismo, se consumen todas las micelas y se detiene la generación de partículas.

Las partículas crecen y el monómero se difunde desde las gotas hacia las partículas a una velocidad tal que la relación polímero/monómero permanece casi constante dentro de las mismas. La concentración de monómero está determinada por la termodinámica del sistema mediante los equilibrios que involucran al *monómero en las micelas*, al *monómero en solución acuosa*, al *monómero en las gotas* y al *monómero en las partículas*, asumiéndose un equilibrio instantáneo entre las

fases. Es decir que el monómero se consume en las partículas e instantáneamente se produce la difusión del mismo entre las fases, de manera de mantener las proporciones del equilibrio.

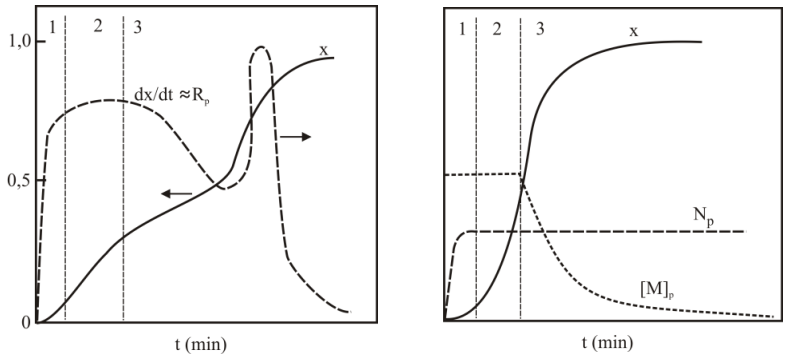
Las condiciones del sistema son tales que habitualmente la polimerización no está controlada por difusión. Esto implica que el transporte de monómero desde las gotas a las partículas es más rápido que la velocidad de consumo por reacción, y que se establece un equilibrio que mantiene constante a la concentración del monómero en las partículas. Las partículas de polímero también deben estar estabilizadas, por lo que el emulsificante se repartirá en el sistema de acuerdo al equilibrio termodinámico entre *las partículas*, *las micelas*, *las gotas*, *la fase acuosa* (fracción soluble) y otras eventuales interfases.

A medida que avanza la reacción, aumenta el número de partículas en el sistema (por entrada de radicales en las micelas) y su tamaño crece debido a la formación de polímero y llegada de nuevo monómero. Por tanto, se necesita mayor cantidad de emulsificante para estabilizarlas. Este se obtiene *destruyendo micelas*. Entonces, el número de micelas decrece debido a: i) entrada de radicales en ellas, transformándolas en partículas, al polimerizar monómero en su interior; y ii) destrucción para liberar emulsificante que se emplea para estabilizar las partículas de polímero.

Una vez que todas las micelas desaparecen, se termina la etapa de nucleación y las partículas formadas crecen mientras existan las gotas de monómero (Intervalo 2). La fig. (c) muestra las especies presentes en el reactor en esta etapa de la reacción. Durante el Intervalo 2, las partículas crecen en tamaño. Las mismas permanecen saturadas con monómero mientras exista la fase gotas de monómero (separada) y la concentración de monómero en las partículas $[M]_p$ se mantiene aproximadamente constante. Al final del Intervalo 2, la fase gotas de monómero desaparecen.

La reacción avanza hasta que se consume todo el monómero que existe en las gotas, desapareciendo la fase gotas. A partir de allí, el monómero se reparte entre las partículas y el agua; y la reacción continúa hasta que finalmente se consume todo el monómero de las partículas y de la fase acuosa (Intervalo 3), como se observa en la Fig. (d). En el Intervalo 3, $[M]_p$ disminuye; pero la velocidad de polimerización puede aumentar, permanecer constante o disminuir dependiendo de la competencia entre el efecto gel y la disminución $[M]_p$.

En la siguiente figura, se muestra la evolución de la conversión y de la velocidad de reacción durante los Intervalos 1, 2 y 3 del mecanismo de Harkins. En el Intervalo 1, R_p crece hasta un máximo, cuando finaliza el período de nucleación. A partir de ese instante (comienzo del Intervalo 2), N_p es constante. En la figura de la izquierda se muestra una posterior reducción de R_p a partir del comienzo del Intervalo 3, y luego un aumento de R_p por efecto gel y una caída final por consumo del monómero. Nótese que no se muestra el período de inducción, aunque en la práctica suele existir, por la presencia de impurezas como el O_2.



En la figura de la derecha, se indica también la evolución de $[M]_p$, que resulta constante durante los Intervalos 1 y 2, cayendo luego en el Intervalo 3 (una vez agotada la fase gotas) por consumo del monómero presente en las partículas de polímero con el avance de la polimerización. Nótese que en la evolución de la conversión en la figura de la derecha, no se observa efecto gel.

La nucleación de las partículas en las polimerizaciones en emulsión es un proceso complejo, que aún no ha sido totalmente comprendido. Por tal motivo, es de práctica común el uso de *polimerizaciones sembradas* (o presembradas). En ellas, la composición (o receta) de polimerización incluye partículas producidas en una polimerización previa. Y en tal caso, la polimerización comienza en el Intervalo 2; y se logra mejorar la reproducibilidad de los sistemas de polimerización en emulsión, resultando partículas finales indistinguibles de las producidas en un sistema *ab initio* (desde el principio), donde la nucleación está presente.

Si bien la nucleación heterogénea ha permitido explicar la polimerización de muchos sistemas de interés industrial, en la práctica: i) se ha observado la formación de partículas en ausencia de micelas (con una concentración de emulsificante < CMC); y ii) se pueden producir partículas *estables*, aún en ausencia de emulsificante.

2.2.2. Otros mecanismos propuestos para la nucleación de partículas

Cuando se añade el iniciador, normalmente disuelto en fase acuosa, este se descompone y genera radicales libres. Ellos pueden reaccionar con el monómero disuelto en fase acuosa o ser absorbidos por las gotas o por las micelas. Los radicales del iniciador suelen ser sustancias iónicas muy solubles en agua y por lo tanto rara vez se absorberán directamente en la fase orgánica. Por tanto, antes de absorberse reaccionarán con el monómero hasta formar un oligómero soluble en fase orgánica.

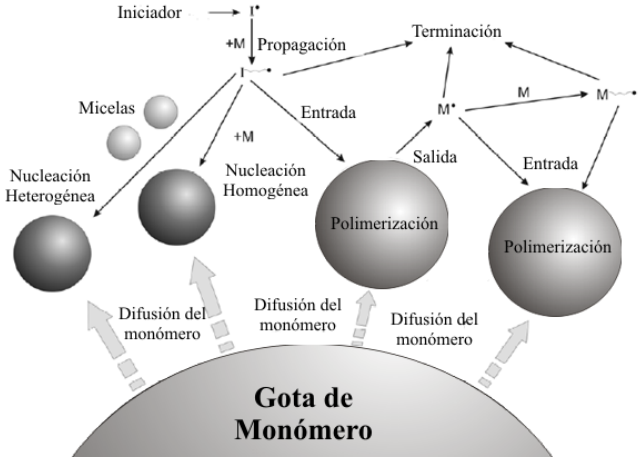
Según la teoría clásica de *nucleación micelar o heterogénea*, las micelas absorberán los radicales oligoméricos antedichos y se transformarán en partículas de polímero. Esta teoría es aplicable a monómeros poco solubles en agua, y no permite explicar la polimerización en ausencia de emulsificantes.

Nucleación homogénea

Los radicales generados en fase acuosa pueden reaccionar con el monómero disuelto en la misma, formando radicales oligoméricos solubles que crecerán hasta un tamaño crítico, en el que se harán insolubles y precipitarán, formando partículas que se estabilizarán por la adsorción de emulsificante. Las partículas así formadas se hinchan con el monómero y pueden crecer por propagación o por coagulación con otras. Este mecanismo de nucleación homogénea permite explicar la polimerización de monómeros relativamente solubles en agua.

La teoría de nucleación homogénea es conocida como *teoría HUFT*, por sus autores Hansen–Ugelstad–Fitch–Tsai (Feeney *et al*., 1987). En ella, las partículas se forman en la fase acuosa por precipitación de radicales oligoméricos que han alcanzado una longitud crítica (por debajo de dicha longitud no se producen partículas). De acuerdo a este criterio, la precipitación de las partículas ocurre por un efecto termodinámico.

En la siguiente figura, se muestran en forma esquemática los mecanismos de nucleación micelar y homogénea de las partículas, las principales reacciones que tienen lugar en la fase acuosa, y el proceso de absorción y desorción de radicales libres. Se indica además el fenómeno de partición de monómero entre las fases, que posibilita su transferencia de materia hacia el principal sitio de reacción (las partículas de polímero).



Nucleación coagulativa

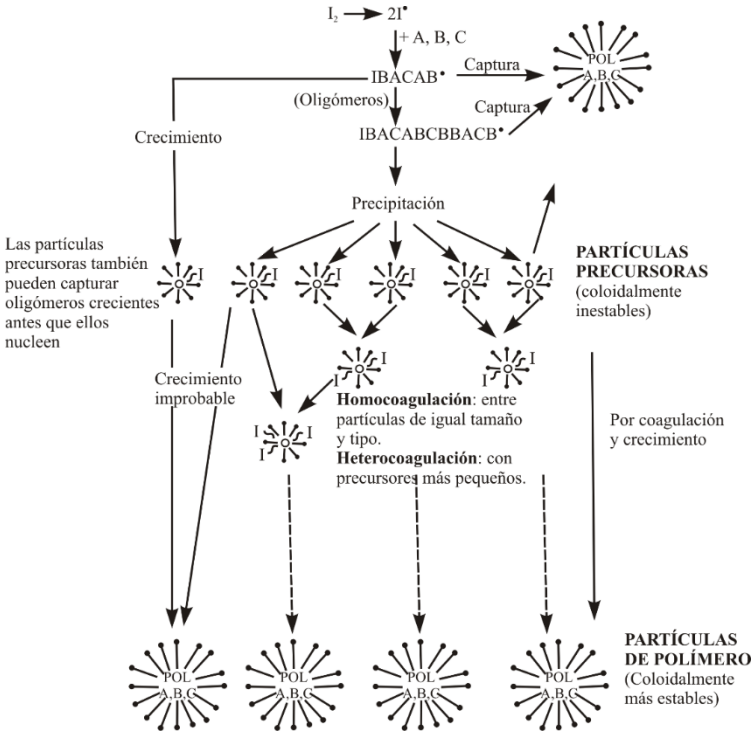
Según este mecanismo, la nucleación ocurre en dos pasos sucesivos. En el primero se forman las partículas precursoras por entrada de radicales en las micelas o por precipitación de oligorradicales. En el segundo, las partículas precursoras crecen principalmente por coagulación entre ellas (y sólo algunas por propagación) hasta alcanzar un tamaño que les proporcione estabilidad y se conviertan en verdaderas partículas de polímero.

Esta teoría se debe a Feeney y col. (1984) y según la propuesta original las partículas precursoras (coloidalmente inestables), se formaban de acuerdo al mecanismo de crecimiento de radicales oligoméricos en fase acuosa y posterior precipitación, que fueron previamente descriptos.

En general, la cinética de formación de partículas es la parte menos conocida de las polimerizaciones en emulsión, habiéndose visto que el modelo coagulativo es el que mejor predice la distribución de tamaños observada al comienzo del Intervalo 2.

La determinación del mecanismo de nucleación en un dado sistema de polimerización es muy complejo y no existe un mecanismo general capaz de describir todos los aspectos de este sistema de polimerización. En realidad, el mecanismo de nucleación depende de las características del sistema, que incluye tipo de monómero e iniciador, temperatura, importancia de la cinética en fase acuosa (solubilidad del monómero e iniciador y constante de propagación), presencia de emulsificante (y tipo), entre otras.

En la siguiente figura, se muestra un esquema de la nucleación coagulativa en el caso complejo de la polimerización simultánea de tres monómeros (A, B y C).

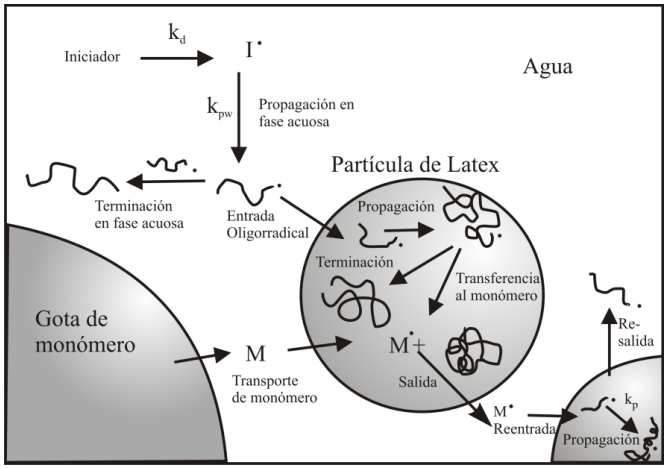


2.2.3. Reacciones en fase acuosa y en las partículas de polímero

En la siguiente figura, se muestran esquemáticamente las principales reacciones que tienen lugar durante una polimerización en emulsión: 1) *reacciones en fase*

acuosa, que incluyen la descomposición del iniciador (e iniciación), la propagación (formación de oligorradicales), la terminación (formación de oligómeros) y las reacciones con impurezas; y 2) *reacciones en las partículas de polímero*, que involucran a la propagación, la terminación, las transferencias, las reacciones con dobles enlaces (internos y terminales) y las reacciones con impurezas.

Se requiere también la transferencia de materia entre las fases, del monómero y de las especies radicalarias, que incluyen: a) la absorción o entrada de radicales oligoméricos en las partículas; b) la desorción o salida de radicales cortos y relativamente solubles (producidos por transferencia al monómero o por transferencia al CTA) desde las partículas; c) la re–entrada de radicales a las partículas; y d) la redesorción de radicales desde las partículas.



3. VELOCIDAD DE REACCIÓN EN POLIMERIZACIONES EN EMULSIÓN

3.1. Cálculo de la velocidad de reacción

Se define R_{pp} como la velocidad de polimerización en una partícula de polímero con n radicales libres. Entonces:

$$R_{pp} = k_p [M]_p \frac{n}{N_A}; \quad \left[\frac{mol}{part.\,seg}\right] = \left[\frac{cm^3}{mol\,seg}\right]\left[\frac{mol}{cm^3}\right]\left[\frac{rad}{part}\right]\left[\frac{1}{rad/mol}\right] \tag{1}$$

donde N_A es la constante de Avogadro. Si se efectúa una suma de todas las partículas, se obtiene la siguiente velocidad de polimerización R_p en las partículas:

$$R_p = \frac{k_p [M]_p \sum_1^\infty n N_n}{N_A} \tag{2}$$

En la ec. anterior se ha supuesto que $[M]_p$ es igual en todas las partículas y se ha definido a N_n como el número de partículas con n radicales libres.

Se define ahora el número medio de radicales libres por partícula, $\bar{n}$, según:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\, N_n}{\sum_{n=0}^{\infty} N_n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\, N_n}{N_p} \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} n\, N_n = \bar{n}\, N_p \qquad (3)$$

Reemplazando (3) en (2), resulta:

$$R_p = k_p [M]_p \frac{\bar{n}\, N_p}{N_A} \quad ; \quad \left[\frac{mol}{seg}\right] \qquad (4)$$

Por lo tanto, es necesario conocer $[M]_p$, $\bar{n}$ y N_p para predecir la evolución de R_p.

3.1.1. Determinación del número de partículas

En las polimerizaciones en emulsión convencionales, la nucleación de las partículas puede ocurrir por vía *micelar* (1 de cada 100–1000 micelas captura un radical y se transforma en partícula), *homogénea* o *coagulativa*. También puede existir nucleación de gotas, pero en realidad esta es sólo predominante en los procesos en miniemulsión y en microemulsión, donde el pequeño tamaño de las gotas compite por los radicales. En las polimerizaciones en miniemulsión, suele ocurrir que al menos 1 de cada 20 gotas captura 1 radical y se transforma en partícula. El resto actúa como reservorio de monómero, aunque idealmente se esperaría que cada gota dé lugar a la formación de una partícula y no haya transferencia de materia entre las fases.

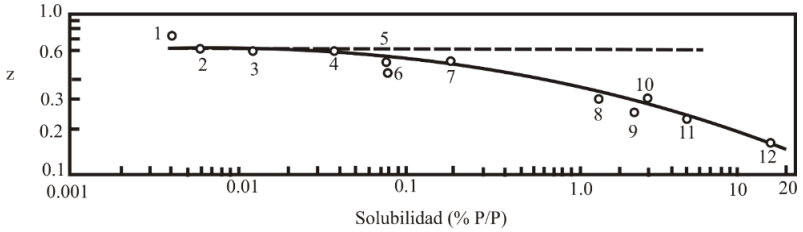
El número final de partículas producidas por nucleación micelar en emulsión convencional depende de las concentraciones de iniciador [*I*] y de emulsificante (o surfactante) [*S*] presentes en el sistema de reacción. Así, se ha observado que:

$$N_{p,final} = k([I])^{0.4}([S])^{0.6} \qquad \text{Smith–Ewart} \qquad (5a)$$

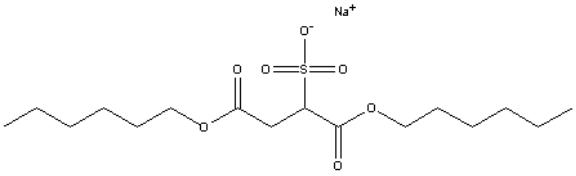
$$N_{p,final} = k([I])^{1-z}([S])^{z} \qquad \text{Nomura y col.} \qquad (5b)$$

donde el exponente z de la concentración de emulsificante depende de la solubilidad del monómero y de su constante de transferencia. Así, z = 0,6 para la polimerización del St; y z < 0,6 para la polimerización de monómeros más solubles (VAc, MMA, VCl).

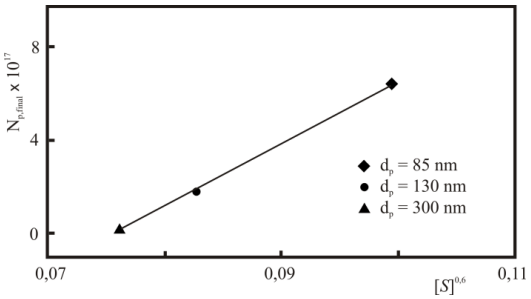
En la siguiente figura se muestra el efecto de la solubilidad del monómero sobre el exponente z determinado experimentalmente; siendo (1) el hexanoato de vinilo, (2) el dimetil estireno, (3) el metil estireno, (4) el estireno, (5) el metacrilato de butilo, (6) el acrilato de butilo, (7) el butadieno, (8) el propionato de vinilo, (9) el metacrilato de metilo, (10) el estireno en metanol–agua, (11) el acrilonitrilo, y (12) la acroleina.



En la siguiente figura, se muestra la relación entre $N_{p,final}$ y la concentración de emulsificante, para el aerosol MA–80: $C_{16}H_{29}O_7NaS$: *sodium dihexyl sulfosuccinate*, M_w =388 g/mol (cuya estructura se muestra a continuación), en la polimerización en emulsión de estireno a 90 °C y con persulfato de potasio (KPS), como iniciador.



Se representan los valores de $N_{p,final}$ en función de $[S]^{0,6}$ para tres polimerizaciones en las que se obtuvo látex con diámetros medios d_p= 85 nm; d_p= 130 nm; y d_p= 300 nm.



Una funcionalidad similar se obtiene cuando se utiliza el emulsificante SLS (o SDS): $CH_3(CH2)_{11}OSO_3Na$, *sodium lauryl sulphate*, que se puede considerar como el más común de los emulsificantes (o el más empleado).

La determinación de la *evolución del número de partículas*, $N_p(t)$ requiere del conocimiento del mecanismo de nucleación. Si se asume que esta ocurre por via micelar, resulta:

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{A_m}{A_m + \varepsilon A_p}\rho_A \qquad A_m = a_S([S] - [S]_{CMC}) - A_p - A_d \qquad (6)$$

donde ρ_A es la velocidad de absorción de radicales y se calcula de un balance de masa en fase acuosa, del que resulta:

$$\rho_A = \left\{ R_I + k_{de}\frac{\bar{n}N_p}{N_A V_w} - k_{tw}\left[R^\bullet\right]_w^2 \right\} V_w N_A$$

Es decir que la velocidad de absorción de radicales en las partículas resulta igual a la velocidad de iniciación de radicales, más la velocidad de desorción desde las partículas, menos la velocidad de terminación en fase acuosa.

En las ecuaciones anteriores, A_m, A_p y A_d representan el área de las micelas, de las partículas y de las gotas de monómero, respectivamente; ε es la eficiencia de captura de radicales de las partículas respecto de las micelas, a_S es la capacidad de recubrimiento específica del emulsificante (en unidades de área/mol), [*S*] y $[S]_{CMC}$ representan la concentración total de emulsificante (o surfactante) y la concentración micelar crítica, respectivamente, k_{de} y k_{tw} son las constantes de velocidad específica de desorción y de terminación de radicales, V_w es el volumen de la fase acuosa y [R•] la concentración total de radicales en la fase acuosa. (Valores típicos de a_S = 30-100 A^2/molec. = 0,18-0,6 Km^2/mol).

En general, el área de gotas es despreciable frente al de las micelas y al de las partículas, y la $[S]_{CMC}$ (o CMC) es despreciable frente a la concentración total de emulsificante, lo que simplifica la ecuación de A_m.

Además, si las velocidades de desorción y de terminación de radicales en fase acuosa son despreciables, entonces ρ_A queda definido por la velocidad de iniciación. En cualquiera de los casos, la integración de la ecuación de N_p permite encontrar valores finales para dicha variable que se relacionan con [*I*] y con [*S*] de acuerdo con las expresiones de $N_{p,final}$ antes mostradas en las ecs. (5).

Nótese que las expresiones planteadas para el cálculo de $N_p(t)$ deberán modificarse adecuadamente cuando se considere que la nucleación ocurre por vía homogénea o coagulativa. Un modelo de nucleación generalizado, debería incluir todos los procesos de nucleación, por ejemplo según:

$$\frac{dN_p^*}{dt} = k_{am}\left[R^\bullet\right]_w N_m + k_{pw}\left[M\right]_w R_{jcrit}\, N_A - k_{Np}^* N_p^*$$

donde N_p^* representa el número de partículas precursoras, k_{am} es el coeficiente de entrada de radicales en las micelas, N_m es el número de micelas, R_{jcrit} es el número de moles de oligorradicales con tamaño crítico, $[M]_w$ y k_{pw} representan la concentración de monómero y la constante de propagación en fase acuosa, respectivamente, y k^*_{Np} es la constante de velocidad de consumo de partículas precursoras por coagulación.

Luego, la velocidad de nucleación de partículas (estables) de polímero se calcula según:

$$\frac{dN_p}{dt} = k_{Np}^*\ N_p^*\ P_N$$

donde P_N es la probabilidad que las partículas precursoras crezcan hasta convertirse en partículas estables, que por ejemplo podría calcularse a partir de:

$$P_N = \frac{1}{1+\dfrac{k_1 N_p}{k_2 [S]}}$$

Obsérvese que según esta última expresión, la nucleación desciende al aumentar el número de partículas y aumenta al incrementarse la cantidad de emulsificante, con $k1$ y k_2 constantes.

Este modelo involucra criterios cinéticos para el final de la nucleación (y ecuaciones de tipo fenomenológico) que contrastan con las teorías clásicas de nucleación (basadas en criterios termodinámicos), en las que la nucleación de partículas se detiene cuando el área total de las partículas se iguala al área total que es capaz de recubrir el emulsificante presente en el reactor (recubrimiento completo de las partículas). En la práctica, se ha observado que es suficiente con un recubrimiento parcial de las partículas para lograr estabilizarlas.

La teoría de nucleación coagulativa, en cambio, involucra modelos matemáticos complejos y una amplia cantidad de parámetros. La misma se encuentra fuera del alcance de este Capítulo.

3.1.2. Determinación de la concentración de monómero en las partículas

Para el cálculo de las concentraciones de monómero en cada fase, se supone una distribución de equilibrio del monómero entre las mismas (a cada instante). Para ello, se plantea un balance de volúmenes, asumiéndose que: i) no se producen cambios de volumen por mezcla; y ii) la solubilidad del agua en las gotas de monómero y en las partículas de polímero es despreciable.

Se han propuesto los siguientes modelos para relacionar las concentraciones de monómero en las distintas fases: a) modelo de coeficientes de partición constantes, que es el más utilizado; b) modelo basado en la conversión (x_c, determinada experimentalmente) a la cual desaparece la fase monómero, que es el modelo más sencillo; c) modelo de Morton, basado en balances de energía libre, que resulta de la extensión de la teoría de Flory–Hüggins para mezclas monómero polímero, a los sistemas en emulsión, que es el modelo más completo, pero el más complejo; y d) modelo de Maxwell, que resulta de la simplificación del anterior y que es el menos usado.

a) Modelo de coeficientes de partición constantes

A partir de la definición de los mismos, se puede probar que:

$$[M]_p = \frac{N_M}{K_{mdw} K_{mwp} V_d + K_{mwp} V_w + V_p} \qquad K_{mdw} = \frac{[M]_d}{[M]_w} \qquad K_{mwp} = \frac{[M]_w}{[M]_p} \qquad (7)$$

donde K_{mdw} y K_{mwp} son los coeficientes de partición (constantes) del monómero entre las fases gotas (d) y acuosa (w); y entre la fases acuosa y polímero (p), respectivamente; V_d , V_w y V_p representan los volúmenes de las fases gotas, acuosa y polímero, respectivamente y N_M son los moles totales de monómero a un dado tiempo.

Entonces, en la ec. (7) se requiere conocer la evolución temporal de los volúmenes de las fases y de N_M.

b) Modelo basado en x_c

Experimentalmente, se ha observado que durante los Intervalos 1 y 2, la concentración de monómero en las partículas y la fracción másica de polímero en las mismas x_c, permanecen aproximadamente constantes. Algunos valores de x_c reportados son:

Monómero	x_c
Acetato de vinilo (VAc)	0,15 – 0,25
Estireno (St)	0,25 – 0,35
Butadieno (B)	0,50 – 0,60

Según este modelo, la concentración de monómero en las partículas se calcula de acuerdo a:

$$[M]_p = \frac{(1-x_c)\rho_m}{M_m\left(1-x_c+x_c\dfrac{\rho_m}{\rho_p}\right)} \qquad (0 \le x \le x_c) \qquad \text{Intervalos 1 y 2}$$

$$[M]_p = \frac{(1-x)\rho_m}{M_m\left(1-x+x\dfrac{\rho_m}{\rho_p}\right)} \qquad (x_c \le x \le 1) \qquad \text{Intervalo 3}$$

donde x representa la conversión de monómero, M_m es el peso molecular del monómero, y ρ_m , ρ_p son las densidades del monómero y del polímero, respectivamente.

c) Modelo de Morton

Según el modelo de Morton para el cálculo de la fracción volumétrica de polímero en las partículas ϕ_p^p, la ganancia de energía libre interfacial causada por el aumento del área de las partículas por hinchamiento, se compensa debido a la pérdida de energía libre por la mezcla de monómero y polímero. En tal caso, se puede probar que:

i) en presencia de gotas de monómero (Intervalos 1 y 2):

$$\ln\left(1-\phi_p^p\right)+\phi_p^p+\chi\phi_p^{p\,2}+\frac{2\,\sigma\,v_M}{r_p\,R\,T}=0 \qquad (8a)$$

donde los tres primeros sumandos corresponden a la contribución a la energía libre debida al mezclado y el último sumando es la contribución por hinchamiento; y

ii) en ausencia de gotas de monómero (Intervalo 3):

$$RT\left\{\ln\left(1-\phi_p^p\right)+\phi_p^p+\chi\phi_p^{p\,2}\right\}+\frac{2\,\sigma v_M}{r_p}=RT\ln\left(\frac{[M]_w}{[M]_{w,\mathrm{sat}}}\right) \qquad (8b)$$

donde χ es el parámetro de interacción para el par monómero–polímero, σ es la tensión interfacial entre la partícula y el medio de dispersión, v_M es el volumen molar del monómero, r_p es el radio de las partículas hinchadas de monómero, y

$[M]_w$, $[M]_{w,sat}$ representan las concentración de monómero en la fase acuosa, y dicha concentración bajo condiciones de saturación, respectivamente.

Para obtener $[M]_p \left(= {}^{\phi_M^p}/_{v_M}\right)$, se debe tener en cuenta que $\phi_M^p = 1 - \phi_p^p$.

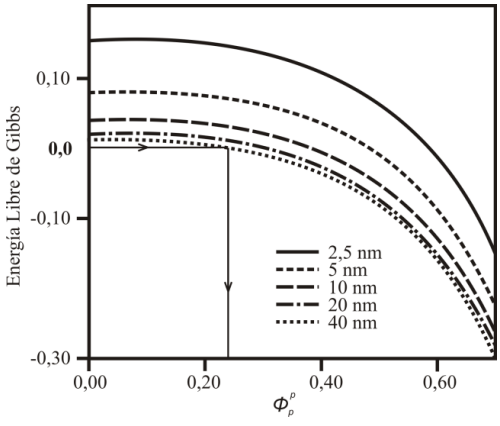
Por otra parte, durante el Intervalo 3, además de las ecs (8) se requiere resolver la siguiente, que relaciona a ϕ_p^p con la concentración de monómero en fase acuosa.

$$[M]_w = \frac{1}{V_w}\left(N_m - \frac{V_p(1-\phi_p^p)}{v_M}\right)$$

donde N_m representa el número de moles de monómero. Nótese que en cualquiera de los dos casos (con gotas o sin ellas) se requieren métodos iterativos para determinar las concentraciones de interés.

Se debe notar que el potencial químico del monómero en las partículas se ve afectado por los siguientes tres parámetros / variables: a) la miscibilidad entre el polímero y el monómero a través del parámetro de interacción χ; b) la tensión interfacial σ, que se ve afectada por el tipo de emulsificante, monómero y fuerza iónica del medio; y c) el tamaño (radio) de la partícula, r_p.

En la siguiente figura se representa la energía libre de Gibbs (se adoptó χ = 0.4 y σ = 4.5 dyn/cm), durante los Intervalos 1 y 2 de la homopolimerización en emulsión de estireno en función de la fracción volumétrica de polímero en las partículas y para distintos radios de partícula (indicados como parámetro en distintos trazos). Las soluciones corresponden a la condición de energía libre igual a cero (Gao y Penlidis, 2002), como se indica (en línea continua fina y flecha) para el caso de radio de partícula r_p = 40 nm. Se observa que al aumentar el tamaño, disminuye la fracción volumétrica de polímero (ϕ_p^p) , es decir que *las partículas más grandes están más hinchadas con monómero*. Obsérvese sin embargo, que el efecto del tamaño sobre la concentración es muy importante para tamaños muy pequeños, pero se *reduce notablemente para partículas de mayor tamaño*, que son las más habituales en las polimerizaciones en emulsión.



Nótese que, a partir del valor de ϕ_p^p predicho por el modelo de Morton, es posible predecir x_c, que resulta igual a la fracción másica de polímero en las partículas, según:

$$x_c = \frac{\phi_p^p}{\phi_p^p + \left(1 - \phi_p^p\right)\frac{\rho_m}{\rho_p}}$$

Experimentalmente, se ha observado que la fracción másica de monómero en las partículas (1- x_c) permanece aproximadamente constante durante los Intervalos 1 y 2.

Se debe tener en cuenta que, a pesar que la teoría de Morton parece tener mayor validez que los demás modelos que involucran el uso de parámetros empíricos (coeficientes de partición, fracción másica de polímero en las partículas, fracción volumétrica de monómero en condiciones de saturación), los valores de χ y σ son difíciles de determinar. Además, σ normalmente varía en el curso de la reacción (es menor en el Intervalo 1, cuando las partículas son pequeñas y están totalmente recubiertas por emulsificante).

Si bien en este capítulo no se describe el denominado modelo de Maxwell, conviene mencionar que el mismo produce estimaciones cualitativamente similares al de Morton, requiriendo parámetros empíricos más conocidos en la literatura o más fáciles de estimar ($\phi_{M,\mathrm{sat}}^p$: fracción volumétrica de monómero en las partículas en condiciones de saturación). En Gugliotta *et al*. (1995a) se compara el desempeño de los diferentes modelos de distribución de monómeros entre las fases en copolimerizaciones en emulsión que involucran pares con diferentes características de solubilidad y reactividad.

3.1.3. Determinación del número medio de radicales por partícula

Para calcular $\bar{n}(t)$, se deben tener en cuenta todos los procesos fisicoquímicos capaces de modificar las concentraciones de radicales libres en la fase acuosa, $[R]_w$; y en las partículas de polímero. Así por ejemplo, un radical primario formado por descomposición del iniciador puede: i) propagar con el monómero disuelto en fase acuosa; ii) terminar con otro radical en fase acuosa; o iii) ser absorbido y difundir en una partícula de polímero. Si ocurre iii), entonces este crecerá por propagación hasta que su actividad: a) se pierda por terminación con otro radical en la partícula; o b) se transfiera a moléculas de monómero, polímero o agentes de transferencia.

A diferencia de las reacciones de terminación, las reacciones de transferencia no cambian *por si mismas* el número de radicales libres en las partículas. Sin embargo, las reacciones de transferencia al monómero (o al CTA) contribuyen indirectamente a la disminución del número de radicales por partícula, porque suelen ser el paso previo a la desorción de los radicales. Mientras un macrorradical tiene una movilidad traslacional muy baja en la partícula viscosa, el radical primario formado por transferencia al monómero o al CTA es relativamente móvil y puede desorberse

antes que propagar (en la medida que sea compatible con la fase acuosa). El radical que se desorbe e ingresa a la fase acuosa, puede terminar en dicha fase o puede reabsorberse en una partícula.

Balance de radicales en las partículas de polímero

La influencia de los procesos de absorción y desorción de radicales, y de terminación en las partículas sobre el número de partículas con *n* radicales libres, N_n, fue descripta por Smith y Ewart: S–E (1948), según:

$$\frac{dN_n}{dt} = k_a\, R_w\; N_{n-1} - k_a\, R_w\; N_n \;+\; k_{de}(n+1)\, N_{n+1} \;- \\ k_{de}(n)\, N_n \;+ k_{tp}\, \frac{(n+2)(n+1)}{v_p N_A}\, N_{n+2} - k_{tp}\, \frac{n\,(n-1)}{v_p N_A} N_n \qquad (9a)$$

$$\frac{dN_n}{dt} = k_a R_w\; (N_{n-1} - \; N_n) \;+\; k_{de}[(n+1)\, N_{n+1} - n\, N_n\,] + \\ c\,[(n+2)(n+1)\, N_{n+2} - n(n-1)\, N_n\,] \qquad (9b)$$

donde k_a y k_{de} representan la constante de absorción de radicales en las partículas y la constante de desorción de radicales desde las partículas, respectivamente; k_{tp} es la constante de terminación en las partículas; R_w es la concentración de radicales en fase acuosa; y *n* representa el número de radicales en un dada partícula.

En la ec. (9a), los primeros 2 sumandos (a la derecha) representan el cambio en el número de partículas con *n* radicales libres por absorción de radicales en las partículas con *n*-1 y *n* radicales libres, respectivamente; los siguientes 2 sumandos corresponden al efecto de la desorción de radicales libres desde las partículas con *n*+1 y *n* radicales libres, respectivamente; y los últimos 2 sumandos representan la variación del número de partículas con *n* radicales libres por terminación dentro de las partículas con *n*+2 y *n* radicales libres, respectivamente.

La ec. (9b) obtenida por reordenamiento de la anterior, es conocida como la ecuación de Smith y Ewart, en la que:

$$c = \frac{k_{tp}}{v_p\, N_A}$$

En lo que sigue, se analizan las unidades de cada sumando de la ec. (9b).

$$k_a\, R_w\; (N_{n-1} - \; N_n) \qquad \frac{\cancel{\text{cm}^3\text{w}}}{\cancel{\text{part}}\,\text{seg}}\,\frac{\text{rad}}{\cancel{\text{cm}^3\text{w}}}\,\frac{\cancel{\text{part}}}{\text{cm}^3\text{w}} \rightarrow \left[\frac{\text{rad}}{\text{cm}^3\text{w seg}}\right]$$

con N_n expresado como partículas por unidad de volumen de la fase acuosa (w);

$$k_{de}[(n+1)\, N_{n+1} - \ldots\,] \qquad \frac{1}{\text{seg}}\,\frac{\text{rad}}{\cancel{\text{part}}}\,\frac{\cancel{\text{part}}}{\text{cm}^3\text{w}} \rightarrow \left[\frac{\text{rad}}{\text{cm}^3\text{w seg}}\right]$$

$$c\,[(n+2)(n+1)\, N_{n+2} - \cdots\,] \qquad \frac{\cancel{\text{part}}}{\cancel{\text{rad}}\,\text{seg}}\,\frac{\cancel{\text{rad}}}{\cancel{\text{part}}}\,\frac{\text{rad}}{\cancel{\text{part}}}\,\frac{\cancel{\text{part}}}{\text{cm}^3\text{w}} \rightarrow \left[\frac{\text{rad}}{\text{cm}^3\text{w seg}}\right]$$

donde las unidades de *c* provienen de su definición anterior, según:

$$c \quad \frac{\frac{\cancel{cm^3}\cancel{part}}{\cancel{mol}\ seg}}{\frac{\cancel{cm^3}\cancel{part}}{part}\frac{rad}{\cancel{mol}}} \rightarrow \left[\frac{part}{rad\ seg}\right]$$

Balance de radicales en la fase acuosa

$$\frac{dR_w}{dt} = 2fk_dI\,N_A + k_{de}\bar{n}\,N_p - k_aR_w\,N_p - 2\frac{k_{tw}}{N_A}{R_w}^2 \qquad (10)$$

donde los dos primeros sumandos (a derecha) de la ec. (10) representan el aumento de la concentración de radicales libres en la fase acuosa por iniciación y por desorción global desde las partículas, respectivamente; y los 2 últimos sumandos corresponden a la reducción de radicales en la fase acuosa por absorción de radicales en las partículas y por terminación en dicha fase, respectivamente.

Si se considera la hipótesis de estado pseudo estacionario (HEPE) para R_w en la ec. (10), se la multiplica por $\left(\frac{v_p}{k_{tp}N_p}\right)$ y se opera, resulta:

$$\underbrace{\frac{\overbrace{k_aR_w}^{\rho'}\ \cancel{N_{\bar{p}}}v_p}{k_{tp}\cancel{N_{\bar{p}}}}}_{\propto} = \underbrace{k_{de}\bar{n}\frac{\cancel{N_{\bar{p}}}}{}\frac{v_p}{k_{tp}\cancel{N_{\bar{p}}}}}_{m\bar{n}} + \underbrace{2fk_dIN_A\frac{v_p}{k_{tp}N_p}}_{\propto'} - \frac{2k_{tw}}{N_A}\underbrace{\frac{{R_w}^2}{\frac{\rho'^2}{{k_a}^2}}}\frac{v_p}{N_pk_{tp}}$$

Con las definiciones antedichas, la ecuación anterior se puede escribir en forma compacta como:

$$\propto = \propto' + m\bar{n} - Y \propto^2 \qquad (11)$$

con

$$\propto = \frac{v_p\,\rho'}{k_{tp}} = \frac{\rho'}{cN_A}$$

$$\propto' = \frac{R_IN_Av_p}{k_{tp}N_p} = \frac{R_I}{cN_p}$$

$$m = \frac{k_{de}v_p}{k_{tp}} = \frac{k_{de}}{cN_A}$$

$$Y = \frac{2k_{tw}k_{tp}}{{k_a}^2v_pN_pN_A} = \frac{2k_{tw}c}{{k_a}^2v_pN_pN_A}$$

Si se efectúa también la HEPE para N_n en la ecuación de Smith y Ewart (ec. 9b), se obtiene una fórmula de recurrencia, cuya solución para $\bar{n}(t)$ fue encontrada por O´Toole (1965), resultando:

$$\bar{n} = \frac{a}{4}\frac{I_m(a)}{I_{m-1}(a)} \qquad \text{con} \qquad a = (8\alpha)^{1/2} \qquad (12a)$$

donde I_m, I_{m-1} son las denominadas funciones de Bessel modificadas de primera clase, de parámetros m y a.

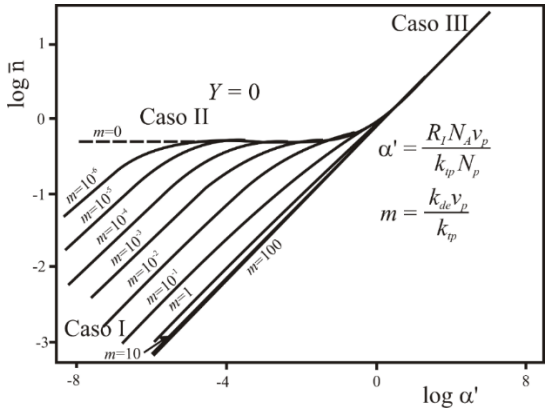
Ugelstad *et al*. (1967) aproximaron la solución de O´Toole mediante la siguiente fracción continua:

$$\bar{n} = 0.5 \cfrac{2\alpha}{m + \cfrac{2\alpha}{m+1+\cfrac{2\alpha}{m+2+\cdots}}} \qquad (12b)$$

En consecuencia, si se considera la HEPE para R_w y para N_n, entonces las ecs (11) y (12) definen completamente la *cinética de las polimerizaciones en emulsión* (en ausencia de impurezas e inhibidores); y deben resolverse simultáneamente para estimar R_w y $\bar{n}$.

En la práctica, si se conocen α', m e Y, y se considera válida la simplificación de Ugelstad, es posible calcular α (o la velocidad de absorción de radicales ρ' o la concentración de radicales en fase acuosa) y $\bar{n}$ a partir de las ecs. (11) y (12b). Para ello, se deben resolver dichas ecuaciones en forma acoplada.

En general, interesa saber como varían $\bar{n}$ con Y, m y α'. La solución de la ecuación de Ugelstad se suele presentar en forma gráfica como log ($\bar{n}$) en función del log(α'), como se muestra en la siguiente figura.



En esta figura, se muestra la solución para el cálculo de $\bar{n}$, en el caso en que la terminación en fase acuosa es despreciable (Y=0) y se toma a m como parámetro. Se pueden obtener figuras similares a la anterior para distintos valores de Y, que no se presentarán en este Capítulo, observándose que para valores dados de m y α', $\bar{n}$ disminuye al aumentar Y (o la terminación en fase acuosa). Sin embargo, en la mayor parte de los casos de interés práctico $Y < 10^{-4}$ y muy buena aproximación es considerar Y=0. Como se discutirá más adelante, existen tres casos cinéticos límites, que también están indicados en la figura anterior.

Nótese que, tanto con el avance de la reacción (aumento del tamaño de partícula), como por la reducción de la velocidad de terminación en las partículas (efecto gel), la variable del eje de abscisas (α') aumenta; y es en ese sentido en el que se debe analizar la evolución de una polimerización en emulsión.

3.1.4. Influencia del efecto gel en las polimerizaciones en emulsión

La polimerización en las partículas se puede visualizar como una polimerización en masa con iniciación intermitente. Por lo tanto, se espera que k_{tp} disminuya con el avance de la reacción.

En las polimerizaciones en emulsión, las partículas contienen una fracción elevada de polímero desde el comienzo de la reacción, por lo que se espera que $k_{tp} < k_{t,masa}$, es decir que la terminación esté controlada por difusión durante toda la polimerización.

En consecuencia, el cambio relativo en k_{tp} debe ser menor en las polimerizaciones en emulsión que en las polimerizaciones en masa. Así por ejemplo, entre 0 y 100% de conversión: i) k_{tp} baja 2 o 3 órdenes de magnitud (o.m.); y ii) $k_{t,masa}$ baja 4 o 5 o.m. Se analizan a continuación dos casos diferentes.

A) Caso de desorción despreciable

Consideremos el siguiente ejemplo con:

– $m = 0$ (desorción despreciable)

– N_p = cte. (nucleación rápida en x= 10–15% o polimeriz. presembrada)

a) Si $\alpha' < 10^{-3}$ (log $\alpha' < -3$), veloc. iniciación muy baja o N_p muy grande.

En estas condiciones, aún bajando k_{tp} 2 o 3 o.m., α' aumenta 2 o 3 o.m., pero $\bar{n} \approx 0{,}5$ (constante). En este caso, el efecto gel no tiene influencia sobre R_p, aún cuando sería muy importante en la polimerización en masa del mismo monómero.

b) Si en cambio $10^{-3} < \alpha' < 10^{-1}$, la misma caída en k_{tp} produce un leve aumento de $\bar{n}$. Entonces, cuando $[M]_p$ baja en el Intervalo 3, R_p podría bajar, subir o no verse modificada.

c) Si $\alpha' > 10^{-1}$, el efecto gel produce una importante aceleración de la polimerización. Esta situación suele observarse en las polimerizaciones del St y del MMA con partículas grandes.

B) Caso de desorción importante

Consideremos ahora el caso en que la desorción es importante: $m > 0$.

Nótese que cuando aumenta la desorción (es decir, cuando aumenta k_{de}), entonces aumenta m y disminuye $\bar{n}$.

En este caso, el efecto gel generará autoaceleración no sólo para $\alpha' > 10^{-1}$, sino también para $m > 1$. Obsérvese que al bajar k_{tp} aumentan: i) α', lo que produce un aumento de $\bar{n}$; y ii) m, lo que produce una reducción de $\bar{n}$.

Los efectos antedichos pueden compensarse y por lo tanto R_p puede no variar. Bajo estas condiciones, el efecto gel tiene influencia despreciable sobre R_p y $\bar{n}$ prácticamente no varía. Este es el caso de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo.

4. CASOS CINÉTICOS LÍMITE Y MODELADO MATEMÁTICO DE LAS POLIMERIZACIONES EN EMULSIÓN

4.1. Casos cinéticos límite

En lo que sigue, se muestran expresiones para el cálculo de $\bar{n}$ y R_p en los tres casos límite indicados previamente en la figura de la solución gráfica de la ecuación de Ugelstad. Los tres casos expresados en valores de $\bar{n}$ y de los sistemas poliméricos más comunes asociados, corresponden a:

Caso I: $\bar{n} << 1$ (Ejs: producción de PVC y de PVAc);

Caso II: $\bar{n} = 0{,}5$ (Ejs: producción de PS, PMMA, PB, con $x \lesssim 0{,}6$);

Caso III: $\bar{n} >> 1$ (Ejs; producción de PS, PMMA, PB, con $x \gtrsim 0{,}6$).

4.1.1. Caso I

Se produce cuando la *desorción de radicales libres* desde las partículas es importante y corresponde a los casos en que $\alpha' \leq 10^{-3}$ y $\frac{m}{\alpha'} \leq 10^3$. En tal situación, la solución de la ecuación para el cáculo de $\bar{n}$ se reduce a:

$$\bar{n} = \left[\frac{\alpha'}{2}\left(1 + \frac{1}{m}\right)\right]^{1/2}$$

Reemplazando en esta última, las expresiones de α' y m y luego multiplicando y dividiendo por N_p se obtiene:

$$\bar{n} = \frac{{R_I}^{1/2}}{N_p}\left(\frac{V_p N_A}{2k_{tp}} + \frac{N_A N_p}{2k_{de}}\right)^{1/2} \quad ; \quad V_p = v_p N_p \tag{13}$$

Introduciendo luego esta última en $R_p = k_p[M]_p\ \bar{n}\ \frac{N_p}{N_A}$, resulta:

$$R_p = \frac{k_p[M]_p}{N_A}(2fk_d[I])^{1/2}\left[\frac{V_p N_A}{2k_{tp}} + \frac{N_p N_A}{2k_{de}}\right]^{1/2} \tag{14a}$$

Si se considera ahora una dependencia de k_{de} inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de partícula, es decir del tipo

$$k_{de} = {k'}_{de} \Big/ {v_p}^{2/3} = {k'}_{de}\left(\frac{N_p}{V_p}\right)^{2/3}$$

donde ${k'}_{de}$ es una constante específica de la velocidad de desorción que es independiente del tamaño de las partículas, dependiendo sólo de la temperatura, composición química y tipo de surfactante; entonces resulta:

$$R_p = \frac{k_p[M]_p}{N_A}(2fk_d[I])^{1/2}\left[\frac{V_p N_A}{2k_{tp}} + \frac{N_A {V_p}^{2/3} {N_p}^{1/3}}{2{k'}_{de}}\right]^{1/2} \tag{14b}$$

Debe notarse que otros modelos plantean para k_{de} una dependencia inversamente proporcional al diámetro de partícula, es decir del tipo $(v_p)^{-1/3}$, en lugar de una variación con $(v_p)^{-2/3}$.

De las ecs. (14) se observa que para el Caso I la velocidad de reacción es de orden ½ con la concentración de iniciador ($R_p \cong [I]^{½}$). Además, para k_{tp} , N_p y v_p fijos, resulta $R_p \cong \alpha'^{½}$.

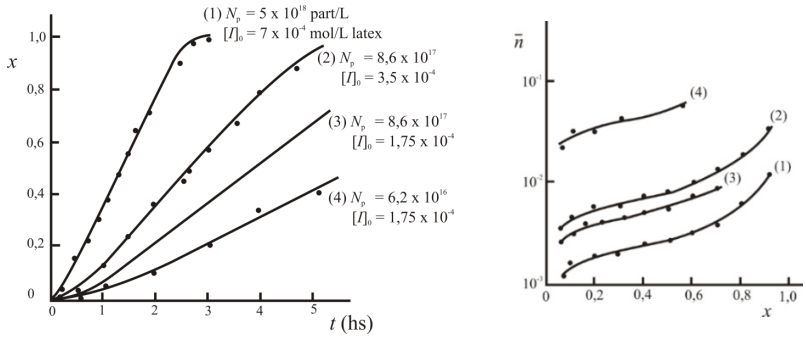
En la figura de log $\bar{n}$ *vs.* log α' previamente mostrada, se observan rectas de pendiente ½ en la región de cinética Caso I.

Respecto de la dependencia R_p *vs.* N_p, ella cambia con el tipo de funcionalidad de k_{de} con v_p . Para el caso en que se verifique la dependencia de con $(v_p)^{-2/3}$, que resulta en la ec. (14b), se puede dar:

$$\begin{cases} R_p \approx {N_p}^{1/6} \text{ para } N_p \text{ grandes} \\ R_p \approx {N_p}^{0} \text{ para } N_p \text{ chicos} \end{cases}$$

Ej. Polimerización de AcV a 50 ºC con $K_2S_2O_8$ (Friis y Hamielec, 1975)

En las siguientes figuras, se representan datos experimentales de x y $\bar{n}$ para la polimerización *batch* en emulsión de AcV, con diferentes concentraciones de carga de iniciador y diferentes valores de N_p finales.



En la primera figura, se observa que tanto *x* como R_p (pendiente de las curvas) aumentan tanto por el aumento de la concentración de iniciador, como del número de partículas. Además, en la segunda figura se observa que en todos los casos resulta $\bar{n} \ll 1$, es decir que los resultados experimentales se corresponden con la cinética del Caso I.

Los valores de $\bar{n}$ de la figura inferior se obtuvieron a partir de los correspondientes a *x* de la figura superior (con R_p calculada en base a la *dx*/*dt*), y del conocimiento de k_p y $[M]_p$ según (ec. 4):

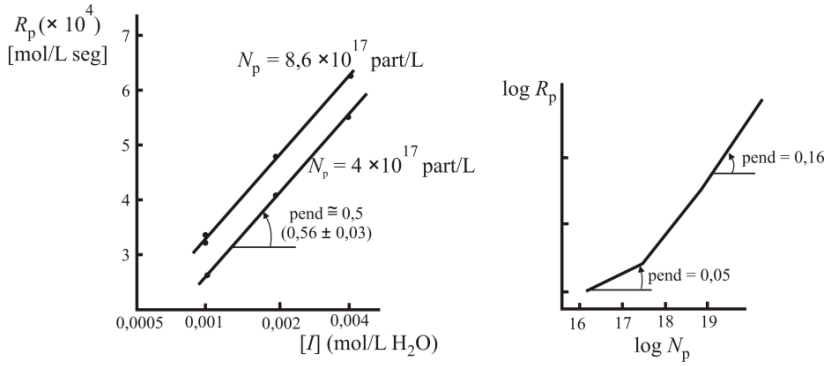
$$\bar{n} = \frac{R_p N_A}{k_p [M]_p N_p} \tag{15}$$

Obsérvese que al bajar N_p, $\bar{n}$ aumenta. Además, para N_p fijo al bajar $[I]_0$, $\bar{n}$ disminuye [comparar las curvas (2) y (3)]; y también se reducen R_p y *x*.

La fase monómero en este sistema desaparece a $x \approx 0{,}2$. Para $x > 0{,}2$, el volumen total de la fase polímero, $V_p \approx$ cte. (sólo habría una pequeña contracción por la

polimerización del monómero presente en las partículas), y $[M]_p$, k_{tp} disminuyen. Dichos efectos se compensan hasta $x \approx 0{,}8$, dando R_p constante; y por ello se observa una evolución lineal en las curvas de x vs. t, entre 20 y 85% de conversión. Por otra parte, para $x > 0{,}85$, R_p cae por disminución de $[M]_p$, que se hace dominante frente a otros efectos. Finalmente, los resultados parecen indicar que el efecto gel tiene poca influencia sobre R_p.

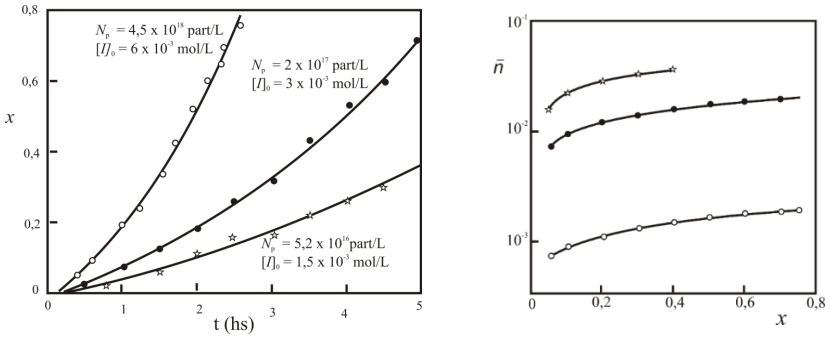
En las siguientes figuras, se muestran gráficas de R_p *vs.* $[I]$ (a izquierda); y de log R_p *vs* log N_p (a derecha), observándose que las tendencias resultantes a partir de los datos experimentales concuerdan con lo esperado a partir de la ec. (14b), es decir una dependencia de R_p con: i) $[I]^{1/2}$ independientemente del valor de N_p; y ii) con N_p^0 para número de partículas bajos, $N_p^{1/6}$ para número de partículas grandes, o valores intermedios entre estos dos exponentes para N_p intermedios.



1) Polimerización del cloruro de vinilo con $K_2S_2O_8$

En las siguientes figuras, se representan datos experimentales de x y $\bar{n}$ para polimerizaciones *batch* efectuadas con diferentes concentraciones de carga de iniciador y N_p finales. Nótese que el comportamiento es similar al del AcV, con algunas diferencias como p.ej.: i) la fase monómero desaparece a $x \approx 0{,}75$, por lo que V_p se incrementa hasta esa x; y ii) N_p se mantiene constante a partir de $x \approx 0{,}1$.

En consecuencia, V_p es la única variable de las ecs. (14) que crece fuertemente entre $x = 0{,}1$ y 0,75; dando lugar a una aceleración de la reacción. El incremento en V_p es el que produce la aceleración aquí observada en R_p. Por encima del 75% de conversión k_{tp} y $k^{\prime}_{de}$ caen muy rápidamente, haciéndose muy difícil predecir $x(t)$.



Como en el caso anterior, la evolución de la conversión, junto al conocimiento de k_p y N_p; y al empleo de la ec. (15) permiten calcular $\bar{n}$, obteniéndose los resultados representados en la figura anterior. Los mismos muestran en todos los caso que $\bar{n}$ << 1, lo que claramente conforma un ejemplo de cinética Caso I.

Otros monómeros que presentan una desorción importante y se comportan como Caso I son el cloruro de vinilideno y el acrilato de metilo.

4.1.2. Caso II

El Caso II corresponde a $\bar{n}$ = 0,5 y ocurre cuando α' y m/α' son mucho menores que uno. Típicamente cuando α' ≤ 10^{-2}; m/α' ≤ 10^{-2}, es decir cuando la velocidad de desorción desde las partículas es mucho menor que la velocidad de entrada de radicales a las partículas. Bajo esta condición, el tiempo requerido para que dos radicales terminen en la partícula es mucho menor que el tiempo medio entre sucesivos ingresos de radicales (por absorción). Desde ese punto de vista, la terminación es instantánea y por lo tanto durante la mitad del tiempo la partícula contendrá un radical libre y durante la otra mitad ninguno. Es decir:

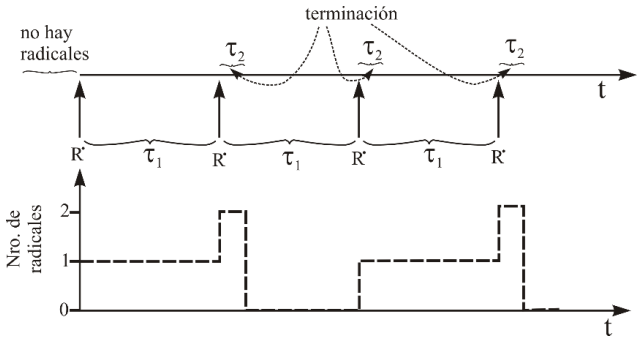
$$\bar{n} = 0{,}5$$

Por lo tanto:

$$R_p = \frac{k_p [M]_p N_p}{2\, N_A} \tag{16}$$

y entonces R_p es proporcional a N_p e independiente de la concentración de iniciador, para un dado número de partículas.

En la siguiente figura, se muestra un eje de tiempos (grafica superior) que marca, para una dada partícula, el ingreso de radicales a la misma cada τ_1 segundos y la terminación entre dos radicales τ_2 segundos después de la entrada del segundo radical libre; y la representación del número de radicales libres en función del tiempo (gráfica inferior).

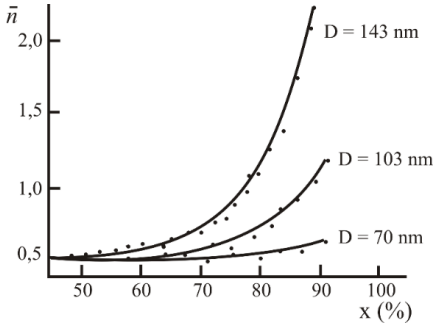


Nótese que si no hay desorción y la relación $\tau_2/\tau_1 \to 0$, es decir que el tiempo en el que se produce la reacción de terminación de dos radicales es despreciable frente al tiempo entre sucesivas entradas de radicales a las partículas, entonces $\bar{n} \to 0{,}5$.

Monómeros tales como St, MMA y B se comportan como Caso II hasta $x \leq 0{,}5$-0,6 dependiendo del tamaño de las partículas. A conversiones mayores y por efecto gel, $\bar{n}$ puede aumentar pudiéndose pasar en algunas condiciones al Caso III, aunque como se dijo antes este cambio de comportamiento depende del tamaño de las partículas.

Ej. Polimerización en emulsión del estireno

En la figura adjunta, se representa la evolución de $\bar{n}$ con la conversión para tres polimerizaciones que involucran a partículas de 3 tamaños diferentes.



Nótese que $\bar{n}$ aumenta con la conversión porque debido al efecto gel, k_{tp} disminuye. En consecuencia, se produce una transición desde el caso II, pudiéndose en una situación extrema pasarse al caso III, que se verá a continuación.

Se observa que para partículas pequeñas y N_p grande, la influencia del efecto gel sobre $\bar{n}$ es menos significativa que para v_p grandes y N_p menores porque $\alpha' = R_I (N_A v_p)/(k_{tp} N_p)$.

4.1.3. Caso III

El caso III, en el que $\bar{n} >> 1$, se aplica cuando $\alpha' > 10^2$, es decir cuando la velocidad de terminación es pequeña respecto de la velocidad de entrada de radicales. En este caso, en la figura de la ecuación de Ugelstad (log $\bar{n}$ vs. log α') se obtiene una recta de pendiente 0,5. Así resulta $R_p \approx [I]^{1/2}$, para un dado N_p. Esta funcionalidad

es igual a la observada para el caso I. Debido a que $\bar{n}$ es muy grande, la cinética del caso III es equivalente a la de una polimerización en masa (sólo que está llevada a cabo en un gran número de sitios).

Para el caso III, se puede probar que:

$$\bar{n} = \left(\frac{R_I v_p}{k_{tp} N_p}\right)^{1/2} \quad ; \quad V_p = v_p N_p \tag{17}$$

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_A} (2 f k_d [I])^{1/2} \left(\frac{V_p N_A{}^2}{k_{tp}}\right)^{1/2} \tag{18}$$

donde se recuerda que V_p representa el volumen de fase polímero por litro de látex.

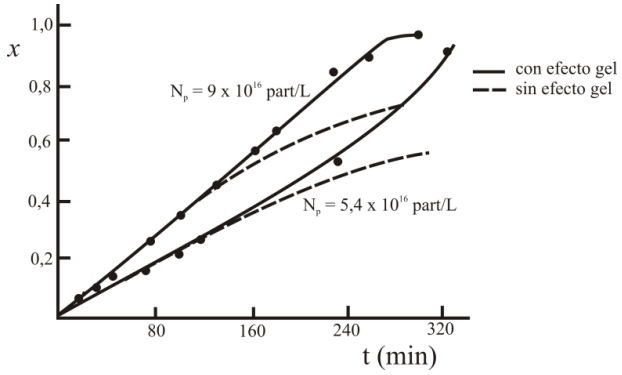
Obsérvese que en el límite cuando el volumen de la fase acuosa tiende a cero (y $V_p \rightarrow 1$), entonces la ec. (18) tiende al caso de una polimerización en masa, por lo que R_p toma la forma de la expresión correspondiente a las polimerizaciones en masa, vistas en el Capítulo 12.

En la década de 1970 Hamielec y colaboradores estudiaron la polimerización en emulsión del St y del MMA. Encontraron que en ambas: a) se arranca con cinética Caso II; b) se pasa por una región de transición ($0{,}5 < \bar{n} < 10$); y c) se termina con cinética Caso III. Por lo tanto, no se pueden utilizar las expresiones para los casos límite en todo el curso de la reacción. Entonces, conviene usar las expresiones generales para el cálculo de $\bar{n}$ y de R_p (ecs. 12 y 4).

Finalmente, cuando existe certeza de estar en el Caso II, si se conoce N_p (por ej. en una polimerización sembrada) y se mide R_p, entonces puede calcularse k_p, despejando este parámetro de la ec. (4). Así por ejemplo, se ha determinado el valor de k_p para butadieno, isopreno y St, así como su funcionalidad, del tipo Arrhenius, con la temperatura.

Ej. Polimerización del estireno a 60 °C

En la siguiente figura, se muestran resultados experimentales de conversión para dos valores de N_p diferentes; y predicciones del modelo asumiendo efecto gel y considerando ausencia de este último. Como era de esperar, la influencia del efecto gel sobre la evolución de x es mayor para el caso de polimerizaciones que involucran un menor número de partículas, observándose que el apartamiento de la condición ideal (sin efecto gel) ocurre a conversiones menores.



En estas reacciones, la predicción adecuada de la conversión requiere considerar la existencia del efecto gel y el empleo de las ecs. (12) y (4) para el cálculo de $\bar{n}$ y R_p, respectivamente.

Si bien no se lo muestra, se ha observado que el efecto gel suele ser más importante en partículas de mayor tamaño, porque hay mayor probabilidad de coexistencia de 2 o más radicales libres en las partículas más grandes.

Por último, y aunque tampoco se los presenta por razones de brevedad, se debe indicar que para el MMA el efecto gel es aún más importante en su influencia sobre R_p. Además, el acrilato de butilo también presenta cinética Caso III durante el Intervalo 3 de su polimerización en emulsión.

4.1.4. Resumen de condiciones para los casos cinéticos límite

Caso I ($\bar{n} << 1$)

Se produce cuando la desorción de radicales libres es muy importante:

$$\alpha' < 10^{-3} \quad ; \quad m/\alpha' > 10^{3}$$

Se obtiene una pendiente igual a ½ en la gráfica log $\bar{n}$ vs. log α'; y la dependencia de R_p con [I] y N_p, resulta:

$$R_p = f([I]^{1/2}) = f((\alpha')^{1/2}) \qquad \text{para un dado } N_p$$

$$R_p = f(N_p^{\psi}) \qquad \text{con } \psi < 1/6$$

Caso II ($\bar{n}$= 0,5)

Se produce cuando la velocidad de desorción es mucho menor que la velocidad de entrada de radicales libres a las partículas. El tiempo requerido para que dos radicales terminen es mucho menor que el tiempo medio entre sucesivas entradas de radicales a las partículas por absorción; desde este punto de vista, la terminación es instantánea:

$$\alpha' < 10^{-2} \quad ; \quad m/\alpha' < 10^{-2}$$

Se obtiene una pendiente igual a 0 en la gráfica log $\bar{n}$ vs. log α'; y la dependencia de R_p con [I] y N_p, resulta:

$R_p \neq f([I])$ (R_p no depende de [I])

$R_p = f(N_p^1)$

Caso III ($\bar{n}$ >> 1)

Se produce cuando la velocidad de terminación es mucho menor que la velocidad de absorción de radicales libres. Es equivalente a una polimerización en masa (en cada partícula) con:

$$\alpha' > 10^2$$

Se obtiene una pendiente igual a ½ en la gráfica log $\bar{n}$ *vs.* log α'; y la dependencia de R_p con [I] y N_p, resulta:

$R_p = f([I]^{1/2})$ para un dado N_p

$R_p \neq f([N_p])$ (R_p no depende de N_p)

4.2. Pesos moleculares y DPM en polimerizaciones en emulsión

Muchos polímeros producidos en emulsión presentan la siguiente característica: $M_{emulsion} \approx 10\ M_{masa}$, es decir que sus pesos moleculares son mucho mayores que los obtenidos en las polimerizaciones en masa. Así por ejemplo, en la polimerización del St valores típicos son a) proceso en masa: $M_n = 10^5$ g/mol; b) proceso en emulsión: $M_n = 3\times10^6$ g/mol.

Esta diferencia en los pesos moleculares se debe a la *compartimentalización* de los radicales libres, que hace que en muchos casos $\bar{n}$ sea bajo, por lo que las reacciones de terminación ocurren con menor frecuencia que en las polimerizaciones en masa.

Por esa razón, en muchos casos las *reacciones de transferencia* son las que *controlan los pesos moleculares*, porque ocurren con mucha mayor frecuencia que las reacciones de terminación. Este es el caso, por ejemplo, de las polimerizaciones de acetato de vinilo y de cloruro de vinilo, donde el control de los pesos moleculares es por transferencia al monómero.

El análisis de los pesos moleculares es muy simple cuando las reacciones de terminación se pueden despreciar frente a las reacciones de transferencia. En tal caso, la DPM es independiente de N_p, v_p y de la distribución de tamaños de partícula. Sin embargo, cuando las reacciones de terminación tienen influencia en el control de la DPM, el análisis es considerablemente más complejo (p.ej., en las polimerizaciones de St, MMA y B en ausencia de CTA).

El tratamiento de la DPM en polimerizaciones en emulsión puede realizarse entonces como se describe a continuación. Si se está en el caso más general, un análisis detallado para la predicción de la DPM debería considerar: i) entrada de radicales a las partículas por absorción; ii) salida de radicales desde las partículas por desorción; iii) terminación por combinación y por desproporción en las partículas;

iv) propagación (al monómero y al polímero) en las partículas; v) transferencias (al CTA, al monómero y al polímero) en las partículas.

Si, en cambio, las transferencias son el mecanismo controlante y además el CTA y/o el monómero son poco solubles en agua, entonces habrá poca desorción de radicales. En estas condiciones, para cualquier $\bar{n}$, la polimerización podrá modelarse como un *proceso en masa para el cálculo de la* DPM.

Si por ejemplo, la composición de reactivos en la carga de la polimerización incluye un CTA, de manera que el control de la DPM sea por *transferencia al CTA*, y si además se trata de un homopolímero lineal, entonces, como en las polimerizaciones en masa o en solución (Capítulo 12), la distribución de longitudes de cadena en base al peso (DLCP) obtenida instantáneamente es del tipo Schulz–Flory y resulta:

$$w(r) = \tau^2 r \exp(-\tau r) \tag{19}$$

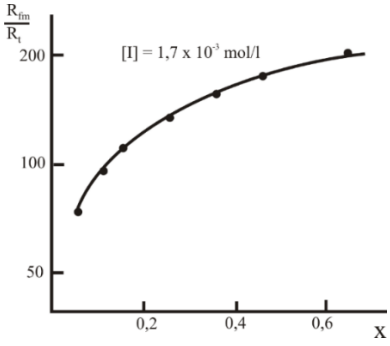
con $$\tau = \frac{k_f [RSH]_p}{k_p [M]_p} = \frac{k_{fX} [X]_p}{k_p [M]_p} = C_X \frac{[X]_p}{[M]_p}$$

donde el CTA está representado en este caso por X, que resulta una nomenclatura más habitual en las polimerizaciones en emulsión, respecto de RSH, que se empleó en las polimerizaciones en masa y en solución (Capítulo 12). Así, $[X]_p$ representa la concentración de CTA en las partículas.

Otros casos simples, aún sin agregado de CTA son: a) producción de PVC, donde la transferencia al monómero es el mecanismo controlante de la DPM, siendo el polímero muy poco ramificado; b) producción de PVAc, donde las transferencias al monómero, al polímero y la reacción con doble enlace terminal son importantes, obteniéndose un polímero con ramificaciones trifuncionales largas.

Ej. 1. Polimerización en emulsión de cloruro de vinilo (VCl) a 50 °C, con $K_2S_2O_8$ como iniciador.

En la figura adjunta se muestra la relación entre las velocidades de transferencia al monómero y de terminación a lo largo de la reacción para una polimerización típica de VCl. Se observa que, a efectos del cálculo de la DPM, la terminación puede despreciarse frente a la transferencia al monómero.



Bajo las condiciones antedichas, la DLCP del polímero instantáneamente producido es del tipo Schulz–Flory y resulta:

$$w(r) = r\,\tau^2 \exp(-\tau r) = r\,C_m{}^2 \exp(-C_m r) \tag{20}$$

con $$\tau = C_m = \frac{k_{fm}}{k_p}$$

Ej. 2. Polimerización en emulsión de acetato de vinilo

En este caso, se ha propuesto el siguiente modelo de cálculo:

i) para $x < x_c = 0{,}2$, r_n, r_w, B_N = ctes, porque k_p, $[M]_p$, $[P]_p$ = ctes; es decir que las longitudes medias de cadena y el número medio de ramificaciones por molécula se mantienen constantes mientras las partículas se encuentren saturadas de monómero (Intervalos 1 y 2); y

ii) para $x > x_c$ se utiliza el modelo de Graessley desarrollado para las polimerizaciones en masa, descripto en el Capítulo 12, y adaptado al caso emulsión.

Ej. 3. Polimerizaciones en emulsión con reacciones de terminación importantes en el control de la DPM

Cuando el mecanismo de terminación es relevante, entonces la predicción de la DPM se ve dificultada. En el caso particular de látex monodispersos en tamaños y terminación instantánea (cinética Caso II), que involucra a *homopolímeros lineales* (con reacciones de transferencia al monómero y al CTA importantes), la DLCP instantánea escrita en términos de la probabilidad de propagación es del tipo Schulz–Flory y resulta:

$$\mathrm{w}(r) = (1-\phi)^2\, r \exp\left[-(1-\phi)r\right] \tag{21a}$$

con

$$\phi = \frac{k_p [M]_p}{k_p [M]_p + k_{fM} [M]_p + k_{fX} [X]_p + \dfrac{R_I}{N_p} N_A} \tag{21b}$$

donde el último sumando del denominador de la ec. (21b) proviene del hecho de suponer que cada iniciación da lugar a una absorción y que la terminación en las partículas es proporcional a la absorción de radicales (es decir que la terminación está controlada por la velocidad de absorción de radicales). La ec. (21) resulta válida, por ejemplo, para la polimerización del MMA bajo cinética Caso II y distribución de tamaños de partícula (DTP) angosta.

4.2.1. Tipos de modelos matemáticos para la predicción de DPMs

Se han analizado hasta ahora los casos más sencillos para estimación de la DPM en polimerizaciones en emulsión. Sin embargo, en general existen tratamientos de distinto grado de complejidad para el modelado matemático de la DPM en estas polimerizaciones, que difieren en la forma en que se tiene en cuenta la compartimentalización de los radicales libres. Ellos son:

a) Modelos pseudo–bulk

Son los más simples y los que se presentaron principalmente en el apartado anterior. En ellos, la DPM se calcula *como en un proceso en masa*, determinándose la concentración total de radicales libres como:

$$Y_0 = \frac{\overline{n}\, N_p}{V_p\, N_A} \tag{22}$$

b) Modelos semicompartimentalizados

Son más elaborados que los anteriores. Consideran que pueden reaccionar sólo los radicales que se encuentran en la misma partícula, pero asumen una distribución aleatoria de los radicales a través de todas las partículas.

c) Modelos de distinción parcial

Dividen a la población total de radicales en: i) radicales cortos, que se pueden transferir entre las fases; y ii) radicales largos, que no pueden salir de las partículas.

d) Modelos de distribución desigual

Tienen en cuenta la existencia de distintas distribuciones de longitudes de cadena de los radicales en las distintas partículas de polímero.

En el caso particular en que la DPM está controlada por transferencia al CTA (o al monómero), y ambos son poco solubles (desorción de radicales despreciable), entonces se puede probar que los modelos de tipo *pseudo–bulk* predicen adecuadamente la estructura molecular del polímero.

4.3. Tamaños de partícula y sus distribuciones en polimerizaciones en emulsión

La DTP (*particle size distribution* o PSD) es una característica adicional de los polímeros producidos en medio disperso (y en emulsión, en particular). Tiene influencia sobre las *propiedades del látex* y sobre las *propiedades del film*. Además, la DTP tiene información sobre los procesos de nucleación y crecimiento de las partículas; y por tanto sobre la cinética de dichos procesos.

La DTP puede definirse eligiendo como variable indicativa del tamaño: el volumen de partícula, el área de partícula o el diámetro (o radio) de partícula, siendo necesario especificar dicha variable, porque la forma de la DTP es muy distinta cuando se cambia de una a otra.

La medición de la DTP y de los tamaños medios de partícula fue tratada en el Capítulo 8 de este libro. En cuanto a su predicción, existen los tipos de modelos que se presentan a continuación.

Modelos fenomenológicos

Estos modelos se suelen utilizar para estimar la DTP en reactores tanque agitado continuos (o trenes de los mismos). En tal caso, se estima la DTP a partir del conocimiento de la distribución de tiempos de residencia del reactor (o de los reactores), lo cual significa asumir que todas las partículas se forman rápidamente y que la diferencia de tamaños se debe a que ellas permanecen (residen) durante tiempos diferentes en el sistema; y por ello tienen diferente probabilidad de crecer, aún cuando el crecimiento volumétrico de cada una de las partículas fuera el mismo.

Modelos de balances de población

En estos se procura predecir el número de partículas con *i* radicales libres, de tamaño v_p (adoptada como variable indicativa de tamaño) que están presentes en el reactor al tiempo *t*, $N_i(v_p,t)$; y a partir de esta información encontrar la distribución por suma de las contribuciones de todas las partículas (es decir, sumando N_i, para i=0,1,2,...) de cada tamaño, de manera de obtener a cada tiempo la distribución en número $N(v_p)$.

En el presente Capítulo no se avanzará en el estudio de los modelos antedichos, por razones de brevedad.

Respecto del número de partículas N_p, no se lo puede medir directamente como se comentó en el Capítulo 8, pero se puede estimar a partir de mediciones de la conversión y del tamaño de partícula. Así por ejemplo, para el caso de una DTP monodispersa, el número total de partículas se calcula como cociente entre el volumen total de polímero (la masa total de polímero m_{pol} dividida por su densidad ρ_{pol}) y el volumen de una partícula ($\pi\, d_p^3/6$).

$$N_p = \frac{6\, m_{pol}}{\pi\, \rho_{pol}\, d_p^3} = \frac{6\, m_m\, x}{\pi\, \rho_{pol}\, d_p^3} \tag{23}$$

donde m_m es la masa de monómero inicial y *x* la conversión de monómero.

5. MODELO MATEMÁTICO DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN SEMICONTINUA DE ESTIRENO

En base a los conceptos desarrollados en las secciones anteriores, se desarrolla un modelo matemático y se considera su empleo para la simulación de la polimerización de estireno bajos condiciones discontinuas y semicontinuas de operación.

5.1. Esquema cinético

Para la polimerización en emulsión del estireno se deben tener en cuenta tanto reacciones en la fase acuosa, como en la fase polímero. En la *fase acuosa* se considera el siguiente mecanismo cinético:

$$\mathrm{I_2} \xrightarrow{k_d} 2\,\mathrm{R_c^\bullet} \tag{24a}$$

$$\mathrm{R_c^\bullet} + \mathrm{St} \xrightarrow{k_{pc}} \mathrm{S_{1,w}^\bullet} \tag{24b}$$

$$\mathrm{S_{n,w}^\bullet} + \mathrm{St} \xrightarrow{k_{pw}} \mathrm{S_{n+1,w}^\bullet} \tag{24c}$$

$$\mathrm{S_{n,w}^\bullet} + \mathrm{S_{m,w}^\bullet} \xrightarrow{k_{tw}} \mathrm{P_{n,w}} + \mathrm{P_{m,w}} \quad \text{o} \quad \mathrm{P_{n+m,w}} \tag{24d}$$

La reacción (24a) corresponde a la descomposición del iniciador I_2 (=$K_2S_2O_8$) donde $R_c^\bullet$ es un radical iniciador primario. La reacción (24b) representa la iniciación de la polimerización, donde St es el monómero (estireno), y $S_{1,w}^\bullet$ es un radical primario de St. La reacción (24c) corresponde a la propagación en fase acuosa y en ella $S_{n,w}^\bullet$ representa a un oligorradical de longitud de cadena *n*. Las reacciones (24d) son las terminaciones en fase acuosa donde $P_{n,w}$, $P_{m,w}$ y $P_{n+m,w}$ son oligómeros del PS producidos en fase acuosa. Estas últimas reacciones son consideradas por su posible contribución a la conversión, pero no se las tiene en cuenta para la

determinación de la DPM, porque debido a la baja solubilidad del St en el agua, el polímero producido en fase acuosa es insignificante.

En la *fase polímero*, se considera el siguiente mecanismo:

$$S_n^{\bullet} + St \xrightarrow{k_p} S_{n+1}^{\bullet} \quad (25a)$$

$$S_n^{\bullet} + S_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{tp}} P_n + P_m \quad o \quad P_{n+m} \quad (25b)$$

$$S_n^{\bullet} + St \xrightarrow{k_{fS}} P_n + S_1^{\bullet} \quad (25c)$$

$$S_n^{\bullet} + X \xrightarrow{k_{fX}} P_n + X_1^{\bullet} \quad (25d)$$

La reacción (25a) corresponde a la propagación en las partículas de polímero, donde $S_n^{\bullet}$ representa un radical polimérico propagante. Para las reacciones de terminación (25b) se considera que P_m es una molécula inactiva de PS producida en la fase polímero. Las reacciones (25c) y (25d) son las de transferencia al monómero (St) y al CTA (X) respectivamente, donde $S_1^{\bullet}$ y $X_1^{\bullet}$ son los radicales primarios generados en dichas reacciones de transferencia. Además, se supone que dichos radicales primarios tienen igual reactividad que $S_n^{\bullet}$.

5.2. Modelo matemático

Sobre la base del esquema cinético anterior y los principios teóricos previamente desarrollados en este capítulo, se adoptan las siguientes hipótesis: a) nucleación micelar; b) distribución de tamaños de partícula monodispersa; c) distribución de monómeros entre las fases de acuerdo a las proporciones del equilibrio (con coeficientes de partición constantes); y d) DPM determinada por las reacciones de transferencia al CTA y al monómero (condición *pseudo bulk* para la estimación de pesos moleculares).

Para su mejor comprensión, el modelo se presenta dividido en dos módulos: 1) *módulo básico*, en el que se predicen conversiones, diámetro y número de partículas, volúmenes de fases y concentraciones de las distintas especies en cada fase, y 2) *módulo de pesos moleculares*, en el que se predicen la DPM y los pesos moleculares medios en número y en peso.

5.2.1. Módulo básico

Como hemos visto, los subíndices *d*, *w*, y *p* indican respectivamente las gotas de monómero, la fase acuosa y la fase polímero; siendo V_d, V_w, y V_p, los volúmenes de dichas fases. A partir de las ecuaciones (24a) y (25) pueden escribirse los siguientes balances para el número de moles de St (N_S), el número de moles de iniciador (N_I), el número de moles de CTA (N_X), y el número total de partículas de polímero (N_p):

$$\frac{dN_S}{dt} = F_{S,in} - k_p [S]_p^e \frac{\overline{n} N_p}{N_A} \quad (26)$$

$$\frac{dN_I}{dt} = -k_d \, N_I \quad (27)$$

$$\frac{dN_X}{dt} = F_{X,in} - k_{fX}[X]_p \frac{\overline{n}N_p}{\mathrm{N_A}} \tag{28}$$

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{A_m}{A_m + A_p}\left\{R_I + k_{de}\frac{\overline{n}N_p}{\mathrm{N_A}V_w} - k_{tw}\left[R^\bullet\right]_w^2\right\}V_w\,\mathrm{N_A} \tag{29}$$

donde $F_{S,in}$ y $F_{X,in}$ son los caudales molares de alimentación de St y del CTA, respectivamente. Nótese que de acuerdo a estas ecuaciones, sólo se contempla la alimentación semicontinua del St y del CTA, pero no del iniciador.

Junto con las ecuaciones diferenciales ordinarias anteriores, se requieren ecuaciones algebraicas para calcular las distintas variables intermedias necesarias para resolver el sistema. Cuando la distribución de tamaños de partícula es monodispersa, el área total de las partículas de polímero, A_p, y de las micelas, A_m, se calculan a través de:

$$A_p = \left(6\pi^{1/2}V_p\right)^{2/3}N_p^{1/3} \tag{30}$$

$$A_m = A_S\left(N_E - [E]_{\mathrm{CMC}}\,V_w\right) - A_p \tag{31}$$

donde A_s representa el área de recubrimiento específica por mol de emulsificante, N_E es el número de moles de emulsificante presentes en el reactor, y $[E]_{\mathrm{CMC}}$ es la concentración micelar crítica.

El monómero se distribuye entre las fases según las proporciones del equilibrio, lo que se indica en las concentraciones de los reactivos con el supraíndice *e*. Entonces, para calcular bajo dichas condiciones la concentración del St en las partículas de polímero $[S]_p^e$, y en la fase acuosa $[S]_w^e$, se aplica un modelo de coeficientes de partición constantes. Primeramente, es necesario conocer los volúmenes de las fases V_d, V_w, y V_p, mediante:

$$V_d = \frac{\mathrm{M_S}}{\rho_S}\left(N_S - [S]_p^e V_p - [S]_w^e V_w\right) \tag{32}$$

$$V_w = \frac{V_{H_2O}}{1 - \dfrac{\mathrm{M_S}}{\rho_S}[S]_w^e} \tag{33}$$

$$V_p = \frac{\mathrm{M_S}N_{S,b}}{\rho_p\,\phi_p} \tag{34}$$

donde $\mathrm{M_S}$ y ρ_S representan el peso molecular y la densidad del St, V_{H2O} es el volumen de agua en el sistema de reacción, $N_{S,b}$ son los moles de St ligados al polímero (es decir el St polimerizado), ρ_p es la densidad del polímero y ϕ_p la fracción volumétrica de polímero en las partículas (o en fase polímero).

La fracción de polímero en fase polímero; y la concentración en el equilibrio de St en fase acuosa y en la fase polímero, se calculan según:

$$\phi_p = 1 - \frac{\mathrm{M}_S}{\rho_S}[S]_p^e \tag{35}$$

$$[S]_w^e = \frac{N_S}{K_{Sdw}V_d + V_w + V_p / K_{Swp}} \tag{36}$$

$$[S]_p^e = \frac{N_S}{K_{Sdw}K_{Swp}V_d + K_{Swp}V_w + V_p} \tag{37}$$

donde K_{Sij} representa el coeficiente de partición del St entre las fases *i* y *j* (con *i, j = d, w, p*).

Para el St, que es una molécula pequeña, se supone una distribución entre las fases según el equilibrio, como se explicó y formuló antes. En cambio, los CTA son normalmente mercaptanos de elevada longitud de cadena y su transferencia desde las gotas de monómero a las partículas de polímero, a través de la fase acuosa, puede verse más dificultada. Para calcular la concentración de CTA en las partículas $[X]_p$, conociendo el valor de la misma en condiciones de equilibrio $[X]_p^e$, se puede utilizar la siguiente expresión (Salazar, 1997):

$$[X]_p = \frac{[X]_p^e}{1 + \dfrac{k_{fX}\,\overline{n}\,N_p / \mathrm{N_A}}{k_{X,wt}\,A_d\,K_{Xwp}}} \qquad \text{con} \quad k_{fX} = C_X\,k_p \tag{38}$$

donde K_{Xij} es el coeficiente de partición del CTA entre las fases *i* y *j* (con *i, j = d, w, p*), $k_{X,wt}$ representa el coeficiente de transferencia de materia del CTA, A_d es el área total de las gotas de monómero y la concentración del CTA en condiciones de equilibrio se obtiene, de manera similar a la del monómero, a partir de:

$$[X]_p^e = \frac{N_X}{K_{Xdw}K_{Xwp}V_d + K_{Xwp}V_w + V_p} \tag{39}$$

Es importante señalar que para mercaptanos con alta solubilidad en agua (por ejemplo los de cadena hidrocarbonada más corta, con un alto valor de K_{Xwp}), la concentración de CTA en las partículas de polímero se acerca al valor del equilibrio, como se puede analizar de la ec. (38).

En la polimerización discontinua, el área de las gotas de polímero durante los Intervalos 1 y 2 es relativamente alta, la transferencia de materia del CTA no se ve dificultada y por esa razón resulta razonable adoptar las condiciones de equilibrio, $[X]_p \approx [X]_p^e$. En cambio, en el caso semicontinuo de agregado de los reactivos a muy bajo caudal (o de inanición total), el volumen de gotas es muy pequeño y su área despreciable ($A_d \cong 0$) y constante a lo largo de la reacción. Por lo tanto, el producto $k_{X,wt}\,A_d$ se puede tratar como un simple parámetro de ajuste, y de esta

manera no se requiere conocer la evolución de A_d para determinar $[X]_p$ a cada instante a través de la ec. (38).

En la fase acuosa, considerando estado pseudo–estacionario para los radicales libres en dicha fase, como se mostró en la sección 3.1.3, se puede escribir el siguiente balance:

$$R_I + k_{de}\frac{\overline{n}\,N_p}{\mathrm{N_A}V_W} = k_a\frac{A_p}{V_T}\left[R^\bullet\right]_w + k_{tw}\left[R^\bullet\right]_w^2 \tag{40}$$

donde V_T es el volumen de reacción total, $[R^\bullet]_w$ es la concentración total de radicales en fase acuosa, y la velocidad de iniciación R_I se obtiene mediante:

$$R_I = 2\,f\,k_d\,\frac{N_I}{V_w} \tag{41}$$

La influencia de los procesos de absorción y desorción de radicales y de la terminación en las partículas sobre el número de partículas con *n* radicales libres, fue descrita por Smith y Ewart (1948), como se mostró en la sección 3.1.3. Para su cálculo, se deben tener en cuenta todos los procesos fisicoquímicos capaces de modificar la concentración de radicales en fase acuosa. Como se mostró anteriormente, el número medio de radicales por partícula $\bar{n}$ se puede calcular a través de la aproximación de Ugelstad (1967), que se incluye aquí a efectos de mostrar el modelo completo.

$$\overline{n} = 0.5\,\cfrac{2\alpha}{m + \cfrac{2\alpha}{m+1+\cfrac{2\alpha}{m+2+\cdots}}} \tag{42}$$

donde α se obtiene del balance de radicales en la fase acuosa en el estado estacionario:

$$\alpha = \alpha' + m\,\overline{n} - \alpha^2\,Y \tag{43}$$

con:

$$\alpha' = \frac{R_I V_w V_p}{N_p^2\,k_{tp}}\,\mathrm{N_A^2} \tag{44}$$

$$m = \frac{k_{de}\,V_p}{k_{tp}\,N_p}\,\mathrm{N_A} \tag{45}$$

$$Y = \frac{k_{tp}\,k_{tw}\,N_p^2}{\left(\dfrac{k_a A_p}{V_T}\right)^2 V_p V_w\,\mathrm{N_A^2}} \tag{46}$$

Además, asumiendo que en este caso los radicales libres que potencialmente se pueden desorber son los generados por transferencia al CTA (especialmenente para los agentes de transferencia más solubles en agua), el coeficiente de desorción de radicales k_{de} se puede calcular mediante la siguiente ecuación propuesta por Nomura *et al*. (1982):

$$k_{de} = \frac{12\, D_{wX}\, \delta\, k_{fX}\, [X]_p\, K_{Xwp}}{d_p^{\,2}\, k_p\, [S]_p^e} \tag{47}$$

donde D_{wX} es el coeficiente de difusión de los radicales de CTA en fase acuosa, δ es la relación entre la resistencia a la transferencia de masa del radical del CTA del lado del agua, y la resistencia a la transferencia de masa global, y d_p es el diámetro de partículas de polímero hinchadas con monómero.

De la resolución del módulo básico, se puede obtener la conversión total x (definida sobre la base del monómero alimentado al final de la polimerización) y la conversión fraccional x_f (definida sobre la base del monómero presente en el reactor a cada tiempo), según:

$$x = \frac{N_{S,b}}{\int_0^{t_f} F_{S,in}(t)\, dt} \tag{48}$$

$$x_f = \frac{N_{S,b}}{N_{S,b} + N_S} \tag{49}$$

5.2.2. Módulo de pesos moleculares

Como se describió en la sección 4.2, el análisis de los pesos moleculares es muy simple cuando las reacciones de terminación se pueden despreciar frente a las de transferencia. En tal caso, la DPM es independiente del N_p, V_p y de la DTP. Como se ha considerado que la transferencia (al monómero y al CTA) es el mecanismo controlante en este caso, y además el monómero y el agente de transferencia son poco solubles en el agua, entonces habrá poca desorción de radicales y en estas condiciones la polimerización puede modelarse en forma análoga a un proceso en masa o en solución para la descripción de la DPM del polímero producido, resultando una distribución instantánea del tipo Schulz–Flory con polidispersidad igual a 2. Entonces, se puede escribir las siguientes ecuaciones para el cálculo de los tres primeros momentos de la DPM (Q_0, Q_1 y Q_2) y los pesos moleculares medios en número y en peso:

$$\frac{d\left(V_p Q_0\right)}{dt} = \left(k_{fS}[S]_p^e + k_{fX}[X]_p\right)\frac{\overline{n} N_p}{\mathrm{N_A}} \tag{50}$$

$$\frac{d\left(V_p Q_1\right)}{dt} = \frac{dN_{S,b}}{dt} = k_p [S]_p^e \frac{\overline{n} N_p}{\mathrm{N_A}} \tag{51}$$

$$\frac{d\left(V_p Q_2\right)}{dt} = 2\,k_p[S]_p^e\,\frac{\overline{n}N_p}{\mathrm{N_A}}\left(\frac{k_p[S]_p^e + k_{fX}[X]_p}{k_{fS}[S]_p^e + k_{fX}[X]_p}\right) \tag{52}$$

$$\overline{M}_n = \mathrm{M}_S\,\frac{Q_1}{Q_0} \tag{53}$$

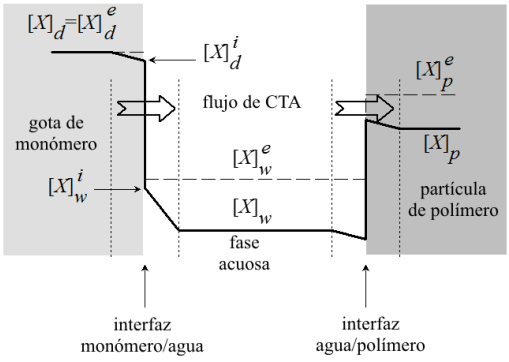
$$\overline{M}_w = \mathrm{M}_S\,\frac{Q_2}{Q_1} \tag{54}$$

Para el esquema de reacción planteado, en el que el polímero se produce mayoritariamente por transferencias al CTA y al monómero, la DPM instantánea en base al peso, $w(M)$, puede escribirse como:

$$w(M) = \left(\frac{M}{\overline{M}_n{}^2}\right)\exp\left(-\frac{M}{\overline{M}_n}\right) \tag{55}$$

Esquema de transferencia de materia del CTA

En la figura adjunta, se representa el proceso de transferencia de materia del CTA entre las gotas de monómero y las partículas de polímero a través de la fase acuosa, con las concentraciones del mismo en cada fase y en la interfaz gotas/agua (indicadas con el supraíndice *i*).



Nótese que de acuerdo a dicho esquema, la principal resistencia a la transferencia de materia del CTA se encuentra en la interfaz gotas/agua, del lado de la fase acuosa. Esto es porque, al ser el CTA una molécula altamente hidrofóbica, presenta una elevada resistencia a la transferencia de materia entre las gotas y el agua, principalmente del lado del agua.

Parámetros del modelo

La siguiente tabla muestra los principales parámetros utilizados para la simulación del modelo antedicho para la polimerización en emulsión de St, en presencia de CTA y a 70 ºC, habiéndose considerado el empleo de mercaptanos de distinta longitud de cadena hidrocarbonada (9: X_9, 11: X_{11}, 12: X_{12} y 13: X_{13}), como agentes de transferencia.

A_s		$3{,}00\times10^{7}$ dm^{2}mol^{-1}	Salazar et al. (1998)
$D_{wX}\delta$	(X=X_9)	$0{,}40\times10^{-7}$ dm^{2}min^{-1}	Salazar et al. (1998)
	(X=X_{12})	$9{,}10\times10^{-7}$ dm^{2}min^{-1}	Salazar et al. (1998)
$[E]_{CMC}$		$9{,}00\times10^{-3}$ mol dm^{-3}	Harelle et al. (1994)
f		0,6	López de Arbina et al. (1996)

k_a		$1{,}00 \times 10^{-3}$ dm min^{-1}	Salazar et al. (1998)
k_d		$1{,}30 \times 10^{-3}$ min^{-1}	López de Arbina et al. (1996)
k_{fS}		1,17 dm^3 mol^{-1} min^{-1}	López de Arbina et al. (1996)
k_{fX}	($X=X_9$)	$3{,}64 \times 10^4$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}	Salazar et al. (1998)
	($X=X_{12}$)	$5{,}85 \times 10^3$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}	Salazar et al. (1998)
k_p		$1{,}88 \times 10^4$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}	Salazar et al. (1998)
k_{tp}		$1{,}30 \times 10^7$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}	Broadhead et al. (1985)
		$2{,}90 \times 10^7$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}	
k_{tw}		$8{,}40 \times 10^9$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}	López de Arbina et al. (1996)
$k_{X,wt}A_d$	($X=X_9,X_{12}$)	$5{,}00 \times 10^4$ dm^3 min^{-1}	Salazar et al. (1998)
K_{Sdw}		$1{,}81 \times 10^3$	Gugliotta et al. (1995b)
K_{Swp}		$9{,}26 \times 10^{-4}$	Gugliotta et al. (1995b)
K_{Xdw}	($X=X_9$)	$7{,}00 \times 10^5$	Nomura et al. (1994)
	($X=X_{12}$)	$4{,}90 \times 10^7$	Nomura et al. (1994)
K_{Xwp}	($X=X_9$)	$2{,}22 \times 10^{-6}$	Nomura et al. (1994)
	($X=X_{12}$)	$3{,}14 \times 10^{-8}$	Nomura et al. (1994)
ρ_p		$1{,}04 X 10^3$g dm^{-3}	Bandrup and Immergut (1975)
$D_{wX}\delta$	($X=X_{11}$)	$2{,}37 X 10^{-7}$ dm^2 min^{-1}	Salazar et al. (1998)
	($X=X_{13}$)	$9{,}50 X 10^{-7} dm^2$ min^{-1}	Salazar et al. (1998)
k_{fX}	($X=X_{11}$)	$2{,}21 X 10^4$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}	Harelle et al. (1994)
	($X=X_{13}$)	$5{,}76 X 10^3$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}	Harelle et al. (1994)
K_{Xdw}	($X=X_{11}$)	$2{,}50 X 10^6$	Nomura et al. (1994)
	($X=X_{13}$)	$4{,}90 X 10^7$	Nomura et al. (1994)
K_{Xwp}	($X=X_{11}$)	$6{,}15 X 10^{-7}$	Nomura et al. (1994)
	($X=X_{13}$)	$3{,}14 X 10^{-8}$	Nomura et al. (1994)

5.3. Resultados de polimerizaciones *batch*

En lo que sigue se muestran resultados de simulación de datos experimentales obtenidos en distintos laboratorios por Harelle et al. (1994) y por Salazar *et al.* (1998).

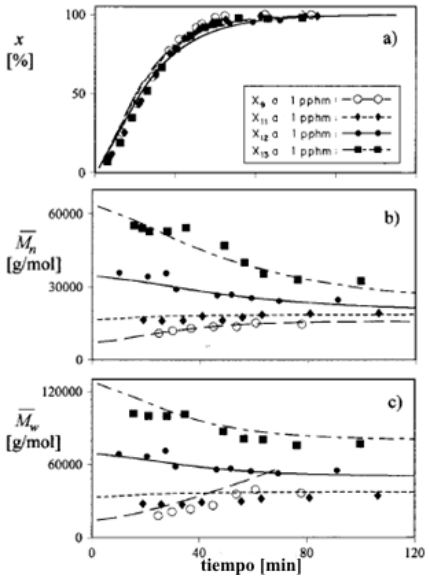
5.3.1. Experimentos de Harelle et al. (1994)

La tabla siguiente muestra las recetas de reacción empleadas en las polimerizaciones discontinuas, con los reactivos expresados en partes por cada 100 partes de monómero (pphm).

Monómero (St)	100
CTA (mercaptanos)[a]	
X_9 (95% pureza)	1,0
X_{11} (93% pureza)	1,0
X_{12} (97% pureza)	1,0
X_{13} (45% pureza)	1,0
Iniciador ($K_2S_2O_8$)	0,15
Emulsificante (SDS)	2,0
Buffer ($NaCO_3H$)	0,15
Agua deionizada	397,7

[a] Cada receta utiliza un mercaptano diferente.

En la figura adjunta, se muestran resultados de conversión (a) y de pesos moleculares medios (b, c). Se comparan los resultados experimentales (en símbolos), con los de simulación (en líneas) obtenidos con el modelo matemático previamente presentado y los parámetros de la tabla anterior, con excepción de los valores de C_X, para los que se utilizaron los valores reportados por Harelle: C_X=2,0 (para X_9), C_X=1,2 (para X_{11}), C_X=0,5 (para X_{12}) y C_X=0,3 (para X_{13}).



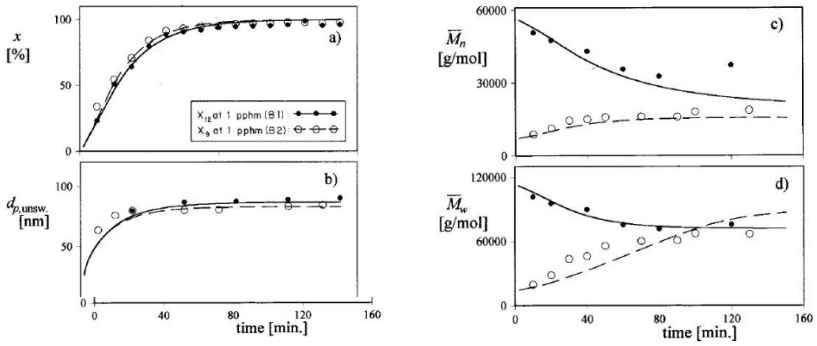
5.3.2. Experimentos de Salazar *et al.* (1998)

La siguiente tabla muestra las condiciones y recetas de reacción empleadas en los experimentos discontinuos B1 y B2, junto con tres experimentos semicontinuos de tipo *starved* que serán analizados en la sección 5.4.

	Experimentos *batch*		Experimentos *semibatch* (*starved*)		
	B1 (g)	B2 (g)	S1[a] (g)	S2[b] (g)	S3[c] (g)
Monómero (St)	130,7	129,33	136,5	136,0	137,0
Modificador (mercaptanos)					
X_9	—	1,315	—	—	1,384
X_{12}	1,330	—	1,378	0,6954	—
Iniciador ($K_2S_2O_8$)	0,2335	0,2370	0,4000	0,4098	0,4074
Emulsificante (SDS)	2,620	2,6084	3,917	3,933	3,905
Buffer ($NaCO_3H$)	0,1900	0,1952	0,2143	0,2744	0,1990
Agua deionizada	515,6	516,2	540,7	516,9	515,5

[a] 0.3283 g/min. de St–X12 agregados durante 420 min.; [b] 0.3392 g/min. de St–X12 agregados durante 403 min.; [c] 0.3376 g/min. de St–X9 agregados durante 410 min.

En las figuras siguientes, se comparan los resultados experimentales (en símbolos) de la polimerización discontinua de estireno obtenidos utilizando los mercaptanos X_9 y X_{12} como CTA (experimentos B1 y B2); con los obtenidos por simulación del modelo matemático. Se muestran resultados de conversión total (fig. a), diámetro de partícula no–hinchada (fig. b); y pesos moleculares medios (figs c y d).



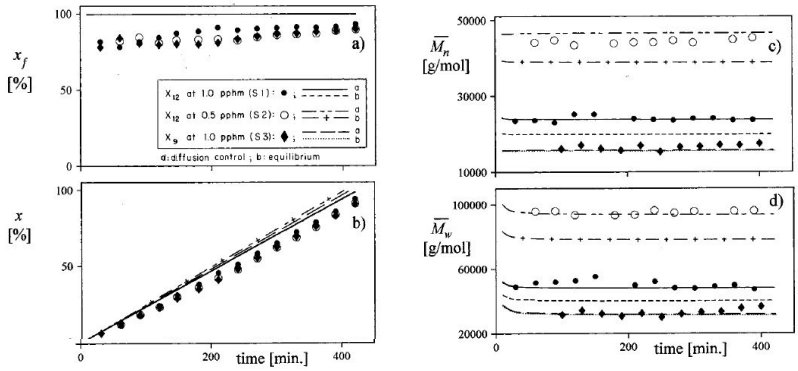
Nótese que los resultados de todas las polimerizaciones *batch* antes presentadas muestran un buen ajuste del modelo a los datos experimentales de conversión, diámetro de partícula y pesos moleculares medios para diferentes CTA (mercaptanos de variada longitud de cadena, entre 9 y 13 átomos de carbono) obtenidos en distintos laboratorios.

5.4. Resultados de polimerizaciones *semibatch*

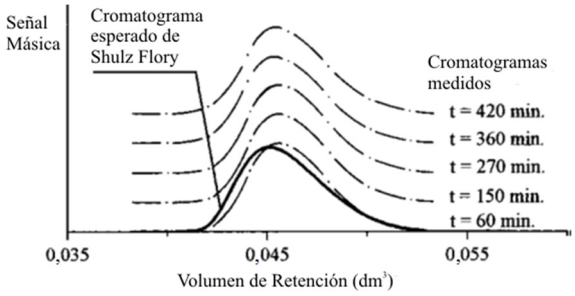
En lo que sigue, se muestran resultados de políticas de operación semicontinuas para el control de la DPM, considerándose a) políticas de inanición (o *starved*), cuyas recetas fueron indicadas en la tabla de la sección 5.3.2 (experimentos S1, S2 y S3), con tiempos de dosificación mayores a los 400 min; y b) políticas de semi–inanición (o *semistarved*) en las que se analiza i) la influencia del tiempo de alimentación, para dosificación a caudal constante y ii) el uso de perfiles de dosificación óptimos en el sentido de minimización del tiempo de reacción para un objetivo de uniformización de los pesos moleculares medios durante la polimerización.

5.4.1. Resultados de Salazar *et al.* (1998). Política de inanición (*starved*)

En la figura siguiente, se muestran los resultados experimentales (en símbolos) de conversión fraccional (a), conversión total (b) y pesos moleculares medios (c, d) a lo largo de los experimentos S1 - S3, presentándose también los resultados de simulación del modelo matemático de la polimerización semicontinua del St. Nótese que si bien las conversiones fraccionales resultaron altas, se produjo alguna acumulación de St durante la polimerización, no alcanzándose la condición *starved* teórica ideal, que si predice el modelo.



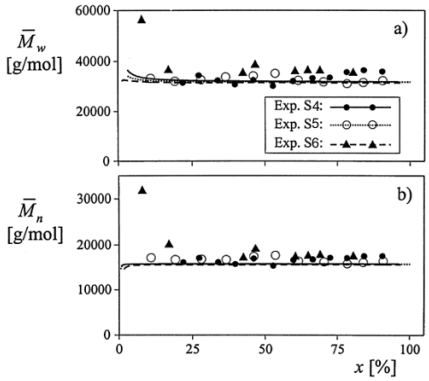
A pesar de no haberse operado bajo inanición total, los pesos moleculares medios se mantuvieron adecuadamente uniformes en el curso de la reacción. En la siguiente figura se comparan i) los cromatogramas obtenidos por la técnica de SEC/GPC, con detección de índice de refracción diferencial (ver Capítulo 7), a lo largo del tiempo en el experimento S1 (líneas de trazo y punto); con ii) el cromatograma simulado correspondiente a la distribución de Schulz–Flory requerida (línea continua), que teóricamente debería obtenerse bajo condiciones *starved* ideales. Se observa una adecuada concordancia entre el cromatograma deseado y los obtenidos experimentalmente; y que la política de operación empleada fue adecuada para uniformizar los pesos moleculares medios durante la reacción, con una DPM prácticamente invariante a lo largo del proceso.



5.4.2. Resultados de Gugliotta *et al.* (2001) sobre políticas *semistarved*

Efecto del tiempo de alimentación

En la figura siguiente, se comparan las evoluciones de los pesos moleculares medios, en función de la conversión, a lo largo de tres experimentos realizados con tiempos de dosificación diferentes (S4: 408 min.; S5: 196 min. y S6: 94 min.).

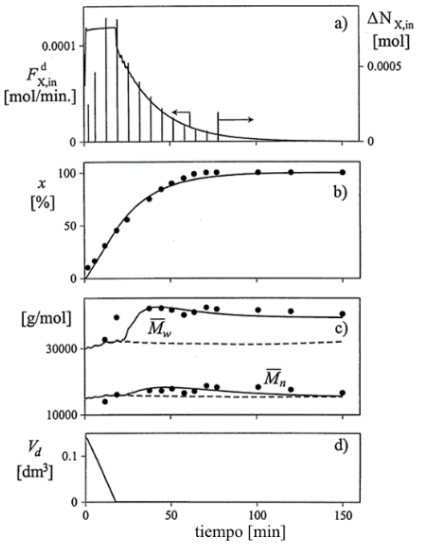


Dichos experimentos fueron realizados para observar la influencia del tiempo de dosificación en el control de la DPM, notándose que al acortar dichos tiempos se pierde la uniformidad de los pesos moleculares medios buscada. En particular, en el experimento más rápido se observa una pérdida del control de la DPM durante el primer 25% de conversión, con valores medios notablemente más altos que los requeridos. Nótese además, que el modelo no fue capaz de predecir adecuadamente la influencia del tiempo de dosificación sobre la evolución de los pesos moleculares medios, quizá porque el mismo fue ajustado para otras condiciones experimentales.

Política óptima (de tiempo mínimo)

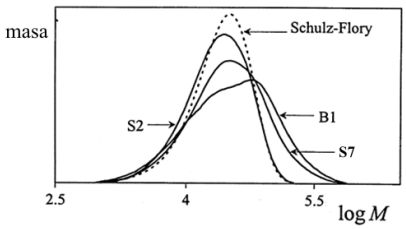
Se analiza finalmente una estrategia capaz de controlar la DPM en tiempos cercanos a los de la polimerización *batch*. En esta política óptima, en el sentido de minimización del tiempo de reacción, se carga todo el St y la cantidad de CTA requerida para producir los pesos moleculares medios iniciales deseados; y luego se dosifica el CTA (X_9) restante (que es más reactivo que el St en este caso) durante la polimerización para obtener pesos moleculares medios uniformes durante la polimerización.

En la parte a) de la figura adjunta, se compara el perfil óptimo teórico continuo de dosificación del CTA, obtenido por inversión del modelo matemático antes descripto (Gugliotta et al., 2001), con el tren de pulsos (inyecciones discretas) utilizado experimentalmente, debido a la dificultad de dosificación de caudales tan bajos. Por razones de brevedad, no se describe el procedimiento para la obtención del caudal de alimentación semicontinuo.



La parte b) de la figura muestra la evolución de la conversión, notándose que se alcanzan valores cercanos al 100% en alrededor de 80 min de reacción. Las partes c) y d) muestran las evoluciones de los pesos moleculares medios y del volumen de la fase gotas. Según las predicciones del modelo, a partir de la desaparición de la fase gotas, los pesos moleculares se incrementan respecto de los valores que tendrían bajo una distribución de equilibrio del CTA entre las fases (línea discontinua). Esto es debido a un aumento de la resistencia a la transferencia de materia del CTA hacia el sitio de reacción (difusión restringida), que da lugar a que la concentración de CTA en las partículas sea menor que la de equilibrio, resultando pesos moleculares mayores (línea continua).

En la figura adjunta se comparan las DPM obtenidas bajo las distintas estrategias de operación, con la distribución teórica de Schulz–Flory con un peso molecular medio deseado de $\overline{M_n^d}$= 16.000 g/mol (en línea discontinua).



En dicha figura, se muestran las DPM experimentales obtenidas bajo la operación batch B1, la estrategia *starved* S2 y la política de tiempo mínimo, a la que se ha designado con S7.

6. COPOLIMERIZACIONES EN EMULSIÓN

Los conceptos vistos en el secciones 2 a 5 anteriores son igualmente aplicables al caso en que se incorporan 2 o más monómeros en el sistema de reacción. En el caso particular de 2 monómeros (A y B), y en forma análoga a los procesos en so-

lución y en masa (Capítulo 12), la velocidad de polimerización global y las velocidades de polimerización de los monómeros A y B, se pueden escribir respectivamente como:

$$R_p = \frac{k_{pAA}\, k_{pBB}\left(r_1[A]_p^2 + 2\,[A]_p[B]_p + r_2[B]_p^2\right)}{k_{pBB}\, r_1[A]_p + k_{pAA}\, r_2[B]_p}\,\frac{\bar{n}N_p}{N_A} \tag{56}$$

$$R_{pA} = \frac{k_{pAA}\, k_{pBB}\left(r_1[A]_p^2 + [A]_p[B]_p\right)}{k_{pBB}\, r_1[A]_p + k_{pAA}\, r_2[B]_p}\,\frac{\bar{n}N_p}{N_A} \tag{57}$$

$$R_{pB} = \frac{k_{pAA}\, k_{pBB}\left(r_2[B]_p^2 + [A]_p[B]_p\right)}{k_{pBB}\, r_1[A]_p + k_{pAA}\, r_2[B]_p}\,\frac{\bar{n}N_p}{N_A} \tag{58}$$

Estas ecuaciones son análogas a las ecs. (89)-(91) del Capítulo 12; habiéndose sustituido i) la concentración total de radicales $(R_I/k_t)^{1/2}$ por $\bar{n}\ N_p/N_A$, que representa número total de radicales (o concentración si se la divide por V_p); y ii) las concentraciones de monómeros por las dichas concentraciones $[A]_p$, $[B]_p$ en las partículas de polímero (principal sitio de la polimerización).

Para calcular las velocidades de reacción en el transcurso de una dada copolimerización a partir de las ecs. (56)-(58), se requiere conocer la evolución del número total de partículas $N_p(t)$, del número medio de radicales libres por partícula $\bar{n}(t)$ y de las concentraciones de monómeros en las partículas $[A]_p(t)$ y $[B]_p(t)$.

Las estimaciones de $N_p(t)$ y $\bar{n}(t)$ se realizan utilizando los mismos modelos vistos para las homopolimerizaciones en la sección 3 del presente Capítulo, pero utilizando coeficientes cinéticos medios (absorción, desorción, propagación y terminación en las partículas y en la fase acuosa) que contemplen la existencia de 2 especies radicalarias con características diferentes.

Las estimaciones de $[A]_p(t)$ y $[B]_p(t)$ se realizan suponiendo distribución de los monómeros de acuerdo a las proporciones del equilibrio en cada instante; utilizando un balance de volúmenes global y en cada fase; y empleando modelos de distribución del tipo i) coeficientes de partición constantes, ii) modelo de Morton, extendido por Guillot (1985) para el estudio de copolimerizaciones y iii) ecuaciones semiempíricas de Maxwell. Gugliotta *et al* (1995a) propusieron criterios para la elección del modelo de partición más adecuado (entre los 3 antes descriptos), para sistemas que involucran varios tipos de monómeros, con una amplia variedad de relaciones de reactividad y solubilidad en agua, además de diferentes procesos, contenidos de sólidos y cantidades de siembra (en el caso que la hubiera).

Nótese que, a diferencia de las polimerizaciones homogéneas en masa y en solución, donde la composición química del copolímero sólo depende de las relaciones de reactividad y del cociente de las concentraciones (o moles) de las especies monoméricas en el reactor; en este caso se debe conocer además como están distribuidas las especies entre las fases, porque la composición instantánea R_{pA}/R_p depende de $[A]_p/[B]_p$, más que de la relación de monómeros no reaccionados en el sistema N_A/N_B.

En lo que se refiere a la predicción de la DPM y del grado de ramificación, también son válidos los modelos discutidos en la sección 4.2, requiriéndose en este caso del conocimiento de un mayor número de parámetros cinéticos.

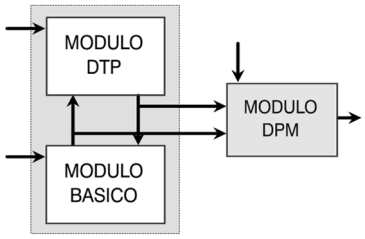
6.1. Resultados de la copolimerizaciones en emulsión

6.1.1. Síntesis discontinua de látex de NBR

Se considera la copolimerización en emulsión de acrilonitrilo (A) y butadieno (B) a baja temperatura para la producción de caucho nitrilo (o NBR); y un modelo matemático que surge de la extensión del desarrollado en la sección 5, para el caso de una copolimerización.

El mismo está basado en un esquema cinético que contempla reacciones en la fase acuosa y en la fase polímero, que no se las describirá por razones de brevedad, pero que pueden consultarse en Vega *et al*. (1997).

En la figura adjunta se presenta la estructura del modelo utilizado para la simulación de un proceso industrial, que incluye un módulo básico y un módulo de DTP interconectados que predicen la conversión de los monómeros, la composición del copolímero, la DTP y otras variables intermedias.



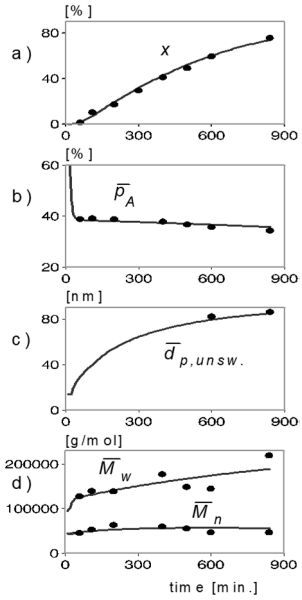
Por otra parte, el módulo de DPM recibe la información de los anteriores y predice los pesos moleculares medios y los grados de ramificación promedio.

Teniendo en cuenta que el acrilonitrilo es parcialmente soluble en agua y que se trata de un proceso industrial, el modelo considera: i) la nucleación de partículas por via micelar y homogéna; ii) polimerización de acrilonitrilo en el agua; iii) desorción de radicales de A desde las partículas hacia la fase acuosa; iv) presencia de impurezas e inhibidores propios de un sistema industrial; y v) condición *pseudo bulk* para el cálculo de los pesos moleculares y del grado de ramificación.

Para una copolimerización llevada a cabo en un reactor de 21 m^3, la figura siguiente compara las mediciones efectuadas a lo largo del proceso (en puntos) con las simulaciones del modelo (en línea continua) de a) la conversión gravimética total, *x*; b) la composición másica acumulada de acrilonitrilo en el copolímero, $\bar{p}_A$; c) el diámetro medio de las partículas (no hinchadas), $\bar{d}_{p,unsw}$; y d) los pesos moleculares medios en número y en peso, $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$.

La predicción de variables intermedias, que no se muestra por brevedad, indica que el sistema tiene un comportamiento cinético cercano al Caso II, con un $\bar{n}$ muy bajo en presencia de impurezas pero tendiente a 0,5 en buena parte del proceso.

Se observó además, que sólo el 0,2% del polímero fue formado en fase acuosa, siendo el principal sitio de polimerización las partículas de polímero.



En el Capítulo 14 se muestra el empleo del modelo antedicho, en forma conjunta con mediciones de balance de energía del proceso, con propósitos de monitoreo y control del proceso de producción industrial de NBR.

6.1.2. Síntesis de látex de SBR en un tren de reactores

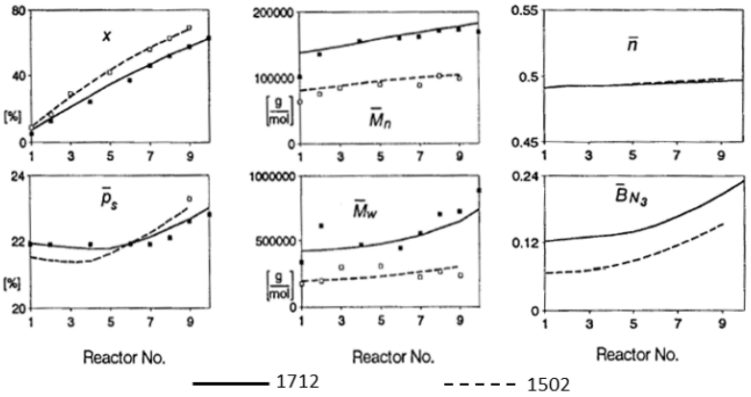
Se considera la copolimerización en emulsión de St y B llevada a cabo a baja temperatura en un tren de reactores (7 a 13 unidades) para la producción de caucho SBR; y un modelo matemático, basado en los anteriores y capaz de describir tanto i) la dinámica del proceso en la puesta en marcha o durante cambios en las condiciones de operación por modificación del nivel de producción requerido o del grado de SBR deseado; como ii) la operación del sistema bajo condiciones de estado estacionario.

El modelo tiene una estructura modular equivalente al de la sección 6.1.1 y está basado en un esquema cinético que incluye principalmente a las reacciones de iniciación redox (en la fase acuosa); y a las reacciones de propagación con los monómeros y con el polímero, de transferencias al monómero, al polímero, al CTA y de terminación (en la fase partículas de polímero).

El modelo considera i) propagación y terminación en fase acuosa despreciables (por la baja solubilidad en agua de los monómeros), ii) nucleación micelar de las partículas; iii) desorción de radicales desde las partículas despreciable; iv) distribución de las especies entre las fases de acuerdo al equilibrio, utilizando la extensión del modelo de Morton para las copolimerizaciones y considerando despreciables los cambios de volumen por mezcla; v) control difusional de las constantes de terminación y propagación en las partículas; vi) presencia de impurezas e inhibidores desactivantes y polimerizantes específicos del proceso de producción de

SBR (oxígeno, dímero del butadieno, vinilacetileno); y vii) cálculo de la DTP en base a modelos de balances de población. El mismo permite predecir las principales variables de interés del sistema (conversión, composición del copolímero, pesos moleculares medios, número medio de ramificaciones por molécula) a la salida de cada uno de los reactores del tren; y otras variables intermedias no mediables. Su descripción está fuera del alcance de este Capítulo, pero puede consultárselo en Gugliotta *et al*. (1995b).

En la siguiente figura se datos experimentales obtenidos por muestreo del proceso industrial a la salida de cada uno de los reactores, con resultados de simulación para la producción de dos grados diferentes de SBR: 1502 (en línea discontinua) y 1712 (en línea llena).



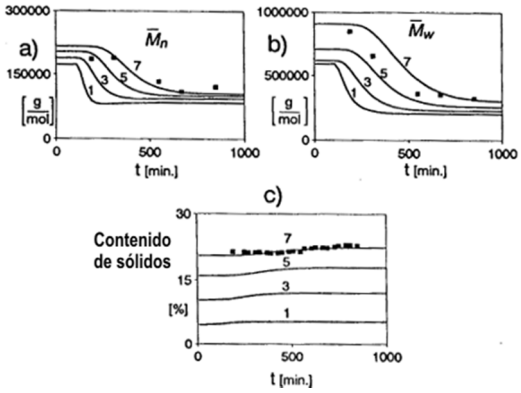
La planta industrial opera a niveles de producción de entre 50 y 110 Kg/min., con un contenido de sólidos del látex de entre 20 y 22% y conversiones de entre 60 y 70%. En la operación de estado estacionario normal, todos los reactivos ingresan al primer reactor y el producto se extrae del último reactor del tren.

Sobre la base de resultados de simulación no mostrados aquí, se ha observado que: a) todas las partículas se generan en el primer reactor del tren (Intervalo 1); b) el volumen de la fase monómero desaparece entre el cuarto y quinto reactor (final del Intervalo 2), mientras que el volumen de la fase polímero aumenta, y luego este último se reduce levemente por efecto de contracción volumétrica; c) la concentración de los monómeros en las partículas se mantiene prácticamente constante hasta el final del Intervalo 2 y luego se reduce hasta el final de la reacción; y d) el diámetro de las partículas $\bar{d}_{p,unsw.}$ aumenta a lo largo del proceso, alcanzando valores finales menores de 70 nm. Además, $\bar{n}$ adopta un valor cercano a 0,5 (Caso II). Por lo antes expuesto, es que *x* muestra un crecimiento prácticamente lineal en la mayor parte de la reacción, con un leve apartamiento de esa condición en los últimos reactores del tren mientras transcurre el Intervalo 3; mientras que la composición másica acumulada de estireno en el copolímero $\bar{p}_S$ varía suavemente, entre valores de 21-23,5% (ver figura anterior), debido a que las relaciones de reactividad de los monómeros adoptan valores cercanos a uno.

Por otra parte, la composición de CTA en las partículas $[X]_p$ se reduce linealmente a lo largo del proceso, lo que da lugar a un aumento de $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ y del número de ramificaciones trifuncionales por molécula $\bar{B}_{N3}$; observándose que mientras que $\bar{M}_n$ crece en forma lineal, $\bar{M}_w$ y $\bar{B}_{N3}$ muestran un crecimiento más pronunciado por efecto de las ramificaciones, una vez que se acaba la fase monómero (comienzo del Intervalo 3) y aumenta la concentración de polímero en las partículas.

Dado que se trata de un modelo dinámico, el mismo es capaz de simular operaciones transitorias. En lo que sigue, se muestra una operación de cambio de grado entre 1712 y 1502 (de menor peso molecular), producida en planta industrial en un tren de 7 reactores.

La figura adjunta muestra los datos experimentales obtenidos en el último reactor y los resultados de simulación en los reactores 1, 3, 5 y 7 para $\bar{M}$n, $\bar{M}$w y el contenido de sólidos del látex.

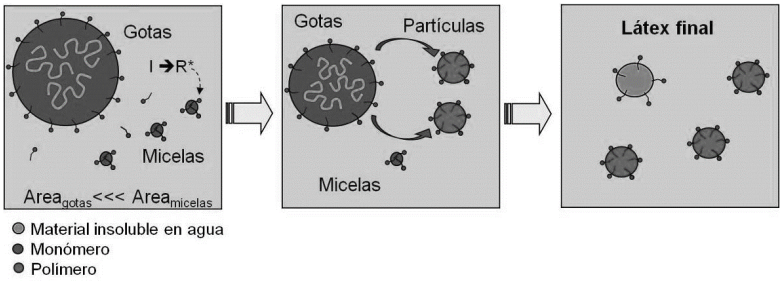


Obsérvese que el modelo matemático es capaz de predecir adecuadamente la operación estacionaria del proceso, así como predecir su comportamiento dinámico.

7. INCOPORACIÓN DE MATERIALES PREFORMADOS EN LAS PARTÍCULAS Y POLIMERIZACIONES EN MINIEMULSIÓN

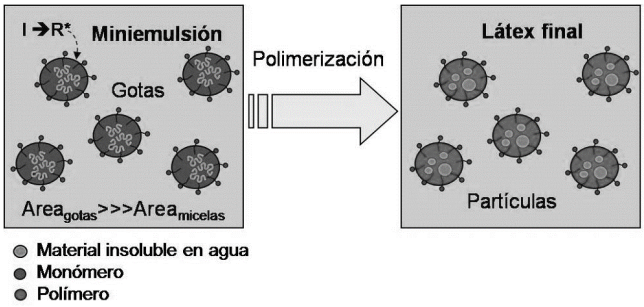
Las polimerizaciones en emulsión convencionales presentan limitaciones cuando se emplean monómeros muy hidrofóbicos o cuando se desea incorporar un segundo material preformado como una resina polimérica, un compuesto orgánico o un material inorgánico. La siguiente figura esquematiza la polimerización en emulsión en presencia de un material preformado altamente hidrófobico. Como ya se mencionó, la nucleación de las gotas de monómero, que en este caso contienen el material preformado, *es muy poco probable* ya que el área de gotas es mucho menor que el área de micelas. Por lo tanto, la formación de partículas ocurre por entrada de los radicales a las micelas o a través de las otras vías de nucleación previamente discutidas en la sección 2.2.2, y luego crecen por polimerización del monómero que difunde desde las gotas. Sin embargo, la transferencia del material preformado a través de la fase acuosa se encuentra difusionalmente limitada y por lo tanto no puede ser incorporado eficientemente dentro de las partículas de polímero. Esto origina una dispersión más heterogénea formada por i) partículas que

solo contienen el polímero obtenido por polimerización del monómero, y ii) partículas ricas en el material preformado; siendo normalmente indeseable esta falta de uniformidad, debido a que al dar lugar a un látex heterogéneo, afecta negativamente sus propiedades de uso (o aplicación) final.



Este problema se evitaría si la nucleación ocurriera directamente en las gotas de monómero, donde se encuentra el material que se desea incorporar, no requiriéndose la difusión del mismo entre las fases. La nucleación en gotas sólo puede ocurrir si el área total de gotas de monómero es mayor que el área de las micelas, requiriéndose para ello tamaños de gotas sub–micrométricos. Ugelstad *et al*. (1973) fueron los primeros en demostrar que bajo ciertas condiciones en las que el tamaño de las gotas de una emulsión sea suficientemente pequeño, la nucleación de las gotas de monómero puede contribuir de manera significativa a la formación de partículas. Esto llevó al desarrollo de las denominadas polimerizaciones en miniemulsión.

La diferencia principal de la miniemulsión con la emulsión convencional es el tamaño de gotas de la dispersión. En una miniemulsión las gotas son mucho más pequeñas, con diámetros entre 50 – 500 nm. De esta manera, se genera un área de gotas muy elevada, que favorece su nucleación durante la polimerización. En efecto, durante una polimerización en miniemulsión se busca que la nucleación ocurra en estas pequeñas gotas previamente *estabilizadas*, tratando de evitarse la formación de partículas por otros mecanismos de nucleación (micelar u homogénea). La siguiente figura esquematiza el proceso de polimerización en miniemulsión ideal en presencia de un material preformado, observándose que la nucleación en gotas evita en gran medida la transferencia de materia de los componentes a través de la fase acuosa, lo que permite incorporar eficientemente materiales altamente hidrofóbicos a las partículas de polímero.



Además de la capacidad de incorporar materiales insolubles en agua dentro de las partículas de polímero, la polimerización en miniemulsión tiene las principales ventajas de la polimerización en emulsión convencional, en el sentido de evitar el uso de solventes orgánicos, ser de fácil control térmico, poder realizarse a elevadas velocidades de polimerización, y poder producir altos pesos moleculares, debido a la compartimentación de los radicales libres. Además, en general es posible trabajar a mayores contenidos de sólidos que con las polimerizaciones en emulsión convencional.

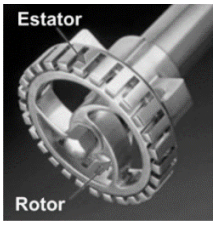
7.1. Preparación de miniemulsiones

La formulación típica de una miniemulsión incluye agua, un monómero o una mezcla de monómeros, en determinados casos un material preformado, un emulsificante eficiente que previene la coagulación de las gotas y un compuesto de bajo peso molecular insoluble en agua, denominado *coestabilizante*, que protege a las gotas contra la degradación difusional (o *Ostwald ripening*). El concepto de miniemulsión no está restringido a una dispersión de una fase orgánica en una fase acuosa (sistema directo o *aceite en agua*), sino que también se aplica al sistema inverso (o *agua en aceite*), si bien en lo que sigue se tratará el sistema aceite en agua.

Para obtener una miniemulsión directa, se prepara una fase acuosa que contiene agua, emulsificante y *buffer*, y una fase orgánica constituida por los monómeros, el coestabilizante y en algunos casos un polímero preformado u otro material insoluble en agua que se desee incorporar. El proceso comienza con la mezcla de ambas fases por agitación mecánica formando una pre–emulsión, que luego se homogeiniza (miniemulsificación) para obtener la miniemulsión, como se lo mostró esquemáticamente en la sección 1.7.1 del Capítulo 8.

Independientemente de la técnica que se emplee para la miniemulsificación, esta etapa involucra los procesos de: a) deformación y ruptura de las gotas; b) estabilización con el emulsificante del área interfacial adicional generada; y c) coalescencia de las gotas no estabilizadas, reduciéndose la dispersidad de la distribución de tamaños de gotas (*droplets size distribution* o DSD) en la miniemulsión. Los métodos que comúnmente se utilizan en la etapa de minimulsificación se discuten a continuación e incluyen la agitación con rotor–estator, la homogenización de alta presión, y el ultrasonido.

7.1.1. Agitación con rotor–estator

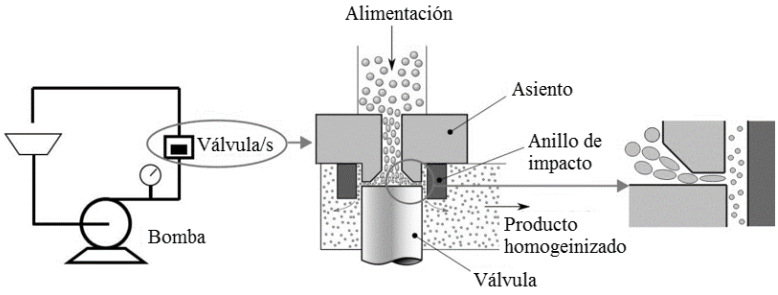


Los dispositivos rotor–estator son agitadores mecánicos de elevada velocidad como los que observan en la figura adjunta, donde se muestra un cabezal típico. El mismo consiste de un rotor (móvil) y un estator (estático) generando entre los componentes una elevada energía de corte y turbulencia que provoca la ruptura de gotas.

El tamaño de gota más pequeño que puede obtenerse con este sistema está directamente relacionado con el tamaño del remolino turbulento más pequeño que se pueda generar, el que a su vez depende de la velocidad de agitación, de la geometría del cabezal mezclador, de la separación entre los componentes rotor y estator, y del recipiente en el que se realiza la operación.

7.1.2. Homogeinización de alta presión

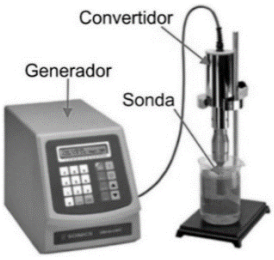
En un homogeneizador de alta presión, la dispersión se presuriza por una bomba de desplazamiento positivo y se la obliga a fluir a alta velocidad a través de una válvula con una abertura muy estrecha. La siguiente figura muestra el esquema del funcionamiento de este equipo con recirculación y un esquema detallado de la válvula.



La dispersión que atraviesa la válvula incide sobre el anillo de impacto y se descarga finalmente como un producto homogeneizado. La apertura de la válvula se controla por la presión aplicada al vástago de la misma. Algunos equipos cuentan con una segunda válvula en serie para reducir el gradiente de presión en dos etapas y maximizar la intensidad de homogenización. La ruptura de las gotas se debe principalmente a las fuerzas de extensión que sufren las mismas al atravesar la válvula, y al efecto de cavitación y fuerzas de impacto allí presentes. Tanto el diámetro medio de gotas, como el ancho de la DSD disminuyen con el número de veces que la miniemulsión circula por el homogeneizador.

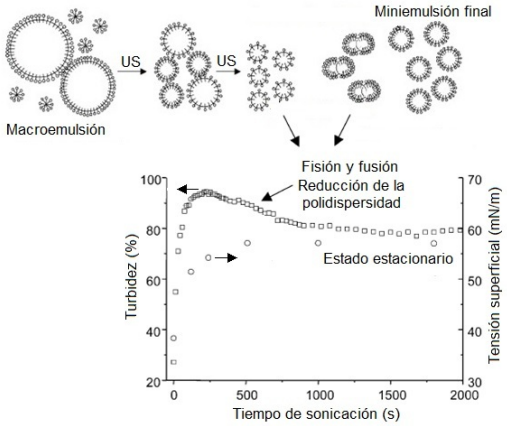
7.1.3. Ultrasonido

El sonicador es un dispositivo del tipo del mostrado en la figura adjunta, que produce ondas de ultrasonido. Consta de tres componentes principales: i) el generador que transforma la corriente alterna en energía eléctrica de alta frecuencia; ii) el convertidor, que es un dispositivo cilíndrico conectado al generador, que transforma la energía eléctrica en vibraciones mecánicas; y iii) la sonda que está conectada al convertidor, transmitiendo y amplificando la vibración.



Durante la operación de sonicación, la sonda se sumerge en el líquido y la punta de la sonda se expande y contrae para producir la intensidad adecuada. El ultrasonido generado por la sonda causa la oscilación de las moléculas del líquido respecto a su posición en la medida que la onda se propaga. Durante los ciclos de compresión la distancia entre las moléculas decrece, mientras que la misma aumenta durante los ciclos de rarefacción. La rarefacción resulta en una presión negativa que puede causar la formación de cavidades (burbujas) que van creciendo. En el ciclo de compresión subsiguiente de la onda, las burbujas se ven obligadas a contraerse y pueden incluso desaparecer totalmente. Las ondas de choque producidas en el colapso total de las burbujas causan la ruptura de las gotitas de monómero de los alrededores. Estas gotas más pequeñas se deben estabilizar por adsorción sobre su superficie del emulsificante presente en el medio acuoso.

Antonietti y Landfester (2002) investigaron el proceso de miniemulsificación por ultrasonido, realizando mediciones de tensión superficial y de turbidez a lo largo del tiempo de sonicación, como se detalla en la figura adjunta.



Al comienzo del proceso de miniemulsificación, el tamaño de gotas se reduce rápidamente como muestra el aumento de la turbidez de la miniemulsión. Estos elevados valores de turbidez reflejan un importante aumento del número de gotas con alta dispersidad del tamaño de las mismas, como consecuencia de la competencia de los procesos de ruptura y coalescencia. Durante la miniemulsificación, el

emulsificante presente en la fase acuosa se debe distribuir en una mayor área interfacial asociada a la formación de gotas más pequeñas (y número mucho mayor). A medida que el emulsificante es adsorbido en el área interfacial generada, se incrementa la tensión superficial debido a la reducción de la concentración de emulsificante libre en la fase acuosa. La dispersidad de la DSD va disminuyendo con el tiempo de aplicación del ultrasonido por procesos de ruptura y coalescencia de las gotas, hasta alcanzarse un estado estacionario en el cual las mediciones de turbidez y tensión superficial se vuelven constantes. Se ha observado que el proceso de adsorción del emulsificante es más lento que el de ruptura de gotas, necesitándose un tiempo superior para alcanzar valores de tensión superficial cercanos al estacionario.

Como la energía del ultrasonido se aplica en una región limitada alrededor de la sonda del sonicador, es necesario mantener agitada la dispersión a homogenizar para que todas las gotas de monómero pasen a través de dicha región. Además, generalmente la operación de sonicación se lleva a cabo en un recipiente refrigerado, para eliminar el calor generado durante dicho proceso.

Entre los equipos mencionados anteriormente, el rotor–estator y principalmente el sonicador, tienen como desventaja su escalado para aplicaciones industriales. Esto se debe a que el tamaño de gotas que se puede obtener durante la homogeneización de un volumen fijo depende de la potencia aplicada, lo cual limita el volumen que se puede homogenizar con un equipo determinado; y generalmente se aplican para pequeñas cantidades. En cambio, el homogeneizador de alta presión no presenta este inconveniente y es el que mejor se adapta para aplicaciones industriales. Actualmente, los homogeneizadores de alta presión industriales están disponibles, por ejemplo, en la industria láctea. Cabe destacar también que el homogeneizador de alta presión es el equipo más eficiente en cuanto a la reducción del tamaño de las gotas, permitiendo obtener menores tamaños que con el sonicador. Este último es a su vez más eficiente que el sistema rotor–estator en cuanto a reducción del tamaño de las gotas.

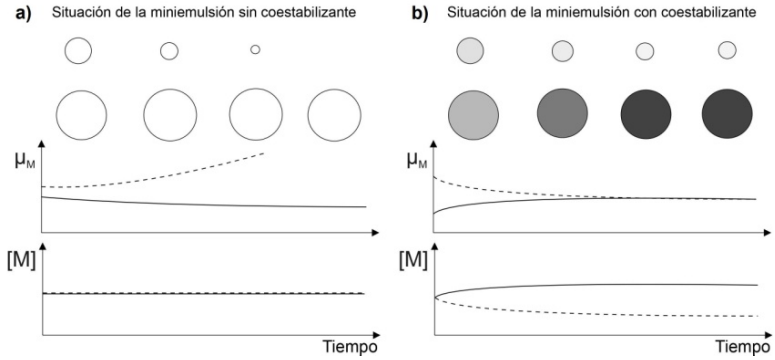
7.1.4. Influencia de los coestabilizantes y emulsificantes

Durante el proceso de miniemulsificación, la DSD que se obtiene depende de la interacción entre los siguientes fenómenos que ocurren simultáneamente (Ronco, 2014): a) la ruptura de las gotas, que depende del dispositivo de homogeneización y de la energía aplicada por unidad de volumen, así como de la tensión interfacial y la relación de viscosidad entre la fase dispersa y la fase continua; b) la degradación de las gotas por difusión del monómero, que se puede reducir por la adición de un coestabilizante; y c) la coalescencia de las gotas, que está controlada por el tipo y la concentración del emulsificante.

En una miniemulsión, la distribución de tamaños de gotas es generalmente ancha. La diferencia de potencial químico $\Delta\mu_M$ del monómero M contenido en gotas de radios r_1 y r_2 se calcula como:

$$\frac{\Delta\mu_M}{RT} = \frac{2\sigma\overline{V}_M}{RT}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \tag{59}$$

donde σ es la tensión interfacial entre las gota y el agua, $\bar{V}_M$ representa el volumen molar del monómero, R es la constante universal de los gases y T la temperatura. Por lo tanto, si r1 > r2, el potencial químico del monómero μM en la gota pequeña es mayor que el de la gota grande, y esto ocasiona la difusión del monómero desde las gotas pequeñas a las grandes; efecto que se conoce como Ostwald ripening (o degradación difusional). Esta es la causa de la degradación de la miniemulsión por difusión del monómero, que provoca la transferencia del monómero desde la gota pequeña a la grande y el crecimiento de esta última, incrementando ΔμM (entre ambas gotas), y provocando finalmente la desaparición de la más pequeña, como se describe en la parte a) de la siguiente figura. En ella se representa la evolución en el tiempo de dos gotas de diferentes tamaños y las variables μM y concentración de monómero en las gotas [M]=[M]d para cada tipo de gota, indicándose en líneas de trazos los valores para la más pequeña y en líneas continuas los correspondientes a la gota de mayor tamaño.



Se ha propuesto contrarrestar la degradación difusional por adición a la fase orgánica de pequeñas cantidades de un compuesto altamente insoluble en agua. De esta manera se previene o retarda el fenómeno *Ostwald ripening*, ya que éste compuesto permite compensar y equilibrar el μ_M del monómero en gotas de diferentes tamaños, como se muestra en la parte b) de la figura anterior. En este sentido, la difusión del monómero desde la gota pequeña a la más grande se compensa por el aumento de la concentración del coestabilizante en la gota más pequeña.

Los coestabilizantes generalmente usados son principalmente alcoholes grasos (ej. alcohol cetílico), alcanos de longitudes de cadena largas (ej. hexadecano) y monómeros de cadena hidrocarbonada larga (ej.: acrilato de octadecilo, metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo). Comúnmente, fracciones volumétricas de 2 a 4% son suficientes para prevenir la degradación de la miniemulsión, y no se han observado mejoras importantes empleando contenidos mayores del mismo. El empleo de monómeros de cadena hidrocarbonada larga tiene la ventaja que se

incorporan covalentemente al polímero (en muy baja composición); mientras que en los casos restantes el coestabilizante se encontrará en las partículas, pero no formando parte del polímero. Finalmente, se ha considerado también el empleo de otros compuestos con baja solubilidad en agua para reducir la degradación difusional, como iniciadores del tipo peróxido de laurílo

Convencionalmente se ha establecido que un coestabilizante efectivo es un compuesto altamente insoluble en agua, con alta solubilidad en el monómero y bajo peso molecular. Sin embargo, compuestos de alto peso molecular como son los polímeros también pueden emplearse para reducir el fenómeno *Ostwald ripening*. Aunque la eficiencia de estos compuestos es menor respecto a los coestabilizantes convencionales, es posible reducir la degradación difusional durante un tiempo suficiente para llevar a cabo la polimerización con nucleación en gotas. Cuando se utiliza un polímero como coestabilizante hay que tener en cuenta un conjunto de consideraciones como: i) su solubilidad máxima en el monómero; ii) el incremento de la viscosidad de la fase orgánica producido por la incorporación del polímero, que puede influir en la reducción del tamaño de gotas de la miniemulsión; iii) el peso molecular de dicho polímero, que cuando es grande puede limitar la reduccón del diámetro de la gota que lo aloja; y iv) la capacidad máxima de hinchamiento del polímero.

Por otra parte, la coalescencia de las gotas se controla por el tipo y la concentración del emulsificante. Se ha empleado una amplia variedad de emulsificantes para diferentes sistemas en miniemulsión. Así por ejemplo, se han utilizado emulsificantes no reactivos aniónicos, catiónicos, no inónicos, como también emulsificantes reactivos o *surfmers*.

Las características requeridas para el emulsificante utilizado en la preparación de miniemulsiones son las mismas que se buscan para una emulsión convencional, es decir: a) la estructura molecular del emulsificante debe presentar una parte polar y otra no polar; b) debe ser más soluble en la fase acuosa de manera que esté fácilmente disponible para la adsorción sobre la superficie de las gotas de monómero; c) debe poder adsorberse fuertemente y no desplazarse con facilidad cuando dos gotas colisionan; d) debe permitir reducir la tensión interfacial entre las fases orgánica y acuosa a 5×10^{-3} N/m o menos; y e) debe ser suficientemente económico, no tóxico, y seguro para manipularlo. Una amplia variedad de emulsificantes comerciales cumplen con estos requerimientos.

La cantidad de emulsificante debe ser suficiente para tener un buen recubrimiento de las gotas, pero evitando su exceso, que puede formar micelas y dar origen a nucleación micelar durante la polimerización. Antonietti y Landfester (2002) investigaron el efecto de la variación de la concentración de SLS (o SDS) en miniemulsiones de St. Observaron que el aumento de la concentración de SLS permite reducir el diámetro de gotas y generar un buen recubrimiento de las mismas por el emulsificante. Sin embargo, con exceso de SLS las gotas coexisten con micelas, las cuales podrían generar nucleación micelar durante la polimerización. Contrariamente, bajas concentraciones de SLS generan látex con tamaños de partículas

mayores, que no están bien recubiertas por emulsificante, y pueden resultar inestables. De estos resultados se deduce que la concentración de emulsificante tiene un papel primordial en la polimerización en miniemulsión, no sólo porque su presencia evita la coalescencia de las gotas durante el proceso de miniemulsificación; sino porque dependiendo de su concentración, puede dar lugar a la formación de partículas por nucleación micelar (a concentraciones elevadas), o a la inestabilización del látex (a concentraciones muy bajas).

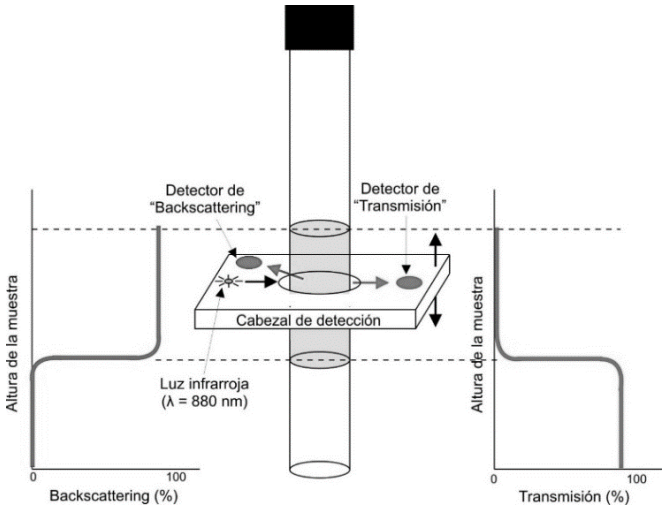
7.2. Estabilidad de las miniemulsiones

La estabilidad de las miniemulsiones, una vez preparadas, se debe determinar para garantizar la preservación de las nanogotas hasta su polimerización y durante la misma. Las miniemulsiones pueden degradarse por la ocurrencia de diferentes fenómenos como difusión del monómero, coalescencia de las gotas o floculación, sedimentación y *creaming*. Como se mostró en el Capítulo 8, el *creaming* tiene lugar cuando la fase dispersa es menos densa que la fase continua, y la sedimentación cuando ocurre lo contrario. Mientras más pequeño sea el tamaño de las gotas, más estable es la miniemulsión en relación a la sedimentación. Por lo tanto, el tipo y la cantidad de emulsificante y coestabilizante, el equipo de homogeneización, potencia y tiempos empleados, como también la temperatura a la que se encuentra la miniemulsión son factores que determinan su estabilidad.

La estabilidad de las miniemulsiones se puede evaluar determinando el diámetro promedio de las gotas y la DSD a lo largo del tiempo, empleando para ello técnicas de caracterización de tamaños, como las Dispersión de Luz Dinámica (DLS) y Fraccionamiento Hidrodinámico Capilar (CHDF), vistas en el Capítulo 8. También, se han empleado otras técnicas indirectas, como la medición del tiempo necesario para la aparición de una línea visible de *creaming* en la miniemulsión, o midiendo la fracción de monómero separado por ultra centrifugación. Más recientemente, varios autores han determinado la estabilidad de miniemulsiones mediante la técnica de Dispersión de Luz Múltiple que emplean los equipos *Turbiscan* (Ronco, 2014). Esta técnica, permite una rápida detección de cambios en el tamaño de gotas y/o en la concentración local, durante la desestabilización de una miniemulsión, por *creaming*, sedimentación o coalescencia de las gotas; y tiene la ventaja de no requerir de la dilución de la miniemulsión, que puede afectar el equilibrio del sistema.

La medición se basa en la iluminación de la muestra sobre un tubo vertical con una fuente de luz infrarroja de 880 nm de longitud de onda. Luego, la luz dispersada por las gotas de la miniemulsión se detecta a 180 º (detector de transmisión) y a 45 º (detector de *backscattering*) con respecto a la fuente de luz. El detector de transmisión recibe la luz transmitida a través de la muestra, mientras que el detector de *backscattering* mide la luz retrodispersada. El cabezal de detección explora toda la altura de la muestra (aproximadamente 55 mm) adquiriendo datos de transmisión y de *backscattering* con un paso de 40 μm. En la siguiente figura se

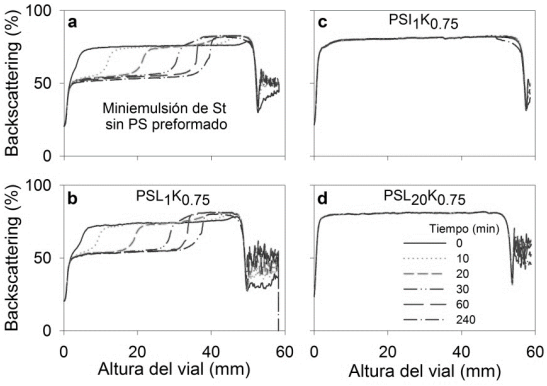
muestra un esquema del principio de detección del equipo. Las curvas que se obtienen proporcionan el porcentaje de luz transmitida y retrodispersada como una función de la altura de la muestra a diferentes tiempos. Esta técnica permite una visualización muy temprana del *creaming*, sedimentación y coalescencia / floculación. El *creaming* se puede detectar fácilmente debido a que la intensidad de *backscattering* disminuye en la parte inferior de la muestra (proceso de clarificación) y aumenta en la parte superior debido al aumento en la concentración de la fase dispersa. Por el contrario, en el caso de la sedimentación, el *backscattering* aumenta en la parte inferior de la muestra.



Debido a que la existencia de coalescencia / floculación aumenta el tamaño de las gotas y se reduce su concentración, ellas conducen a una variación (por lo general una disminución) del *backscattering* en toda la altura de la muestra. En esta figura se presentan también las señales de *backscattering* y transmitancia para una separación total de la miniemulsión por *creaming*.

La siguiente figura muestra un estudio de estabilidad coloidal de emulsiones acuosas de mezclas de St/PS obtenidas a temperatura ambiente como señales de *backscattering* en función de la altura del tubo y a lo largo de 240 min. La parte a muestra los resultados de una miniemulsión de St que contiene 4% en base al monómero (wbm) de HD, como coestabilizante, y a la que no se le ha incorporado polímero preformado. Para esta miniemulsión, la señal de *backscattering* a lo largo del vial (o tubo que contiene la muestra) experimentó cambios durante el ensayo, debido a que la fase dispersa se fue concentrando en la parte superior de la muestra. Como se comentó antes, este fenómeno es conocido como *creaming*, y también se observó en la miniemulsión preparada con 1% respecto de la fase orgánica (wbop) de PS de bajo peso molecular, PS_L ($PSL_1K_{0.75}$), que se presenta en la parte b de la figura. Sin embargo, al incrementar el peso molecular del PS preformado ($PSI_1K_{0.75}$) o su concentración ($PSL_{20}K_{0.75}$), fue posible mejorar significativamente

la estabilidad de la miniemulsión (partes c y d), evitándose la aparición de *creaming*. (Nótese que PSL corresponde a PS de M_n = 15200 g/mol y M_w = 33400 g/mol; mientras que para PSI M_n = 54400 g/mol y M_w = 380800 g/mol.) Un comportamiento similar al aquí mostrado (Ronco, 2014) fue también observado para la miniemulsiones de MMA/PMMA.



La existencia de *creaming* en la miniemulsión depende del tamaño de las gotas; y la velocidad a la que ocurre se puede calcular a partir de la ecuación de velocidad límite de gotas de la ley de Stokes, dada por:

$$v_{Stokes} = \frac{d_d^2 \left(\rho_d - \rho_f\right) g}{18\ \eta} \tag{60}$$

donde ρ_d y ρ_f son las densidades de las gotas y de la fase acuosa (o fase continua), respectivamente, g la aceleración de la gravedad, y η la viscosidad de la fase continua. A partir de la ec. (60) se observa que las gotas de mayor tamaño presentan mayores velocidades de *creaming* que las más pequeñas.

7.3. Nucleación en polimerizaciones en miniemulsión

Una vez formada la miniemulsión, el proceso de polimerización puede iniciarse mediante la adición de un iniciador soluble en agua, formándose los radicales en la fase acuosa por la descomposición del iniciador, o empleando iniciadores solubles en fase orgánica que generan radicales dentro de las gotas de monómero por encontrarse previamente disueltos en las mismas. Los iniciadores solubles en la fase acuosa generan radicales que suelen ser demasiado hidrofílicos para entrar directamente a la fase orgánica. Por ello, estos radicales primero deben reaccionar con el monómero presente en la fase acuosa hasta alcanzar una longitud que los haga suficientemente hidrofóbicos como para ser absorbidos por las gotas.

En una polimerización en miniemulsión, el hecho que se produzca la nucleación en gotas es un factor importante que asegura la formación de partículas poliméricas con la composición deseada a partir de la formulación inicial. A pesar de su importancia, este mecanismo no está totalmente entendido, y ha dado lugar a resultados conflictivos y a diferentes teorías. En este sentido, algunos autores creen que en las polimerizaciones en miniemulsión se obtienen DTPs angostas, mientras

que otros reportan largos períodos de nucleación, y afirman que la polimerización en miniemulsión intrínsecamente genera DTP anchas, lo que resulta una ventaja para la producción de látex con altos contenidos de sólidos y baja viscosidad.

La consideración de la nucleación en gotas como único mecanismo de formación de partículas ha generado tambien cierta controversia. Para algunos autores, la nucleación de todas las gotas es una característica intrínseca de la polimerización en miniemulsión, mientras que otros piensan que sólo se nuclea una fracción de las gotas. En relación a esto último, se ha reportado la existencia de otros mecanismos de nucleación, distintos a la nucleación en gotas, como la nucleación micelar en determinadas polimerizaciones en miniemulsión con altas concentraciones de emulsificante. Sin embargo, en la mayoría de los casos se evita la presencia de micelas ajustando la concentración de emulsificante y las condiciones de homogeneización. Pero aún en estas condiciones, podría haber nucleación homogénea causada por la precipitación de oligoradicales que crecieran en la fase acuosa. En la polimerización en miniemulsión de estireno y acrilato de n–butilo, Huang *et al.* (1998) observaron que al incrementar la concentración de emulsificante, pero manteniéndola por debajo de la CMC, la contribución a la formación de partículas por nucleación homogénea aumenta, como consecuencia de una mayor capacidad de estabilización con emulsificante de una mayor área interfacial. También se ha reportado la ocurrencia de nucleación homogénea en la síntesis de látex híbridos dando origen a partículas homogéneas compuestas solamente por el polímero formado a partir de los monómeros. Dado que estos mecanismos de nucleación secundaria se ven favorecidos cuando se emplean iniciadores solubles en fase acuosa, los mismos pueden reducirse con el uso de iniciadores solubles en fase orgánica.

La determinación del número de gotas (N_d) de la miniemulsión y la evolución del número de partículas (N_p) a lo largo de la polimerización, como de la DSD y la DTP, permiten inferir sobre el mecanismo de nucleación involucrado. En una polimerización en miniemulsión donde la nucleación en gotas sea el principal mecanismo de formación de partículas, N_d y N_p deberían ser semejantes. Por lo tanto, si se calcula el cociente N_p/N_d se puede inferir que: i) una alta eficiencia de nucleación en gotas daría $N_p/N_d \approx 1$; ii) una significativa formación de partículas por mecanismos de nucleación secundaria (micelar, homogéna), con respecto a las gotas de la miniemulsión, resultaría en $N_p/N_d >> 1$; y iii) una ineficiente nucleación de gotas y la desintegración de las gotas no nucleadas por difusión del monómero a las partículas en crecimiento, se visualizaría como $N_p/N_d << 1$.

7.4. Aplicaciones de las polimerizaciones en miniemulsión

7.4.1. Síntesis de látex con alto contenido de sólidos y viscosidad controlada

La obtención de látex con alto contenido de sólidos, es un aspecto industrialmente importante, pero en la práctica el contenido de sólidos está limitado por la viscosidad de los látex. Sin embargo, al incrementar la dispersidad del tamaño de partículas, puede reducirse la viscosidad, ya que las partículas pequeñas ocupan los espacios huecos que quedan entre las partículas de mayor tamaño. La dispersidad es una característica frecuente en los látex sintetizados por polimerización en miniemulsión, debido a los largos períodos de nucleación que originan DTP anchas. Por esta razón, es posible sintetizar látex con altos contenidos de sólidos (superiores al 60%) mediante polimerización en miniemulsión y con viscosidades mucho menores que las de los mismos látex sintetizados por polimerización en emulsión convencional.

7.4.2. Síntesis de látex híbridos

La producción de látex poliméricos híbridos, tiene un importante interés no sólo académico sino también industrial, para la producción de materiales libres de solventes orgánicos que combinan las propiedades positivas de dos polímeros en forma sinérgica, esperándose mejores propiedades en el material resultante como consecuencia del contacto íntimo entre sus componentes. La característica de la polimerización en miniemulsión de evitar la transferencia de materia a través de la fase acuosa, ha permitido incorporar entre otras a resinas alquídicas, epóxidicas, poliuretánicas y malamínicas, en formulaciones de miniemulsiones de monómeros acrílicos, con el objetivo de sintetizar recubrimientos o adhesivos en base acuosa. Así por ejemplo, se han sintetizado nanopartículas híbridas poliuretano/acrílicas por polimerización en miniemulsión, con el propósito de obtener un adhesivo sensible a la presión, en una única etapa de polimerización en la cual ocurren al mismo tiempo reacciones de polimerización radicalaria y de policondensación. Se han producido también nanopartículas híbridas acrílico/alquídicas por polimerización en miniemulsión, con el fin de obtener un recubrimiento libre de solventes orgánicos, con altos contenidos de sólidos (50%), analizándose la estructura molecular del polímero híbrido y la reducción del contenido de VOCs por post–polimerización con iniciadores redox. Más recientemente se han producido nanopartículas híbridas de poliestireno/polibutadieno para aplicaciones en materiales resistentes al impacto (Ronco, 2014) y de acrílico/melamina para su empleo en recubrimientos reticulables (Córdoba, 2018), ambos con bajo impacto ambiental.

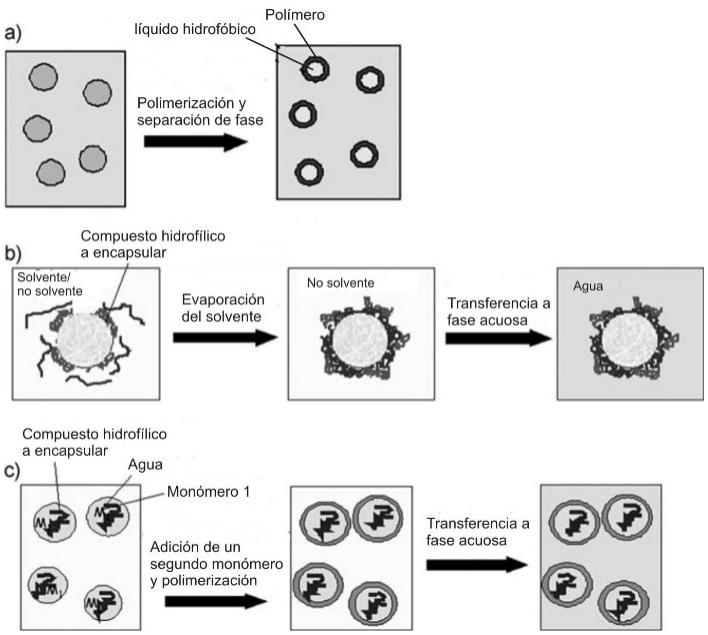
7.4.3. Encapsulación de compuestos inorgánicos y otros

La encapsulación de compuestos inorgánicos en matrices poliméricas es de gran interés para la industria cosmética, farmacéutica, de pinturas, y para obtener partículas reforzadas que pueden emplearse como rellenos de polímeros. Así, se ha demostrado las ventajas de la polimerización en miniemulsión como método para encapsular compuestos inorgánicos, tales como el TiO_2, que se encuentran dispersos en las gotas de monómero. Por otra parte, se estudió también la encapsulación mediante polimerización en miniemulsion de $CaCO_3$ en partículas de poliestireno (PS) conteniendo hexadecano como coestabilizante, extendiendo luego el método a la encapsulación de negro de humo.

La polimerización en miniemulsión de estireno también se ha empleado para encapsular colorantes fluorescentes, para obtener partículas que puedan emplearse como trazadores, y magnetita con potenciales aplicaciones biomédicas, como por ejemplo la detección por resonancia magnética y la destrucción de células tumorales por hipertermia.

7.4.4. Encapsulación de líquidos

Una aplicación de la polimerización en miniemulsión que ha tenido mucho interés en los últimos tiempos, es la síntesis de nanocápsulas que permitan contener líquidos hidrofóbicos o hidrofílicos. La figura adjunta resume los diferentes métodos en miniemulsión que se emplean para éste propósito. En el caso a), se prepara una miniemulsión directa, con la fase orgánica formada por monómeros y un aceite orgánico en alta concentración.



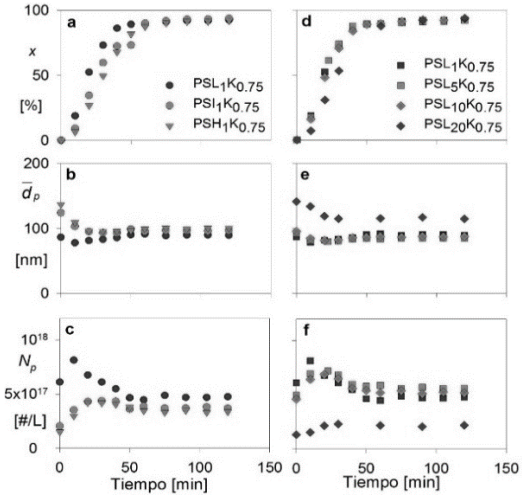
Durante la polimerización, el polímero formado y el aceite separan en fases, dando lugar a las nanocápsulas.

Por otra parte, algunos líquidos hidrófilos, que contengan disuelto alguna droga o agente terapéutico, pueden encapsularse mediante polimerización en miniemulsión inversa, empleando procesos de nanoprecipitación (caso b), o técnicas de polimerización interfacial (caso c). Después de la formación de las nanocápsulas, la fase hidrófoba continua se puede eliminar y se sustituye por un medio acuoso (Landfester, 2009). Estos métodos permiten obtener nanocápsulas que pueden estar constituidas por polímeros biocompatibles y biodegradables, para diferentes aplicaciones biomédicas, como sistemas de liberación de drogas o marcadores.

7.5. Ejemplos de polimerizaciones en miniemulsión

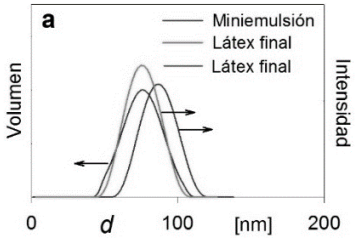
7.5.1. Polimerización de estireno en presencia de PS

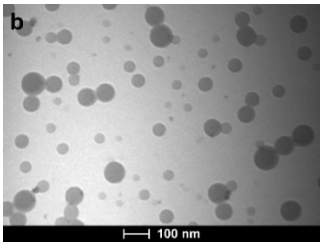
En lo que sigue se presentan resultados de la polimerización del St en presencia de PS (con su concentración indicada como subíndice de PSL, PSI o PSH en el código de cada polimerización) y con KPS como iniciador con su concentración expresada como subíndice de K), analizándose el efecto de peso molecular del PS (PSL, PSI o PSH) y de su concentración sobre el proceso de nucleación de gotas y sobre la cinética de polimerización. En la siguiente figura, se muestra las evoluciones de la conversión, el diámetro de las partículas y el número de partículas a lo largo de diferentes polimerizaciones, indicándose en la columna izquierda el efecto de la inclusión de PS preformado de distintos pesos moleculares; y en la columna derecha la influencia de la concentración de PS inicial. Los resultados muestran diferencias en los perfiles de las tres variables analizadas, notándose además que N_p se ve influenciada por el diámetro de las gotas y por la concentración y peso molecular del PS preformado.



Con bajos contenidos de PSL (≤ 10% wbop), la fase orgánica no presenta una viscosidad alta, lo que permite obtener $\bar{d}_d$ bajos (alrededor de 100 nm). Esto produce un gran área de gotas, generándose una alta fracción de partículas por nucleación de gotas (con $N_p/N_d \approx 1$). Sin embargo, aunque los valores finales de $N_p/N_d \approx 1$ en $PSL_1K_{0.75}$, en las reacciones $PSL_5K_{0.75}$ y $PSL_{10}K_{0.75}$, que involucran una mayor concentración de polímero preformado, las evoluciones de N_p y $\bar{d}_p$ muestran la formación de partículas por mecanismos secundarios de nucleación, principalmente nucleación homogénea por la ausencia de micelas. Se observa que N_p se incrementa al comienzo de la polimerización debido a la formación temprana de nuevas partículas por nucleación secundaria y luego se reduce probablemente como debido a la desaparición de gotas no nucleadas, que proveen de monómero a las nuevas partículas en crecimiento.

La parte a de la siguiente figura muestra, para la reacción $PSL_5K_{0.75}$, las distribuciones de tamaños en intensidad de las gotas y de las partículas del látex final (medidas por DLS), junto con la DTP en volumen del látex final (medida por CHDF). Se puede observar que la distribución en intensidad de las partículas finales se corre a menores diámetros, respecto de la distribución en intensidad de las gotas, y coincide razonablemente con la DTP en volumen, lo cual indica la formación de pequeñas partículas por nucleación secundaria. La imagen de TEM de la parte b confirma la presencia de partículas pequeñas en el látex final $PSL_5K_{0.75}$. (Nótese que la ocurrencia de nucleación secundaria es más probable cuando se emplean iniciadores solubles en la fase acuosa, como el KPS aquí empleado, porque generan radicales hidrofílicos y promueven la formación de nuevas partículas por nucleación micelar u homogénea.

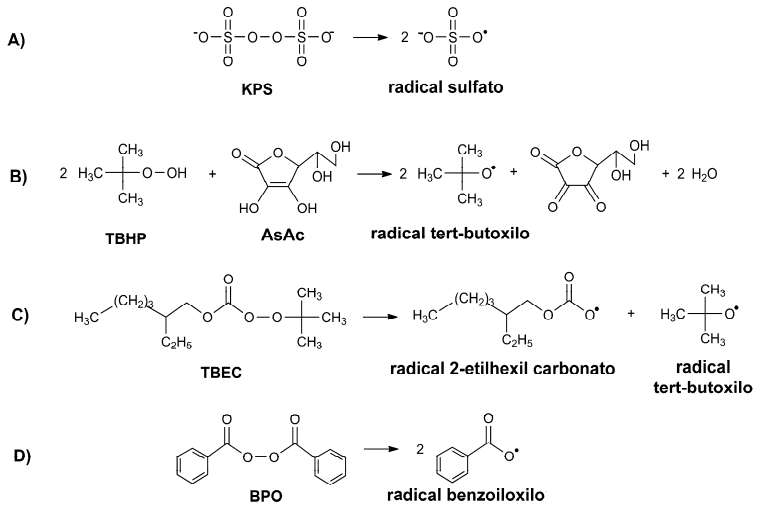




Por otra parte, con altas viscosidades de la fase orgánica, la reducción del diámetro de las gotas se ve limitada y por lo tanto también el número de gotas capaces de ser nucleadas por radicales provenientes de la fase acuosa. Así, al emplear polímero de pesos moleculares intermedios PSI o altos PSH, o aún en el caso de 20% wbop de peso molecular bajo PSL, $\bar{d}_p$ se reduce significativamente a lo largo de la polimerización con respecto al diámetro inicial de gotas, indicando que una importante fracción de partículas se forma por mecanismos secundarios. (Los valores de N_p en estos casos resultan menores a los obtenidos en las polimerizaciones con $\bar{d}_d \approx$ 100 nm y por tanto se reduce la velocidad de polimerización).

Los resultados antedichos pueden cambiar cuando se utilizan distintos iniciadores (con diferentes grados de hidrofilicidad o hidrofobicidad). En lo que sigue se

muestran las reacciones químicas que involucran la generación de radicales libres para cuatro sistemas de iniciación diferentes, que podrían emplearse en la polimerización en miniemulsión del estireno. En la siguiente figura, se muestra la formación de radicales con los iniciadores clasificados según: A) el KPS produce radicales SO_4^- solubles en agua (A), que deben polimerizar en la fase acuosa hasta ser suficientemente hidrofóbicos para poder entrar a la fase orgánica; B) el sistema TBHP/AsAc es un iniciador redox capaz de controlar el flujo de radicales desde la fase acuosa, donde se forman radicales tert–butoxilo, que resultan suficientemente hidrofóbicos como para entrar directamente a la fase orgánica; C, D) los iniciadores TBEC y BPO son solubles en la fase orgánica y producen radicales dentro de las gotas de monómero y de las partículas de polímero. Aunque los radicales tert–butoxilo, 2–etilhexil carbonato y benzoiloxilo son hidrofóbicos, presentan diferente afinidad con la fase acuosa, con la siguiente secuencia de incremento de hidrofobicidad: tert–butoxilo < benzoiloxilo < 2–etilhexil carbonato. (Ronco, 2014).



De los resultados obtenidos empleando diferentes sistemas de iniciación se ha observado que la nucleación de las gotas depende fuertemente de la combinación entre el tipo de iniciador empleado y el diámetro medio de gotas de la miniemulsión inicial. Cuando el diámetro de las gotas de las miniemulsiones es de 100 – 140 nm, la nucleación en gotas es normalmente significativa, tanto con iniciadores que generan radicales en la fase acuosa como con iniciadores solubles en la fase orgánica. Sin embargo, con tamaños de gotas mayores de 200 nm e iniciadores solubles en la fase acuosa (ej. KPS o TBHP/AsAc), se obtiene una alta fracción de partículas por nucleación secundaria. Bajo esas mismas condiciones, los iniciadores solubles en la fase orgánica (TBEC y BPO) mejoran la nucleación en gotas. Sin embargo, con TBEC aún se observa una importante formación de partículas por nucleación secundaria, promovida por la desorción del radical tert–butoxilo desde las partículas de polímero, que es menos hidrofóbico que el radical 2–etilhexil carbonato generado por la descomposición del TBEC. Por el contrario, la nucleación

en gotas se ve fuertemente favorecida con el empleo del iniciador BPO, que produce radicales altamente hidrofóbicos dentro de las gotas.

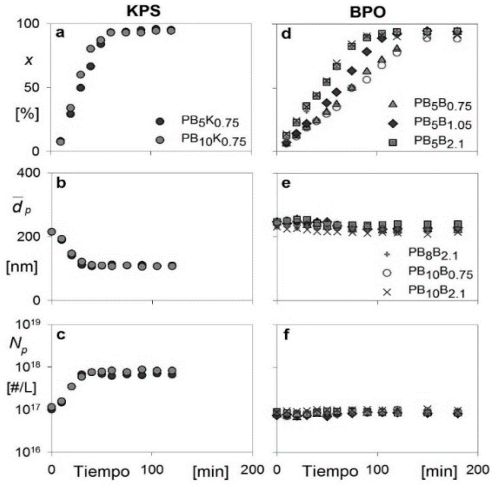
7.5.2. Polimerización de estireno en presencia de PB

Ronco (2014) analizó un método de síntesis alternativo para obtener PS reforzado con las ventajas de las polimerizaciones acuosas en emulsión/ miniemulsión, que evitan el uso de solventes orgánicos, mejorando los típicos problemas de agitación y transferencia de calor de los sistemas de polimerización en masa, procurando avanzar a conversiones elevadas (en la misma polimerización o en un proceso de postpolimerización que se podría efectuar en el mismo reactor de polimerización).

En la siguiente figura se presenta la evolución de la conversión de monómero, los diámetros medios y el número de partículas en este sistema de polimerización cuando se emplean como iniciadores KPS (se indica con K en la última letra del código de reacción) y BPO (se indica con B en el código de reacción). En los experimentos con BPO, resultan mayores valores de $\bar{d}_p$ y polimerizaciones más lentas que en los experimentos con KPS, debido a los menores valores de N_p que resultan y a una considerable reducción de la eficiencia del iniciador BPO por terminación bimolecular de los radicales primarios confinados en una nanopartícula/gota. Se puede observar que para el mismo tipo de iniciador, la variación del contenido de PB no modifica la velocidad de polimerización, ni la *x* final.

Cuando se emplea KPS como iniciador, el $\bar{d}_p$ se reduce durante la polimerización hasta 100 nm aproximadamente, mientras N_p se incrementa un orden de magnitud. Esto sugiere que la mayor parte de las partículas se forman por nucleación secundaria promovida por los radicales hidrofílicos generados en la fase acuosa.

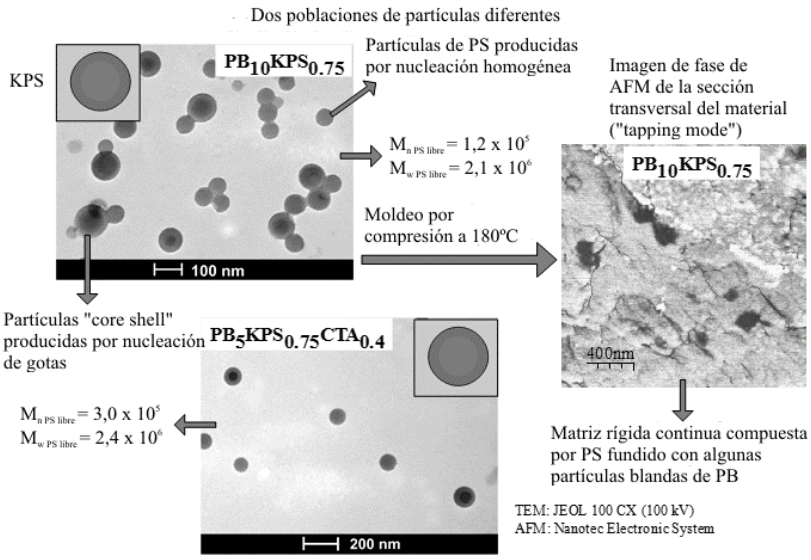
Cuando se emplea el iniciador BPO, que genera radicales con baja solubilidad en agua dentro de las gotas y de las partículas, se promueve la nucleación en gotas, tal como lo demuestran las evoluciones de $\bar{d}_p$ y N_p, que se mantienen cercanas a los correspondientes valores iniciales de $\bar{d}_d$ y N_d.



Las diferencias antes observadas producen cambios significativos en la morfología de las partículas y del material resultante como se muestra a continuación:

i) Con iniciador KPS

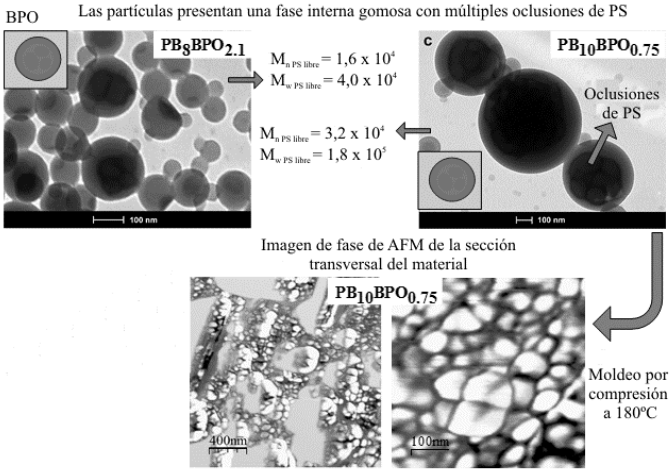
En todos los experimentos con KPS, la mayoría de las partículas son homogéneas, puras en PS, y se forman por nucleación secundaria. Adicionalmente se observan partículas híbridas con morfología interna núcleo–coraza, con algunas de ellas principalmente compuestas por PB. Las partículas híbridas formadas por nucleación de gotas, posiblemente pierden la mayor parte del monómero por difusión hacia las partículas más pequeñas formadas por nucleación secundaria. La siguiente figura muestra las morfologías de las partículas formadas en este caso, observadas por microscopía electrónica de transmisión TEM; y una imagen de fase de la sección transversal del material (en masa) resultante del moldeo por compresión, obtenida por microscopía de fuerza atómica AFM en modo *tapping* (ver Capítulo 8).



ii) Con iniciador BPO

En todos los experimentos con BPO, se observa el mismo tipo de morfología, donde la mayoría de las partículas exhiben una fase interna gomosa, compatible con la nucleación de gotas. Las partículas de mayor tamaño presentan una fase interna de goma con múltiples oclusiones de PS, y las más pequeñas son más ricas en PS, con un anillo negro interno correspondiente a la fase rica en PB. El copolímero de injerto generado permite estabilizar la interfaz entre la fase rica en PS y la fase rica en PB, definiendo la morfología final (Ronco, 2014). De esta manera, la alta eficiencia de injerto y el número elevado de ramas de PS que se forman en los experimentos con BPO, tienden a estabilizar múltiples oclusiones de PS dentro de una fase rica en PB., como se observa en la siguiente figura, donde al igual que en el

caso anterior se muestran micrografías de TEM de las partículas del látex producido en la polimerización en miniemulsión, e imágenes de AFM del polímero en masa resultante. Este material muestra una morfología interna con dos zonas diferentes: una fase dura de PS de forma y tamaño irregular, y una fase constituida por pequeñas partículas de PS rodeadas de PB blando.



Aunque no se lo muestra, se ha observado que tanto la morfología de las partículas, como la microestructura del polímero y la morfología del material resultante, afectan el comportamiento mecánico final del material y sus propiedades de procesamiento.

8. Referencias bibliográficas

Antonietti, M. y Landfester, K. (2002). *Progress in Polymer Science,* 27(4), 689–757.

Blackley, D.C. (1975), *Emulsion Polymerization. Theory and Practice*, Applied Science, Londres.

Broadhead, T.O.; Hamielec, A.E.; MacGregor, J.F. (1985), *Makromol. Chem.*, Suppl. 10/11, 105-128.

Córdoba, C.A. (2018), *Látex acuosos acrílico/melamina para su aplicación en recubrimientos reticulados de bajo impacto ambiental.* Tesis de Dcotorado en Ingeniería Química, UNL, Santa Fe, Argentina.

El–Aasser, M. S.; y Vanderhoff, J. W. (1973). *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 11(8), 503–513.

Feeney, P.J.; Napper, D.H.; Gilbert, R.G. (1984), *Macromolecules*, 17, 2520-2529.

Feeney, P.J.; Napper, D.H.; Gilbert, R.G. (1987), *Macromolecules*, 20, 2922-2930.

Friis, N.; Hamielec, A.E. (1975), *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 97.

Gao, J; y Penlidis, A. (2002), *Prog. Polym. Sci.*, 27, 403-535.

Gugliotta, L.M.; Arzamendi, G.; Asua, J.M. (1995a), *J. Appl. Polym. Sci.*, 55(6), 1017.

Gugliotta, L.M.; Brandolini, M.C.; Vega, J.R.; Iturralde, E.O.; Azum, J.M.; Meira, G.R. (1995b), *Polym. Reac. Eng.,* 3 (3), 201.

Gugliotta, L.M.; Salazar, A.; Vega, J.R.; y Meira G.R. (2001), *Polymer,* Vol. 42, No. 7, 2719-2726.

Gugliotta, L.M.; Vega, J.R.; Meira, G.R. (1998), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3582.

Guillot, J. (1985), *Makromol. Chem. Suppl.*, 10, 235.

Harelle, L.; Pith, T.; Hu, G.; Lambla, M. (1994) *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1105.

Harkins, W.D. (1946), *J. Chem. Phys.,* 14, 47.

Harkins, W. D. (1947). *Journal of the American Chemical Society*, 69(6), 1428–1444.

Landfester, K. (2009), *Angew. Chem. Int. Ed*., 48, 4488 – 4507.

López de Arbina, L.; Barandiaran, M.J.; Gugliotta, L.M.; Asua, J.M. (1996), *Polymer,* 37(26), 5907-5916.

Nomura, M.; Minamino, Y.; Fujita, K.; Harada, M. (1982), *J. Polym. Sci.,* 20(5), 1261.

O´Toole, J.T. (1965)*, J. Appl. Polym. Sci*., 9, 1291-1297.

Ronco, L.I. (2014), *Producción de nanopartículas híbridas de poliestireno/polibutadieno con bajo impacto medioambiental mediante polimerización en miniemulsión.* Tesis de Dcotorado en Ingeniería Química, UNL, Santa Fe, Argentina.

Salazar, A. (1997), *Control de pesos moleculares en polimerizaciones semicontinuas en emulsión del estireno*, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, UNL, Santa Fe, Argentina.

Salazar, A; Gugliotta, L.M.; Vega, J.R.; Meira, G.R. (1998), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3582-3591.

Smith, W.V.; Ewart, R.H. (1948)*, J. Chem. Phys.*, 16, 592-599.

Ugelstad, J.; Mörk, P.C.; Aasen, J.O. (1967*), Polymer Chemistry*, 5, 2281-2288.

Ugelstad, J.; El–Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. (1973). *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 11(8), 503–513.

Vega, J.R.; Gugliotta, L.M.; Bielsa, R.O., Brandolini, M.C.; Meira, G.R. (1997), *Ind. Eng. Chem. Res.,* 36, 1238.

Capítulo 14.
Ingeniería de los reactores de polimerización y polimerizaciones radicalarias controladas

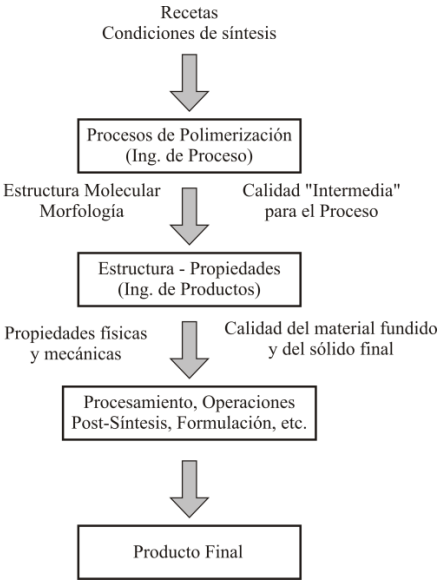
1 INGENIERÍA DE LOS REACTORES DE POLIMERIZACIÓN

1.1 Introducción

La calidad de los materiales poliméricos queda determinada fundamentalmente en la *etapa de síntesis*, porque en general resulta imposible (o económicamente inviable) emplear *procesos de post–síntesis* para modificar la estructura micro– o macromolecular desarrollada durante la síntesis. Los procesos de post–síntesis sólo se justifican con materiales de muy alto valor agregado, como por ejemplo la funcionalización de micropartículas esféricas para rellenos cromatográficos, o el fraccionamiento de distribuciones de masas molares en prepolímeros para uso biomédico en el polióxido de metileno funcionalizado.

Por la naturaleza estadística de los polímeros sintéticos, y por las complejas interrelaciones entre las propiedades *moleculares*, de *procesabilidad*, y de *uso final*, existe una *gran cantidad de variables* asociadas a los procesos de polimerización, y al procesamiento y formulación de los materiales poliméricos.

La figura adjunta muestra que la producción de un material polimérico queda determinada por una serie de sistemas *multivariables*. A los ingenieros de los *procesos de polimerización* les interesa principalmente la calidad de los productos de la síntesis, especificada mediante variables químicas y termomecánicas *intermedias* como la distribución de pesos moleculares. En cambio, los *ingenieros de producto* se relacionan más con las etapas de procesamiento y formulación, y por lo tanto se interesan más por la calidad físico-mecánica del producto final.



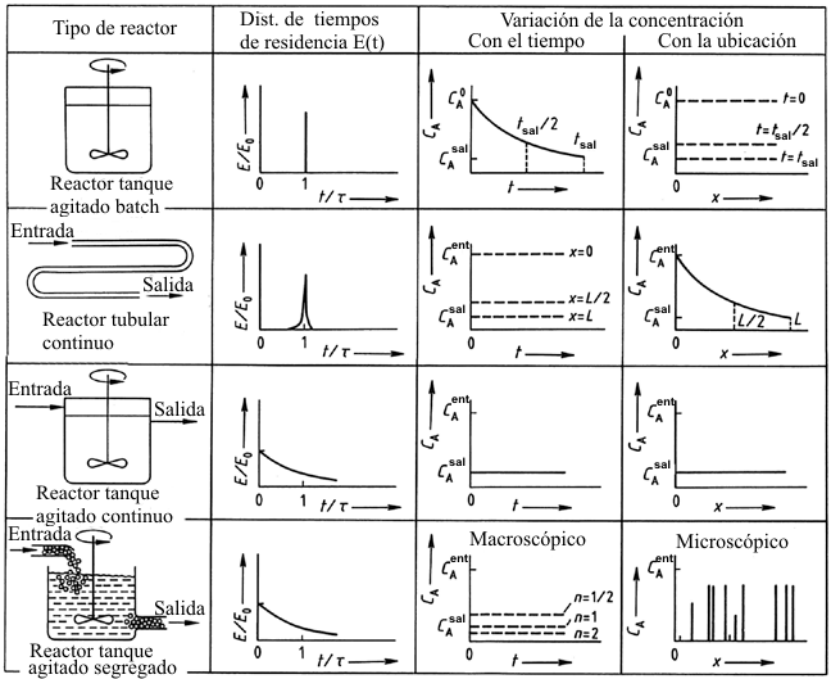
El *modelado matemático* de cada uno de los bloques de la figura anterior es útil para mejorar tanto el diseño y operación de los procesos, como la calidad de los productos obtenidos.

En lo que sigue, analizaremos un área del conocimiento que se ha dado en llamar *ingeniería de las reacciones de polimerización*, y comenzaremos por analizar los efectos de las distintas combinaciones de los tipos de reactores y mecanismos de reacción sobre las distribuciones de masas molares obtenidas. Varias de las secciones que siguen fueron adaptadas de *Course Notes on Polymer Reaction Engineering*, Univ. of McMaster (1985); y de un artículo de revisión de Hamielec y Tobita (1992)

1.2 Distribuciones de masas molares para distintas combinaciones de tipos de reactores y mecanismos de polimerización

1.2.1 Clasificación de los reactores químicos según su distribuciones de tiempos de residencia

En la tabla siguiente, los reactores químicos se clasifican según sus *distribuciones de tiempos de residencia* (DTR); mostrando en cada caso las variaciones temporales y espaciales de la concentración del reactivo consumido (A). Se emplea la siguiente simbología: t = tiempo; τ = tiempo medio de residencia; E/E_0 = fracción másica del flujo de material que atraviesa el reactor con un tiempo de residencia entre t y (t + dt); C_A = concentración del componente A; x = coordenada espacial; L = longitud del reactor; y n = orden de la reacción.



Se observa que un *reactor batch homogéneo* (RBH), que también se conoce como *discontinuo* y *perfectamente agitado*, exhibe: a) una distribución de tiempos

de residencia (DTR) del tipo impulsivo; y b) concentraciones fijas en el espacio pero variables en el tiempo. Similarmente, un *reactor tubular continuo homogéneo* operando *en flujo pistón* (RTFP) y en un *estado estacionario* también exhibe una DTR muy angosta; y se asimila al caso del RBH, donde el tiempo (t) en el reactor *batch* equivale a la distancia (x) en el reactor tubular.

Un *reactor tanque agitado continuo homogéneo* (RTACH) operando en un *estado estacionario* exhibe: a) una DTR ancha, con un valor de tiempo medio (τ) que depende del caudal y del volumen de reacción; y b) concentraciones fijas en el tiempo y en el espacio.

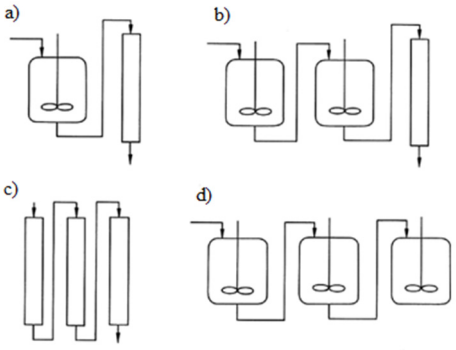
En un *reactor tanque agitado continuo segregado* (RTACS), existe segregación de concentraciones tanto en el tiempo como en el espacio, pero sin afectar la DTR con respecto al RTACH equivalente. La segregación puede ser tanto intrínseca al proceso (como en un proceso en emulsión) como el producto de una pobre agitación.

Trenes de reactores agitados continuos

En los procesos de polimerización son comunes los trenes de N reactores agitados continuos (homogéneos o heterogéneos) En estos casos, la DTR global equivalente es intermedia entre la DTR angosta obtenida en un único RBH y la DTR ancha obtenida en un único RTACH con volumen igual a la suma de los volúmenes de los N reactores del tren.

La figura adjunta ilustra varias combinaciones de series de reactores continuos de polimerización que se usan a nivel industrial:

a) RTAC + RTFP;
b) RTAC + RTAC + RTFP;
c) serie de 3 RTFPs; y
d) serie de 3 RTACs.



1.2.2 DMMs para varias combinaciones de tipos de reactores y de mecanismos de polimerización

En la tabla siguiente, se muestran las DMMs y dispersidades obtenidas cuando se combinan los *tres mecanismos básicos de polimerización* (en solución o en masa) con los *tres tipos básicos de reactores* según sus DTRs.

		Tipo de reactor según su DTR y/o segregación		
		Reactor *batch* o tubular contínuo en flujo pistón	Reactor tanque agitado continuo homogéneo	Reactor tanque agitado continuo segregado
Tipo de reacción	Acoplamiento de monómeros con terminación (ej.: *polimerización radicalaria convencional*).	1.1) DMM más ancha que Schulz–Flory, cuyo ancho crece con la conversión.	1.2) Con desproporción: DMM de Schulz–Flory con $(\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2)$. Con recombinación: $(\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1{,}5)$.	1.3) DMM más ancha que 1.1), y de ancho creciente con la conversión.
	Acoplamiento de monómeros *sin terminación* (ej.: *polimerización aniónica viviente*)	2.1) DMM de Poisson si ($k_1 \geq k_p$), y DMM de Gold si ($k_1 < k_p$).	2.2) DMM de Schulz–Flory o "más probable".	2.3) DMM de Schulz–Flory con conversión 0%; y de Poisson con conversión 100%.
	Acoplamiento de polímeros (ej.: *policondensación*)	3.1) DMM de Schulz–Flory.	3.2) DMM mucho más ancha que Schulz–Flory, por lo que no se emplea.	3.3) Dispersidades entre los casos 3.1) y 3.2).

1.2.3 Polimerizaciones radicalarias convencionales: ventajas de los RTACHs frente a los RBHs

Las polimerizaciones radicalarias convencionales en masa o en medio disperso son las más importantes del punto de vista de la producción industrial. A continuación, se listan las ventajas de llevar a cabo dichas reacciones en reactores agitados continuos con respecto a los batch de igual producción.

1) Si el polímero muerto acumulado es inerte y no continúa reaccionando, entonces la DMM del polímero obtenido en un RTACH es *más angosta* que la obtenida en el caso *batch*.

2) En copolimerizaciones con relaciones de reactividad muy distintas, la *distribución* de la *composición química* obtenida en RTACHs también *resulta más angosta*.

3) Se reduce el problema de la extracción del calor, porque parte del mismo se elimina en el flujo caliente del producto. (Lo más común es que el flujo de entrada esté más frío que el de salida).

4) Se evitan las operaciones de llenado y vaciado de los reactores *batch*.

5) La productividad aumenta mucho si se opera en un EE con autoaceleración por efecto "gel" (especialmente en los procesos en emulsión).

1.2.4 Diferencias entre los tres mecanismos básicos de polimerización

En el Cap. 9, analizamos las diferencias entre los 3 mecanismos básicos de polimerización cuando las reacciones se llevan a cabo en reactores batch agitado. En base a los resultados de las secciones anteriores, en la tabla siguiente extenderemos dichas diferencias, teniendo en cuenta el carácter "viviente" o inerte de las cadenas poliméricas en la mezcla reactiva, y el tipo de reactor empleado (batch o RTACH).

	Radicalarias convencionales	Aniónicas "vivientes"	Polim. por pasos
¿Cadenas vivientes o no vivientes?	Sólo una pequeña fracción del polímero se mantiene "viviente" (crece) durante fracciones de segundo, y la cadena desactivada puede o no seguir interviniendo en la reacción. Es imposible de eliminar la etapa de terminación; y dicha etapa siempre compite con la propagación.	En condiciones de alta pureza, es posible evitar la desactivación de los aniones crecientes; y esto permite que todas las cadenas se mantengan activas o "vivientes" durante toda la reacción.	Todas las especies se mantienen potencialmente reactivas durante la polimerización; y por eso las polimerizaciones por pasos también pueden ser categorizadas como "vivientes".
Reactor batch	En reactores batch, las DPM más angostas sólo se obtienen a muy bajas conversiones. Al aumentar la conversión, se modifican las longitudes medias instantáneamente producidas y la DPM acumulada resulta más ancha que cualquiera de las instantáneas.	En reactores batch, se obtienen las DPM más angostas posibles (de Poisson) empleando polimerizaciones industriales. Pero con iniciación lenta, la DPM resulta más ancha (de Gold).	En reactores batch, y por la reversibilidad de la reacción, puede ser necesaria una segunda etapa con vacío y alta temperatura para eliminar el agua de condensación.
RTACH	En RTACHs, las concentraciones de los reactivos y radicales crecientes son constantes en el tiempo; y la cte. de tiempo de la polimerización es << que la cte. de tiempo de la fluodinámica del sistema. Si además el polímero acumulado permanece inerte, entonces los RTACHs producen las menores dispersidades de las masas molares y las más angostas distribuciones de composición química en copolímeros (a pesar de la ancha DTR!). Sin embargo, cuando también ocurren reacciones con el polímero muerto (p. ej. con generación de ramificaciones largas), entonces todo el polímero puede ser considerado como "viviente", la reacción sí se ve afectada por la DTR; y no se verifica que un RTACH produzca la DPM más angosta.	En RTACHs, la DTR ensancha notablemente la DPM. Sin embargo, los RTACHs también son empleados en la industria por su alta productividad y porque resulta más fácil mantener las condiciones necesarias de pureza (con respecto al RB).	En RTACHs, la DTR aumenta tanto la DPM, que por ello no son usados. Otro inconveniente es que para obtener las altísimas conversiones necesarias para altos polímeros, se requerirían bajísimos caudales de alimentación, y se operaría a una altísima viscosidad.

1.3 Polimerizaciones radicalarias convencionales y diseño de reactores industriales de tipo tanque agitado continuo homogéneo (RTACH)

En las polimerizaciones radicalarias, la temperatura de reacción está más determinada por la masa molar deseada del polímero que por la velocidad de polimerización; y ello permite desacoplar los balances de masa y de energía. En lo que sigue, analizaremos las operaciones estacionarias de RTACHs en puntos de equilibrio, suponiendo que dichos balances se encuentran desacoplados entre sí. Las

secciones que siguen fueron adaptadas de *Course Notes on Polymer Reaction Engineering*, Univ. of McMaster (1985).

1.3.1 Balance de energía de un RTACH estacionario y especificación de la temperatura de la reacción

Una característica importante de las polimerizaciones vinílicas o diénicas es su alto calor de reacción, de entre 15 y 20 kcal/mol. Para extraer dicho calor, las paredes del reactor no pueden enfriarse demasiado. Esto es a efectos de evitar el depósito de polímero de alta masa molar sobre la superficie fría, lo que a su vez empeora la transferencia del calor.

El calor generado aumenta proporcionalmente con el volumen de reacción, mientras que el área de intercambio calórico de la camisa refrigerante aumenta con el volumen de reacción elevado a una potencia < 1 ($\cong$ 0,67). Por este motivo, en los reactores de gran tamaño (mayores que 10000 galones), el calor extraído a través de las paredes resulta insuficiente, y se requieren *equipos adicionales* de extracción de calor, como los condensadores externos.

Analicemos el balance de energía de un reactor agitado continuo operando en distintos estados estacionarios posibles. En el equilibrio, el calor generado debe igualar a la suma del calor extraído por las paredes del reactor y por otros medios como p.ej. el condensador de reflujo. Entonces, podemos escribir:

$$R_p\,(-\Delta H_p)\,V = U\,A_w(T - T_c) + Q_E \qquad (1)$$

donde R_p es el velocidad de polimerización; $-\Delta H_p$ es el calor de polimerización; V es el volumen de reacción; U es el coeficiente de transferencia de calor a través de la pared; A_w es el área de transferencia de la pared; T es la temperatura de la reacción; T_c es la temperatura del refrigerante (*cooler*); y Q_E es el calor extraído por otros medios.

Ej. 1. Caso de varios volúmenes de reacción y dos valores de $(T - T_c)$

Adoptemos una velocidad de polimerización típica de (R_p = 15 %/hora = 4 lb pol./hr ft^3), y las siguientes constantes: ($-\Delta H_p$ = 650 BTU/lb); y (U = 50 BTU/hr ft^2 ºF). Además, consideremos cuatro volúmenes posibles de reacción (5000, 10000, 20000 y 50000 gal), y dos posibles saltos térmicos de refrigeración ($T-T_c$) = ΔT: 110 ºF y 50 ºF. Con tales condiciones, en la tabla siguiente se muestran los calores que deben ser extraídos por las paredes [$UA_w(T-T_c)$] y por otros medios (Q_E) cuando los primeros no alcanzan:

Volumen del reactor (gal)	ΔT = 110 ºF		ΔT = 50 ºF	
	U A_W ΔT	Q_E	U A_W ΔT	Q_E
5000	2,28	–	1,04	0,68
10000	3,62	–	1,65	1,79
20000	5,75	1,13	2,61	4,27
50000	10,58	6,61	4,81	12,38

Se observa que con el menor salto térmico (ΔT = 50 ºF), se requieren sistemas suplementarios de refrigeración aún para el reactor más pequeño de 5000 gal.

Ej. 2: Especificación de la temperatura de reacción para distintas combinaciones de V y A_w, imponiendo (Q_E = 0) y ($T_c \geq$ 40 ºF)

Imponiendo que todo el calor generado sea extraído por la camisa refrigerante, entonces la ec. (1) resulta:

$$R_p\,(-\Delta H_p) = U\,A_w(T - T_c)/V \qquad (2)$$

Analicemos las operaciones estacionarias de dos reactores distintos: uno con (V = 2500 gal y A_w = 250 ft^2); y otro con (V = 25000 gal y A_w = 1170 ft^2). Además, adoptemos: ($-\Delta H_p$ = 600 BTU/lb) y (U = 50 BTU/hr ft^2 ºF).

Ambos miembros de la ec. (2) dependen de la temperatura de reacción. El miembro de la izquierda [$R_p(-\Delta H_p)$] aumenta exponencialmente con T, por el efecto del Arrhenius sobre la constante cinética de la de propagación (k_p), y por lo tanto sobre R_p.

Para valores fijos de U, A_w, y V, el miembro de la derecha de la ec. (2) es lineal en T:

$$U\,A_w(T - T_c)/V = (U\,A_w/V)\times(T - T_c)$$

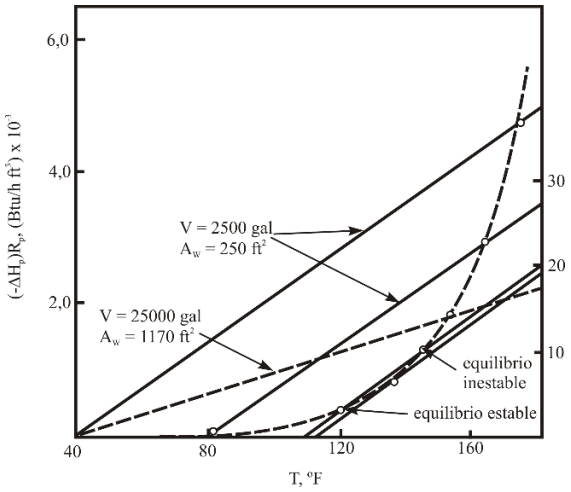
con ($U\,A_w/V$) constante.

En la figura siguiente se muestran varias soluciones gráficas para la ec. (2), que permite determinar la temperatura óptima de reacción estacionaria. La función del crecimiento del calor generado con la temperatura de reacción [$R_p(-\Delta H_p)$ *vs* T] está representada por la *curva exponencial de trazos*.

Para las *rectas de operación* que representan a los sistemas de extracción de calor, analicemos varias posibles combinaciones de tamaños de reactores, áreas de intercambio y temperaturas del refrigerante. Adoptando (V = 25000 gal; A_w = 1170 ft^2 y T_c = 40 ºF), se obtiene la *recta de trazos* mostrada en la figura; notándose que en abscisas, representamos a T en lugar de ($T - T_c$). En este caso, existe un único punto de operación estacionaria a T $\cong$ 150 ºF. Y analizando pequeñas variaciones de los calores generados y extraídos alrededor de dicho punto de equilibrio, es fácil concluir que dicho punto es *inestable a lazo abierto*.

Consideremos ahora un reactor con V = 2500 gal; A_w = 250 ft^2; y cuatro valores distintos de Tc: 40, 80, 110 y 113 ºF. En estos casos, resultan las cuatro *rectas de operación* representadas con líneas continuas *y* paralelas. Se observa que con T_c > 113 ºF, no existe solución, y la reacción se disparará térmicamente. En cambio, con T_c = 40, 80 y 110 ºF, existen 2 soluciones estacionarias: una inestable de mayor T y otra estable de menor T.

Para las operaciones del reactor de 2500 gal con T_c = 40, 80 y 110 ºF, nótese que del punto de vista de mejorar la productividad, resulta preferible operar en los puntos de equilibrio de mayores temperaturas (T ≅ 145, 162 y 172 ºF) que son todos inestables a lazo abierto.



Debe hacerse notar que es posible operar en los puntos de equilibrio inestable a lazo abierto, pero para ello es necesario incorporar lazos de control (de temperatura en este caso) que logren estabilizar al sistema dinámico.

1.3.2 Balance de masa para el monómero en un RTACH y especificación del tiempo medio de residencia y de la conversión estacionaria

Supongamos ahora una operación *estacionaria isotérmica* (con T determinada en el punto anterior); y analicemos las conversiones estacionarias a través del balance de masa del monómero. En cualquier estado estacionario, debe verificarse que los moles de monómero consumidos deben igualar a la diferencia entre sus caudales molares de entrada y de salida, es decir:

$$R_p\, V = f_{\text{entr}}[M]_0 - f_{\text{sal}}[M]$$

donde f es el caudal volumétrico. Despreciando la contracción volumétrica, tenemos: ($f_{\text{entr}} \cong f_{\text{sal}} = f$). Si además introducimos el *tiempo medio de residencia* ($\theta = V/f$), entonces la ecuación anterior resulta:

$$R_p = \frac{1}{\theta}([M]_0 - [M])$$

La conversión estacionaria es por definición:

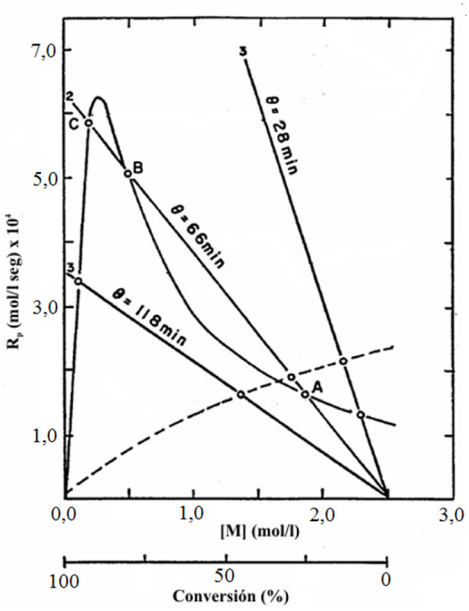
$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

y reemplazando en la anterior resulta:

$$R_p = \frac{x\,[M]_0}{\theta} = \frac{1}{\theta}([M]_0 - [M])$$

En la figura siguiente, se ilustra la ecuación anterior mediante un ejemplo que corresponde a una polimerización en masa de estireno, con alimentación de monómero puro, por lo que ($[M]_0$ = 2,5 mol/l). En abscisas, se representa simultáneamente a la concentración estacionaria de monómero residual [*M*] y a la conversión estacionaria *x*; notándose que concentraciones de monómero en el reactor de 2,5 y 0 mol/l implican respectivamente conversión nula y conversión total.

La figura muestra dos funciones posibles para (R_p *vs* *x*) a T constante. La curva de *trazo discontinuo* corresponde a un típico decrecimiento exponencial de la velocidad de reacción con la conversión, que equivaldría a una polimerización de 1er orden sin autoaceleración. En cambio, la curva de *trazo continuo* exhibe un máximo a altas concentraciones del polímero que se debe a una autoaceleración de la velocidad de polimerización por efecto gel.



En el gráfico anterior, se muestran también tres rectas de operación, cuyas pendientes corresponden a los siguientes tiempos medios de residencia (θ): 28; 66; y 118 min. Suponiendo una polimerización de 1er orden (curva punteada), los tres puntos de equilibrio resultan estables, independientemente del valor de θ. En cambio, en la polimerización con autoaceleración, se observan puntos de equilibrio que resultan tanto estables como inestables a lazo abierto. Por ejemplo, con θ = 66 min., los puntos de equilibrio A y C son estables, mientras que el punto B es inestable.

En las *polimerizaciones en masa*, el aumento de la viscosidad impone trabajar a conversiones relativamente bajas, y evitando el efecto gel. En cambio, en las *polimerizaciones en emulsión*, el medio disperso resuelve los problemas del aumento de la viscosidad y de la extracción del calor, y puede resultar conveniente trabajar en puntos de equilibrio inestable como el B de la figura anterior. Nótese que si bien el punto B es inestable a lazo abierto, resulta sin embargo una buena solución de compromiso entre una alta velocidad de polimerización y una viscosidad aceptablemente baja. Pero para trabajar en puntos inestables como el punto B, el sistema deberá ser estabilizado mediante un adecuado sistema de control, que en este caso ayude a mantener una conversión constante del monómero.

1.4 Dinámica y control de reactores

Consideremos ahora algunos aspectos de la dinámica y control de *plantas continuas de polimerización*. Existen generalmente dos niveles distintos del control: uno *más básico* asociado a realimentaciones en lazo cerrado de variables del proceso como *niveles*, *temperaturas*, *caudales* y *conversiones*; y otro de *nivel superior* asociado a las variables de *calidad del polímero*, y medido p.ej. por las distribuciones de pesos moleculares, los grados de ramificación y los tamaños de partícula. Las *variables de calidad* involucran normalmente a mediciones de laboratorio (fuera de línea), por lo que los correspondientes lazos de control deben cerrarse manualmente en forma periódica a través de los operadores de planta. Por último, también se pueden incluir a realimentaciones externas a la planta para satisfacer los requerimientos de los fabricantes y usuarios finales.

Para controlar una variable de calidad en línea, esta debe ser medible o al menos estimable en forma indirecta a partir de mediciones más primarias combinadas con un modelo del proceso.

A continuación, se listan varias dificultades asociadas a la dinámica y el control de los reactores de polimerización.

1) En la práctica, casi no existen medidores en línea de la calidad molecular o morfológica del polímero producido.

2) Los objetivos del control son muy variados y muchas veces resultan poco claros y contradictorios entre sí. Por ejemplo, es común que se planteen soluciones de compromiso entre maximizar la performance del reactor y mejorar la calidad del producto obtenido.

3) Los procesos de polimerización son altamente multivariables, y los modelos matemáticos que los representan son generalmente complejos. Los modelos dinámicos más complejos se basan en los balances de masa, energía y cantidad de movimiento; y generalmente son altamente no lineales (pensar por ejemplo en el efecto de la temperatura vía los Arrhenius). Pero también se emplean modelos dinámicos lineales más restrictivos (del tipo "caja negra") que se basan en correlaciones empíricas desarrolladas a partir de mediciones de variables de entrada y de salida. Estos modelos lineales son sólo válidos ante pequeños desplazamientos con respecto a las operaciones estacionarias continuas, y por lo tanto no pueden emplearse para por ejemplo simular un arranque de planta.

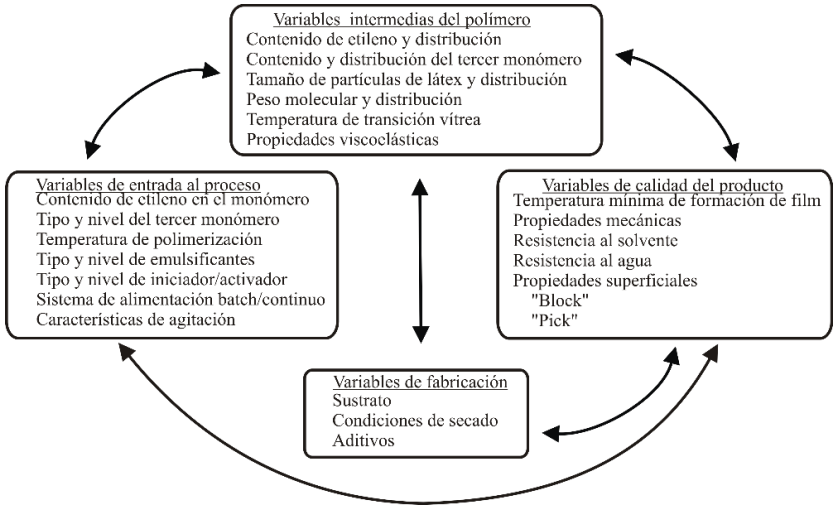
4) La selectividad y la performance del reactor pueden verse muy afectadas por pequeñas concentraciones de impurezas como el oxígeno disuelto en los reactivos.

A continuación, se presentan dos ejemplos ilustrativos de los problemas mencionados en los items 2) y 4).

Ej. 1: Múltiples objetivos de control en la producción de un látex para recubrimiento obtenido en una copolimerización en emulsión de cloruro de vinilo y etileno

Supongamos que deseamos producir un poli(etileno–*co*–cloruro de vinilo) que es la base para la fabricación de impermeabilizantes de materiales de construc-

ción. El sistema global es altamente *multivariable*; y ello se ilustra en la figura siguiente, donde las variables fueron clasificadas como sigue: a) variables *de entrada* (*o manipulables*) *del proceso de polimerización*, como la receta y los valores deseados para los lazos de control de presión, temperatura, caudales y niveles; b) *variables intermedias* representativas de la *calidad del látex* como los pesos moleculares, la distribución de tamaños de partícula (DTP), etc.; c) *variables para la formulación y procesamiento del recubrimiento* como la temperatura de secado del film; y d) *variables de calidad del recubrimiento final* como la resistencia mecánica y la resistencia al agua. La figura muestra las interacciones entre los distintos conjuntos de variables.

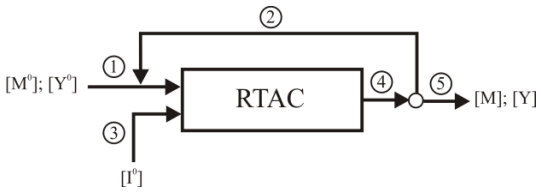


Ej. 2: Derivas del estado estacionario en un RTAC por recirculación de impurezas desactivantes

Las impurezas son de varios tipos: a) las *inertes* tienen sólo un efecto de dilución; b) las *reactivas desactivantes* disminuyen la conversión pero sin afectar la calidad del producto; y c) las que se *incorporan al polímero* y afectan su calidad. En lo que sigue, consideremos el caso b) anterior.

En la figura adjunta se muestra un RTAC con reciclo del monómero. Analizaremos los efectos de introducir un aumento del tipo escalón en las impurezas desactivantes volátiles (Y) que ingresan con la alimentación del monómero.

Las impurezas consumen lentamente a los radicales libres, disminuyen la conversión *x*, y son recicladas con el monómero en la corriente (2).



Deseamos predecir las dinámicas del sistema con y sin el reciclo de volátiles, ante un aumento escalón en la concentración de las impurezas que ingresan con

la alimentación ([Y⁰]). A tales efectos, planteamos el mecanismo de reacción y las constantes que se muestran a continuación.

$$\mathrm{I} \xrightarrow{k_d} 2\,\mathrm{R}^{\cdot}$$
$$2\,\mathrm{R}^{\cdot} \xrightarrow{k_t} \mathrm{P}$$
$$R^{\cdot} + Y \xrightarrow{k_y} P$$
$$R^{\cdot} + M \xrightarrow{k_p} R^{\cdot}$$

con:
$[M]_0$ = 2,5 mol/L
$[Y^0]$ = 0,001 mol/L
k_y = 20 L/(mol s)

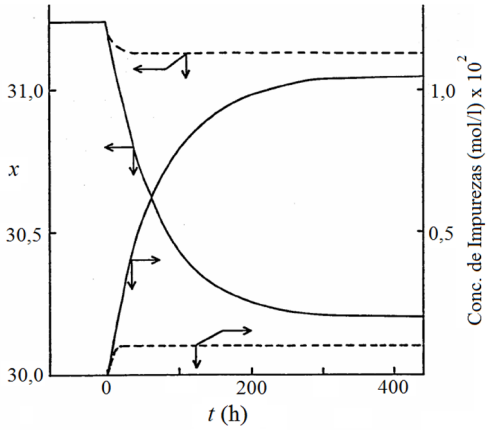
donde *I*, *R*·, *P*, *Y* y *M* representan al iniciador, a los radicales crecientes, al polímero muerto, al agente desactivante y al monómero, respectivamente.

A partir del mecanismo anterior, se plantean los *balances de masa* para los reactivos y productos, y se los resuelve en forma numérica. La figura siguiente muestra las evoluciones temporales de la conversión del monómero (*x*) y de la concentración de impurezas en el reactor ([Y]) ante un salto escalón en las impurezas a *t* = 0, y para los siguientes casos: a) sin reciclo (curvas punteadas); y b) con reciclo (curvas continuas).

Se observa lo siguiente: a) las caídas en la conversión y los aumentos en la concentración de impurezas son mucho más notables en la operación con reciclo; y b) en el caso con reciclo también se incrementa enormemente la duración del período transitorio entre estados estacionarios (*drift*).

La presencia de derivas o corrimientos lentos del estado estacionario (*drift*s) complican mucho la operación del control estacionario, y especialmente cuando se desconocen sus razones.

Los *drifts* generados por acumulación de impurezas se corrigen mediante purgados periódicos de los reciclos.



2 POLIMERIZACIONES RADICALARIAS EN MASA HETEROGÉNEAS Y EL PROCESO CONTINUO DEL POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

2.1 Introducción y proceso en masa para la obtención de PVC

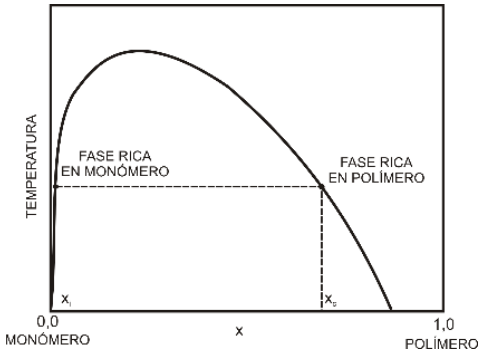
Dos importantes polímeros comerciales se sintetizan mediante polimerizaciones radicalarias en masa heterogéneas: el policloruro de vinilo (PVC) y el poliestireno de alto impacto (HIPS). Mientras que el proceso del PVC es heterogéneo porque el polímero es insoluble en su monómero, el proceso del HIPS es heterogéneo porque

las cadenas iniciales de polibutadieno disuelto en estireno resultan termodinámicamente incompatibles con las cadenas de poliestireno que se generan. En ambos procesos, la polimerización heterogénea ocurre en dos fases, y su modelado matemático requiere conocer la partición de reactivos y productos entre las fases.

Analicemos primero brevemente el *proceso PVC en masa* (o en *suspensión*), para luego comentar con más detalle el caso del proceso HIPS continuo en masa.

La figura siguiente representa un diagrama binario de equilibrio entre el monómero puro (cloruro de vinilo) y su polímero (PVC) a distintas temperaturas. Suponiendo que exista un equilibrio termodinámico a lo largo de la polimerización, dicho diagrama permite analizar una polimerización isotérmica en masa, donde la conversión global del cloruro de vinilo (x) puede variar entre 0 (monómero puro) y 1 (polímero puro). Por encima de cierta temperatura, el sistema sería homogéneo, pero a tales temperaturas ocurre degradación. La temperatura de reacción corresponde a la línea horizontal.

Antes y después de la campana, el sistema es homogéneo, pero dentro de la campana la mezcla contiene dos fases: una rica en monómero y otra rica en polímero. Entonces, a lo largo de la reacción se suceden las tres etapas que se comentan a continuación.



Al comienzo de la reacción (etapa 1), el sistema reaccionante es un líquido homogéneo y la conversión varía entre ($x = 0$) y ($x_i < 1\%$).

Entre ($x = x_i$) y ($x_c \cong 70\%$), la reacción ocurre dentro de la campana (etapa 2); y se desarrolla simultáneamente en 2 fases: una rica en monómero y otra rica en polímero, con *el iniciador repartido de alguna manera entre ambas fases*. Inicialmente, se observan partículas dispersas de polímero saturado con monómero en una fase continua de monómero saturado con polímero disuelto. Pero luego, aumenta el volumen de fase polímero a costa de la reducción de la fase monómero, con migración del monómero y el iniciador hacia la fase polímero.

Por último, con ($x > x_c$), el sistema reaccionante se transforma en un sólido homogéneo hinchado con monómero (etapa 3), y acompañado con un gran aumento de la viscosidad.

En las polimerizaciones de cloruro de vinilo en suspensión, se observan las mismas etapas antes descriptas, pero en cada partícula de la suspensión. Terminada la reacción, resultan partículas con monómero sin reaccionar parcialmente inundadas con agua. Por secado de la suspensión, se obtiene un polvo con partículas secas y porosas. La porosidad de las partículas es un parámetro de calidad importante para el PVC producido, ya que ayuda a la absorción de los plastificantes líquidos que se adicionan para ablandar el material sólido.

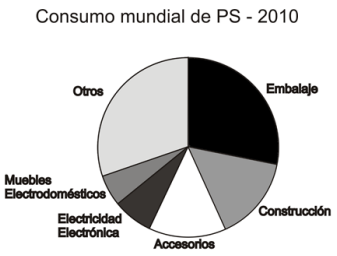
2.2 Producción de HIPS por el proceso continuo en masa

2.2.1 Tipos de poliestirenos y producción mundial

Se producen tres grados básicos de poliestirenos (PS): el *PS cristal o de propósito general* (empleado por ej. en vasitos descartables), el *PS de alto impacto* (empleado por ej. en carcasas de equipos e interiores de heladeras) y el *PS expandido* (empleado por ej. como aislante térmico); ver figuras siguientes.

En 2010, la producción mundial de todos los grados de PS fue de 15,4 millones de toneladas; donde un 69% del total corresponde a GPPS + HIPS.

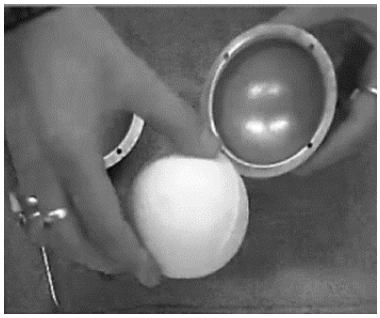
La figura adjunta ilustra las principales aplicaciones de todos los grados de PS, a nivel mundial en 2010:



Poliestireno expandido

El PS expandido o *Telgopor*® se obtiene por polimerización del estireno en suspensión acuosa y en presencia de una nafta. Es una espuma termoplástica que se ablanda por calentamiento. El agente espumante produce burbujas gaseosas y expande el material durante su fabricación en moldes. Se produce una estructura de celdas cerradas, con incremento del volumen de hasta 50 veces el original. La espuma rígida se obtiene a partir de partículas secas de PS impregnadas en nafta; y a continuación se describe un experimento de laboratorio (sacado de un video de la Univ. de Regensburg) donde se muestran las operaciones de preformado, secado y moldeado.

1) *Preformado o pre-espumado*. En un vaso de precipitados agitado de 2 litros, se cargan 750 ml de agua caliente y 100 g de PS expandible; y se lleva a ebullición por 12 segundos. Se agrega 1 litro de agua fría para detener el proceso de pre-espumado y se separan las partículas hinchadas por tamizado.



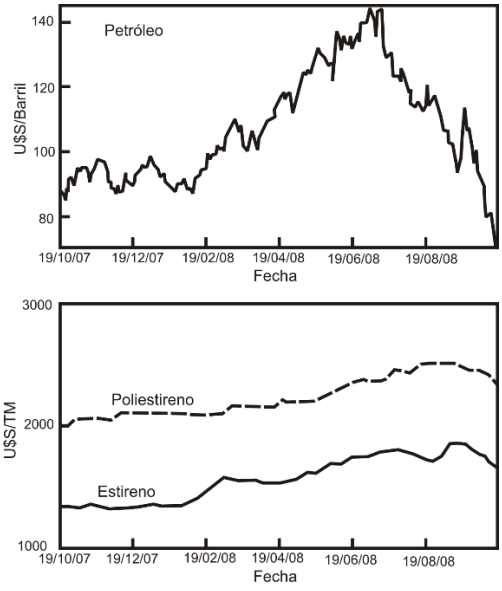
2) *Secado*. Las partículas pre–espumadas se colocan sobre una toalla y se secan con aire caliente durante 10 minutos.

3) *Espumado final en molde*. El molde consiste en dos semiesferas unidas mediante tornillos. Ambas mitades del molde se separan y se llenan con las partículas pre espumadas. Se cubre una de ellas con una plancha plástica y se coloca sobre la otra. Se retira la plancha y se atornillan las dos mitades. Se calienta el molde durante 10 minutos en un vaso con agua en ebullición. Las partículas continúan espumando y se pegan entre sí. Se enfría el molde con agua y se desmolda la esfera de PS expandido.

Precios del petróleo, del estireno y del PS (2007-2008)

Los precios de los distintos grados de PS se ordenan como sigue: GPPS < HIPS < PS expandido < ABS.

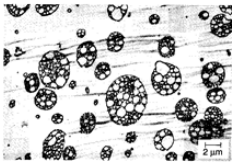
Los precios del estireno monómero siguen muy de cerca a los precios del petróleo; y el precio del GPPS es aproximadamente el doble del precio del estireno. Las figuras adjuntas comparan los precios del petróleo con los del estireno durante la crisis económica mundial de 2007-2008.



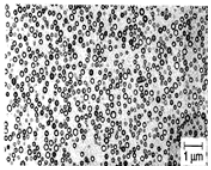
2.2.2 PS cristal y de alto impacto (HIPS): morfologías y propiedades mecánicas

Las figuras que siguen muestran micrografías de distintas morfologías del HIPS. La fig. a) muestra la típica morfología "salame" de un HIPS blanco, obtenido por polimerización de estireno en presencia de polibutadieno (PB). Con partículas gomosas de diámetros inferiores a las longitudes de onda visible, el material resulta transparente. Este es el caso de la fig. b), que muestra un HIPS transparente del tipo núcleo–coraza obtenido por polimerización de estireno en presencia de un copolímero dibloque de poliestireno y polibutadieno (PS–*b*–PB). Por último, la micrografía de la fig. c) muestra una morfología en hebras, que está constituida directamente por un PS–*b*–PB, es decir sin incorporación de PS libre.

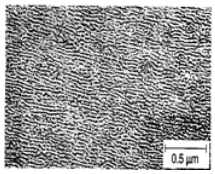
a) HIPS con morfología *salame*



b) HIPS con morfología *núcleo–coraza*



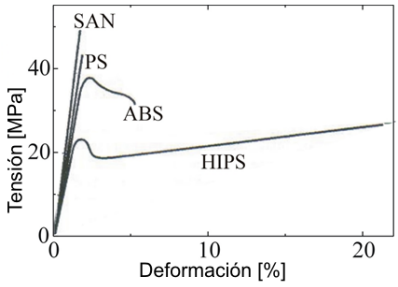
a) PS–*b*–PB con morfología en hebras



La introducción de partículas gomosas en el HIPS permite mejorar la resistencia al impacto del material con respecto al PS de propósito general; y lo mismo ocurre si se comparan las características del SAN con las del ABS.

La figura adjunta muestra los diagramas de tensión–deformación del PS, el HIPS, el SAN y el ABS, llevados a cabo a 20 ºC y con una velocidad de estiramiento de 2 mm/min.

La tabla siguiente compara las características termomecánicas globales del PS cristal y el HIPS.



Propiedad	PS	HIPS
Densidad	1,05	1,03–1.05
Módulo de rigidez	3200 MPa	2200 MPa
Elongación de rotura	2%	50%
Resistencia al impacto	18 KJ/m^2	35 KJ/m^2
Tg	90 C	-80 C y 90 C

Comparado con el PS cristal, el HIPS exhibe un menor módulo de rigidez, pero mayores valores de la elongación a la rotura, la tenacidad y la resistencia al impacto. Y lo mismo ocurre en los casos del SAN y el ABS. Como hemos visto en el Cap. 4, la mayor tenacidad y elongación a la rotura del HIPS se debe a un mayor mecanismo de microfisuras (o *crazing*) en los ecuadores de las partículas gomosas.

2.2.3 Polimerización de estireno en presencia de polibutadieno

En el proceso en masa, se polimeriza aproximadamente un 94% en peso de estireno en presencia de un 6% en peso de PB disuelto, y en presencia de un iniciador térmico. El producto final contiene aproximadamente un 78% de PS libre y un 22% de copolímero de injerto de PS sobre PB, que se encuentra parcialmente entrecruzado.

El proceso puede ser continuo o discontinuo. En el proceso discontinuo, la polimerización es inicialmente homogénea, pero a una conversión de aproximadamente el 4%, la mezcla reaccionante se transforma en heterogénea por la incompatibilidad termodinámica entre las cadenas de PS generadas y las de PB iniciales. A partir de allí, polimerización ocurre en dos fases (una rica en PS y otra rica en PB), y tanto el iniciador como el monómero se reparten entre ambas fases. En la fase rica en goma, los radicales primarios del iniciador y los radicales poliestirilos generados pueden atacar a las dobles ligaduras de la goma, injertándola.

La obtención de *copolímero de injerto* es importante tanto durante el proceso y para el producto final. Durante el proceso, el injerto permite una temprana inversión de fases o un desarrollo temprano de la morfología "salame" por inversión de fases. En el producto final, las moléculas de PB injertadas tienden a ubicarse en las interfases vidrio-goma, incrementando la tenacidad y resistencia al impacto del material con respecto a un HIPS no injertado obtenido por mezclado de PS y PB. Por la importancia del proceso de injerto, interesa conocer la evolución de la *eficiencia de injerto* durante la primera etapa de la reacción, que se define como:

$$\text{Eficiencia de injerto} = \frac{\text{Masa de monómero injertado en el copolímero}}{\text{Masa total de monómero polimerizado}}$$

Etapas del proceso en masa

En el proceso en masa, se aplica un perfil de temperaturas creciente, y se distinguen las cuatro etapas que se listan a continuación.

1. Etapa de *polimerización homogénea* entre conversiones 0% y ≈4%.

2. Etapa de *prepolimerización agitada heterogénea* entre conversiones de 4% y 30%. Y en la *prepolimerizació*n ocurren los siguientes fenómenos:

a) a conversiones entre un 4% y un 15%, se observan partículas de PS dispersas en una matriz rica en PB; y

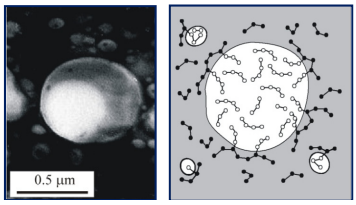
b) a conversiones cercanas al 15%, ocurre el proceso de *inversión de fases*, y a partir de ese momento la fase continua es rica en PS y la fase dispersa es rica en PB.

3. Etapa de *terminación* con agitación suave entre 30 y 70% de conversión. En esta etapa, el iniciador químico ya se ha consumido totalmente, y sólo ocurre iniciación térmica a partir del monómero.

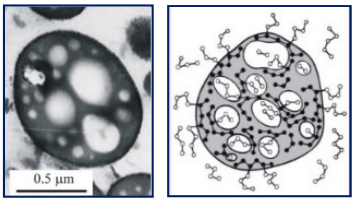
4. Etapa de *devolatilización* del monómero residual entre 70 y 75% de conversión. La conversión está limitada por el aumento de la viscosidad de la mezcla reaccionante.

La morfología *salame* se desarrolla durante la inversión de fases; y la figura siguiente ilustra las morfologías y estructuras moleculares antes y después de la inversión de fases. Se representan esquemáticamente a las unidades repetitivas de estireno como círculos blancos, y a las unidades repetitivas de butadieno como círculos negros.

Micrografía y estructura molecular supuesta antes de la inversión de fases



Micrografía y estructura molecular supuesta después de la inversión de fases



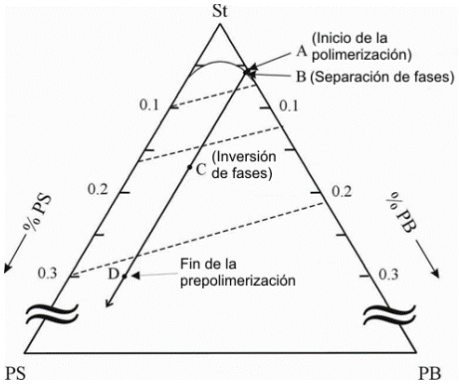
En la etapa de calentamiento previa a la devolatilización, la alta temperatura induce el entrecruzamiento de las cadenas de PB, y ello transforma a las partículas dispersas en elastoméricas.

Equilibrio ternario estireno/PS/PB

Las etapas homogénea y de prepolimerización se analizan mediante un diagrama de equilibrio ternario como el de la figura siguiente, donde se asume una mezcla de sólo tres componentes: PB, estireno (St) y PS, es decir, despreciando el efecto de la transformación de parte del PB en copolímero de injerto.

La recta de reacción que se muestra en la figura resulta por el hecho de que la masa de PB se mantiene constante y que la masa de PS crece por consumo del estireno.

Se parte de un 6% en peso de PB disuelto en estireno, y la reacción comienza con el agregado del iniciador químico (punto A). La polimerización es homogénea hasta el punto B, cuando comienza a separarse una fase rica en PS (separación de fases a $x \cong 4\%$).

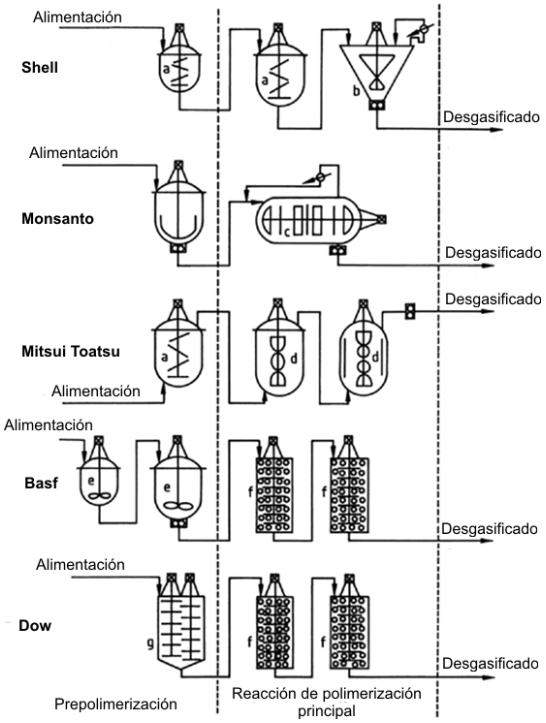


Entre los puntos B y C, existe una fase continua de estireno en PB; y una fase dispersa constituida por gotas de PS hinchadas en monómero. El iniciador (no mostrado) se reparte entre ambas fases en una forma casi equivalente. En el punto C (a *x* entre 15 y 20%), ocurre la inversión de fases durante un breve período cocontinuo; y a partir de ahí la fase vítrea permanece como la fase continua hasta el final de la reacción. La prepolimerización termina a una conversión cercana al 40%,

y luego continúan las etapas de terminación y calentamiento hasta una conversión cercana al 75%. Para bajar la viscosidad de la mezcla, se agrega un solvente (etil benceno) que es recuperado con el monómero sin reaccionar. Además, muchos grados de HIPS incluyen un aceite mineral inerte que se agrega en la receta y permanece en el producto final, actuando como plastificante del termoplástico.

2.2.4 Procesos continuos para la producción de HIPS en masa

La figura siguiente muestra las etapas de prepolimerización y terminación de varios procesos industriales continuos patentados.

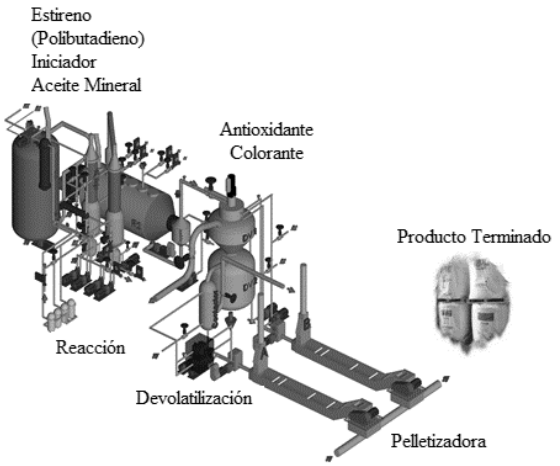


En la figura no se incluyen ni los sistemas *semibatch* que permiten preparar la alimentación de PB disuelto en estireno, ni los sistemas finales de devolatilización.

Se emplea la siguiente simbología: los reactores indicados como a), b), d), e), g) son RTAC; el reactor c) es tubular horizontal; y los reactores f) son tubulares tipo torre.

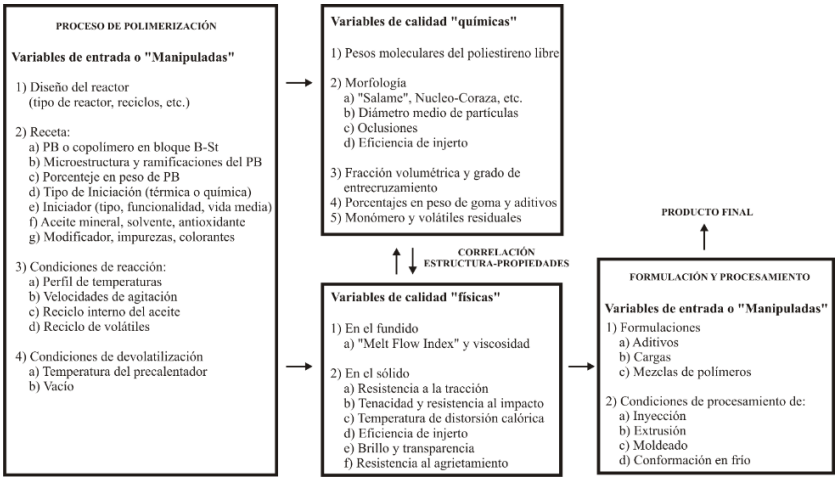
La empresa *Pampa S.A.* de Zárate, Pcia. de Bs. Aires tiene una planta de HIPS con tecnología Monsanto, de capacidad 66.000 ton/año. La misma fue inaugurada en 1986, y su esquema se muestra en la figura siguiente. El producto se vende en forma de *pellets* o como láminas obtenidas por procesamiento de parte de los *pellets* en planta laminadora.

Se muestran: a) dos equipos verticales de pequeño diámetro que generan la solución inicial de PB en estireno en forma alternativa y secuencial; b) un conjunto de dos reactores grandes de polimerización (uno vertical seguido por otro horizontal); c) la planta de devolatilización de monómero; y d) la planta pelletizadora.

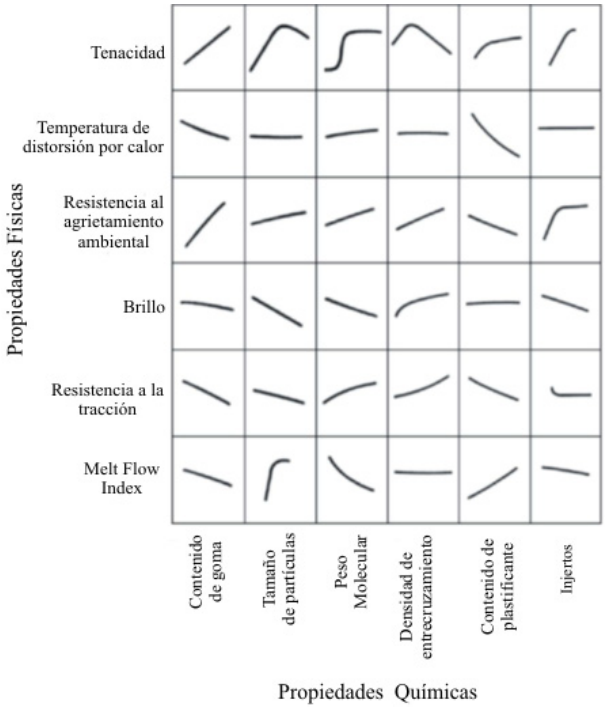


2.2.5 Variables manipuladas y de calidad

El diagrama siguiente muestra que el proceso de obtención del HIPS involucra a un gran número de variables, que se agrupan como sigue: a) variables manipulables en el proceso de polimerización (bloque izquierdo); b) variables "químicas" y "físicas" que determinan la calidad de los *pellets* de HIPS; y c) variables asociadas a las operaciones de formulación y procesamiento del material base.



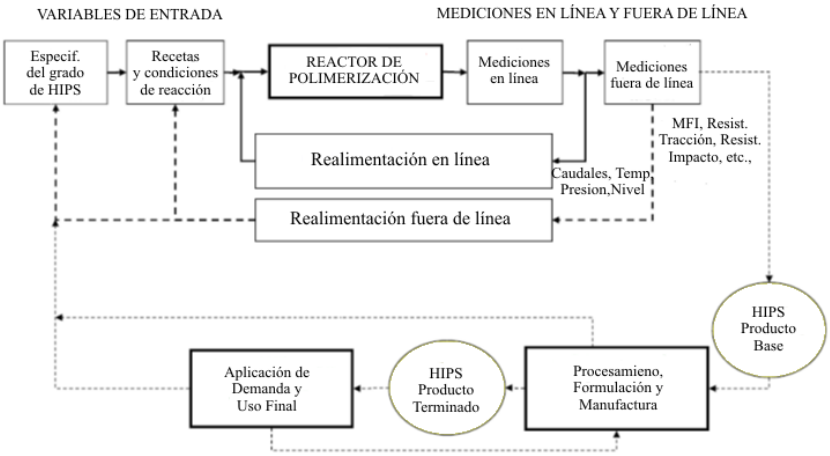
Las interrelaciones entre las variables de calidad "físicas" y "químicas" son en general poco conocidas. En el caso del HIPS, las variables "físicas" se relacionan con las propiedades termomecánicas del producto base, y las "quimicas" con las propiedades moleculares y morfológicas. Para un HIPS de tipo salame, la siguiente tabla (elaborada por Dow Chemicals) muestra interrelaciones cualitativas entre principales variables "físicas" y "quimicas".



En la tabla anterior, se observa por ejemplo que para obtener un HIPS con alta tenacidad (o de "alto impacto") se requiere aumentar: los contenidos del PB y el aceite plastificante en la receta, la masa molar del PS libre y el grado de injerto de la goma. En cambio, para el mismo objetivo, se observan máximos óptimos para los tamaños medios de las partículas gomosas y la densidad de entrecruzamiento de las mismas.

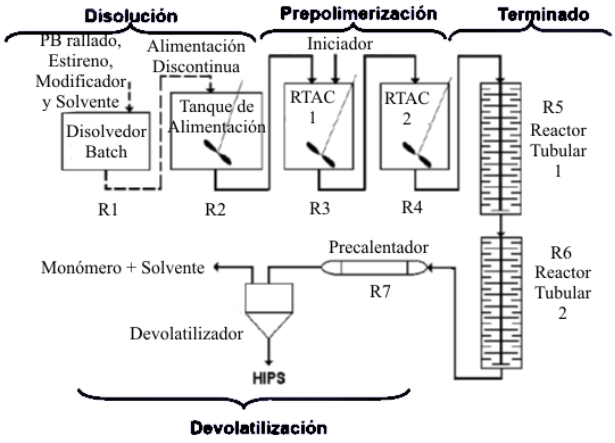
2.2.6 Lazos de control automáticos y fuera de línea

La operación del proceso continuo en masa para la obtención de HIPS involucra no sólo a lazos de control dentro de la planta de polimerización (tanto automáticos como fuera de línea) sino también a lazos de realimentación que abarcan a procesos externos a ella como la formulación, el procesamiento y el uso del producto final. En planta, algunas variables como los caudales, las temperaturas, las presiones, y los niveles (F, T, p, L) se controlan generalmente mediante lazos de control automático. En cambio, las variables de calidad del polímero como el *melt flow index* (MFI) y las resistencias a la tracción y al impacto requieren de análisis en laboratorio en forma espaciada y discontinua, y sus lazos de control se cierran a través de los operadores del proceso. Por último, los lazos de realimentación que involucran el exterior de la planta de polimerización se basan en comentarios y sugerencias por parte de los procesadores (o fabricantes) del HIPS base y de los usuarios de los productos finales.



2.2.7 Estudio de simulación para la reducción de transitorios entre estados estacionarios de distintos grados comerciales de HIPS

En esta sección, presentaremos unos resultados de simulación por computadora de un proceso en masa continuo para la obtención de HIPS, que fueron publicados en Estenoz y otros (1998), Luciani y otros (2005) y Meira y otros (2007).



El proceso investigado se esquematiza en la figura anterior, y corresponde a una planta continua de producción de HIPS de la empresa Estizulia CA, que funcionaba en Maracaibo, Venezuela. El proceso se inicia con la disolución del PB en estireno en el tanque discontinuo R1, que opera a 70 ºC. Continúa con el Tanque de Almacenamiento y Alimentación R2, que opera a 75 ºC. Por las temperaturas relativamente altas de R1 y R2, ocurre en ellos una polimerización incipiente por iniciación térmica del estireno, y es necesario tener en cuenta el polímero de alta masa molar que se genera antes del agregado del iniciador. El iniciador químico se agrega en

R3. En los reactores agitados continuos R3 y R4 se lleva a cabo la etapa de la *prepolimerización*; mientras que la *terminación* se lleva a cabo en los reactores tubulares suavemente agitados R5 y R6. El sistema continúa reaccionando en el Precalentador R7, previo a la etapa de devolatilización. Como en el Devolatilizador el monómero se evapora, se desprecia por ello su contribución a la polimerización. Con excepción del iniciador, que se agrega en forma continua en el primer RTAC, el resto de la receta (estireno, PB, solvente, CTA, inhibidor y aceite mineral) se agrega en forma discontinua y alternante en los dos tanques disolvedores (se muestra uno solo). La solución generada en el Disolvedor R1 se vuelca al Tanque de Alimentación cada 8 horas. Así, el Tanque de Alimentación recibe un ingreso discontinuo cada 8 horas y genera un caudal de salida continuo que es la alimentación del proceso continuo.

El volumen relativamente grande del conjunto de los 7 "reactores" R1-R7 mencionados genera un gran retardo dinámico entre variaciones en la receta a R1 y sus consecuencias en el producto de salida. Por ello, ante cambios de grado en la receta, se genera mucho producto fuera de especificación entre los estados estacionarios inicial y final. Para peor, los cambios de grado eran bastante frecuentes, ocurriendo aproximadamente cada semana. En lo que sigue, se describirán algunos resultados publicados en Luciani y otros (2005) y Meira y otros (2007), que apuntan a reducir el producto fuera de especificación entre estados estacionarios. En ambas publicaciones, en cada etapa del tren R1-R7 se empleó un modelo representativo de la planta que fue desarrollado en Estenoz y otros (1998).

La tabla siguiente muestra las recetas y condiciones operativas estacionarias de dos grados comerciales de HIPS: el HIPS 4600 y el HIPS 4320.

RECETAS PARA LOS ESTADOS ESTACIONARIOS Y CONDICIONES DE REACCIÓN

	Grado A	Grado C
Receta a R1:		
Estireno	44074 kg	45288 kg
Polibutadieno[a]	3667 kg	3240 kg
Ter dodecil mercaptano (modificador)	*6,0* kg	*20,2* kg
Etilbenceno (solvente)	6667 kg	5556 kg
4–Terbutil catecol (inhibidor)	0,7 kg	0,8 kg
Aceite mineral[b]	1012 kg	1223 kg
Receta a R3		
Terbutil peroctoato (iniciador)[c]	0.00082 mol/s	0.0018 mol/s
Volumenes y temperaturas de reacción:		
R1 (64,5 m^3)	70 ºC	70 ºC
R2 (52,5 m^3)	75 ºC	75 ºC
R3 (18,6 m^3)	125 ºC	119 ºC
R4 (18,6 m^3)	126 ºC	122 ºC
R5 (19,2 m^3)	142 ºC	142 ºC
R6 (6,6 m^3)	155 ºC	155 ºC
R7 (0,5 m^3)	242 ºC	242 ºC

[a] Peso molecular medio del PB inicial: $\bar{M}_{n,PB}$ = 102000 g/mol y $\bar{M}_{w,PB}$ = 218000 g/mol.
[b] Densidades del aceite mineral a 25 y 50 ºC: 934,3 kg/m^3 y 853,1 kg/m^3, respectivamente. Viscosidades a velocidad de corte cero del aceite mineral a 25, 57 y 82 ºC: 0.140, 0.026, y 0.013 Pa, respectivamente.
[c] Caudal de alimentación de Iniciador a R_3: 1,8 L/s.

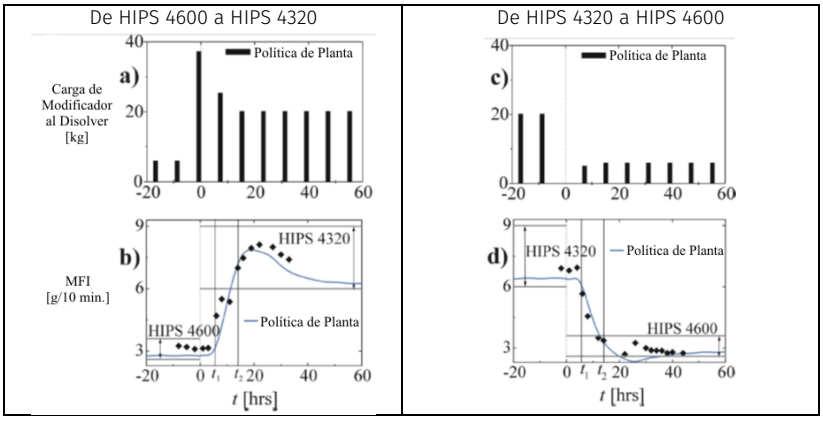
En la tabla siguiente, se muestran las propiedades que determinan la calidad de cada uno de los grados considerados.

Valores estacionarios	HIPS 4600	HIPS 4320
Resistencia al impacto [lbf ft/ in^2]	2,2	1,7
Resistencia a la fluencia [lbf/ in^2]	3600	2800
Elongación en la rotura [%]	50	50
Contenido de aceite mineral [% w/w]	2,7	3,1
$\bar{M}_w$ del PS libre [g/mol]	200000	140000
Rango del MFI [g/10 min.]	2,6 – 3,6	6,0 – 9,0

La principal diferencia entre ambas recetas es la cantidad de agente de transferencia (CTA): es de 6 kg en el HIPS 4600 y de 20,2 kg en el grado HIPS 4320. Por ello, las masas molares del PS libre e injertado en el HIPS 4600 son considerablemente mayores que las correspondientes en el HIPS 4320 (ver valores de M_w en tabla anterior).

El objetivo del estudio de simulación es proponer mejoras en la operación de la planta que permitan reducir la cantidad de producto fuera de especificación durante los transitorios entre los estados estacionarios al cambiar la receta en R1 de un HIPS 4600 a un HIPS 4320, y viceversa. Para el modelado matemático del proceso, se supuso que cada "reactor" R1 a R7 equivale a un RTAC homogéneo continuo.

Consideremos primero el procedimiento normal que se aplica en planta para los cambios de grado. Dicho procedimiento se describe a continuación, y en la figura siguiente se representan las cargas de CTA al Disolvedor en varias *batcheada*s sucesivas entre estados estacionarios, y las mediciones y predicciones del modelo sobre la variación del índice de fluencia (MFI) del producto final. El producto fuera de especificación se acumula en el intervalo entre t_1 y t_2.



El procedimiento básico para los cambios de grado se describe a continuación.

1) Con excepción del iniciador, todos los otros componentes de la receta se cargan en el Disolvedor Discontinuo, y (salvo por el iniciador) no se incluye ninguna otra alimentación intermedia.

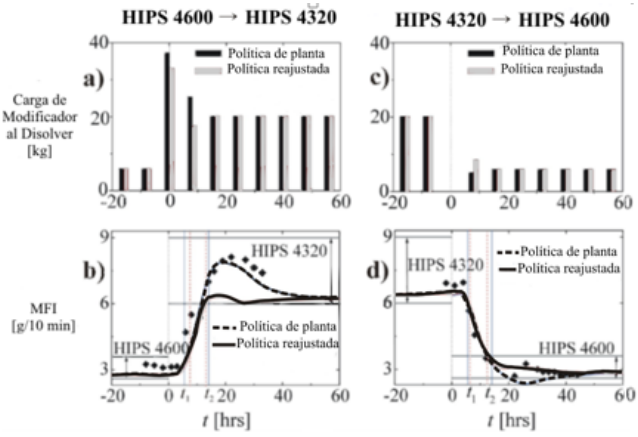
2) Para minimizar el producto fuera de especificación, los cambios de grado no implican cambios escalones directos desde una receta estacionaria a la otra, sino que se procura acelerar los cambios (o minimizar los transitorios) modificando las recetas de dos *batcheadas* intermedias entre los estados estacionarios inicial y final.

3) El efluente del proceso se direcciona como sigue: a) entre $t = 0$ y $t_1 = 5{,}5$ hrs, se continúa acumulando el grado inicial; b) entre $t_1 = 5{,}5$ hrs y $t_2 = 14$ hrs (es decir, durante 8,5 hrs), se acumula el producto fuera de especificación; y c) a partir de $t_2 = 14$ hrs se acumula el grado final.

A continuación, analicemos dos políticas posibles para reducir el producto intermedio fuera de especificación, La primera propuesta no involucra ningún cambio en la estructura de la planta, pero en la segunda se propone agregar una alimentación intermedia y transitoria de CTA al segundo RTAC (R4).

Política mejorada 1 sin cambios en el *hardware* de la planta

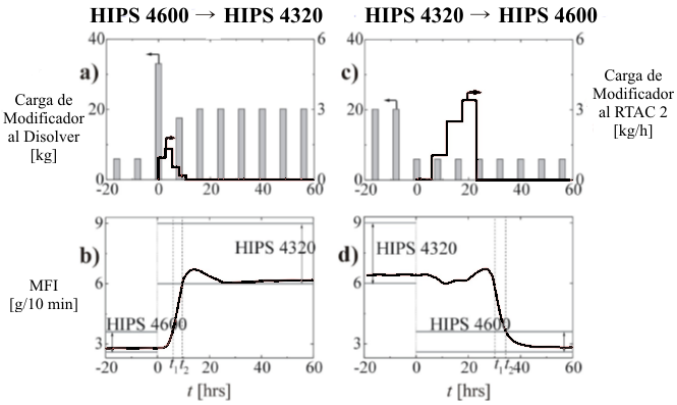
Consideremos una primera política alternativa para reducir los transitorios que se basa en solo modificar las cargas intermedias de CTA al Disolvedor. Primero, redefinamos los tiempos t_1 y t_2 de direccionamiento del efluente del proceso como sigue: t_1 es el tiempo al cual sale de especificación el MFI del grado inicial; y t_2 es el tiempo al cual entra en especificación el MFI del grado final. Los resultados de las nuevas políticas se muestran en gris en las figs a) y c), y en trazo continuo en las figs b) y d).



Se observa que la nueva política logra una importante reducción en el producto fuera de especificación. (Comparar los períodos fuera de especificación entre rectas paralelas continuas verticales de la política original con los períodos entre rectas paralelas punteadas verticales de la nueva política.)

Política mejorada 2 con agregados transitorios intermedios de CTA

Como antes, se recalculan las cargas de las *batcheadas* intermedias de CTA, pero ahora permitiendo alimentaciones transitorias intermedias del CTA al segundo reactor agitado R4. (No son admisibles las alimentaciones a los reactores tubulares R5 y R6 por su ineficiente agitación.) Los resultados del segundo nivel de mejora se muestran a continuación.



En el cambio de HIPS 4600 a HIPS 4320 [figs a) y b)], debe *elevarse* el nivel estacionario de CTA en todo el sistema para reducir la masa molar del PS en la salida de la planta, y un agregado transitorio de CTA al segundo reactor de la prepolimerización permite acelerar el cambio hacia el nuevo estado estacionario y reducir el producto fuera de especificación. Pero en el cambio de HIPS 4320 a HIPS 4600 [figs c) y d)], debe *disminuirse* el nivel estacionario de CTA en todo el sistema, y es imposible extraer dicho exceso. Sin embargo, también en este caso es posible reducir el producto fuera de especificación mediante una adición intermedia transitoria de CTA al segundo reactor que logra retardar la producción del grado inicial 4320 y luego generar un rápido cambio hacia el grado 4600, ver fig. d).

2.2.8 Consideraciones finales

Debido al gran número de variables manipuladas y controladas, los procesos de polimerización son quizás los más complejos de la industria petroquímica. El HIPS es un importante plástico de ingeniería que a pesar de su costo relativamente bajo, es un material sofisticado en sus relaciones entre estructura y propiedades. Como la mayoría de los termoplásticos del tipo *commodity*, requieren de grandes procesos continuos para su producción industrial; emplea materias primas de origen petroquímico de costos muy variables, y los procesos operan con bajos márgenes de utilidad.

Entre las variables físicas de calidad, interesan tanto las propiedades del sólido final (resistencia mecánica, transparencia, etc.), como las propiedades del fundido

(reología del fundido). Y en el HIPS, todas estas variables quedan a su vez determinadas por características "químicas" como los pesos moleculares, la composición química del copolímero de injerto, y la morfología de partículas.

Los modelos matemáticos representativos de los procesos de polimerización son útiles para comprender, cuantificar y sistematizar las complejísimas interrelaciones entre las variables de la receta, las variables controladas en línea (F, L, T, P), y las variables representativas de calidad del producto, que se miden fuera de línea. Pero además, permiten investigar formas alternativas de operación de los procesos productivos para aumentar sus productividades y/o mejorar la calidad de los productos obtenidos.

3 POLIMERIZACIONES RADICALARIAS CONTROLADAS (PRC)

3.1 Introducción

El objetivo de las *polimerizaciones radicalarias controladas, "vivientes", o estables* (*controlled radical polymerizations* CRP, *living radical polymerizations* LRP *o stable radical polymerizations* SRP) es emular el mecanismo de las polimerizaciones aniónicas vivientes, procurando eliminar las reacciones de terminación entre los radicales libres propagantes. Para ello, se intenta primero generar rápidamente a todos los radicales crecientes y luego protegerlos a lo largo de una lenta propagación. Esto se logra mediante reacciones reversibles que aseguren concentraciones bajísimas de dichos radicales crecientes (del orden de las ppm) y por lo tanto reduzcan enormemente la posibilidad de terminaciones por recombinación o desproporción.

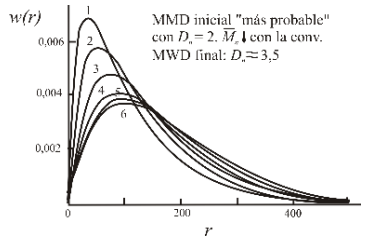
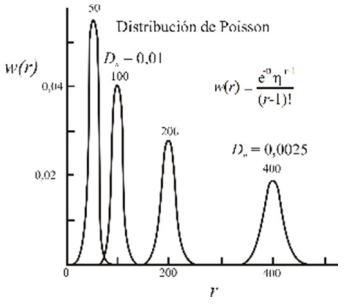
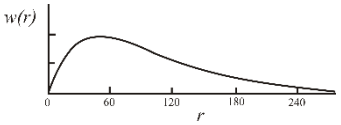
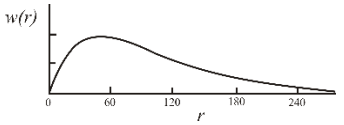
Antes de analizar las PRC, comparemos entre sí a las polimerizaciones radicalarias convencionales con las aniónicas vivientes. En la tabla siguiente, se observa que la principal diferencia entre ambos mecanismos de polimerizaciones en cadena es la ausencia de reacciones de terminación en las aniónicas vivientes, porque los aniones se repelen entre sí.

Radicalarias Convencionales		Aniónicas Vivientes	
$I \xrightarrow{K_d} 2\,R^{\bullet}_{in}$ $R^{\bullet}_{in} + M \xrightarrow{K_i} R^{\bullet}_{1}$	Iniciación lenta y continua ($k_d \approx 10^{-5}\ s^{-1}$), con tiempos de vida media ~ 10 hs)	$I + M \xrightarrow{K_i} P^{*}_{1}$	Requiere iniciación rápida
$R^{\bullet}_{r} + M \xrightarrow{K_p} R^{\bullet}_{r+1}$	Propagación rápida ($k_p \approx 10^{3}\ mol^{-1}\ s^{-1}$)	$P^{*}_{r} + M \xrightarrow{K_p} P^{*}_{r+1}$	Concentración constante de extremos vivientes
$R^{\bullet}_{r} + R^{\bullet}_{s} \xrightarrow{K_{td,c}} P_r + P_s$ (por combinación) $R^{\bullet}_{r} + R^{\bullet}_{s} \xrightarrow{K_{td,d}} P_{r+s}$ (por desproporción)	Terminación muy rápida, y de 2do orden con respecto a los radicales crecientes ($k_t \approx 10^{7}\ mol^{-1}\ s^{-1}$)		
$R^{\bullet}_{r} + M \rightarrow R^{\bullet}_{1} + P_r$	Transferencia rápida, y de 1er orden con respecto al radical creciente.		

La tabla siguiente muestra las ventajas y desventajas de ambos mecanismos de polimerizaciones en cadena.

	Radicalarias convencionales	Aniónicas vivientes
Principales ventajas	Permiten la homo– y copolimerización de un gran número de monómeros con uniones –C=C–. Representan más del 50% de todas las polimerizaciones industriales. Reaccionan en un rango muy amplio de temperaturas (entre –80 y 250 ºC). Son tolerantes al agua.	Exhiben la posibilidad de producir polímeros *hechos a medida*, como copolímeros en bloque, polímeros estrella, polímeros telequélicos, etc.
Principales desventajas	No permiten la *ingeniería macromolecular*, debido al rápido crecimiento y desactivación de las cadenas individuales. Requieren ausencia de oxígeno. La conversión final del iniciador debe ser baja (≅ 20%). Es imposible controlar en forma independiente a la velocidad de polimerización y a los pesos moleculares.	Requieren condiciones experimentales extremas (solventes y reactivos ultrapuros, con total exclusión del agua y el oxígeno). La polimerización debe llevarse a cabo en solución, y está limitada a unos pocos monómeros vinílicos y diénicos.

Además, si las reacciones se llevan a cabo en reactores *batch*, las polimerizaciones radicalarias convencionales producen altas masas molares desde el comienzo de la reacción, mientras que en las aniónicas vivientes la masa molar media en número crece linealmente con la conversión logarítmica del monómero. Por último, en la siguiente tabla se comparan las distribuciones de masas molares obtenidas en reactores *batch* (o tubulares continuos en flujo pistón) con las obtenidas en RTACHs operando en estado estacionario. En las aniónicas, la DTR ancha del RTAC ensancha la DMM estacionaria con respecto al caso "batch". En cambio, resulta curioso que en las radicalarias convencionales, los RTACH generan las DMMs más angostas que lo RTACHs a altas conversiones.

	Radicalarias convencionales	Aniónicas vivientes
Reactor *batch* o tubular continuo		
Reactor agitado continuo homogéneo		

3.2 Mecanismos básicos de las PRC

Se han desarrollado tres mecanismos básicos distintos, que se diferencian por los mecanismos de activación–desactivación de las cadenas crecientes. Analicemos primero globalmente a los tres mecanismos básicos de activación–desactivación.

3.2.1 Activación/ desactivación reversible mediada por nitróxido

En la activación–desactivación reversible mediada por nitróxido (*nitroxide–mediated reversible polymerization* o NMRP), la reacción se lleva a cabo en presencia de un radical nitróxido denominado *estable* o *persistente* (T* ≡ •ONR), que no reacciona consigo mismo a la temperatura de la polimerización, y se espera que "proteja" al radical polimérico creciente mediante el siguiente esquema de reacción:

$$P_n\text{-}T \underset{K_{desact}}{\overset{K_{act}}{\rightleftharpoons}} P_n^{*} + T^{*} \qquad (k_{desact.} >> k_{act.})$$

Monómero (K_p)

donde Pn-T es una cadena polimérica *desactivada* o *dormida* de longitud n; y P_n* es la cadena radicalaria creciente que se regenera en la reacción de activación. Como ($k_{desact.} >> k_{act.}$), la cadena creciente está la mayor parte del tiempo desactivada; pero logra activarse y desactivarse muchas veces a lo largo de la reacción, y sólo propagando durante los cortos períodos activos de P_n*.

3.2.2 Activación/ desactivación reversible por transferencia de átomo

El mecanismo de *activación/ desactivación reversible por transferencia de átomo* (*atom transfer radical polymerization* o ATRP), es similar al anterior, pero empleando un átomo de halógeno (X) transferible para activar/ desactivar el radical creciente, e incluyendo a un complejo metálico que al activarse aumenta su estado de oxidación:

$$P_n\text{-}X + Mt^n/L \underset{K_{desact}}{\overset{K_{act}}{\rightleftharpoons}} P_n^{*} + X\text{-}Mt^{n+1}/L \qquad (k_{desact.} >> k_{act.})$$

Monómero (K_p)

donde X es el átomo de halógeno transferible, que se encarga de "tapar" y "destapar" al radical creciente; P_n-X es una cadena polimérica dormida de longitud n; y Mt^n/L es un complejo entre un ligando L y un metal de transición con carga +n.

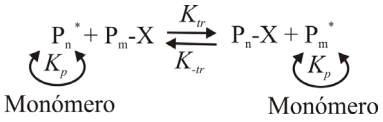
* * *

En los mecanismos anteriores, la activación de la especie dormida ocurre por: 1) desacoplamiento reversible de un radical nitróxido; o 2) transferencia de un átomo de halógeno (p.ej., de Br) que cambia el estado de oxidación del ión metálico. Y en ambos casos, la terminación entre radicales libres crecientes se evita porque ([P_n*] << [P_n–T]) y ([P_n*] << [P_n–X]). El efecto del *radical creciente persistente* es específico de los mecanismos de NMRP y ATRP, y se logra mediante reacciones de intercambio

entre las cadenas crecientes y sus estados dormidos, con bajísimas concentraciones de los radicales libres propagantes (< ppm). Además, cuando la iniciación ocurre básicamente en las primeras etapas de la reacción, entonces se obtienen DMMs angostas o de bajas dispersidades.

3.2.3 Transferencia degenerativa

El mecanismo de *transferencia degenerativa* o de *transferencia por adición–fragmentación radicalaria* (*radical addition–fragmentation chain transfer* o RAFT) es muy distinto a los anteriores, pero se logra el mismo objetivo de "emparejar" las masas molares de las cadenas crecientes a lo largo de la reacción, en base a el siguiente esquema de reacción que involucra una transferencia reversible entre extremos crecientes:

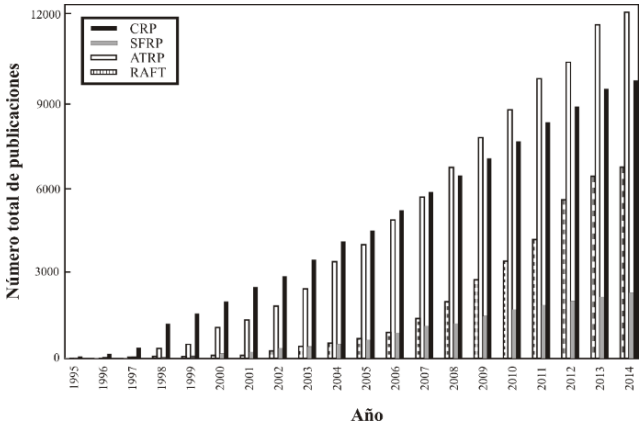


donde el extremo de cadena X es un *agente de transferencia bifuncional*: un ditioéster.

Si bien la mayor parte de las cadenas permanecen dormidas (P_m-X y P_n-X), el extremo de cadena bifuncional (X) se transfiere entre las cadenas para por ejemplo desactivar los radicales crecientes P_n* y recomenzar la propagación de los P_m*. Este mecanismo permite una iniciación más continua que en los casos anteriores, y en este sentido se asemeja más al mecanismo radicalario convencional.

* * *

El gráfico adjunto muestra la evolución del número total de artículos científicos sobre polimerizaciones radicalarias controladas que aparecieron entre 1995 y 2014 (fuente: https://www.cmu.edu/maty/crp/development.html). Los artículos fueron clasificados según los nombres de sus títulos. La técnica de mediada por nitróxidos (NMRP) es la más antigua, pero la técnica por transferencia de atómo (ATRP) es la que más artículos ha producido hasta la fecha (barras blancas). Le siguen en barras negras los artículos en cuyos títulos aparece la sigla polimerizaciones radicalarias controladas (CRP). Por último, aparecen en gris, las polimerizaciones mediadas por nitróxido y otros radicales libres estables (SFRP). Por último, los artículos de la técnica más nueve de adición–fragmentación radicalaria (RAFT) se muestran con barras rayadas.



A continuación, analicemos con más detalle los resultados, ventajas y desventajas de cada una de las técnicas de polimerizaciones controladas mencionadas. Luego, al final del capítulo se pondrá un mayor énfasis en la química de las polimerizaciones mediadas por nitróxido o NMRPs.

3.2.4 Polímeros hechos a medida mediante PRCs

Para asegurarse que la polimerización sea controlada, deben satisfacerse las condiciones que se listan a continuación.

1. La longitud de cadena media en número es una función directa de la conversión con:

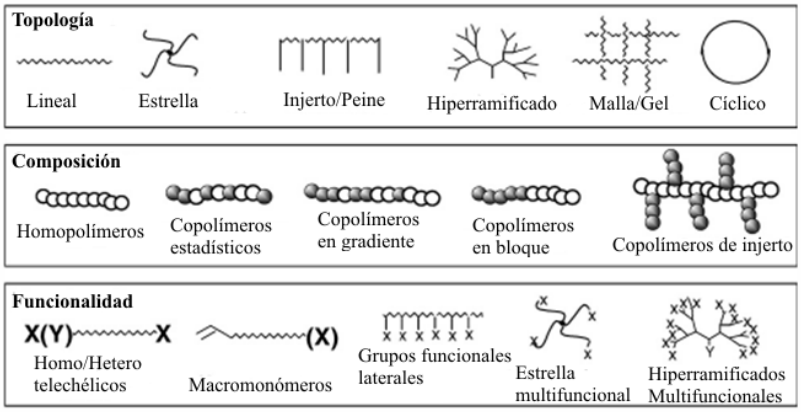
$$\bar{r}_n = \frac{\Delta[M^0]}{[I^0]}$$

donde $\Delta[M^0]$ son los moles polimerizados de monómero, e $[I^0]$ son los moles iniciales de iniciador.

2. El número de moléculas de polímero se mantiene constante a lo largo de la reacción.

3. La dispersidad de masas molares se reduce si todas las moléculas comienzan a crecer de forma simultánea y uniforme. Pero esto resulta casi imposible si se desean altas masas molares. Por eso, en el mejor de los casos se obtienen polímeros de hasta $\bar{M}_n$ = 10^5 g/mol, con dispersidades entre 1,01 y 1,5.

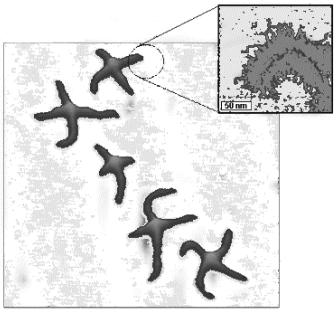
4. Como en el caso de las polimerizaciones aniónicas, las PRCs permiten controlar la estructura molecular en cuanto a su tacticidad, topología, y composición química; como así también producir polímeros telequélicos (o con extremos reactivos); ver tabla siguiente.



Los polímeros *hechos a medida* exhiben aplicaciones potenciales como recubrimientos, adhesivos, surfactantes, dispersantes, lubricantes, geles, aditivos, elastómeros termoplásticos, materiales para electrónica y como biomateriales para uso medicinal.

Ejemplo: síntesis por ATRP de moléculas estrella de 4 ramas del tipo "cepillo" (*brush*) mediante la polimerización de un macromonómero con posterior acoplamiento de las ramas mediante un reactivo tetrafuncional.

La figura adjunta es una imagen AFM de moléculas tipo estrella de cuatro ramas con topología cepillo (*brush*), preparadas por ATRP.
https://www.cmu.edu/maty/materials/Polymers_with_Specific_Architecture/densely-grafted-linear-copolymers.html.



3.2.5 Medios de reacción

Las polimerizaciones radicalarias controladas son una variante de las radicalarias convencionales, y como tales pueden llevarse a cabo: a) en solución; b) en medio disperso (microemulsión, miniemulsión, emulsión, o suspensión); y c) en medio homogéneo–heterogéneo (dispersión). En medio disperso o en dispersión, se obtienen látex poliméricos con distribuciones angostas de los tamaños de partícula y las masas molares.

3.3 Mecanismos químicos

Analicemos con más detalle la química de algunos ejemplos ilustrativos de las tres técnicas generales antes mencionadas.

3.3.1 Polimerización de estireno mediada por nitróxido (NMRP)

Se emplea cualquiera de los siguientes radicales nitróxidos estables (RNO•):

TEMPO

DBN

DEPN

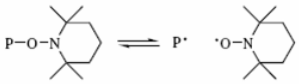
TIPNO

4 OH–TEMPO

El primer radical nitróxido investigado fue el TEMPO o (2,2,6,6–tetrametil–piperidín–1–il)oxil. Este radical es estable a alta temperatura y se genera por calentamiento de una alcoxiamina no radicalaria.

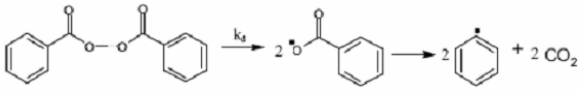
Iniciación

El sistema de iniciación preferido se denomina de *iniciación monomolecular*. El iniciador es por ejemplo una alcoxiamina del TEMPO que se almacena a baja temperatura. Aumentando la temperatura, se genera por un lado un radical primario P• que inicia la polimerización, y por otro lado un radical estable TEMPO que protege al radical propagante creciente durante la polimerización:



Alcoxiamina TEMPO

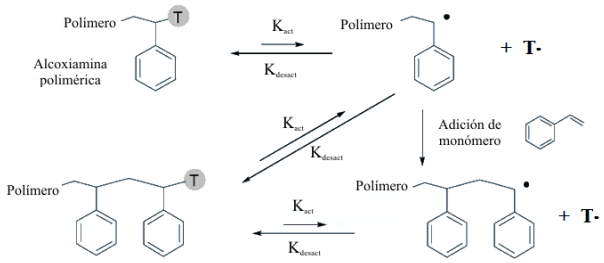
Alternativamente, también se ha desarrollado la denominada *iniciación bimolecular*. En este caso, se emplea la mezcla de un iniciador químico tradicional como el peróxido de benzoílo (BPO) con un radical nitróxido persistente como el TEMPO. A alta temperatura, el BPO se descompone rápidamente como sigue:



Los dos radicales primarios generados inician rápidamente la polimerización, mientras que el radical nitróxido estable evita las terminaciones generando una alcoxiamina oligomérica que crece lentamente mediante del mecanismo reversible que se describe a continuación.

Activación/desactivación/propagación

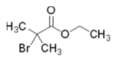
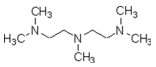
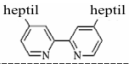
El esquema siguiente representa al mecanismo de activación/desactivación/propagación correspondiente a una polimerización del estireno con una alcoxiamina oligomérica pre generada en la etapa de iniciación.



donde T• es el radical nitróxido estable o "persistente".

3.3.2 Polimerización de un acrilato de alquilo por transferencia de átomo (ATRP)

Consideremos la obtención de poliacrilatos de alquilo como el PMMA (en la forma de pseudo haluros). Se emplean los reactivos de la tabla siguiente.

Monómero:	Acrilato de alquilo (M)	
Iniciador:	Bromuro de 2–etil isobutirato (R–Br)	
Ligando acomplejante:	a) Pentametil dietil tetramina (PMDETA)	
	b) Diheptil bipiridina	
Catalizador metálico:	Cloruro de cobre	ClCu

Las primeras etapas de la polimerización son como sigue.

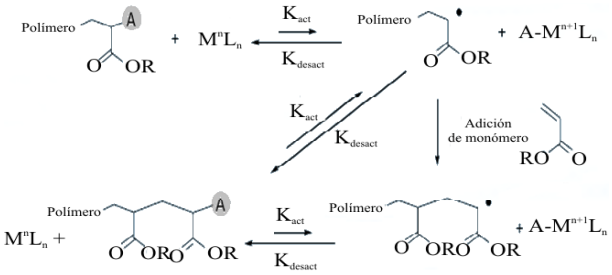
Iniciación: R–Br + CuCl/PMDETA $\rightarrow$ R• + BrCuCl/PMDETA

Primera etapa de propagación: R• + M $\rightarrow$ R–M•

Desactivación: R–M• +BrCuCl/PMDETA $\rightarrow$ R–M–Br + CuCl/PMDETA

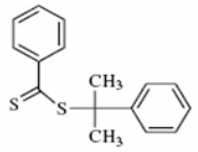
etcétera

Y en general, el siguiente mecanismo ilustra el mecanismo de activación/ desactivación/ propagación para la obtención de un poliacrilato de alquilo, con transferencia de átomos de Br (= A).



3.3.3 Polimerización de monómeros vinílicos por transferencia degenerativa (RAFT)

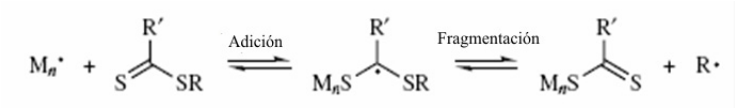
En este caso, se requiere una iniciación lenta y permanente (no mostrada) en presencia de un ditioéster, que actúa como un agente de transferencia bifuncional. El ditioéster puede ser el ditiobenzoato de cumilo de la figura adjunta:



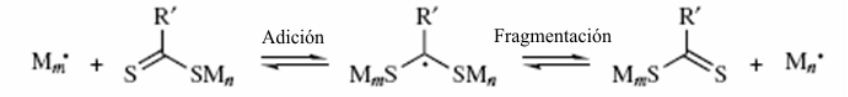
Ditiobenzoato de cumilo

Llamando con $M_n^{\cdot}$ y $M_m^{\cdot}$ a dos radicales crecientes con *n* y *m* unidades repetitivas cada uno, el esquema de reacción es como sigue:

Reiniciación de una cadena radicalaria creciente generada con un iniciador convencional ($M_n^{\cdot}$) con el iniciador ditioéster:



Reacciones reversibles de adición/ fragmentación entre radicales crecientes y cadenas dormidas que contienen extremos ditioéster:



Resumiendo: una cadena radicalaria creciente puede sufrir las siguientes reacciones: 1) una *reiniciación* por adición a la doble ligadura del ditioéster iniciador con posterior fragmentación y generación de un radical primario (R•) que inicia una nueva cadena; y 2) de *transferencia degenerativa* a una cadena dormida con extremo ditioéster. DE este modo, el sistema tiende a crecimiento simultáneo de todas las cadenas poliméricas de la mezcla.

3.3.4 Características de los tres mecanismos básicos

En la tabla siguiente, se comparan las características químicas de los tres mecanismos básicos de reacción.

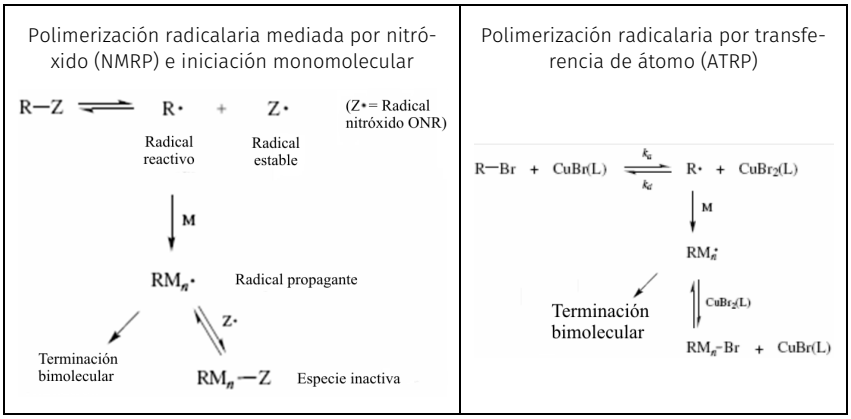
	Desactivación reversible por acoplamiento (NMRP)	Desactivación reversible por transferencia de átomo (ATRP)	Transferencia degenerativa (RAFT)
Monómeros	Estireno con TEMPO; acrilatos y acrilamidas, pero no metacrilatos.	Casi todos los monómeros con dobles ligaduras activas; pero no el acetato de vinilo.	Casi todos los monómeros vinílicos.
Condiciones	Alta T (>120 ºC con TEMPO). Sistemas acuosos sin problemas. Sensible al oxígeno.	Amplio rango de T (-30 a 150 ºC). Sistemas acuosos sin problemas. Cierta tolerancia al O_2 y a los inhibidores con Mt^0.	Alta T para los monómeros poco reactivos. Sistemas acuosos sin problemas. Sensible al oxígeno.
Grupos Terminales/ Iniciadores	Alcoxiaminas: * Térmicamente inestables. * Relativamente caras. * Pueden actuar como estabilizantes.	Pseudo–haluros alquídicos: * Estables térmica– y fotoquímicamente. * Baratos y disponibles. * Intercambio de halógeno para aumentar la propagación cruzada.	Ditioésteres, ioduros y metacrilatos: * Menos estables con T y luz. * Relativamente caros.
Aditivos	No requiere.	El catalizador es un metal de transición que debe ser extraído y reciclado.	Iniciadores radicalarios convencionales. Puede reducirse la funcionalidad de los extremos y generar muchas cadenas nuevas.

* * *

En lo que sigue, limitémonos a los mecanismos de NMRP y ATRP.

3.4 Polimerizaciones con desactivación reversible por acoplamiento (NMRP y ATRP)

En la tabla siguiente se comparan los dos mecanismos básicos de activación/ desactivación reversible por acoplamiento. Se observa que si bien la terminación bimolecular es inevitable, esta se encuentra muy restringida.



3.4.1 Polimerizaciones radicalarias convencionales *vs*. controladas

Las polimerizaciones radicalarias convencionales y las estables comparten el mismo mecanismo básico radicalario, y permiten polimerizar a un gran número de monómeros. Los polímeros generados exhiben selectividades similares en cuanto a la química y a las isomerías generadas (tanto regio– como estereoisomerías). Pero las principales diferencias se presentan en la tabla siguiente.

	Radicalarias convencionales	Radicalarias controladas
Generación de radicales	Se generan radicales primarios lentamente, en forma continua e irreversible.	Los radicales se forman reversiblemente, tanto en las etapas de iniciación como de propagación.
Forma de obtener concentraciones estacionarias de radicales	Las velocidades de iniciación (R_i) y de terminación (R_t) son similares.	Las velocidades de iniciación, activación y desactivación (R_i, R_{act}, y R_{deact}) son >> R_t.
Vida media de un radical creciente	~ 1 seg.	> 1 hora debido al intercambio activo/dormido.
Iniciación	Relativamente lenta.	Muy rápida (todas las cadenas comienzan a crecer en forma reversible y casi al mismo tiempo).
Cadenas muertas	Casi todas.	~10 %.
Velocidad de polimerización	Rápida.	Más lenta.
Terminación	Ocurre entre radicales largos y largos, largos y cortos o cortos y cortos.	Ocurre entre radicales de longitudes similares.

3.4.2 Polimerizaciones controladas ideales y no ideales

Para emular a una polimerización viviente ideal, se debe lograr una iniciación rápida y una concentración constante de extremos *vivientes P**, es decir: [*P**] = constante. La velocidad de polimerización es:

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[P^*][M]$$

Integrando la ecuación anterior con [*P**] = constante, resulta la siguiente variación lineal para la conversión logarítmica:

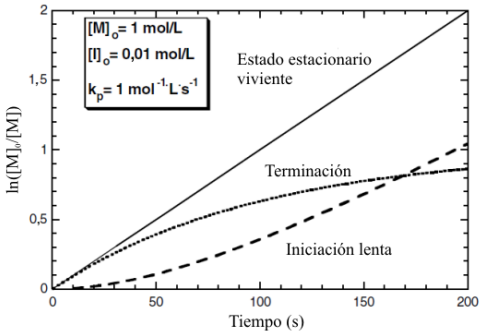
$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [P^*] t = k_p^{app} [P^*] t$$

Entonces, como en el caso de las polimerizaciones aniónicas vivientes, las polimerizaciones radicalarias controladas también se caracterizan por exhibir linealidad en las dos funciones siguientes: a) [ln([*M*]$_0$/[*M*] *vs. t*]; y b) [$\bar{r}_n$ *vs. x*] con:

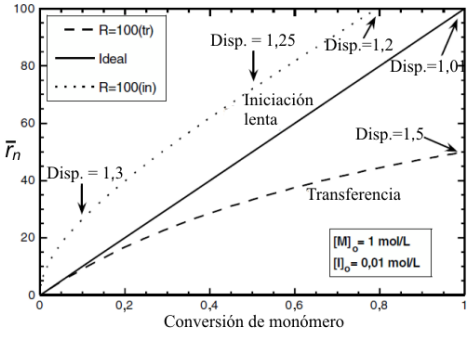
$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

En las figuras que siguen se muestran las funciones antes mencionadas para: a) los casos ideales de iniciación rápida sin terminación; y b) para los casos reales donde ocurren reacciones de terminación, de iniciación lenta, o de transferencia. Nótese que como en el caso de las polimerizaciones aniónicas vivientes, la relación lineal [$\bar{r}_n$ *vs. x*] se verifica aún existiendo desactivación de los extremos vivientes.

La figura adjunta muestra tres funciones de la conversión logarítmica *vs* el tiempo. Las funciones no lineales se deben a la presencia de reacciones de terminación y de iniciación lenta.

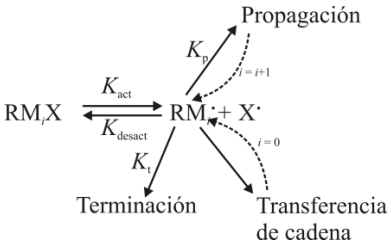


En la figura adjunta se representa el grado de polimerización medio en número ($\bar{r}_n$) *vs* la conversión (*x*). Las no linealidades se deben a las reacciones de iniciación lenta y de transferencia. Se muestran también algunos valores de la dispersidad de masas molares. El caso ideal de dispersidad = 1 es sólo teórico e inalcanzable.



3.4.3 Dinámica de las polimerizaciones estables del tipo NMRP y ATRP

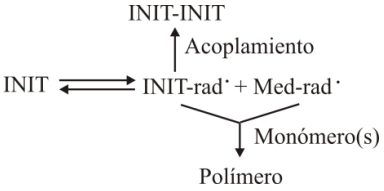
El esquema adjunto muestra el mecanismo general de una polimerización radicalaria estable; donde X representa a un átomo de halógeno en las ATRP y a un radical estable o persistente en las NMRP.



Analicemos con más detalle las etapas de iniciación, activación/desactivación reversible y terminación.

a) Iniciación: efecto del radical persistente

Al comienzo de la reacción, ocurre el mecanismo de la figura siguiente, donde el iniciador (INIT) es p.ej. una alcoxiamina en una NMRP, y el bromuro de 2–etil isobutirato en una ATRP.



El proceso se describe a continuación.

1) Primero, INIT se descompone en un *radical primario activo* (INIT–rad·) que ataca el monómero y en un *radical estable* intermedio (Med–rad·).

2) Los radicales activos (INIT–rad·) pueden tanto reaccionar entre sí (efecto *cage*) como generar oligómeros; por lo que resulta: [Med–rad·] > [INIT–rad].

3) Sin embargo, el incremento en la concentración de Med–rad· es autolimitante, porque al aumentar [Med–rad·] también aumenta el número de cadenas durmientes, se reduce el acoplamiento radical–radical, y se tiende al control del proceso de polimerización con el monómero.

b) Activación/desactivación reversible de las especies durmientes

La reacción reversible básica es:

$$\text{Polímero durmiente} \leftrightarrow \text{Radical activo + Radical persistente}$$

$$RM_iX \underset{k_{desact}}{\overset{k_{act}}{\rightleftharpoons}} RM_i^{\cdot} + X^{\cdot}$$

Como ($k_{act} << k_{desact}$), entonces $[RM_iX] >> [RM_i^{\cdot}]$; y en el equilibrio se verifica que:

$$k_{act}\,[RM_iX] = k_{desact}\,[RM_i^{\cdot}]\times[X^{\cdot}]$$

Sin embargo, como las reacciones de terminación son inevitables, se genera una acumulación de los radicales persistentes. Esto a su vez desplaza el equilibrio hacia la izquierda, se reduce $[RM_i^{\cdot}]$ y por lo tanto también se reduce la velocidad de polimerización. Sin embargo, a medida que las cadenas crecientes aumentan su longitud, cae la dispersidad de las masas molares.

c) Reacciones de terminación

Los radicales crecientes terminan por: a) reacción entre dos cadenas crecientes (desproporción o recombinación); o b) por transferencia al monómero o a algún agente de transferencia. Como la terminación entre radicales crecientes es de segundo orden con respecto a la concentración de los mismos; si se reduce apropiadamente la concentración de dichos radicales, entonces se logra que:

Velocidad de terminación bimolecular << Velocidad de propagación.

Pero lamentablemente, la reacción de transferencia al monómero (cuando ella ocurre) es (como la velocidad de propagación) también de 1er orden con respecto al monómero, y por lo tanto siempre competirá con la propagación mientras exista el monómero. Eso hace aumentar la dispersidad e impide la síntesis de altas masas molares. Entonces, la longitud de cadena media en número máxima obtenible está limitada por la relación ($C_m = k_{fm}/k_p \approx 10^{-4}$) entre la constante de la reacción de transferencia al monómero y la constante de la reacción de propagación, mediante:

$$\bar{r}_{n,max} \cong 1/C_m$$

Y en el caso límite donde todas las cadenas terminan por transferencia al monómero, entonces se genera una distribución de Schulz–Flory o *más probable* con dispersidad $\cong 2$. En definitiva, con transferencia al monómero, sólo se obtienen DMMs angostas si:

$$\bar{r}_{n,diseño} << \bar{r}_{n,max} \ (= 1/C_m)$$

Consideremos los resultados de simulación de Tobita (2006), quién adoptó ($C_m \approx 10^{-4}$), con lo cual $\bar{r}_{n,max} = 10000$. Definamos:

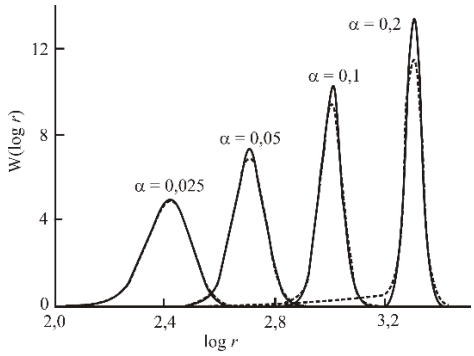
$$\alpha \equiv \frac{\bar{r}_{n,diseño}}{\bar{r}_{n,max}} = C_m \, \bar{r}_{n,diseño}$$

La siguiente tabla compara las longitudes medias de cadena y las dispersidades con y sin transferencia al monómero, para cuatro valores distintos de α y una conversión de monómero de 0,8.

α	Sin transferencia al monómero		Con transferencia al monómero	
	$\bar{r}_{n,diseño}$	$\bar{r}_{w,dis.}/\bar{r}_{n,dis.}$	$\bar{r}_{n,Cm}$	$\bar{r}_{w,Cm}/\bar{r}_{n,Cm}$
0,025	250	1,036	243,9	1,052
0,05	500	1,018	476,2	1,051
0,1	1000	1,009	909,2	1,073
0,2	2000	1,005	1666,8	1,128

Para los cuatro casos de la tabla, la figura siguiente muestra las DMMs en peso teóricas para los casos sin transferencia al monómero (curvas continuas) y con transferencia al monómero (curvas punteadas).

Con reacciones ideales sin transferencia al monómero, se obtienen las distribuciones de Poisson (en trazo continuo). Pero incluyendo la transferencia al monómero, se generan las distribuciones más anchas (en trazo punteado).



Condiciones necesarias para que las polimerizaciones radicalarias estables sean controladas

En definitiva, para que las polimerizaciones radicalarias estables sean controladas, se requieren las condiciones que se listan a continuación.

1) La etapa de iniciación debe completarse a una baja concentración de monómero.

2) Para reducir las reacciones de transferencia indeseables, debemos limitarnos a masas molares medias relativamente bajas (grados de polimerización < 1000). Y en polimerizaciones en masa, esto significa una alta concentración de cadenas durmientes (> 0,02 M).

3) La concentración de radicales propagantes debe ser lo suficientemente baja como para se generen masas molares lo suficientemente altas antes que ocurra la terminación.

3.5 Polimerizaciones de estireno mediadas por nitróxido

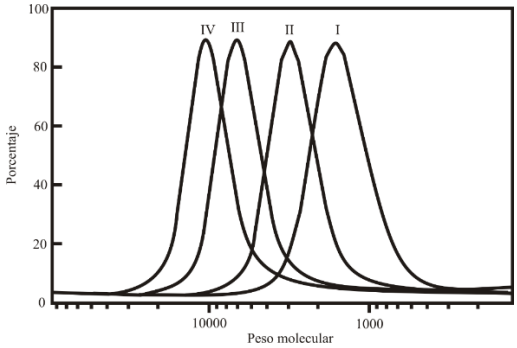
3.5.1 Primera publicación sobre NMRPs (Georges *et al.*, 1993)

En Georges *et al*. (1993), se describe una polimerización de estireno a 120 °C, con iniciación bimolecular de TEMPO y BPO en relaciones [TEMPO]/[BPO] ≈ 1,2. Los resultados de dicha polimerización *batch* se muestran en la tabla y figura siguientes.

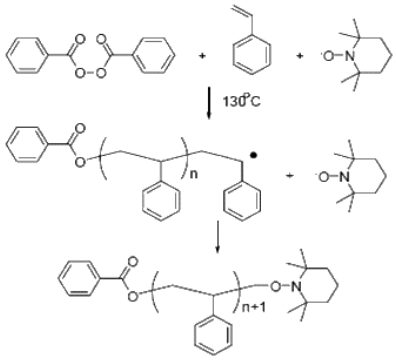
Muestra	Conversión (%)	Tiempo reacc. (h)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
I	20	21	1700	2200	1,28
II	51	29	3200	4100	1,27
III	76	45	6800	8200	1,21
IV	90	69	7800	10000	1,27

La figura adjunta muestra las DMMs de las muestras de poliestireno I a IV.

Se verifica que las masas molares medias crecen con la conversión, y que la dispersidad se mantiene relativamente baja ($\cong$ 1,25).



En la figura adjunta se ilustra el mecanismo global de la polimerización, que incluye una iniciación *bimolecular* con BPO y TEMPO:



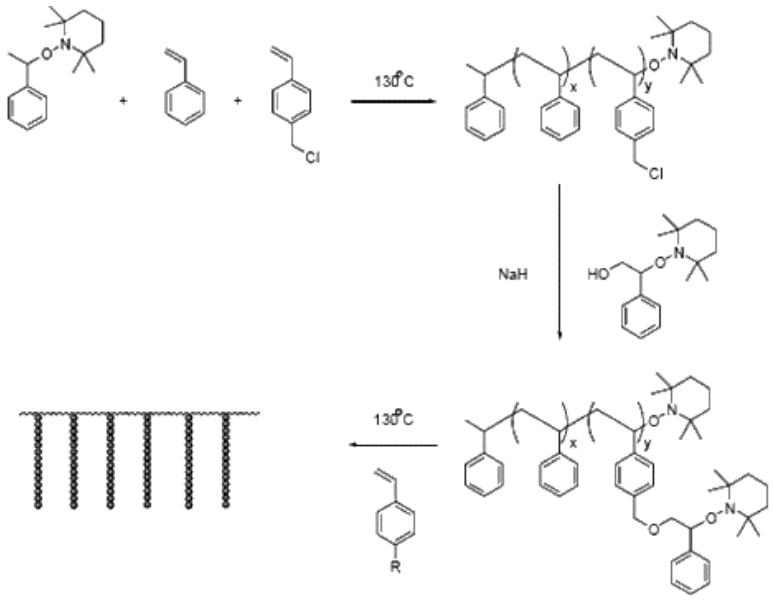
Las reacciones de terminación reducen la concentración de radicales activos frente a los estables; y esto desplaza el equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la velocidad de polimerización y la dispersidad.

En la polimerización del estireno, ocurre también la *iniciación térmica del monómero* a lo largo de la reacción. Ello genera una cola indeseable de bajas masas molares, pero al mismo tiempo permite que no decaiga demasiado la velocidad de polimerización con el aumento de la dispersidad.

3.5.2 Control de la topología, de la composición y de la funcionalidad de los extremos

Ej. 1) Obtención de poliestirenos del tipo peine

Para obtener poliestirenos con topologías del tipo peine, puede emplearse el procedimiento que se indica a continuación (ver figura siguiente). Primero, a alta temperatura, se usa el S–TEMPO para sintetizar un copolímero aleatorio de estireno normal y estireno sustituido con átomos de Cl. Luego, a baja temperatura se hacen reaccionar los átomos de Cl con los hidroxilos de una alcoxiamina que contenga a dichos grupos. Por último, se agrega un macromonómero para generar las ramas laterales largas, de nuevo a alta temperatura.



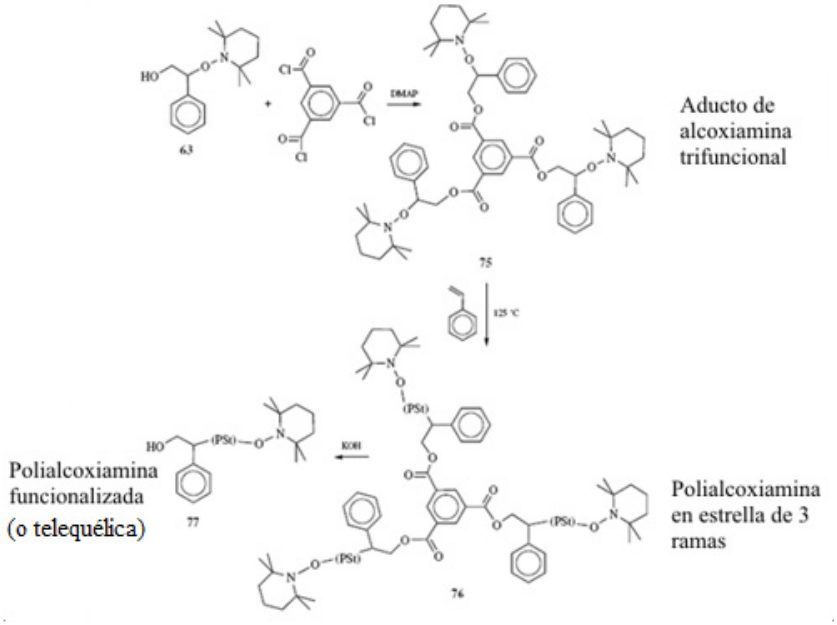
Ej. 2) Obtención de polialcoxiaminas estrella y polialcoxiaminas lineales con hidroxilos terminales

Consideremos el esquema de reacción de la figura siguiente.

Primero, a baja temperatura se genera una alcoxiamina trifuncional mediante una reacción de esterificación entre los hidroxilos de la alcoxiamina monofuncional y un compuesto clorado trifuncional, en presencia de dimetil amino piridina (DMAP) como catalizador.

Luego, se agrega estireno y se eleva la temperatura para obtener una poliacoxiamina estrella de 3 ramas.

Por último, se obtienen polialcoxiaminas lineales telequélicas con hidroxilos terminales por ataque de los grupos éster de la polialcoxamina estrella con KOH.



3.6 Conclusiones sobre las polimerizaciones radicalarias controladas

Las CRP's permiten producir polímeros con DMMs estrechas y copolímeros en bloque de masas molares relativamente bajas.

En las polimerizaciones mediadas por nitróxido, el iniciador alcoxiamina puede ser transformado químicamente sin efectos adversos en su capacidad de iniciación; y esto permite producir macromoléculas con extremos especiales, e introducir fragmentos del iniciador sobre superficies, interfases, extremos de dendrímeros, o a lo largo de cadenas lineales.

La síntesis de polímeros *hechos a medida* del punto de vista molecular es crítico para el desarrollo de materiales con morfologías autoensambladas de alto valor agregado.

4 Referencias bibliográficas

—— *Course Notes on Polymer Reaction Engineering,* Univ. of McMaster (1985).

Estenoz, D.A.; G.R. Meira, N. Gómez y H.M. Oliva (1998), *Mathematical Model of a Continuous Industrial High–Impact Polystyrene Process,* AIChE Journal, Vol. 44 (2), págs. 427-437.

Hamielec, A.E. y H. Tobita (1992), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol, A21, *Polymerization Processes, 305-428,* VCH Publishers, Inc.

Luciani, C.V.; D.A. Estenoz; G.R. Meira; y H.M. Oliva (2005), *Reduction of Transients between Steady States in the Continuous Production of High–Impact Polystyrene*, Ind. & Eng. Chem. Res., Vol. 44 (22), págs 8354-8367.

Meira, G.R.; D.A. Estenoz; y C.V. Luciani (2007), *Continuous Bulk Process for the Production of High–Impact Polystyrene: Recent Developments in Modeling and Control*, Macromolecular Reaction Engineering, Vol. 1, págs 25-39.

Bibliografía

1. MATERIAL DE REFERENCIA

— (2002), *Encyclopedia of Physical Science and Technology –Volume on Polymers,* 3rd. Ed., Academic Press.

— *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (2002), 4th Edition, Wiley On Line Library, John Wiley & Sons, Inc.

Allen, G. and J.C. Bevington, Editors–in–Chief (1996) *Comprehensive Polymer Science* (7 Volume Set) 1st Edition, Pergamon Press.

Brandrup, J.; E.H. Immergut and E.A. Grulke (1999), *Polymer Handbook*, J. Wiley and sons, Inc., N. York, EE.UU.

Mark, H.F. *(2014), Encyclopedia of Polymer Science and Technology,* 15 Volume Set, J. Wiley.

Mark, J.E. Ed. (1998), *Polymer Data Handbook,* Oxford Univ. Press.

Mark, J.E. y otros Eds. (1993), *Physical Properties of Polymers*, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington.

2. LIBROS GENERALES SOBRE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Ahluwalia, V.K. y A Mishra (2008), *Polymer Science. A Textbook*, CRC Press, India.

Areizaga, J.; Elorza; y M.J. Iruin, Eds. (2002) *Polímeros,* Editorial Síntesis, Madrid, España.

Bahadur, B. y N.V. Sastry (2002), *Principles of Polymer Science,* Alpha Science Int. Ltd., Pangbourne, Inglaterra.

Billmeyer, F.W. Jr. (1971) *Textbook of Polymer Science,* J. Wiley & Sons, Inc. N. York, , EEUU.

Campbell, I.M. (1994), *Introduction to Synthetic Polymers*, Oxford Science Publications, Oxford, Inglaterra.

Carraher, C.E. (2000), *Polymer Chemistry*, Marcel DEkker, N. York.

Collins, E.A., J. Bares y F.W. Billmeyer, Jr. (1973), *Experiments in Polymer Science,* J. Wiley & Sons, N. York, Estados Unidos.

Ebewele, **R.O.** (2000), *Polymer Science & Technology,* CRC Press, Boca Raton, Estados Unidos.

Flory, P.J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, N. York.

Galego, N., R. Martínez, C. Peniche, S. Prieto y J. Rieumont (1987), *Química–Física de los Polímeros*, Editorial Científico–Técnica, La Habana.

Grosberg, A.Y. y A.R. Khokhlov (1997), *Giant Molecules, Here, There, Everywhere...*, Academic Pres, San Diego.

Kumar, A. y S.K. Gupta (2003), *Fundamentals of Polymer Engineering,* Marcel Dekker Inc.,.N. York, Estados Unidos.

Munk, P. y T.M. Aminabhavi (2002), *Introduction to Macromolecular Science*, Wiley–Interscience, EE.UU. de Norteamérica.

Painter, P.C. y M.M. Coleman (1997), *Fundamentals of Polymer Science. An Introductory Text*, Technomic Publishing Co., Lancaster, Estados Unidos.

Rudin, A. (1998*), Elements of Polymer Science and Engineering: An Introductory Text and Reference for Engineers and Chemists*, Elsevier Science & Technology Books, Academic Press, Londres, Inglaterra.

Stein, R.S. y J. Powers (2006), *Topics in Polymer Physics*, Imperial College Press, Londres.

Tonelli, A.E. y Srinivasarao, M. (2001), *Polymers from the Inside Out. An Introduction to Macromolecules*, Wiley–Interscience, N. York.

Young, R.J. y P.A. Lovell (2011), *Introduction to Polymers,* 3rd. Edition, CRC Press, Boca Ratón, Estados Unidos.

3. Libros generales sobre los materiales poliméricos y su procesamiento

Anderson, J.C., K.D. Leaver, P. Leevers, y R.D. Rawlings (2003), *Materials Science for Engineers*, N. Thornes Ltd., Reino Unido**.**

Ciferri, A., Ed. (2005), *Supramolecular Polymers*, CRC Press, Boca Ratón, EE.UU.

Chanda, M y S.K. Roy (2007), *Plastics Technology Handbook*, CRC Press, Boca Ratón, EE.UU.

Chung, Y.W. (2007), *Introduction to Material Science and Engineering*, CRC Press, Boca Ratón, EE.UU.

Halary, J.L., F. Lauprete y L. Monnerie (2011), *Polymer Materials. Macroscopic Properties and Molecular Interpretation*, J. Wiley, N. Jersey.

Harrats, Ch., S. Thomas y G. Groeninckx (2005*) Micro– and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*, CRC Press, Boca Ratón.

Mohanty, A.K., M. MIsra y L.T. Drzal Eds (2005), *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Taylos and Francis, Boca Ratón.

Stevens, E.S. (2002), *Green Plastics. An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics*, Princeton University Press, N Jersey.

Tadmor, Z. y C. Gogos (2006), *Principles of Polymer Processing,* John Wiley & Sons, New York, N.Y. (EE.UU.).

Utracki, L.A. y A.M. Jamieson Eds (2010), *Polymer Phisics. From Suspensions to Nanocomposites and Beyond*, Wiley, N. Jersey.

van der Vegt, A.K. (2002), *From Polymers to Plastics,* Delft University Press, Holanda.

van Krevelen, D.W. y te Nijenhuis, K. (2009), *Properties of Polymers, 4th Ed.,* Elsevier, Amsterdam.

Verleye, G.A.L., N.P.G. Roeges y M.O. De Moor (2001), *Easy Identification of Plastics and Rubbers*, Rapra Technology Ltd., Inglaterra.

4. Libros generales sobre caracterización de polímeros

Craver, C.D., Ed. (1983) *Polymer Characterization. Spectroscopic, Chromatographic and Physical Instrumental Methods,* Advances in Chemistry Series 203*,* American Chemical Society, Washington D.C.

Hunt, B.J. y M.I. James Eds (1993), *Polymer Characterisation*, Blackie Academic, Londres.

Lobo, H. y J.V. Bonilla (2003), *Handbook of Plastics Analysis*, Marcel Dekker, N. York.

Stuart, B. (2002), *Polymer Analysis*, Wiley, Inglaterra.

Tonelli, A.E. (1989), *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection,* VCH Publishers, N. York.

5. CARACTERIZACIÓN TERMOMECÁNICA

Campbell, D. y J.R. White (1989)*, Polymer Characterization. Physical Techniques,* Chapman & Hall, Capítulo 12, Londres, Inglaterra.

Hemminger, W. y G. Höhne (1984) *Calorimetry. Fundamentals and Practice,* Verlag Chemie, Weinheim, Alemania.

Kroschwitz, J.I. (1990)*, Polymers: Polymer Characterization and Analysis,* Encyclopedia Reprint Series, J. Wiley & Sons, N. York, Estados Unidos.

Menis, O. y H.L. Rook, Eds. (1980), *The State–of–the–Art of Thermal Analysis,* NBS Special Publication 580, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, Estados Unidos.

Rabek, J.F. (1980) *Experimental Methods in Polymer Chemistry,* J. Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra.

Richardson, M.J. (1989)*, Thermal Analysis,* en *Comprehensive Polymer Science,* Ed. por S.G. Allen y J.C. Bevington, Vol. 1, Capítulo 36, p.867, Pergamon Press, Oxford, Inglaterra.

Turi, E.A. (1997)*, Thermal Characterization of Polymeric Materials,* Academic Press, N. York, Estados Unidos.

Wunderlich, B. (2005) *Thermal Analysis of Polymeric Materials,* Springer, Berlin, Alemania.

6. PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS

Bicerano, J. (2002), *Prediction of Polymer Properties*, Marcel Dekker, N. York.

Bower, **D.I.** (2002), *An Introduction to Polymer Physics,* Cambridge University Press, Inglaterra.

Ehrenstein, G.W. (2000), *Polymeric Materials: Structure, Properties, Applications*, Hanser Publishers, Munich.

Lin, Y.H. (2003), *Polymer Viscoelasticity*, World Scientific, N. Jersey.

Menard, H.P. (2008) *Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction,* CRC Press, Boca Ratón.

Michler, G.H. y F.J. Baltá–Calleja Eds. (2005), *Mechanical Properties of Polymers based on Nanostructure and Morphology*, Taylor and Francis, Boca Ratón.

Rubinstein, M. y R.H. Colby (2003), *Polymer Physics,* Oxford Univ. Press, Inglaterra.

Sperling, **L.H.** (2006), *Introduction to Physical Polymer Science,* 4th. Ed., J. Wiley & sons, N. York.

Tuttle, M.E. (2004), *Structural Analysis of Polymeric Composite Materials*, Marcel Dekker, N. York.

Ward, I.W. y J. Sweeney (2004), *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers,* J. Wiley & sons, Inglaterra.

7. SOLUCIONES POLIMÉRICAS Y CARACTERIZACIÓN MOLECULAR

Barth, H.G. y Mays, J.W., Eds. (1991), *Modern Methods of Polymer Characterization,* Wiley–Interscience, N. York.

Billingham, N.C. (1977), *Molar Mass Measurements in Polymer Science,* J. Wiley.

Cheremisinoff, N.P. Ed. (1996), *Polymer Characterization. Laboratory Techniques and Analysis,* Noyes Publisher.

Patterson, G. (2007), *Phisical Chemistry of Macromolecules,* CRC Press, Boca Ratón.

Provder, T. (1987), *Detection and Data Analysis in Size Exclusion Chromatography,* ACS Symposium Series 353, American Chemical Society, N. York.

Teraoka, **I.** (2002), *Polymer Solutions: an Introduction to Physical Properties,* Wiley–Interscience, N. York.

8. CARACTERIZACIÓN DE COLOIDES POLIMÉRICOS

Asua, J.M., Ed. (1996), *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, Vol. 335, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda.

Candau, F. y Ottewill, R.H. (1988), *Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and their Applications*, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 303, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda.

Fennell Evans, D. y Wennerström, H. (1999), *The Colloidal Domain: where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet,* Wiley–VCH, New York.

Fitch, R.M. (1997), *Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction,* Academic Press, San Diego, EE.UU.

Gilbert, R.J. (1995), *Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach,* Academic Press, Londres, Inglaterra.

Gugliotta, L.M. y Vega, J.R., Eds. (2010), *Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes,* Research Signpost, Transworld Research Network, Kerala, India, 254.

Hiemenz, P.C. (1986), *Principles of Colloid and Surface Chemistry,* Marcel Dekker Inc.

Hunter, R.J. (1993), *Introduction to Modern Colloid Science,* Oxford University Press, N. York, Estados Unidos.

Myers, D. (1991), *Surfaces, Interfaces and Colloids,* VCH Publishers Inc., N. York, Estados Unidos.

Provder, T. (1998), *Particle Size Distribution III. Assessment and Characterization,* ACS Symposium Series, No. 693, American Chemical Society, Washington D.C.

Provder, T. y Texter, J. (2004), *Particle Sizing and Characterization,* ACS Symposium Series No. 881, American Chemical Society, Washington D.C.

9. SÍNTESIS DE POLÍMEROS

Allcock, H.R. y F.W. Lampe (1981), *Contemporary Polymer Chemistry*, Prentice Hall Inc, N. Jersey.

Braun, D.; H. Cherdron; M. Rehahn; H. Ritter y B. Voit (2005), *Polymer Synthesis. Theory and Practice (Fundamentals, Methods, Experiments),* 4th Ed., Springer, Berlin.

Chanda, M. (2006), *Introduction to Polymer Science and Chemistry. A Problem Solving Approach*, Taylor and Francis, Boca Ratón.

Matjiazsewski, K. y T. Davis, Eds. (2002), *Handbook of Radical Polymerization,* Wiley Interscience.

Moad, G. y D. Solomon (2006), *The Chemistry of Radical Polymerization,* 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, Holanda.

Odian, G. (2004), *Principles of Polymerization,* J. Wiley, 4th Ed., N. York, Estados Unidos.

Pascault, J–P., H. Sautereau, J. Verdu y R.J.J. Williams (2002), *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker, N. York.

Parker, D.B.V. (1974), *Polymer Chemistry*, Applied Science Publishers, London.

Ravve, A. (2000), *Principles of Polymer Chemistry*, Kluwer/Plenum, N. York.

Sandler, S.R. y W. Karo (1992), *Polymer Synthesis, Vol. 1,* Academic Press, EE.UU. de Norteamérica.

Vollmert, B. (1973), *Polymer Chemistry*, Springer Verlag, N. York.

10. PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

Asua, J.M., Ed. (2007), *Polymer Reaction Engineering,* Blackwell Pub., Oxford.

Biesenberger, J.A. y D.H. Sebastian (1983), *Principles of Polymerization Engineering*, J. Wiley. N. York.

Capek, I. (2006), *Nanocomposite Structures and Dispersions. Science and Nanotechnology. Fundamental Principles and Colloidal Particles,* Elsevier, Oxford, Inglaterra.

Chorng–Shiang, Chern (2008), *Principles and Applications of Emulsion Polymerization,* Wiley, New Jersey.

Hamielec, A.E., Ed (1976), *Polymer Reaction Engineering, Course Notes, Parts 1 and 2,* University of McMaster, Canadá.

Hamielec, A.E. y H. Tobita (1992), *Polymerization Processes*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A21 (305-429).

Meyer, J. y J. Keurentjes, Eds. (2005), *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, Wiley, N.Y.

van Herk, A. y K. Landfester (2010), *Hybrid Latex Particles. Preparation with Miniemulsion Polymerization,* Springer, Berlin, Alemania.

van Herk, A., Ed. (2005)*, Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization,* Blackwell.

11. INTERNET

Introduction to Polymers, Open University: *https://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/science/chemistry/introduction-polymers/content-section-0?active-tab=content-tab.*

The Macrogalleria – a Cyberwonderland of Polymer Fun*,* University of Southern Mississippi, *http://www.pslc.ws/macrog/*

Presentaciones en Power Point de Malvern *Understanding Material Properties by Identifying Key Rheological Characteristics: https://www.brainshark.com/malvern/vu?pi=zEkzQ8a25z125wz0&tx=enews_dec11*

A Basic Introduction to Rheology:
https://www.brainshark.com/malvern/basic_rheology/z8WzK09z0z0

Sobre los autores

GREGORIO R. MEIRA. Se desempeña en el INTEC de Santa Fe como Profesor Titular Consulto (UNL) y como Investigador Superior Contratado (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas). Es Ingeniero Químico y en Petróleo de la UBA; y M.Sc. y Ph.D. de la Univ. de Bradford. En 1981, funda y dirige hasta la actualidad el Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización del INTEC, que está compuesto actualmente por unos 30 profesionales entre investigadores, becarios y personal de apoyo. Es autor de numerosas publicaciones internacionales sobre la síntesis y caracterización de polímeros.

LUIS M. GUGLIOTTA. Nacido en Balcarce, es Investigador del CONICET en INTEC y Profesor de la UNL. Es Ingeniero Químico (UNMdP), Dr. en Ingeniería Química (UNL) y es Postdoctorado (Universidad del País Vasco). Se desempeña en el Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización desde 1983 y es actualmente responsable del Área de Polímeros en Medio Disperso. Es autor de numerosas publicaciones internacionales y capítulos de libro sobre coloides poliméricos, su caracterización y síntesis controlada para aplicaciones biomédicas e industriales.

Los seres vivos estamos constituidos por macromoléculas complejas como las proteínas y el ADN, y desde la prehistoria el hombre hace uso de polímeros naturales como la madera, la lana y el caucho. Pero este libro trata principalmente sobre los polímeros sintéticos, que la humanidad comenzó a producir masivamente a partir de mediados del siglo XX. En la primera parte se describen las principales técnicas de caracterización de polímeros, que se relacionan con sus estructuras moleculares, con su morfología, y con sus propiedades físico-mecánicas. En la segunda, se describen los distintos procesos de polimerización, con énfasis en su modelado matemático y optimización, así como en la obtención de polímeros con propiedades especiales. El área de los polímeros es multidisciplinaria e involucra tanto a las ciencias básicas (química, física y biología) como a varias de las aplicadas (ingeniería química, ingeniería de materiales y biotecnología). Esta obra está dirigida a estudiantes universitarios (de grado y de posgrado) y para profesionales de la industria que estén interesados en la ciencia y la tecnología de los polímeros.

ediciones UNL