



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

CENTRO DE INVESTIGACION Y ESTUDIOS DE POSGRADO

TECNICAS DE CARACTERIZACION ESTRUCTURAL
DEL TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

HILDA ZULAICA VILLAGOMEZ

ASESOR: DR. FRANCISCO MEDELLIN RODRIGUEZ

SAN LUIS POTOSI, S. L. P.

1995

T

QD28

.P6

Z8

c.1



1080077984



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

CENTRO DE INVESTIGACION Y ESTUDIOS DE POSGRADO

TECNICAS DE CARACTERIZACION ESTRUCTURAL
DEL TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

HILDA ZULAICA VILLAGOMEZ

ASESOR: DR. FRANCISCO MEDELLIN RODRIGUEZ

SAN LUIS POTOSI, S. L. P.

1995



T
9D291
18291
2.PC.8

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI



FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Centro de Investigacion y Estudios de Posgrado

TECNICAS DE CARACTERIZACION ESTRUCTURAL
DEL TERFALATO DE POLIMILENO (PET)

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

HILDA ZULUAGA VILLAGOMEZ

Asesor: Dr. Francisco Medellín Rodríguez



SAN LUIS POTOSI, S.L.P.



APROBACION DE TEMA DE TESIS

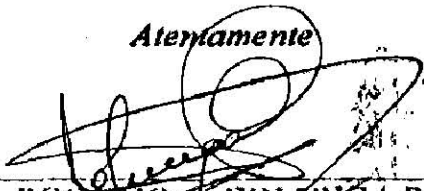
SRITA. HILDA ZULAICA VILLAGOMEZ

PRESENTE:

Por este conducto me permito informar a **USTED** usted, que el H. Consejo Técnico Consultivo de esta Facultad de Ciencias Químicas, en sesión ordinaria de fecha 29 DE NOVIEMBRE DE 1995, tuvo a bien aprobar el tema de su tesis profesional titulada: **TECNICAS DE CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DEL TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)** mismo que será asesorado por el **DR. FRANCISCO MEDELLIN RODRIGUEZ,** para la presentación de su examen profesional de **INGENIERO QUÍMICO.**

Sin más por el momento queda de usted.

Atentamente


ING. ROGELIO A. COLUNGA REYNA
SECRETARIO DE LA FACULTAD

San Luis Potosí, S.L.P. a 4 de diciembre de 1995

AL DR. FRANCISCO J. MEDELLIN RODRIGUEZ

Agradesco la oportunidad que me brindó para la realización de éste trabajo así como todas las enseñanzas que aportó a mi desarrollo profesional.

**AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y
TECNOLOGIA**

Por el apoyo brindado para la realización de éste trabajo

A MI PADRE

En tu memoria. Porque eres la luz que guía mis pasos y mi motivación de ser alguien en la vida.

A MI MADRE

Como muestra del cariño y admiración que siento hacia la persona que ha conducido los pasos de mi formación y de quien he aprendido a enfrentar las dificultades que la vida nos presenta con optimismo.

A MIS HERMANAS, SERGIO MEMO Y JOSE JUAN

Por su apoyo y cariño

A MIS AMIGOS

Especialmente a I. A. Lety Vega, I.Q. Rocío López y M.C. Marco A. Sanchez

A quienes agradezco su apoyo e invaluable ayuda para la realización de éste trabajo

RESUMEN

La caracterización de sustancias poliméricas es de gran importancia debido a que se requiere la determinación de propiedades como la distribución de peso molecular, contenido de impurezas, copolímeros, etc.

En éste trabajo se implementaron algunas de las técnicas usadas en la caracterización del tereftalato de polietileno que es uno de los polímeros de mayor importancia comercial e industrial debido a sus aplicaciones y a la posibilidad de reciclamiento que posee. La viscosimetría y la determinación de grupos terminales se utilizan para la evaluación de los pesos moleculares promedio viscoso y numérico, respectivamente. Así mismo se implementó una técnica para la determinación del contenido de dietilenglicol que es un copolímero del tereftalato de polietileno.

Los resultados de las técnicas implementadas para las diferentes muestras de tereftalato de polietileno se compararon con los obtenidos por cromatografía de permeación de geles.

Indice General

	Página
RESUMEN.....	i
1. INTRODUCCION.....	1
2. REVISION BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1. PESO MOLECULAR EN POLÍMEROS.....	3
2.1.1. Tipos de peso molecular en polímeros.....	3
2.1.1.1. Peso Molecular Promedio Numérico (\bar{M}_n).....	3
2.1.1.2. Peso Molecular Promedio en Peso (\bar{M}_w).....	5
2.1.1.3. Peso Molecular Promedio Viscoso (\bar{M}_v).....	6
2.1.1.4. Peso Molecular Promedio z (\bar{M}_z).....	8
2.1.2. Métodos de determinación del peso molecular.....	8
2.1.2.1. Métodos coligativos (\bar{M}_n).....	8
Osmometría.....	9
Osmometría de Fase Vapor.....	12
Ebulliometría.....	13
Crioscopía.....	16
2.1.2.2. Ultracentrifugación (\bar{M}_w y \bar{M}_z).....	17
2.1.2.3. Dispersión de Luz (Ligth scattering) (\bar{M}_w).....	19
2.1.2.4. Viscosimetría (\bar{M}_v).....	23
2.1.2.5. Número de grupos terminales (\bar{M}_n).....	37
Determinación de gupos terminales en poliésteres.....	37
2.2. DISTRIBUCIONES DE PESO MOLECULAR EN POLÍMEROS.....	40
2.2.1. Cromatografía de Permeación de Geles [GPC].....	41

Determinación de Distribuciones de Peso Molecular a partir de Cromatogramas de Gel.....	45
Calibración con polímeros monodispersos.....	47
Calibración con polímeros fraccionados.....	48
Calibración con polímeros polidispersos.....	49
Calibración Universal.....	50
Procesamiento Numérico de los Datos.....	52
2.2.2. Microscopía Electrónica a Nivel Molecular [MLEM].....	54
2.3. NATURALEZA DE LAS MACROMOLECULAS EN PET.....	54
2.3.1. Peso molecular.....	55
2.3.1.1. Viscosimetría.....	55
2.3.1.2. Osmometría.....	59
2.3.1.4. Dispersión de Luz [SALS].....	59
2.3.1.5. Grupos Terminales.....	60
Métodos para determinación de grupos hidroxilos.....	60
Métodos para determinación de grupos carboxilos.....	61
Métodos para determinación de grupos terminales totales.....	62
2.3.2. Distribuciones de Peso Molecular en PET.....	62
2.3.3. Contenido Copolimérico de Dietilenglicol [DEG].....	63
3. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.....	70
3.1. MATERIALES.....	70
3.2. PREPARACION DE SOLUCIONES.....	72
3.3. EQUIPO Y APARATOS ESPECIALES.....	75
3.4. METODOS EXPERIMENTALES.....	79
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	85
4.1. PESO MOLECULAR.....	85
4.1.1. Viscosimetría.....	85

4.1.2. Grupos terminales.....	93
4.1.2.1. Determinación de Grupos Hidroxilos.....	93
4.1.2.2. Determinación de Grupos Carboxilos.....	94
4.1.2.3. Determinación de \overline{M}_n a partir de Grupos Terminales.....	94
4.2. CONTENIDO COPOLIMERICICO DE DIETILENGLICOL [DEG].....	95
4.3. DISTRIBUCIONES DE PESO MOLECULAR POR GPC.....	95
5. DISCUSION DE RESULTADOS.....	99
5.1. PESO MOLECULAR.....	99
5.1.1. Viscosimetría.....	99
5.1.2. Grupos terminales.....	103
5.1.2.1. Determinación de Grupos Hidroxilos.....	103
5.1.2.2. Determinación de Grupos Carboxilos.....	104
5.1.2.3. Determinación de \overline{M}_n a partir de Grupos Terminales.....	105
5.2. CONTENIDO COPOLIMERICICO DE DIETILENGLICOL [DEG].....	106
5.3. DISTRIBUCIONES DE PESO MOLECULAR POR GPC.....	106
6. CONCLUSIONES.....	107
7. TRABAJO FUTURO.....	109
BIBLIOGRAFIA.....	110
REFERENCIAS.....	111

1. INTRODUCCION

Los polímeros son macromoléculas constituidas por pequeñas unidades repetitivas denominadas meros o monómeros unidas entre sí por enlaces covalentes. La longitud de una cadena polimérica está definida por el número de unidades monoméricas que la forman y queda especificada desde la síntesis del polímero. Como la combinación de los monómeros es al azar, el polímero generalmente posee un gran número de cadenas poliméricas de diferentes longitudes.

Debido a que la mezcla de macromoléculas tiene diferente número de monómeros no se puede establecer que el polímero tenga un solo peso molecular característico sino una distribución de pesos moleculares. Por esta razón, la medición experimental del peso molecular de un polímero se refiere a un valor promedio. Existen diferentes tipos de pesos moleculares promedio, los más comunes son los pesos moleculares promedio numérico, en peso, viscoso y z que se definen como \overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_v y \overline{M}_z respectivamente. Cada uno de estos pesos moleculares promedio se puede obtener por diferentes métodos; por ejemplo, los métodos para determinar el peso molecular promedio numérico consisten en contar el número de moléculas presentes en una masa conocida del material. De igual forma, la medición de otras propiedades del polímero ha permitido definir los demás tipos de pesos moleculares. Algunas de las técnicas más usadas para la determinación de pesos moleculares promedio son la Viscosimetría, la Osmometría, la Determinación de Grupos Terminales y la Cromatografía de Permeación de Geles, con la cual es posible conocer toda la distribución de pesos moleculares.

La caracterización de los polímeros implica, además de la medición de los pesos moleculares promedio, la medición de otros parámetros que proporcionen información sobre propiedades y características del material.

Uno de los polímeros de más uso en la actualidad es el tereftalato de polietileno [PET] que posee gran importancia comercial e industrial debido a su amplia aplicación en la fabricación de contenedores de bebidas gaseosas y alimentos, fibras para artículos de vestimenta y materiales fotográficos. Además, es uno de los pocos plásticos que se pueden reciclar tanto física como químicamente contribuyendo así a la disminución de la contaminación por desechos plásticos. Los usos que puede recibir el tereftalato de polietileno están definidos en gran medida por su distribución de pesos moleculares; por esta razón es necesario establecer metodologías que conduzcan a una medición precisa de esta propiedad en muestras de tereftalato de polietileno.

El objetivo principal de este trabajo fue implementar las técnicas de Viscosimetría y Determinación de Grupos Terminales (hidroxilos y carboxilos) para determinar distintos pesos moleculares promedio en tres diferentes muestras de tereftalato de polietileno, para lo cual se estudió el fundamento teórico de cada una de las técnicas y se realizó una revisión de las condiciones experimentales que conducen a los resultados más exactos y reproducibles. Estos resultados se validaron comparándolos con los obtenidos por Cromatografía de Permeación de Geles. Así mismo, se implementó una técnica analítica para determinar el contenido de dietilenglicol, el copolímero del tereftalato de polietileno, que afecta las propiedades del mismo disminuyendo así su potencial de aplicación.

2. REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1. PESO MOLECULAR EN POLIMEROS

Las propiedades de los polímeros dependen en gran medida del tamaño de las macromoléculas que lo forman, por lo que es esencial conocer sus dimensiones [Young, 1981]. El peso molecular de un polímero no es una constante como en el caso de una molécula pequeña (sustancias de bajo peso molecular). La mayoría de los polímeros están formados por cadenas de diferente longitud y por lo tanto de diferentes pesos moleculares. Por lo anterior, en estos materiales se debe determinar una distribución completa de los pesos moleculares para una caracterización óptima.

A diferencia de las moléculas pequeñas, el peso molecular de un polímero es muy elevado. Un rango típico aproximado fluctúa entre 25,000 g/g-mol y 1,000,000 g/g-mol. Por lo general el límite inferior indica el peso molecular mínimo requerido para que el polímero comience a manifestar propiedades físicas y mecánicas características de las macromoléculas [Sperling, 1986].

2.1.1. Tipos de peso molecular en polímeros

Como se mencionó anteriormente, la mayoría de los polímeros después de la síntesis constan de una mezcla heterogénea de tamaños de cadena lo que indica que no poseen tamaños bien definidos, sino mezclas de unidades con diferentes dimensiones. Esta polidispersión diferencia a los polímeros de otras sustancias por lo que la descripción completa de una muestra polimérica necesita del conocimiento de la curva de distribución de tamaños de los diferentes componentes presentes. Dicha distribución se compone de diferentes valores de pesos moleculares promedio que se describen a continuación.

2.1.1.1. Peso molecular promedio numérico (\overline{M}_n)

El peso molecular promedio numérico (\overline{M}_n), se define como la suma de los productos del peso molecular de cada fracción multiplicada por su fracción mol [Young, 1981].

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i \quad (1)$$

donde x_i es la fracción mol de moléculas de longitud de cadena con i unidades. La fracción x_i se determina a partir de la relación del número de moléculas con longitud de cadena de i unidades (N_i) entre el número total de moléculas presentes (N), de esta forma

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{N} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2)$$

Definiendo la fracción en peso de las moléculas de longitud i (w_i) como

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad (3)$$

donde w_i se obtiene dividiendo la masa de las moléculas de longitud i entre la masa total de todas las moléculas. Combinando las Ecuaciones (2) y (3) se tiene

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum (w_i / M_i)} \quad (4)$$

El peso molecular promedio numérico se puede calcular también mediante el uso del grado de polimerización promedio (\overline{DP}_n), que es la suma de los grados de polimerización de cada una de las diferentes especies presentes y donde cada especie posee un grado de polimerización igual a la relación del número de macromoléculas de la especie entre el número total de macromoléculas de la misma. Una expresión para el grado de polimerización en función del peso de cada especie es la siguiente [Uribe y Mehrenberger, 1986]

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum w_i}{\sum N_i} \quad (5)$$

de ésta forma el peso molecular promedio numérico se puede calcular a partir de \overline{DP}_n como

$$\bar{M}_n = M_0 \overline{DP}_n = M_0 \frac{\sum w_i}{\sum N_i} = \sum M_i \left(\frac{N_i}{\sum N_i} \right) \quad (6)$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i (w_i / M_i)} \quad (7)$$

donde M_0 es el peso molecular de la unidad monomérica, M_i es el peso molecular de la especie i , y w_i es el peso de la especie i . El peso molecular promedio numérico es igual al cociente del peso total de la muestra por el número de macromoléculas que contiene. Los valores promedio numérico son muy sensibles a la presencia de pequeñas cantidades de macromoléculas de pesos moleculares bajos [Uribe y Mehrenberger, 1986].

Experimentalmente, el peso molecular promedio numérico (\bar{M}_n) se determina a partir de métodos que permiten el conteo de las macromoléculas presentes en la masa de composición conocida. \bar{M}_n es un promedio simple y en distribuciones unimodales de pesos moleculares se encuentra muy cerca del máximo. Existen dos grupos de métodos para la determinación de \bar{M}_n , a saber, análisis de grupos terminales y propiedades coligativas.

2.1.1.2. Peso molecular promedio en peso (\bar{M}_w)

El peso molecular promedio en peso, (\bar{M}_w) se define como la suma de los productos del peso molecular de cada fracción de polímero multiplicada por el peso de su fracción (w_i) [Young, 1981].

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i \quad (8)$$

Combinando la Ec. (8) con la (3) se obtiene una expresión para \bar{M}_w en términos del Número de moléculas N_i

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (9)$$

Debido a que las magnitudes moleculares se encuentran elevadas a la segunda potencia, se deduce que las macromoléculas de elevado peso molecular son las que poseen una influencia predominante [Uribe y Mehrenberger, 1986]. El método principal para

determinar el peso molecular promedio en peso se basa en la dispersión de la luz en ángulos bajos [SALS] aunque también se ha utilizado la dispersión de neutrones en ángulos bajos [SANS] [Sperling, 1986].

2.1.1.3. Peso molecular promedio viscoso (\overline{M}_v)

El origen de éste tipo de peso molecular se basa en un método que consiste en relacionar la magnitud de una propiedad física al peso molecular [Uribe y Mehrenberger, 1986]. Esta relación puede expresarse como

$$F = kM^a \quad (10)$$

donde F es la magnitud de una propiedad física relacionada al peso molecular, M es el peso molecular y k y a son parámetros que definen la función. La Ec. (10) es válida cuando la muestra a analizar es monodispersa, es decir, de tamaño homogéneo.

Para una muestra con variación en tamaños moleculares (polidispersa)

$$F = \sum_{i=1}^{\infty} F_i f_i \quad (11)$$

donde F_i es la magnitud física relacionada al peso molecular de cada tamaño y f_i es la frecuencia de la medida de F_i . Entonces la Ec. (10) se puede escribir como

$$F_i = kM_i^a \quad (12)$$

y f_i se puede determinar en función del peso molecular M_i de cada molécula y del número de cada uno de esos tipos de moléculas (N_i) como

$$f_i = \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (13)$$

sustituyendo la Ec. (13) en la Ec. (11) se tiene

$$F = \sum_{i=1}^{\infty} F_i \left(\frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right) = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} F_i N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (14)$$

entonces al sustituir la expresión de F_i se obtiene

$$F = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (kM_i^a)_i N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} = k \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{a+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (15)$$

Si el sistema polidisperso mencionado se considera con un comportamiento monodisperso, se puede definir

$$F = k M_{\text{exp}}^a \quad (16)$$

donde M_{exp} es igual al peso molecular promedio experimental. Comparando las Ecs. (15) y (16) se tendrá

$$M_{\text{exp}} = \left(\frac{F}{k} \right)^{1/a} \quad (17)$$

o bien

$$M_{\text{exp}} = \left(\frac{k \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{a+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}}{k} \right)^{1/a} \quad (18)$$

Cuando la propiedad física (F) que se mide es la viscosidad intrínseca M_{exp} se define como el peso molecular promedio viscoso (\bar{M}_v) [Billmeyer, 1984]; por lo que

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{a+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (19)$$

El método experimental para la evaluación de \bar{M}_v se discutirá posteriormente.

2.1.1.4. Peso molecular promedio z (\overline{M}_z)

El peso molecular promedio \overline{M}_z se conoce como el tercer momento de la distribución de pesos moleculares y presenta correlaciones con algunas propiedades físicas del polímero. \overline{M}_z se define como

$$\overline{M}_z = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (20)$$

y se puede obtener a partir de mediciones de las técnicas de ultracentrifugación y cromatografía de permeación de geles.

2.1.2. Métodos de determinación del peso molecular

Los métodos para determinar el peso molecular de polímeros se pueden clasificar en relativos y absolutos. Los métodos absolutos son aquellos que no requieren de una calibración previa. Las técnicas absolutas más utilizadas implican la medición de propiedades coligativas, la determinación de grupos finales, la medición de la dispersión de luz (light scattering) y la ultracentrifugación. Estos métodos se fundamentan en consideraciones teóricas sencillas y todas las mediciones experimentales están relacionadas al peso molecular. Entre los métodos relativos se tienen la viscosimetría y la cromatografía de permeación de geles (GPC).

La mayoría de los métodos de caracterización de polímeros implican una disolución debido a que en éste estado, se pueden medir más fácilmente algunas de las propiedades termodinámicas de la solución de tal forma que los resultados puedan ser interpretados en términos de tamaño y estructura de las macromoléculas [Young, 1981].

2.1.2.1. Métodos coligativos (\overline{M}_n)

Estos métodos implican el conteo de partículas poliméricas en una solución debido a que las propiedades coligativas dependen del número de moléculas en una solución y no de su constitución química. El peso molecular que se determina en estas condiciones se define como el peso molecular promedio numérico, \overline{M}_n . Las relaciones entre las propiedades coligativas y el peso molecular de soluciones infinitamente diluidas se fundamentan en el

hecho de que la actividad del soluto en la solución llega a igualar a su fracción mol, a medida que disminuye la concentración de soluto [Billmeyer, 1984]. Las propiedades coligativas incluyen la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de fusión, la disminución de la presión de vapor y de la presión osmótica.

Osmometría

Las soluciones poliméricas exhiben presión osmótica debido a que los potenciales químicos del solvente puro y de la solución son diferentes; cuando los dos lados de la celda tienen la misma actividad se dice que se ha alcanzado la condición de equilibrio [Sperling, 1986]. En éste método dos celdas están separadas por una membrana la cual es permeable al solvente pero no al polímero [Schultz, 1974]. Las membranas típicas generalmente son de celulosa regenerada o de otros materiales microporosos [Sperling 1986]. El solvente puro se carga en una celda y en la otra se coloca la solución diluida de polímero. El solvente puro fluirá a través de la membrana, lo que disminuye la energía libre de la solución. La cantidad de solvente que puede cruzar la membrana está limitada por un aumento de presión debido a un incremento en la carga del líquido en la celda de la solución polimérica. Esta presión límite es la presión osmótica y se calcula a partir de la diferencia de alturas del líquido en los tubos capilares que se encuentran en la parte superior de cada celda [Schultz, 1974].

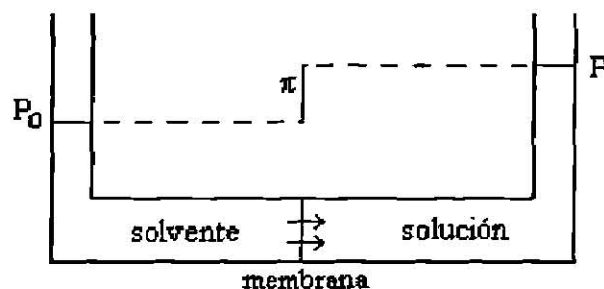


Figura 1. Esquema que muestra el principio de operación de la osmometría de membrana [Schultz, 1974]

En la Fig. 1, la presión osmótica se define como

$$\Pi = \frac{\rho g(\Delta h)}{g_c} \quad (21)$$

En éste sistema se supone que la energía libre se encuentra completamente contenida en la entropía de solución; esto es, se asume una solución ideal. La energía libre de la solución (G) está dada por [Schultz, 1974]

$$G = -\kappa T \ln W \quad (22)$$

donde κ es la constante de Boltzman, T es la temperatura y W es el número de posibles configuraciones del sistema o probabilidad termodinámica. W se debe expresar en términos del volumen total de la solución (V). Como el número de moléculas del polímero monodisperso (n_p) permanece constante, V es una medida de dilución. El volumen desplazado se considera un promedio de moléculas del polímero y se denomina v_p . Si sólo una molécula de polímero estuviera presente, el número de sitios posibles para ser ocupados puede ser proporcional a V . Así para una molécula $W(1) \propto V$, para la segunda molécula es el mismo volumen menos el que hubiese desplazado la molécula $V-v_p$ o sea, $W(2) \propto V(V-v_p)$, $W(3) \propto V(V-v_p)(V-2v_p)$, y así sucesivamente. De esta forma, para un sistema con n_p moléculas de polímero se tiene

$$W(n_p) = C_1 \prod_{i=0}^{n_p-1} (V - i v_p) \quad (23)$$

donde C_1 es la constante de proporcionalidad. Aplicando logaritmos a ambos miembros de la Ec. (23), expandiendo en una serie de potencias de la forma $\ln(1-x) = -x - x^2/2 - x^3/3$ y reorganizando términos, la Ec. (22) queda en función del volumen total de la solución y el volumen promedio desplazado por una molécula [Schultz, 1974] como

$$-\frac{G}{\kappa T} = \ln C_1 + n_p \ln V - \frac{v_p n_p^2}{V} - \left(\frac{v_p}{V}\right)^2 \left(\frac{n_p^3}{3}\right) + \dots \quad (24)$$

La relación entre la presión osmótica y la energía libre molar parcial del solvente ($\Delta \bar{G}_s$) en la solución se describe por medio de la ecuación [Schultz, 1974]

$$\Pi \bar{V}_s = -\Delta \bar{G}_s \quad (25)$$

donde \bar{V}_s es el volumen parcial del solvente y $\Delta \bar{G}_s$ se define como el cambio de la Energía de Gibbs molar parcial con respecto de n_s , que es el número de moléculas de solvente en

solución a T , P y n_p constantes y corregido por el número de Avogadro. La presión osmótica se puede expresar como

$$\Pi = -\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{T, P, n_p} \quad (26)$$

sustituyendo la Ec. (24) en la (26) se tiene

$$\Pi = kT \left(\frac{n_p}{V} + \frac{v_p n_p^2}{2V^2} + \frac{v_p n_p^3}{3V^3} + \dots \right) \quad (27)$$

expresando n_p en términos de la concentración del polímero en solución (c) y peso molecular del polímero (M) se tendrá

$$n_p = \frac{NaVc}{M} \quad (28)$$

donde Na es el Número de Avogadro; c es la concentración (gramos de polímero/cm³ solución) y V es el volumen de solución (cm³).

Sustituyendo la expresión anterior en la Ec. (27)

$$\frac{\Pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right) \quad (29)$$

Los valores A_2 y A_3 son respectivamente el segundo y tercer coeficiente virial, debido a que A_2 está relacionado con las interacciones entre una molécula de polímero y el solvente. Además, depende de la temperatura y del solvente para un polímero dado [Sperling, 1986]. Las interacciones múltiples polímero-solvente están relacionadas con los coeficientes viriales siguientes A_3 , A_4 , etc.

De acuerdo con la Ec. (29), en una gráfica de Π/c vs c seguida de una extrapolación cuando la concentración tiende a cero el valor de la ordenada al origen es RT/M . Este valor se denomina presión osmótica intrínseca y se expresa como

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} \quad (30)$$

La expresión anterior se puede utilizar en el caso de un sistema monodisperso. Para el caso de un sistema polidisperso, es decir, un polímero con una cierta distribución de pesos moleculares con N_i moléculas de longitud i y cuyo peso molecular M_i es igual a $M_0 i$, la concentración total se puede expresar como

$$c = \sum_{i=1}^{\infty} C_i = \frac{M_0 \sum_{i=1}^{\infty} i N_i}{V N_A} \quad (31)$$

sustituyendo la Ec. (31) en la (29) se tiene la presión osmótica para cada especie i y puesto que el peso molecular promedio numérico es igual a $M_0 \sum i N_i / \sum N_i$ [Schultz, 1974], la presión osmótica total se puede obtener de la sumatoria de todas las presiones osmóticas (Π) de cada especie i . Extrapolando Π/c a una concentración $c=0$, los términos de segundo orden en adelante se desprecian. De ésta forma, para soluciones polidispersas se tiene

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_n} \quad (32)$$

La gráfica usual de Π/c vs c es en general una línea recta. Sin embargo, si el solvente no es suficientemente bueno o la concentración es suficientemente alta como para que el término c^2 de la Ec. (29) sea significativo, los puntos pueden desviarse de la línea recta. En éste caso se debe utilizar una gráfica de $(\Pi/RTc)^2$ vs c [Sperling, 1986].

Una de las limitaciones experimentales del método de presión osmótica es encontrar una membrana semipermeable apropiada y el problema es más severo a pesos moleculares bajos. Aunque el requerimiento de una membrana apropiada puede ser problema a pesos moleculares altos, la mayor limitación proviene de presiones osmóticas bajas lo que implica una menor precisión del método [Schultz, 1974]

Osmometría de Fase Vapor (\overline{M}_n)

Esta técnica se basa en la medición de la diferencia de temperaturas que se establece como resultado de las diferentes velocidades de evaporación del solvente puro con respecto al de una solución de polímero mantenida en una atmósfera de vapor del solvente [Billmeyer, 1984]. La osmometría de fase vapor se utiliza para muestras de muy bajo peso molecular las cuales ya no son sensibles a la técnica de osmometría de membrana. El

fundamento del método está en la proporcionalidad de la diferencia de temperaturas con el descenso de la presión de vapor de la solución polimérica en equilibrio y por lo tanto de \bar{M}_n . Las mediciones se deben hacer a varias concentraciones y extrapolar para encontrar la presión de vapor a concentración cero.

Ebulloscopia

El método se basa en determinar la diferencia del punto de ebullición de una solución polimérica con respecto al del solvente puro. Como se discutió en la sección anterior, la función del soluto es alcanzar la entropía de la solución, disminuir la energía libre e incrementar la estabilidad [Schultz, 1974]. El dispositivo utilizado para la medición se denomina ebulómetro, y también se conoce como Vessel [Billmeyer, 1984].

Schultz [1974] derivó la dependencia del punto de ebullición (T_b) con el peso molecular y la concentración del polímero y por lo tanto, la determinación cuantitativa del peso molecular por elevación del punto de ebullición. El cambio de energía libre asociado con un cambio de fase se define termodinámicamente como

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K \quad (33)$$

donde K es la constante de equilibrio. Tanto la temperatura de equilibrio T_b como la energía libre de solución varían con la presencia de soluto.

La primera suposición que se debe hacer es que el calor y entropía de vaporización (Δh_v y Δs_v) son esencialmente invariantes con la temperatura y la concentración del soluto. De ésta forma para el solvente puro la energía libre es

$$\Delta G_o = \Delta h_v - T_b^\circ \Delta S_v = 0 \quad (34)$$

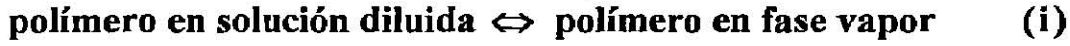
para una solución, la energía libre se obtiene de las Ecuaciones (33) y (34) entonces

$$\Delta G_v = \Delta h_v - T_b^\circ \Delta S_v = \Delta h_v - \frac{T_b^\circ \Delta h_v}{T_b} = \frac{\Delta h_v \Delta T_b}{T_b} = RT_b \ln K \quad (35)$$

suponiendo que $\Delta T_b \ll T_b^\circ$ y reorganizando términos

$$\ln K \cong \frac{\Delta h_v \Delta T_b}{RT_b^2} \quad (36)$$

La siguiente etapa en la derivación requiere evaluar la constante de equilibrio en términos de parámetros moleculares y de la concentración del polímero. Si se consideran las siguientes dos reacciones reversibles



La constante de equilibrio está definida como $\Pi(\hat{a}_i)^{\nu_i}$, donde la actividad está dada por $\hat{a}_i = \hat{f}_i / f_i^\circ$. Tomando en cuenta la definición del coeficiente de actividad γ_i y recordando que su valor es igual a 1 en una solución ideal; la constante de equilibrio queda definida por las fracciones molares N_p^L y N_p^V de polímero

$$K = \Pi(N_i)^{\nu_i} \quad (37a)$$

En la reacción (i) el equilibrio entre ambas fases se establece cuando la fugacidad del polímero en fase líquida \hat{f}_p^L es igual a la fugacidad del polímero en fase vapor \hat{f}_p^V . La constante de equilibrio de (i) (K_p), se determina, en condiciones ideales por medio de

$$K_p = \frac{\hat{f}_p^L}{\hat{f}_p^V} \cong \frac{N_p^V}{N_p^L} \quad (37b)$$

donde N_p^V y N_p^L son las fracciones molares del polímero en las fases de vapor y líquida respectivamente. Y la constante de equilibrio de la reacción del solvente (ii) se determina

$$K_s = \frac{\hat{f}_s^V}{\hat{f}_s^L} \cong \frac{1 - N_p^V}{1 - N_p^L} \cong 1 - N_p^V + N_p^L \quad (38)$$

sustituyendo la Ec. (37) en la Ec. (38) se tiene

$$\ln K_s = \ln[1 + N_p^L(1 - K_p)] \cong N_p^L(1 - K_p) \quad (39)$$

la constante K_p debe ser muy pequeña y se puede despreciar ya que representa la tendencia a que se evaporen espontáneamente las moléculas más grandes de polímero. Esto se debe a

que la concentración de moléculas de polímero en el vapor (N_p^v) será muy pequeña comparada con la concentración en el líquido a altas temperaturas (N_p^L); y de ésta manera

$$\ln K_s \cong N_p^L \quad (40)$$

Para un polímero de peso molecular único, N_p es función de la concentración c' (gramos de polímero/g-mol de solución).

$$N_p^L = \frac{c'}{M} \quad (41)$$

sustituyendo (40) y (41) en la Ec. (36)

$$\Delta T_b = T_b - T_b^o = \frac{RT_b^2}{\Delta h_v} \frac{c'}{M} \quad (42)$$

Así una medición del descenso del punto de ebullición permite calcular de manera sencilla el peso molecular en el caso de una solución polimérica monodispersa. Ahora bien, para una solución polidispersa la Ec. (42) se debe escribir en términos de la i -ésima especie

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^2}{\Delta h_v} \sum N_i^L \quad (43)$$

la concentración total calculada como la suma de las i -ésimas concentraciones c_i' es despejada de la Ec. (41)

$$c' = \sum_{i=1}^{\infty} c_i' = M_o \sum_{i=1}^{\infty} i N_i^L \quad (44)$$

sustituyendo c' en la Ec. (43)

$$\frac{\Delta h_v \Delta T_b}{c' RT_b^2} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i^L}{M_o \sum_{i=1}^{\infty} i N_i^L} = \frac{1}{M_n} \quad (45)$$

rearrreglando términos se obtiene una expresión en función del peso molecular y de la concentración total de la solución polimérica (c) que está dada en gramos de polímero por 1000 gramos de solvente [Schultz, 1974].

$$\frac{\Delta T_b}{c} = \frac{RT_b^2}{\Delta h_v} \frac{1}{M_n} + A_2'c + A_3'c^2 + \dots \quad (46)$$

En consecuencia, la evaluación de \overline{M}_n por ebulloscopía también implica una extrapolación a concentración cero. El tratamiento de la Ec. (46) es muy similar al método explicado para la Ec. (29).

La técnica proporciona resultados adecuados cuando los pesos moleculares son alrededor de 30,000. Una limitación experimental del método es que la solución polimérica tiende a formar espumas cerca del punto ebullición lo cual también modifica la concentración real de la solución [Billmeyer, 1984].

Crioscopía

Su fundamento es semejante a la ebulloscopía, sólo que en este caso se compara el punto de congelación de la solución polimérica con respecto al del solvente puro. La derivación de una expresión en términos del descenso en el punto de congelación (ΔT_m) es similar a la Ec. (46)

$$\frac{\Delta T_m}{c} = \frac{RT_m^2}{\Delta h_f} \frac{1}{M_n} + A_2''c + A_3''c^2 + \dots \quad (47)$$

donde T_m es el punto de solidificación, Δh_f es la entropía molar de fusión y A_2'' y A_3'' son constantes por determinar. Esta expresión para ΔT_m es usada en el lugar de ΔT_b . De ésta manera, los métodos de ebulloscopía y crioscopía son analíticamente iguales [Schultz, 1974].

Es importante resaltar que el rango de utilidad para el cálculo del peso molecular por ebulloscopía y crioscopía difiere del correspondiente al método de osmometría. Algunos pesos moleculares (\overline{M}_n) del orden de 10^3 están cerca del límite superior para ebulloscopía y crioscopía y es, en cambio un límite bastante bajo para la efectividad de membranas semipermeables así que la osmometría junto con la ebulloscopía proveen una capacidad de medición sobre un amplio rango de tamaño macromolecular [Schultz, 1974].

2.1.2.2. Ultracentrifugación (\overline{M}_w y \overline{M}_z)

El peso molecular promedio \overline{M}_z , se puede determinar experimentalmente por medio de la técnica de ultracentrifugación. El fundamento de la técnica implica el uso de la fuerza centrífuga para sedimentar las moléculas del polímero estableciendo un gradiente de concentraciones a través de la celda de medición. Dicho gradiente se determina mediante métodos ópticos tales como el índice de refracción o absorción. Esta característica de análisis obliga a seleccionar cuidadosamente el solvente con la densidad y viscosidad adecuadas para evitar interferencias o mediciones incorrectas [Billmeyer, 1984]; por las mismas razones no se recomienda el uso de solventes mixtos.

La principal desventaja de la ultracentrifugación es que el tiempo requerido para alcanzar la condición de equilibrio termodinámico en el sistema es de 1 a 2 semanas aunque en los últimos años dichos aparatos se han optimizado. Antes de éste tiempo es difícil mantener condiciones experimentales estables que garanticen que el sistema no está sujeto a perturbaciones externas. La medición fuera del equilibrio no garantiza la determinación correcta de los pesos moleculares ni la reproducibilidad de los resultados.

El método de ultracentrifugación al equilibrio opera bajo el principio de un balance entre fuerzas de difusión y fuerza mecánica. Por la acción de la fuerza centrífuga las moléculas pesadas de polímeros serán empujadas hacia la pared, lo más lejos del eje, formando un gradiente de concentraciones para las moléculas de polímero, aunque existe un equilibrio dinámico en términos de concentración de polímero de punto a punto. La magnitud de este gradiente de equilibrio es específico y depende de la concentración c_p y del peso molecular del polímero. El peso molecular se determina a partir de las mediciones de dicho gradiente.

En el caso de la ultracentrifugación, la energía libre molar parcial del polímero en solución ($\overline{G}_p = \mu_p$) es la suma de los términos químicos y mecánicos

$$\Delta \overline{G}_p = \overline{G}_p - \overline{G}_p^{\circ} = \mu_p - \mu_p^{\circ} = RT \ln a_p - \frac{M\omega^2 r^2}{2} \quad (48)$$

donde el subíndice cero representa al solvente puro, a_p es la actividad del polímero, r es la distancia a partir del eje de rotación y ω la velocidad angular.

En el equilibrio, el potencial químico μ_p debe permanecer constante en el sistema, así

$$\frac{d\mu_p}{dr} = 0 = RT \left(\frac{\partial \ln a_p}{\partial P} \right)_{T, V, c_p} \frac{dP}{dr} + RT \left(\frac{\partial \ln a_p}{\partial c_p} \right)_{T, V, P} \frac{dc_p}{dr} - M\omega^2 r \quad (49)$$

Para evaluar la Ec. (49) se requiere expresar cada uno de los términos en función de parámetros medibles; en ausencia de un campo centrífugo el potencial químico μ'_p está dado por

$$\mu'_p - \mu'_p{}^o = RT \ln a_p \quad (50)$$

y la energía libre del sistema es

$$G' = H' - TS' \quad (51)$$

La Ec. (51) se deriva con respecto a la presión y se reordena suponiendo que T, V y S son constantes. Utilizando la Ec. (48) se obtienen las cantidades molares parciales

$$\left(\frac{\partial \bar{G}'}{\partial P} \right)_{T,V,C_p} = \left(\frac{\partial \mu'_p}{\partial P} \right)_{T,V,C_p} = \bar{V}_p \quad (52)$$

sustituyendo la Ec. (50) en la (52)

$$\left(\frac{\partial \ln a_p}{\partial P} \right)_{T,V,C_p} = \frac{\bar{V}_p}{RT} = \frac{1}{RT} M \bar{v}_p \quad (53)$$

donde \bar{v}_p es el volumen por unidad de peso de polímero. Según la ley de Henry

$$a_p = c_p \frac{1}{M} \quad (54)$$

por lo tanto

$$\left(\frac{\partial \ln a_p}{\partial c_p} \right)_{T,v_p} = 1 \quad (55)$$

El cambio de presión dP/dr a través de la capa de espesor δ_r y el área de sección transversal A es

$$\frac{dP}{dr} = \rho \omega^2 r \quad (56)$$

así, de las Ecs. (53), (55) y (56) en la Ec. (49) se obtiene para una solución monodispersa

$$\frac{dc_p}{dr} = \frac{M(1 - v_p \rho) \omega^2 r c_p(r)}{RT} \quad (57)$$

y para soluciones polidispersas

$$\begin{aligned} \frac{dc_p}{dr} &= \frac{(1 - v_p \rho) \omega^2 r}{RT} \sum_{i=1}^{\infty} c_{pi} M_i = \frac{(1 - v_p \rho) \omega^2 r c_p(r)}{RT} \frac{M_o^2 \sum_{i=1}^{\infty} i^2 Ni}{M_o \sum_{i=1}^{\infty} i Ni} \\ &= \frac{(1 - v_p \rho) \omega^2 r c_p(r)}{RT} \overline{M_w} \end{aligned} \quad (58)$$

despejando $\overline{M_w}$ de la Ec. (58), el peso molecular promedio en peso queda definido como

$$\overline{M_w} = \frac{2RT}{(1 - \overline{v_p \rho}) \omega^2} \frac{\ln(c_2/c_1)}{r_2^2 - r_1^2} \quad (59)$$

donde los subíndices 1 y 2 indican el menisco inicial de la celda y el fondo de la celda respectivamente [Kaufman, 1977]. Dicho límite es donde se debe evaluar la concentración del polímero c con objeto de que todas las especies moleculares sean incluidas en el promedio. Si los datos experimentales medidos son la diferencia entre el índice de refracción de la solución y del solvente como función de la distancia del centro de rotación, es posible determinar el peso molecular promedio z ($\overline{M_z}$)

2.1.2.3. Dispersión de Luz [Light Scattering] ($\overline{M_w}$)

La dispersión de luz es el método más utilizado para medir en forma directa el $\overline{M_w}$ de polímeros. Este método mide la intensidad de luz dispersada por una solución polimérica a un ángulo θ y este valor es comparado con el valor de la intensidad de luz dispersada a un ángulo cero. La intensidad de la radiación dispersada al ángulo θ es proporcional al número

de centros de dispersión por unidad de volumen y a la capacidad dispersante de cada centro. En una solución polimérica las moléculas del polímero actúan como centros de dispersión [Schultz, 1974]. Se ha encontrado que la capacidad dispersante de una molécula es por lo general proporcional al cuadrado de su peso molecular; si todas las moléculas están polimerizadas en el mismo grado i , la intensidad de luz dispersada medida a un ángulo θ (I_θ) está dada por

$$I_\theta = C(\theta)N_i M_i^2 = C(\theta)Nac_i M_i \quad (60)$$

si se tiene una distribución de pesos moleculares sobre un total de N moléculas, se tiene entonces que la intensidad de luz dispersada es

$$I_\theta = C(\theta)c \overline{M_w} \quad (61)$$

De ésta forma, para evaluar el peso molecular promedio en peso ($\overline{M_w}$) a partir de la medición de I_θ de una solución polimérica de concentración c , se debe conocer la constante de proporcionalidad $C(\theta)$.

La derivación de una expresión para I_θ en función de $C(\theta)$ tiene los siguientes fundamentos [Schultz, 1974]. Considere el efecto de una onda electromagnética sobre una molécula aislada. En primer lugar, la onda se presenta sinusoidalmente variando el campo eléctrico y el magnético. El campo eléctrico se define como

$$E = E_0 \sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) \right] \quad (62)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz utilizada, x es la distancia, v es la velocidad de onda y t es el tiempo. A medida que esta onda afecta a la molécula, los electrones de la molécula se polarizan sinusoidalmente en la dirección de la polarización de la onda. Esta nube electrónica se acelera hacia adelante y hacia atrás, dependiendo del valor relativo del campo eléctrico, y llega a ser por si misma una fuente de radiación. Esta es la onda dispersada y el campo eléctrico (E') de la misma dependen de la distancia del detector de dispersión (r), del ángulo que se forma entre las direcciones de la onda incidente y la dispersada (ϕ) y de la polarización (P) de la siguiente manera

$$E' = \frac{1}{rv^2} \frac{d^2P}{dt^2} \text{Cos}\phi \quad (63)$$

En el caso particular en el que la dirección de la polarización sea perpendicular al plano que contiene la radiación incidente y la dispersada, el $\cos\phi$ es igual a 1 y la polarización está dada por la siguiente ecuación

$$P = \alpha E \quad (64)$$

La Ec. (64) representa el campo dipolar creado en la molécula por el movimiento de los electrones cercanos al núcleo. La polarización (α) está relacionada con el índice de refracción (η) a través de

$$\alpha = \frac{\eta^2 - 1}{4\pi} \quad (65)$$

sustituyendo las Ecs. (62) y (64) en la Ec. (63)

$$E' = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{E_o}{r} \alpha \cos\phi \quad (66)$$

Puesto que la intensidad (I) de la onda dispersada es proporcional al cuadrado de su intensidad

$$I = E'^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{I_o}{r^2} \alpha^2 \cos^2\phi \quad (67)$$

donde $I_o = E_o^2$ es la intensidad incidente; en el caso de que el rayo incidente no esté polarizado

$$I(\theta) = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{I_o}{r^2} \alpha^2 \frac{1 + \cos^2\theta}{2} \quad (68)$$

La Ec. (68) representa la dispersión independiente de una sola molécula, si están presentes más moléculas se deben tomar en cuenta las interferencias mutuas que puedan existir y la intensidad queda entonces definida por

$$I(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{I_0}{r^2} (\Delta\alpha)^2 (1 + \text{Cos}^2\theta) \quad (69)$$

donde $\Delta\alpha$ es la diferencia en la polarizabilidad entre la matriz y la heterogeneidad del medio; al expresar esta diferencia en términos de variables medibles se tiene que

$$I(\theta) = 2\pi \left(\frac{I_0}{\lambda^4 r^2} \right) n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 (1 + \text{Cos}^2\theta) \frac{1}{N_a} cM \quad (70)$$

donde N_a es el número de Avogadro, n es el índice de refracción del disolvente, λ es la longitud de onda en el vacío y dn/dc es la variación del índice de refracción de la solución en función de la concentración. Al comparar los argumentos de la ecuación anterior con las Ecuaciones (61) y (62), se puede determinar que el peso molecular implicado debe ser \overline{M}_w , es decir, el peso molecular promedio el peso.

La Ec. (70) es una aproximación a la solución final ya que si debido al tamaño individual de las moléculas existen interferencias en la dependencia angular de la dispersión se debe entonces proponer que

$$\frac{I(\theta)}{c} = 2\pi^2 \frac{I_0}{\lambda^4 r^2} n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 (1 + \text{Cos}^2\theta) \frac{1}{N_a} \overline{M}_w + f(c, \theta) \quad (71)$$

La determinación de \overline{M}_w se simplifica si se define la relación de Rayleigh que es una intensidad reducida, [Schultz, 1974] relaciona la intensidad dispersada al ángulo θ con la intensidad del haz incidente.

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)r^2}{I_0(1 + \text{Cos}^2\theta)} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{c\overline{M}_w}{N_a} + g(c, \theta) \quad (72)$$

De ésta forma, \overline{M}_w se puede determinar mediante la construcción de una figura conocida como la gráfica de Zimm, donde se representa $Kc/R(\theta)$ en función de $ac + \sin^2\theta/2$ y K es una constante arbitraria de la forma

$$K = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_a} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (73)$$

La información requerida para la construcción de la gráfica de Zimm es una serie de lecturas de $I(\theta)$ a diferentes valores de θ para soluciones de distintas concentraciones. La curva de cada concentración se extrapola a su intersección con la línea vertical que representa el valor apropiado de concentración c con θ igual a cero. De ésta forma cada serie de datos a una determinada concentración permite obtener un punto que representa $I(\theta)$ para la concentración indicada. Los valores de $I(\theta)$, se extrapolan a $c=0$ y el resultado, la intersección con la abscisa, está relacionado directamente a \overline{M}_w por medio de la siguiente ecuación [Schultz, 1974]

$$\left[\frac{Kc}{R(\theta)} \right]_{\substack{\theta=0 \\ c=0}} = \frac{1}{\overline{M}_w} \quad (74)$$

2.1.2.4. Viscosimetría

La viscosidad es una propiedad ampliamente usada en la caracterización de polímeros, ya que no sólo provee información del peso molecular sino también de las dimensiones de las moléculas, de las interacciones polímero-solvente, de la agregación y del efecto de ramificaciones de las cadenas poliméricas [Samanta, 1994]. La viscosidad de las soluciones poliméricas aumenta drásticamente con respecto a la del solvente; esto se debe a la gran diferencia que existe entre las dimensiones de partículas de polímero y las partículas de solvente. La determinación del peso molecular por viscosimetría (determinación del peso molecular promedio viscoso, \overline{M}_v) es un método relativamente sencillo que consiste en la medición de la viscosidad intrínseca de una solución polimérica de baja concentración.

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ es un parámetro independiente de la concentración, pero es una función del solvente usado. Considerese el flujo de un líquido simple a través de un tubo capilar. Por definición la pared del tubo es estacionaria y puesto que existen fuerzas atractivas entre la pared del tubo y la capa del líquido inmediatamente adyacente a ella, ésta capa tendrá una velocidad muy baja. En un tubo cilíndrico el perfil de velocidad es una parábola y el flujo es laminar. Sin embargo, debido a que la velocidad del flujo altera la suavidad del perfil, el flujo se vuelve turbulento. Si se considera un diferencial de área (dA) localizada entre los elementos de volumen adyacentes en el perfil de velocidades, claramente la fuerza de rozamiento (τ) debe ser función del área de contacto y del gradiente de velocidad

$$\tau = \eta \, dA \frac{du}{dr} \quad (75)$$

donde η es la constante de proporcionalidad llamada viscosidad del líquido. Cuando la viscosidad η no depende de la velocidad de esfuerzo cortante se le llama viscosidad Newtoniana y cuando depende de la velocidad du/dr el comportamiento del líquido es No-Newtoniano. En general soluciones poliméricas diluidas a bajas velocidades de corte muestran un comportamiento newtoniano [Billingham, 1977]. Como la Ec. (75) no está dada en función de parámetros medibles, la velocidad de flujo laminar Newtoniano para un líquido a través de un tubo capilar de radio r y longitud l se debe utilizar una ecuación en función de términos medibles. La relación entre la velocidad de flujo de la solución a través del capilar y las características geométricas del capilar está dada por la ecuación de Poiseuille, la cual permite calcular el coeficiente de viscosidad en el caso de flujo laminar [Billingham, 1977].

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l} \quad (76)$$

donde dV/dt es el volumen de líquido que pasa por el capilar por unidad de tiempo, r es el radio del capilar de longitud l , por el que fluye un volumen de líquido V y P es la presión hidrostática producida por el flujo. La determinación de la viscosidad mediante un capilar se realiza midiendo el tiempo requerido para que un volumen dado de líquido fluya a través del capilar verticalmente por efecto de la gravedad de una altura h_1 a una h_2 . El tiempo total requerido para que el nivel del líquido cambie de h_1 a h_2 está dado por la ecuación [Billingham, 1977].

$$t = \frac{8 \eta l g_c}{\pi g \rho r^4} \int_{h_1}^{h_2} \frac{dV}{h} \quad (77)$$

donde la integral y los demás términos, excepto η y ρ son constantes para cada viscosímetro en particular; entonces

$$t = \frac{\eta}{A \rho} \quad (78)$$

donde A es la constante del viscosímetro determinada mediante la calibración de éste con soluciones de viscosidad conocida; además, solo con el valor de A será posible determinar la viscosidad absoluta. Nótese que este simple tratamiento ignora el hecho de que algo de energía potencial de la columna de líquido no se usa como parte de las fuerzas viscosas sino que aparece como energía cinética del líquido que emerge del capilar.

Los polímeros en solución se analizan mediante el incremento en la viscosidad que ocurre cuando el polímero se disuelve en algún disolvente. El coeficiente de viscosidad para la solución está dado por

$$\eta_1 = \frac{\pi r^4 t_1 P_1}{8LV} \quad (79)$$

donde el subíndice 1 se refiere a la solución de polímero en un solvente de viscosidad conocida, en cuyo caso el coeficiente de viscosidad está dado por [Ander y Sonnessa, 1973]

$$\eta_2 = \frac{\pi r^4 t_2 P_2}{8LV} \quad (80)$$

donde el subíndice 2 indica el solvente que se usa como referencia. Si se dividen las Ecs (79) y (80) se obtiene

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1 P_1}{t_2 P_2} \quad (81)$$

La presión que ejerce el líquido se debe a la carga hidrostática (h) y a su densidad (ρ) y se puede definir como $P=h\rho g/gc$, donde g es la aceleración de la gravedad. Debido a que el viscosímetro utilizado posee un capilar, la carga hidrostática es constante y por lo tanto la relación de presiones vendrá dada por

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (82)$$

por lo tanto, la Ec. (81) queda como

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1 \rho_1}{t_2 \rho_2} \quad (83)$$

Si se conoce η_2 se puede calcular η_1 , midiendo experimentalmente t_1 y t_2 y conociendo las densidades ρ_1 y ρ_2 . Para soluciones muy diluidas como es el caso de las soluciones de polímero utilizadas en éste método. La densidad de la solución se puede considerar igual a la del solvente sin error significativo, por lo que

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (84)$$

entonces la viscosidad relativa η_r se puede definir como

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (85)$$

en donde η y η_0 son las viscosidades de la solución del polímero y del disolvente puro, respectivamente. El incremento fraccional de la viscosidad que resulta de la disolución de polímero en el solvente se denomina viscosidad específica, η_{sp}

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (86)$$

La viscosidad reducida, también llamada número de viscosidad se define como η_{sp}/c y se calcula

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_r - 1}{c} \quad (87)$$

en donde c es la concentración de la solución polimérica y generalmente se reporta en gramos de polímero por 100ml de solución. La viscosidad reducida es una medida de la habilidad de las moléculas de polímero para aumentar la viscosidad del solvente. Esta cantidad depende de las interacciones intermoleculares polímero-solvente, polímero-polímero y solvente-solvente. Con el fin de eliminar la interacción polímero-polímero y obtener así la contribución a la viscosidad de la molécula de polímero, se extrapola la viscosidad reducida a una concentración de cero, es decir, una condición en donde desaparecen las interacciones polímero-polímero.

Una expresión más general para la dependencia de la viscosidad reducida con la concentración esta dada como

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + \alpha c + \beta c^2 + \dots \quad (88)$$

donde α y β son constantes por determinar y $[\eta]$, la viscosidad intrínseca (número de viscosidad límite), tiene dimensiones del recíproco de la concentración y es una medida de la habilidad de las moléculas del polímero para incrementar la viscosidad del solvente en ausencia de efectos intermoleculares; es decir, es la contribución de las moléculas individuales a la viscosidad de la solución y se define como

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{c} \quad (89)$$

En algunos otros métodos de determinación del peso molecular (propiedades coligativas y dispersión de la luz) existen relaciones semejantes a la Ec. (88) para las cuales existen conceptos teóricos que ayudan a relacionar las constantes α y β con las propiedades de la solución. En el caso de viscosimetría no existe una teoría satisfactoria que relacione las propiedades de la solución a tales constantes, por lo que el objetivo primordial es diseñar un procedimiento adecuado para encontrar el valor de la viscosidad intrínseca a partir de datos medidos a concentraciones finitas. Esto se logra haciendo que el valor de la concentración de polímero tienda a cero, eliminando así al máximo las interacciones polímero-polímero; es decir, a partir del uso de soluciones muy diluidas y mediante una extrapolación, obtener la viscosidad intrínseca.

Hay diversas ecuaciones que se aplican al proceso de extrapolación para la determinación de la viscosidad intrínseca, como se muestra en la Tabla 1. Sin embargo, la ecuación de extrapolación más usada es la ecuación semiempírica de Huggins

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (90)$$

La Ec. (90) predice que al graficar η_{sp}/c vs c se tendrá una línea recta con ordenada al origen $[\eta]$. La pendiente se incrementa cuando aumenta la viscosidad intrínseca, en contraste con las gráficas de propiedades coligativas donde la gráfica es casi de pendiente nula. Para polímeros disueltos en un buen solvente la constante de Huggins generalmente tiene valores entre 0.3 y 0.5 y es aproximadamente constante para algunas combinaciones

polímero-solvente. La dependencia de η_{sp}/c con la concentración es mucho menor para moléculas compactas que para moléculas flexibles.

Tabla 1. Ecuaciones Usadas en la extrapolación de los datos de viscosimetría
[Billingham, 1977]

Ecuación de Huggins

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c$$

Ecuación más usada

Ecuación de Kraemer

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

Se utiliza comunmente en combinación con la ecuación de Huggins donde puede haber dificultades si $k \geq 0.5$

Ecuación de Martin

$$\log \frac{\eta_{sp}}{c} = \log[\eta] + k'[\eta] c$$

Es útil si la gráfica de Huggins muestra una curvatura ascendente, la validez de la ecuación a dilución infinita no se ha establecido totalmente. Se utiliza algunas veces para verificar la linealidad de la ecuación de Huggins

Ecuación de Schulz-Blaschke

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + \gamma \eta_{sp} [\eta]$$

Es lineal sobre un rango de concentración más amplio que la ecuación de Huggins. No se utiliza frecuentemente.

Ecuación de Heller

$$\frac{c}{\eta_{sp}} = (1/[\eta]) - \gamma c$$

$$\frac{c}{\ln \eta_r} = (1/[\eta]) - \gamma' c$$

Propuestas como un par de ecuaciones que remplaza a las ecuaciones de Huggins y Kraemer.

La ecuación de Huggins es generalmente buena para datos experimentales de η_{sp} en un rango aproximado entre 0.2 y 0.8. Por debajo de éste rango la adsorción del polímero en las paredes del viscosímetro puede causar curvaturas que hacen significativos los términos de segundo orden.

La ecuación de Kraemer utiliza otro parámetro para la extrapolación de la viscosidad de soluciones suficientemente diluidas, es la viscosidad inherente o número logarítmico de viscosidad que se define como $(\ln \eta_r)/c$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (91)$$

La expansión del logaritmo y la comparación con la Ec. (90) muestra que las constantes de Huggins y Kraemer están relacionadas de la siguiente forma

$$k' - k = -0.5 \quad (92)$$

La ecuación de Kraemer se prefiere para propósitos de extrapolación ya que da una línea recta de menor pendiente que la de Huggins. Un procedimiento común es graficar los datos de viscosidad acorde con ambas ecuaciones en la misma figura y tomar una intersección común que es $[\eta]$. La Fig. 2 muestra la forma en que se combinan dichas ecuaciones.

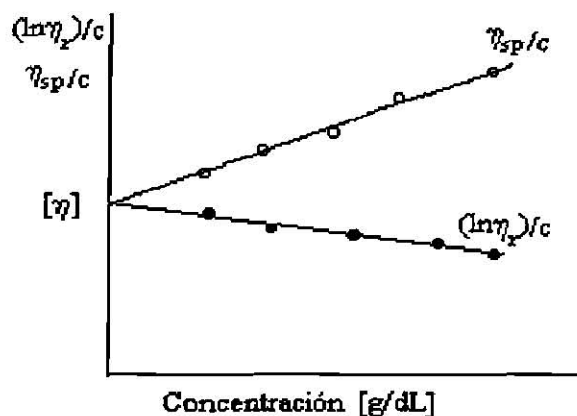


Figura 2. Combinación de las ecuaciones de Huggins y Kraemer para el cálculo de $[\eta]$. [Billmeyer, 1984]

Se debe tener cuidado si el valor de la constante de Huggins, para un sistema polímero-solvente, es alrededor de 0.5 ya que el valor del segundo término de la Ec. (91) se hará muy bajo o casi cero y la ecuación de Kraemer es entonces dominada por otros

términos de orden mayor [Billingham, 1977]. La combinación de las ecuaciones de Huggins y Kraemer para polímeros sintéticos disueltos en buenos solventes conducen a una adecuada extrapolación de datos viscosimétricos. Como regla general, el número de viscosidad límite o viscosidad intrínseca se debe aceptar sólo si se obtiene el mismo valor con los dos diferentes procedimientos. Si el valor de $[\eta]$ depende marcadamente del método de extrapolación a un rango de concentración bajo, dicho valor carece de significado.

Aunque las Ecs. (90) y (91) son simples relaciones entre η_{sp} y $[\eta]$ en principio es posible calcular $[\eta]$ a partir la medición de η_{sp} a una sola concentración conociendo las constantes k y k' . En la práctica, ésta técnica se denomina método de "un solo punto" [Billingham, 1977];. la medición de la viscosidad inherente se realiza a una concentración específica usualmente de 0.5 g/dL y se asume que ésta es una buena aproximación al valor de $[\eta]$ [Billmeyer, 1984]. Solomon y Ciuta [1962] propusieron otra correlación empírica para calcular la viscosidad intrínseca a partir de la medición de un solo dato.

Todas las teorías sobre el comportamiento de las moléculas de polímeros flexibles en soluciones diluidas coinciden en señalar que el número de viscosidad límite (o intrínseca) está directamente relacionado con el volumen hidrodinámico de la molécula de polímero y que se puede expresar también en términos del peso molecular si se establece una relación entre las dos últimas variables. Si la ecuación que expresa la relación ente la viscosidad intrínseca y la longitud de la cadena del polímero se refiere a una temperatura θ , la ecuación de Flory y Fox [Billingham, 1977] se puede escribir

$$[\eta]_{\theta} = \frac{\phi_o (\langle r^2 \rangle_o)^{3/2} M^{1/2}}{M^{3/2}} \quad (93)$$

A la temperatura θ la molécula se puede modelar en forma exacta como una cadena de distribución Gaussiana para la cual la longitud promedio total al cuadrado es directamente proporcional al peso molecular y por tanto la relación $\langle r^2 \rangle_o/M$ es una constante para cada polímero estando determinada solo por la estructura de la cadena. La Ec. (93) puede entonces reescribirse de la siguiente forma

$$[\eta]_{\theta} = k' M^{1/2} \quad (94)$$

donde

$$k' = \phi_o \left(\frac{\langle r^2 \rangle_o}{M} \right)^{3/2} \quad (95)$$

la constante k' es independiente del solvente y del peso molecular aunque puede variar con la temperatura debido a que $\langle r^2 \rangle_0$ es modificada por las barreras rotacionales dentro de la cadena del polímero. Para una temperatura distinta de la θ , la Ec. (94) se expresa de la siguiente forma

$$[\eta]_{\theta} = k' M^{1/2} \alpha^3 \quad (96)$$

el factor de expansión α , depende del peso molecular de acuerdo a la siguiente función

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \psi_1 (1 - \theta / T) M^{1/2} \quad (97)$$

se puede demostrar que [Billingham, 1977]

$$\alpha^3 = M^a \quad (98)$$

siendo a una constante que puede variar entre cero (a la temperatura θ) y 0.3 (para valores elevados de α). Al sustituir la relación anterior en la Ec. (96) se obtiene que

$$[\eta] = k' M^a \quad (99)$$

donde a (igual a $0.5 + a'$) varía entre 0.5 (a la temperatura θ) y 0.8 para casos en que se use un buen solvente. Esta ecuación se conoce como la ecuación de Mark-Houwink y se considera una relación empírica entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular.

Una expresión parecida es obtenida por Schultz [1974] por medio de consideraciones relacionadas con un tratamiento más teórico que involucra los fenómenos de transporte en donde la ecuación final es

$$\eta = \frac{N a \rho f M}{36 M_1^2} \quad (100)$$

en éste caso, se observa una proporcionalidad directa entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular aunque en general la experiencia ha mostrado que la relación está dada como una potencia del peso molecular; Schultz [1974] ha discutido las diferencias entre la práctica y la teoría.

La ecuación de Mark-Houwink relaciona a la viscosidad intrínseca con el peso molecular promedio viscoso del polímero, de la siguiente forma

$$[\eta] = k \overline{M}_v^a \quad (101)$$

en la cual k y a se determinan experimentalmente a partir de mediciones de viscosidad intrínseca de fracciones monodispersas de peso molecular conocido, es decir fracciones con una distribución de pesos moleculares estrecha. La calibración se efectúa normalmente por medio de la gráfica de $\log[\eta]$ vs $\log M$ y ajustando los datos experimentales a una línea recta por medio de una regresión lineal. Una vez que se han determinado los valores de k y a (constantes particulares que dependen tanto de la mezcla polímero-solvente como de la temperatura a la cual se realice la medición) se puede calcular el peso molecular para cualquier otra fracción de polímero dentro del rango utilizado.

Se debe enfatizar que la relación de $\log[\eta]$ y $\log M$ no es lineal en realidad. La teoría predice una variación no lineal si el rango de M es muy amplio; esta variación ha sido confirmada por observaciones experimentales. Sin embargo, los valores de los parámetros de Mark-Houwink son tales que, en conjunto, permiten el ajuste lineal sobre un rango de valores de M ; por ésta razón es recomendable no usar los parámetros en un rango de $[\eta]$ distinto del cual fueron determinados [Billingham, 1977]. Los valores de k y a serán correctos sólo si todas las fracciones utilizadas en la calibración son prácticamente monodispersas y tienen la misma distribución de peso molecular. Debido a la limitación anterior es importante tener en cuenta el método de calibración que se utilizó, para así determinar si un conjunto de parámetros de Mark-Houwink reportado en la literatura es aplicable a otro sistema.

El uso de viscosimetría para la medición de pesos moleculares depende de una relación aproximada que existe entre el peso molecular del polímero y su volumen hidrodinámico, por lo que el método es poco utilizado en la medición de pesos moleculares de copolímeros. Así mismo la viscosimetría no es muy útil en la medición de pesos moleculares de proteínas y otras moléculas poliméricas compactas.

En el tratamiento de polímeros polidispersos se puede suponer que las contribuciones de las moléculas individuales a la viscosidad son aditivas y que los parámetros de Mark-Houwink son independientes de la peso molecular. En éste caso, la viscosidad específica de la solución está dada por

$$\eta_{sp} = \sum k c_i M_i^a \quad (102)$$

donde

$$c_i = \frac{N_i M_i}{N_a V} \quad (103)$$

en la Ec. (103), N_i es el número de moléculas de tamaño M_i en un volumen V de solución. Para una solución diluida

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = k \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \quad (104)$$

y la viscosidad intrínseca de todo el polímero está dada por

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = k \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \quad (105)$$

utilizando la ecuación de Mark-Houwink para calcular el peso molecular promedio a partir de $[\eta]$, con los valores de k y a derivados de fracciones monodispersas se obtiene que

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (106)$$

dado que a varía entre 0.5 y 0.8, el valor de \bar{M}_v se encuentra entre los valores \bar{M}_n y \bar{M}_w siendo más próximo a \bar{M}_w . Es posible establecer una correlación lineal entre $\log[\eta]$ y el log de cualquier peso molecular promedio para una serie de muestras de polímero polidisperso, siempre y cuando todos los polímeros usados en la calibración estén preparados de la misma forma y tengan la misma distribución de peso molecular. Es evidente que estas condiciones también limitan el uso de la curva de calibración para el análisis de una muestra desconocida y el uso y la selección de los parámetros de Mark-Houwink reportados en la literatura. Por otra parte, dado que \bar{M}_v depende del valor del parámetro a y, en consecuencia, del tipo de solvente y de la temperatura usados en su determinación, las mediciones de viscosimetría realizadas con dos solventes diferentes se pueden utilizar para la caracterización de la polidispersidad en una forma simple y rápida.

El índice de polidispersión viscosimétrico δ , se ha definido como

$$\delta = \frac{\overline{M}_{v_1}}{\overline{M}_{v_2}} \quad (107)$$

donde \overline{M}_{v_1} y \overline{M}_{v_2} son los pesos moleculares promedio medidos en dos solventes para los cuales a_1 es diferente de a_2 . La sensibilidad del método depende de la elección adecuada del solvente.

La viscosidad intrínseca de un polímero esta determinada por el volumen hidrodinámico efectivo de la molécula. Este es sensible a la existencia de cadenas poliméricas largas con ramificaciones ya que el polímero ramificado ocupa un volumen más pequeño que su equivalente lineal y por lo tanto su viscosidad intrínseca es menor. El efecto de una cadena ramificada a la viscosidad se describe en términos de un factor de ramificación, dicho tratamiento es discutido por Billingham [1977].

La forma más usada para la medición de viscosidades es mediante el uso de un viscosímetro. Existen una gran variedad de viscosímetros, el más simple es el viscosímetro de Ostwald el cual consiste de un bulbo de medición, un capilar y un bulbo receptor en la parte inferior. En éste viscosímetro la presión hidrostática del líquido a través del capilar está determinada por la distancia que existe entre los dos meniscos del líquido y depende del volumen total de la solución que se encuentre en el viscosímetro. De acuerdo a lo anterior, es importante mantener un volumen constante durante las mediciones. Como el diseño del viscosímetro de Ostwald requiere de limpiado y secado cada vez que se vuelve a llenar con una nueva solución, el proceso se puede evitar con el uso del viscosímetro Ubbelohde, el cual posee en la parte inferior del capilar un bulbo que al momento de la medición se encuentra abierto a la atmósfera. En éste caso, la presión es independiente del volumen total contenido en el viscosímetro; además se pueden analizar otras concentraciones por diluciones In-situ, agregando una cierta cantidad de solvente puro a la solución inicialmente cargada al viscosímetro [Billingham, 1977]. Ambos viscosímetros son esquematizados en la Fig. 3.

La viscosidad se determina a partir de la medición del tiempo necesario para que la solución polimérica recorra el espacio comprendido entre las dos marcas ubicadas en la parte superior e inferior de ambos viscosímetros [Sperling, 1986].

En la operación del viscosímetro aún cuando las mediciones son muy sencillas, se deben tomar en cuenta una serie de detalles importantes para garantizar la reproducibilidad de los datos. El viscosímetro se debe mantener sujeto en posición vertical y sumergido en un baño de temperatura constante. El control de la temperatura es muy importante ya que la viscosidad es muy sensible a los cambios de temperatura. Diversos autores reportan los

rangos de los cuales no debe variar la temperatura; Billmeyer [1984] da un rango de $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ y Billingham [1977] da un rango de $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$.

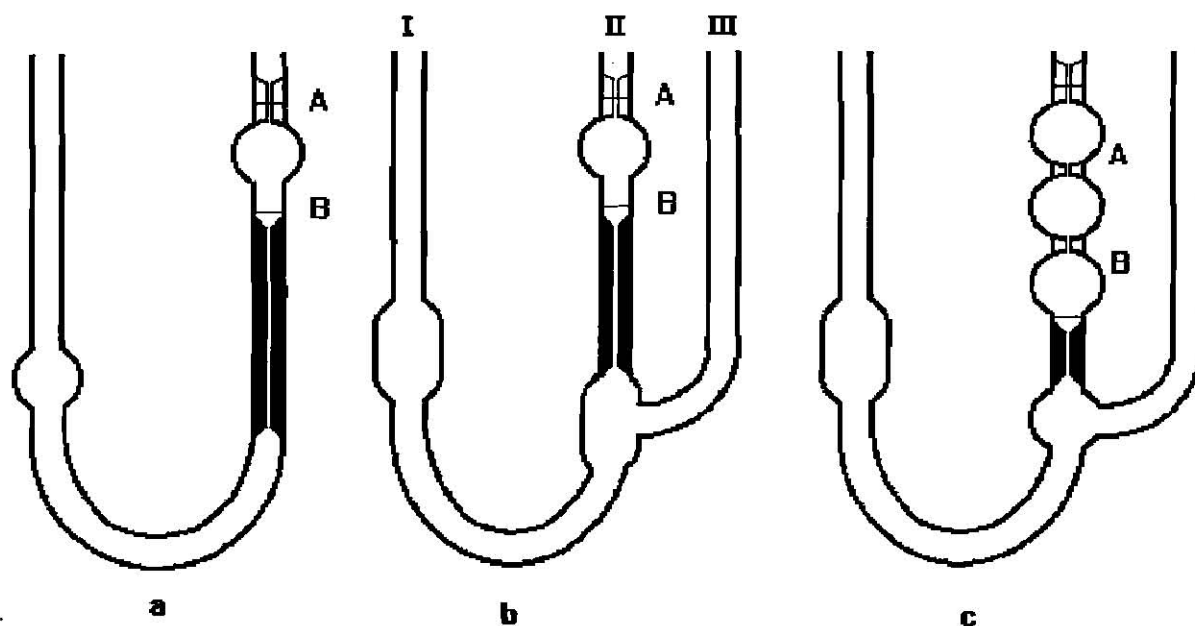


Figura 3. Esquema del viscosímetro de Ostwald (a) Ubbelohde (b) y Ubbelohde modificado (c) [Billingham, 1977]

La solución se debe añadir por el tubo marcado como I y esperar un tiempo razonable para que la solución alcance la temperatura del baño. Cualquier viscosímetro se utiliza succionando o bien aplicando una presión para que el menisco del líquido llegue hasta la marca A. En el caso particular del viscosímetro Ubbelohde, se debe tapar el tubo III durante la succión y destaparlo una vez que el líquido ha llegado a la marca A. Finalmente, el tiempo de flujo se determina por medio de la medición del tiempo en el cual el líquido pasa de la marca A a la B.

La limpieza del viscosímetro debe ser extrema para evitar mediciones erróneas. Además, la solución se debe filtrar antes de ser añadida para evitar la presencia de partículas que puedan tapan el capilar. Al hacer las diluciones In-situ es importante mezclar bien la solución anterior con el nuevo volumen de solvente puro.

El uso de viscosímetros de capilar se basa en la aplicación de la Ecuación de Poiseuille al flujo. En la derivación de dicha ecuación se supone que la energía potencial del líquido arriba del capilar es usada completamente como fuerzas viscosas en el capilar y que el líquido sale de éste con velocidad casi cero, es decir, con energía cinética cero. En un viscosímetro real lo anterior no es posible y una fuente de error es el hecho de que la energía

se disipa como resultado de la convergencia y divergencia de las líneas de flujo en los extremos del capilar. Sin embargo, dichos efectos son generalmente pequeños y se pueden despreciar. Otro efecto consiste en que una parte de la energía potencial de la columna del líquido aparece como energía cinética de flujo. Cuando la energía cinética se toma en cuenta, la ecuación de Poiseuille se escribe como

$$\eta = \frac{\pi \langle h \rangle \rho g r^4 t}{8 V l} - \frac{m V \rho}{8 \pi l t} \quad (108)$$

donde $\langle h \rangle$ es la altura promedio de líquido, V es el volumen del bulbo del viscosímetro, t es el tiempo de flujo y m es un número con el cual se caracteriza la contribución de la energía cinética. La Ec. (108) se puede escribir como

$$\eta = A p t - B \frac{\rho}{t} \quad (109)$$

donde A es la constante del viscosímetro y B es la constante de la energía cinética; ambas se pueden determinar por calibración de viscosímetros con líquidos de viscosidad conocida. Sin embargo, es mucho más simple diseñar un viscosímetro en el cual el término relacionado a la energía cinética se haga tan bajo que se pueda despreciar. Como se puede observar en la Ec. (109) el propósito principal sería hacer B tan pequeño y el tiempo tan largo como sea posible. Específicamente, el error fraccional Δ por despreciar el término de energía cinética es igual a $B\rho/\eta t$ es decir

$$\Delta = \frac{B\rho}{\eta t} = \frac{A B \rho^2}{\eta^2} = \frac{\langle h \rangle g r^4 m}{64 l^2 \eta^2} \quad (110)$$

Dicho error se puede reducir disminuyendo el radio del capilar, incrementando su longitud o bien reduciendo la altura de líquido. La mejor solución es la primera debido a que la dependencia de dicho término está elevada a la cuarta potencia. Sin embargo, dicho factor está limitado experimentalmente debido a que el capilar no puede ser tan reducido ya que se bloquearía fácilmente. Un diámetro mínimo adecuado es de 0.4 mm. El volumen V no aparece en la Ec. (110) ya que dicho valor se debe elegir para un tiempo de flujo del solvente puro de 100 a 200 segundos. Si el tiempo es más corto puede haber errores debidos a la energía cinética. Con las dimensiones normales de los viscosímetros el error en la viscosidad específica (o número de viscosidad) es normalmente menor al 1%.

Si se tiene una viscosidad intrínseca mayor de 4 dl/g, es posible que la viscosidad de la solución polimérica ahora dependa de la velocidad de corte. Bajo estas condiciones es necesario extrapolar los datos no sólo a concentración cero sino también a velocidad de corte cero. Para el estudio de dicho efecto se utiliza una modificación del viscosímetro Ubbelohde hecho por Shultz e Immergut [Billingham, 1977] que se encuentra esquematizado en la Fig.3 (c). Este viscosímetro consiste de una serie de bulbos de medición en los cuales, durante la operación, se mide el tiempo de flujo para cada bulbo en turno. El aparato se puede usar para valores de viscosidad intrínseca de 4 dl/g, que generalmente corresponde a un peso molecular del rango de 10^6 a 10^8 g/mol. La corrección por efecto de la tasa de corte sólo se requiere para polímeros de muy alto peso molecular.

En las técnicas de determinación de peso molecular que utilizan propiedades coligativas y dispersión de luz en soluciones, se obtiene poco beneficio trabajando con un solvente theta en cambio, para la realización de mediciones de viscosimetría se debe elegir un buen solvente. Aunque la extrapolación es más fácil trabajando con solventes theta, estos dan valores de viscosidad intrínseca bajos lo que aumenta los errores experimentales [Billingham, 1977]. Un buen solvente evita la agregación de partículas poliméricas y disminuye la adsorción de polímero en las paredes del capilar. También se deben evitar solventes demasiado volátiles que promuevan errores por evaporación o solventes polares capaces de absorber humedad del ambiente. Otro factor importante en viscosimetría es que la elección del solvente a utilizar está limitada a conocer sus constantes de Mark-Houwink.

Debido a lo tedioso de las mediciones viscosimétricas directas, se han diseñado viscosímetros automáticos y semi-automáticos como el viscosímetro Wescan, Fica MS, etc. Este tipo de viscosímetros efectúa de forma automática las operaciones típicas manuales.

2.1.2.5. Número de grupos terminales

Algunas estructuras poliméricas contienen ya sea en la cola o en la cabeza de la cadena principal un grupo terminal característico proveniente de la síntesis. La cuantificación de dichos grupos en cierto peso de muestra permite establecer el número de cadenas poliméricas existentes en la muestra y por consecuencia, el número de moléculas. Sin embargo la técnica es poco sensible para polímeros de elevado peso molecular debido a que el número de grupos terminales se vuelve muy pequeño. Generalmente la pérdida de precisión ocurre a pesos moleculares arriba de 25 000 g/g-mol [Billmeyer, 1984]

La discusión de los métodos para la determinación de grupos terminales se puede organizar según el método de síntesis por el que se obtiene el polímero, por ejemplo

poliadición o policondensación. Los grupos terminales de polímeros obtenidos por policondensación requieren generalmente de métodos químicos para su determinación y los grupos terminales de polímeros sintetizados por poliadición no siguen un procedimiento general debido a la gran variedad de grupos terminales y sus diferentes orígenes.

El análisis de grupos terminales es un método simple ya que involucra la cuantificación efectiva del número de macromoléculas poliméricas en un peso conocido de muestra. Más específicamente, si cada macromolécula de polímero contiene un grupo terminal (aquí denominado α -grupo terminal) de determinado tipo, entonces el número total de moles de grupos terminales en una muestra de polímeros será $\alpha \sum N_i / N_A$. Dado que el peso W de la muestra es igual a $\sum N_i M_i / N_A$, se puede establecer

$$C = \frac{\alpha \sum N_i}{N_A} \frac{N_A}{\sum N_i M_i} = \frac{\alpha}{M_n} \quad (111)$$

donde C es la concentración de los grupos terminales en moles por unidad de peso del polímero. La Ec. (111) requiere que se conozca en detalle el mecanismo de polimerización o al menos que se pueda predecir el número de grupos terminales reactivos por molécula de polímero. Sin embargo, en algunas ocasiones no es posible hacer esta predicción para un tipo de grupos terminales y entonces se requiere de uno o más análisis. En algunos casos la situación puede incluso ser más compleja.

Los métodos de determinación de grupos terminales basados en la reacción del polímero sólido con un reactivo en fase líquida no son totalmente satisfactorios debido a que las reacciones de los grupos terminales están limitadas por la difusión. Por esta razón todos los métodos químicos para determinación de grupos terminales se realizan con el polímero disuelto en un solvente apropiado. Además, si el polímero tiene un peso molecular relativamente alto entonces el solvente debe estar presente en gran exceso con respecto a los grupos terminales [Billingham, 1977].

Algunos de los requerimientos básicos para las técnicas analíticas implican la pureza de los reactivos. En algunos casos se ha encontrado que la existencia de estas impurezas puede conducir a errores del 50% en la medición. La mayoría de los métodos analíticos utilizados en la determinación de grupos terminales suponen que la reactividad de los grupos funcionales orgánicos es independiente del peso molecular de la molécula a la cual están enlazados. Aunque esta suposición se cumple con frecuencia, no es conveniente generalizarla; los grupos vecinos, la elevada viscosidad de las soluciones del polímero y la posibilidad de la formación de microgeles durante el análisis pueden conducir a la reducción

de la velocidad de reacción del reactivo con los grupos terminales debido sobre todo a efectos difusionales.

Otro factor importante es que el procedimiento analítico no debe ser afectado por reacciones secundarias o por reacciones de degradación del polímero. Muchos polímeros son insolubles en todos los solventes comunes a temperatura ambiente y solo se disuelven en ambientes corrosivos a altas temperaturas; en estas condiciones aumenta la posibilidad de que ocurran reacciones de degradación paralelas.

Los métodos analíticos para la determinación de grupos terminales se pueden dividir en: espectroscópicos, químicos y radio-químicos. Los métodos basados en espectroscopías de infrarrojo o de resonancia magnética nuclear son por lo general más insensibles que los métodos químicos, aunque aquellos que utilizan métodos visibles o de ultravioleta-visible puede ser altamente sensibles. Con el empleo de equipos de micro-titulación y métodos electroquímicos para la estimación del punto final, los métodos químicos pueden ser muy sensibles aunque el límite superior del peso molecular que se puede medir, está limitado principalmente por la pureza. Los métodos radio-químicos representan el grado de precisión más elevado. El efecto combinado de la sensibilidad del método y de la pureza de la muestra limitan su uso en la determinación de grupos terminales de pesos moleculares en el rango de 10,000 a 50,000 g/mol.

Los métodos analíticos más utilizados implican el uso de titulaciones ácido-base para la determinación de grupos terminales carboxilos o aminos. Aunque los métodos son muy simples se requiere atención especial cuando se utilizan solventes orgánicos debido a que los indicadores ácido-base generalmente se comportan en forma distinta que cuando se encuentran en agua. Por esta razón la titulación potenciométrica representa una mejor alternativa.

Determinación de grupos terminales en poliésteres

Los poliésteres lineales se producen convencionalmente por la condensación de un ácido dicarboxílico (o di-éster) con un diol, o bien por medio de la polimerización de un éster cíclico. El primer método se utiliza exclusivamente para la síntesis de poliésteres aromáticos, de alto punto de fusión y solubles sólo a temperaturas elevadas. El segundo método se utiliza para la obtención de pre-polímeros de poliéster de cadenas alifáticas cortas utilizadas en resinas y composiciones de poliuretano; los poliésteres alifáticos son de bajo punto de fusión y solubles en solventes orgánicos a temperatura ambiente.

Independientemente del método de preparación utilizado, se supone que los únicos grupos terminales presentes son los hidroxilos y los carboxilos.

El análisis de los grupos terminales de los poliésteres alifáticos altamente solubles es relativamente sencillo. Los grupos carboxilos se pueden estimar por titulación con hidróxido de potasio en un solvente apropiado como dioxano, alcoholes o cloroformo, utilizando el método visual o titulación potenciométrica para la detección del punto final. La estimación también se puede realizar fotométricamente. Los grupos hidroxilos se pueden estimar por diferentes métodos químicos, se recomienda de preferencia el uso del cloruro de 3,5 dinitro benzoilo. Los métodos mencionados anteriormente también se pueden utilizar para la determinación de grupos carboxilos e hidroxilos de pre-polímeros aromáticos de bajo peso molecular que sean solubles a temperaturas moderadas. Por el contrario, las mediciones de grupos carboxilos en poliésteres aromáticos de elevada peso molecular se realiza mediante el método de Pohl [1963]. Garmon [1975] propuso otro método más preciso debido a que evita la degradación del polímero.

Para la determinación de los grupos hidroxilos en poliésteres aromáticos de elevado peso molecular existe una gran variedad de métodos químicos, la mayoría implican la reacción del polímero con un reactivo que convertirá los grupos hidroxilo en otros que sean más fácilmente detectables. El exceso de reactivo se remueve por reprecipitaciones sucesivas y los grupos hidroxilos convertidos se estiman con otro método. Ejemplos de estos métodos incluyen el uso de bromuro de bromoacetilo, tribromo fenilisocianato y el cloruro de cloroacetileno. Estos introducen un átomo de halógeno que se determina posteriormente por hidrólisis y titulación. El anhídrido succínico se ha utilizado para convertir los grupos hidroxilos en carboxilos los cuales se cuantifican por análisis titrimétrico. El procedimiento tiene la ventaja que todos los grupos son estimados como carboxilos, de tal forma que con un solo análisis se puede realizar la medición del peso molecular completo.

2.2. DISTRIBUCIONES DE PESO MOLECULAR EN POLÍMEROS

Con excepción de algunos polímeros naturales, en todos los polímeros se encuentra una serie de moléculas con una distribución de longitudes de cadena. Esto es de suma importancia práctica ya que la mayoría de las propiedades de los polímeros dependen de su peso molecular y más específicamente de la distribución de tamaños de las moléculas. Es común identificar en una distribución típica los siguientes pesos moleculares; \overline{M}_w , peso molecular promedio en peso, \overline{M}_n peso molecular promedio numérico, \overline{M}_v peso molecular

promedio viscoso, y \bar{M}_z Peso molecular promedio z. Una curva de distribución típica de pesos moleculares de un polímero se muestra en la Fig.4.

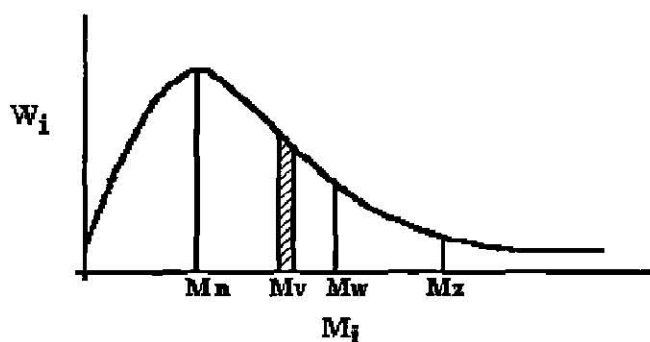


Figura 4. Esquema típico de distribución de pesos moleculares en un polímero. [Sperling, 1986]

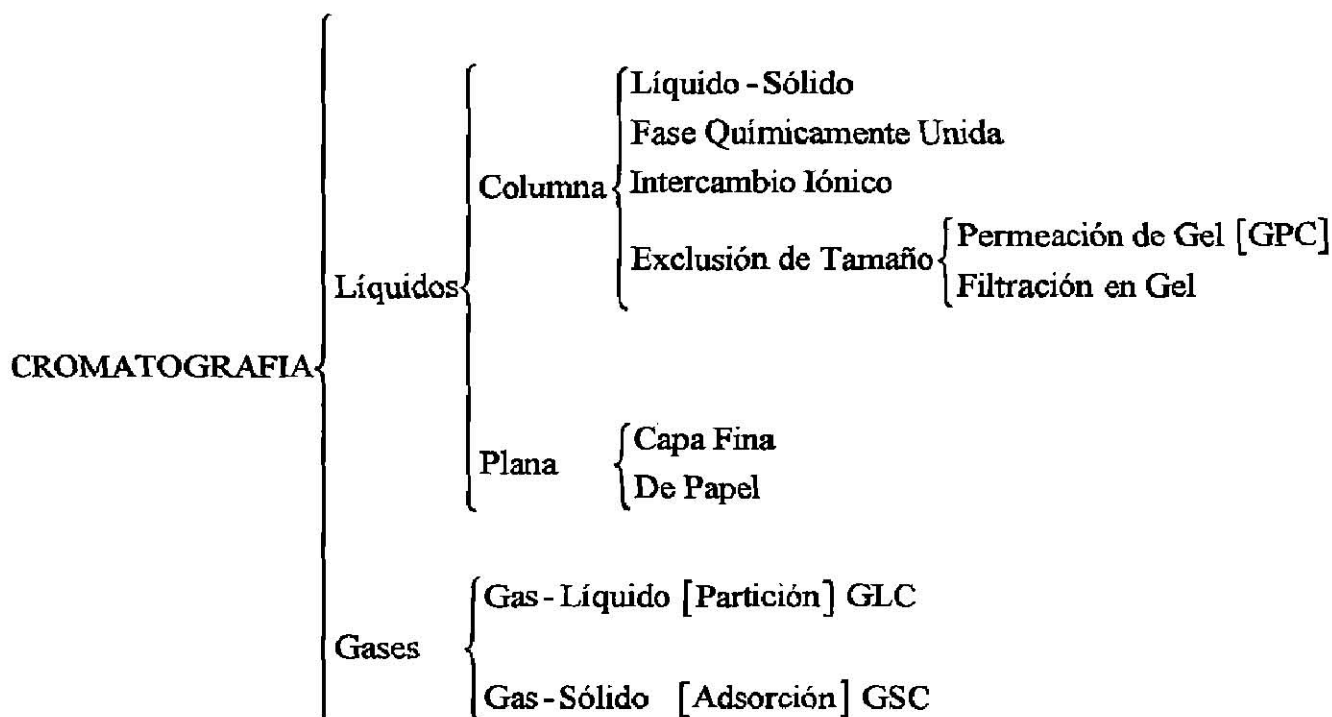
La variación en los tamaños de las macromoléculas en un polímero determinado es consecuencia de la naturaleza estadística de las reacciones de polimerización. La determinación completa de una distribución de pesos moleculares se puede realizar conjuntando varias técnicas experimentales o por medio de una sola técnica conocida como Cromatografía de Permeación de Geles [GPC]. Existe otra técnica menos conocida llamada Microscopía Electrónica de Nivel Molecular [MLEM] la cual sin embargo depende de mediciones directas de microscopía sumamente tediosas. Dichas técnicas serán discutidas en las siguientes secciones.

2.2.1. Cromatografía de Permeación de Geles [GPC]

Los métodos clásicos para la determinación de la distribución de pesos moleculares dependen de la forma en que el polímero se separa en una serie de fracciones monodispersas. A partir de la medición del peso molecular de estas fracciones se reconstruye la distribución de pesos moleculares. Los métodos de análisis de las distintas fracciones de polímero normalmente dependen de la solubilidad del mismo y tienen en general fuertes limitaciones. Sin embargo, esta situación ha cambiado con el desarrollo de un método cromatográfico que permite la separación de moléculas de polímero de diferentes tamaños. El método está fundamentado en la capacidad de las moléculas para penetrar por los poros de un gel rígido poroso. La técnica se conoce como Cromatografía de Permeación de Geles [GPC].

La GPC es también llamada Cromatografía de Exclusión de Tamaños (Size Exclusion Chromatography [SEC]) debido a que la técnica utiliza el principio de exclusión. La cromatografía comprende una familia de métodos de separación muy relacionados entre sí. Dichos métodos se basan en la distribución de los componentes a separar entre dos fases una que es estacionaria y otra móvil, de forma que los componentes de la mezcla son retenidos selectivamente por la fase estacionaria. Existen diversos tipos de cromatografía como son de Adsorción, Partición, Intercambio Iónico, Unión Química de Fases y Exclusión.

La cromatografía es un proceso de migración diferencial en el cual los componentes de una mezcla son transportados por una fase móvil que puede ser un líquido o un gas y son retenidos selectivamente por la fase estacionaria que puede ser un líquido o un sólido. De acuerdo a la naturaleza de las fases involucradas y a los mecanismos de separación, la cromatografía se puede dividir de la siguiente manera



El método más común de separación en el área de polímeros es la GPC, que es una técnica relativa debido a que requiere una calibración con polímeros de peso molecular conocido, usualmente poliestireno fraccionado. La técnica se basa en el principio de exclusión y consiste en cuantificar el retardo de las moléculas pequeñas a través de los poros así como la exclusión menos prolongada de las moléculas mayores. El proceso de GPC se puede explicar de manera simple. La muestra de polímero, en forma de solución diluida (0.1 a 1 %) se inyecta a una corriente de solvente puro que fluye a través de una columna que

está empacada con geles porosos. Las columnas se pueden usar en arreglos, siendo el más común un arreglo en serie. A medida que la muestra pasa a través de la columna, las moléculas más pequeñas tienen acceso a los poros en donde se encontrarán moléculas del solvente que fluye (fase móvil) y moléculas que se encuentren atrapadas dentro de los poros del gel (fase estacionaria). En contraste, las moléculas grandes no tienen acceso a los poros y están confinadas a la fase móvil del solvente. Por lo anterior, se pueden identificar dos condiciones extremas: las moléculas grandes pasan a través de la columna a la misma velocidad de la fase móvil y las moléculas pequeñas pasan muy lentamente debido a la penetración de la fase gel. Se pueden encontrar también casos de moléculas de tamaños intermedios las cuales serán retardadas en función del tamaño molecular y de la distribución del tamaño de poros del gel.

La fase estacionaria está constituida de materiales con una distribución de diámetro de poro no muy amplia como por ejemplo sílica gel modificada, polímeros orgánicos, hidratos de carbono poliméricos y poliestirenos altamente reticulados; estos últimos son tan rígidos que no se hinchan con el solvente [Billingham, 1977]. La fase móvil es el vehículo que transporta la muestra en la cromatografía de líquidos, por lo que la composición de los solventes de la fase móvil influyen la separación. La fase móvil debe reunir las siguientes características: pura, no reaccionar con el empaque, ser compatible con el detector (elevada transmitancia), debe disolver a la muestra, debe tener baja viscosidad para reducir la presión, baja toxicidad y facilidad de recuperación de la muestra (lo cual puede traducirse en un bajo punto de ebullición). Deberá estar comercialmente disponible y a bajo precio, no deberá degradar o disolver a la fase estacionaria y deberá tener polaridad adecuada para permitir la retención de la muestra en la columna. Los valores del coeficiente de partición deberán estar entre 1 y 10 y deberá tener buena miscibilidad (no formar interfases) así como un buen poder de elusión.

El principio de exclusión implica que de acuerdo al tamaño de la molécula (definido por su radio hidrodinámico), las partículas podrán o no introducirse en los poros del empaque. Las moléculas más pequeñas pueden difundirse en los poros y debido a esto se retrasan en su camino. En cambio, las moléculas más grandes no caben por los poros por lo que pasan sobre las partículas que forman el lecho. Así, las moléculas más grandes viajan a una mayor velocidad y salen primero al detector.

Cada compuesto que sale de la columna se identifica por medio de un detector con características que dependen de la propiedad a medir. Para el caso particular de la GPC, generalmente la detección se hace mediante la observación de los cambios en el índice de refracción de la solución o mediante la absorción de luz ultravioleta [Billingham, 1977].

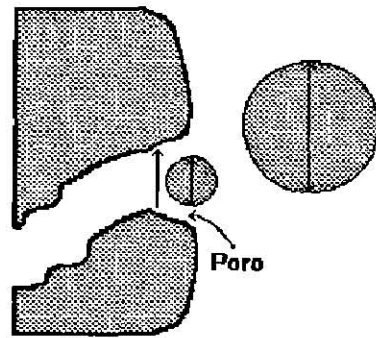


Figura 5. Esquema que ilustra la exclusión de partículas

Existe información en la literatura acerca del tipo de detectores usados con mayor frecuencia como son los detectores para la dispersión de luz láser en ángulos bajos [LALLS] que fueron comercializados en los setentas y la dispersión de luz láser multiángulo [MALLS] que constituye el detector más sofisticado en GPC [Podzimck, 1994]. Esta última técnica responde proporcionalmente tanto al peso molecular como a la concentración. Otro detector es el infrarrojo que solo responde proporcionalmente a la concentración. La señal producida por el detector se manifiesta en forma de picos Gaussianos que representan la concentración de los componentes eluidos.

La columna utilizada para mediciones en GPC se debe calibrar para cada polímero que se desee analizar. La mayor desventaja del método es lograr una calibración confiable para un polímero en particular, es por ello que se distingue como una técnica relativa.

Los datos que se obtienen de GPC son una gráfica de la concentración del polímero en función del volumen del solvente que pasa a través de la columna desde que se inyectó la muestra. El volumen medido se conoce como el volumen de retención. A la gráfica resultante se le llama cromatograma y proporciona los datos necesarios para calcular la distribución de pesos moleculares y en consecuencia, los pesos moleculares promedio de la muestra polimérica [Billingham, 1977].

El instrumental básico requerido para la GPC se compone de un sistema de bombeo del solvente, un conjunto de columnas empacadas con un gel apropiado y equipadas con un dispositivo para colocar la muestra sobre la primera columna; un detector del soluto y un dispositivo de medición del volumen de solvente que pasa a través de las columnas como función del tiempo. El componente más importante del sistema del GPC es el gel poroso el cual efectúa la separación. Los geles comerciales más ampliamente usados son los geles de poli (estireno-co-divinil-benceno) (geles CLPS). Dichos geles se encuentran disponibles en un rango muy amplio de tamaño de poro por lo que son extremadamente útiles; además se pueden utilizar con una gran variedad de solventes en un rango muy amplio de temperaturas.

Sin embargo, su vida media se reduce drásticamente con el uso de solventes muy polares o de temperaturas elevadas.

Determinación de Distribuciones de Peso Molecular a partir de Cromatogramas de Gel

Cuando el sistema de GPC se opera en las condiciones adecuadas, se puede esperar que los cromatogramas de cualquier muestra de polímero sean altamente reproducibles y poco afectados por los cambios en las variables de operación. Como se observa en la Fig. 6a, el cromatograma es una gráfica de la respuesta del detector $h(V)$ respecto del volumen retenido V . Por esta razón, es necesario transformar la gráfica anterior a una curva de distribución de pesos moleculares normalizada diferencialmente. Dicha transformación corresponde a la gráfica de $w(M)$ (fracción en peso normalizada) vs M . La relación entre $c(V)$ (la fracción en peso) y $w(M)$ se puede expresar como [Billingham, 1977].

$$w(M) = \frac{1}{M} \cdot \frac{dc(V)}{dV} \cdot \frac{dV}{d \log M} \quad (112)$$

siendo $c(V)$ la fracción en peso del polímero eluido a un volumen de retención V . De la Ec. (112) se puede establecer que para calcular $w(M)$ a partir de $h(V)$ se necesita la relación entre $h(V)$ y $c(V)$. El uso de ésta relación es generalmente muy simple porque la respuesta del detector es directamente proporcional a la concentración del polímero en la solución eluida

$$h(V) = dc(V) / dV \quad (113)$$

para el detector de índice de refracción la Ec. (113) es satisfactoria con polímeros obtenidos por medio de poliadición. Sin embargo, para polímeros obtenidos por policondensación que tienen un contenido elevado de compuestos de bajo peso molecular, es necesario establecer experimentalmente una relación entre $h(V)$ y $c(V)$. Otro factor importante es la relación entre el peso molecular y el volumen de elusión. Esta relación en la forma de $\log M$ igual a $f(V)$ se conoce como la curva de calibración y su determinación es el problema más difícil del análisis cuantitativo por GPC.

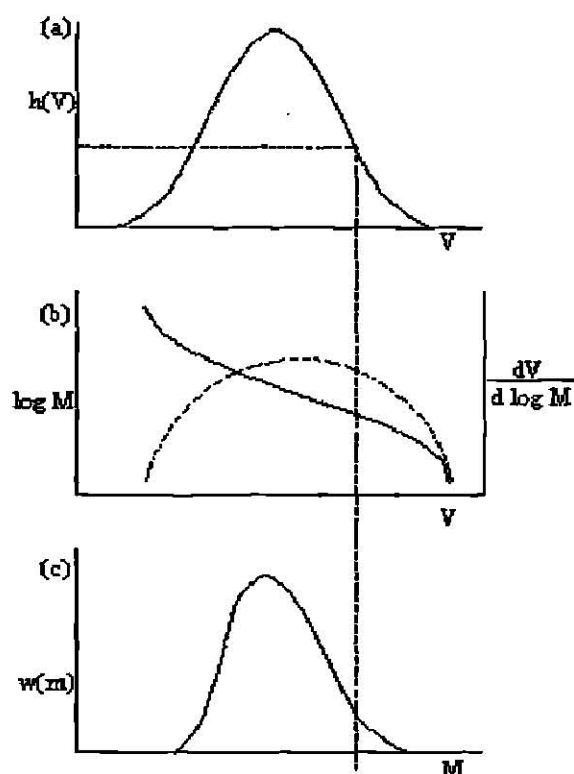


Figura 6. Representación gráfica de los requerimientos de conversión de un cromatograma de gel a una distribución de pesos moleculares [Billingham, 1977].

La curva de calibración requerida para convertir el cromatograma de gel a una distribución de pesos moleculares es una gráfica de $\log M$ en función de V y tiene una forma similar a la mostrada en la Fig. 7, que se puede considerar como una curva de calibración ideal. Puesto que la pendiente en cualquier punto de la curva de calibración es $f(v)$, se puede entonces escribir

$$w(M) = \frac{h(V)}{M} \cdot \frac{1}{f(V)} \quad (114)$$

esta ecuación contiene el inverso de la pendiente de la curva de calibración, lo que muestra que el procedimiento de convertir el eje V de $h(V)$ en un eje M , por medio de la curva de calibración, es válido sólo si la curva de calibración es una recta en todo el rango de volúmenes de retención incluido en el cromatograma. Si se supone que el rango molar de la muestra es suficientemente alto para no requerir correcciones por respuestas no lineales del detector, la limitación para aplicar la Ec. (114) al cálculo de $w(M)$ consistiría en establecer una curva de calibración en condiciones similares para el polímero, el solvente y la temperatura utilizados en la obtención del cromatograma.

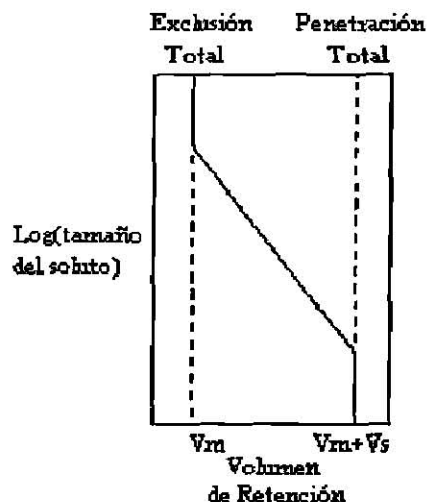


Figura 7. Esquema que ilustra una curva de calibración ideal [Billingham, 1977].

Si la separación de moléculas en GPC depende únicamente del tamaño de estas en solución se debe entonces esperar que la curva de calibración, expresada en términos de pesos moleculares, sea diferentes para distintos polímeros en un solvente dado así como para el mismo polímero en diferentes solventes. La forma más conveniente de establecer la curva de calibración para una separación por GPC es calcular la curva a partir de las propiedades conocidas del polímero en estudio. Este cálculo es posible sólo si se conoce con suficiente detalle el mecanismo del proceso de separación de tal forma que se pueda establecer un modelo matemático.

Existen diversos métodos de calibración para las columnas de GPC como calibración con polímeros monodispersos y polidispersos, con polímeros fraccionados o bien utilizando un método llamado calibración universal. Los métodos anteriores se describen a continuación.

Calibración con polímeros monodispersos

El método más simple para determinar experimentalmente la curva de calibración con polímeros monodispersos consiste en inyectar a las columnas una serie de estándares monodispersos del polímero que se desea analizar. Si los estándares están muy próximos a una monodispersión ($M_w/M_n \leq 1.1$), todos los pesos moleculares promedio serán iguales

$$M_{\text{pico}} = \bar{M}_w = \bar{M}_n = \bar{M}_v \quad (115)$$

donde M_{pico} es el peso molecular correspondiente al pico del cromatograma de gel. En estas condiciones, la curva de calibración se puede establecer fácilmente graficando el log del peso molecular como función del volumen de retención del pico. Este procedimiento es muy confiable ya que no se realizan suposiciones sobre la distribución de peso molecular de los estándares (puesto que son monodispersos) o sobre el mecanismo de separación. La desventaja del método es que esta limitado a la disponibilidad de polímeros monodispersos a ser utilizados como estándares. De entre los polímeros comerciales, el poliestireno es el único disponible en fracciones monodispersas y que cubre un amplio rango de valores de M_{pico} . Se pueden utilizar también cadenas largas de hidrocarburos, poli(etilen glicoles) y fracciones de polietileno monodispersas pero en rangos de M_{pico} muy limitados.

La Fig. 8 muestra una curva de calibración típica de GPC que se obtuvo usando estándares de poliestireno en la calibración [Billingham, 1977]. Esta es la curva de calibración mas precisa que se puede determinar y, en conjunto con la Ec. (114), permite calcular la distribución de pesos moleculares de estándares de poliestireno con gran exactitud. La curva de calibración se debe establecer en condiciones idénticas a las utilizadas para medir los cromatogramas.

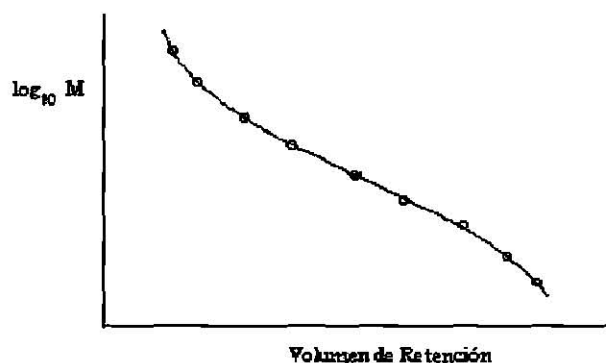


Figura 8. Curva típica de calibración con estándar monodisperso usando poliestireno como estándar [Billingham, 1977]

Calibración con polímeros fraccionados

Cuando el agente de calibración no es poliestireno no es posible realizar la calibración directa, en este caso el problema se puede resolver de dos formas. Se puede buscar un método en el cual las columnas puedan ser calibradas utilizando muestras ya caracterizadas del polímero en estudio o bien se puede intentar convertir la curva de

calibración del poliestireno en una nueva curva representativa del polímero que se está analizando y para ello es necesario realizar suposiciones sobre la naturaleza de la separación.

La calibración directa con el polímero en estudio se puede realizar utilizando una distribución estrecha de fracciones preparadas por fraccionación preparativa o por GPC de escala preparativa. Sin embargo, es poco común encontrar series de fracciones que cubran un rango suficientemente amplio de pesos moleculares y suficientemente monodisperso para que se satisfaga la Ec. (115). Cuando se utilizan distribuciones amplias es necesario calcular el M_{pico} de cada fracción por medio de mediciones de peso molecular promedio así como hacer algunas suposiciones acerca de la forma de la distribución de pesos moleculares para cada fracción. Por ejemplo, si la distribución del peso molecular fuera de forma logarítmica normal, M_{pico} se evaluaría de la siguiente forma: $M_{pico} = (\overline{M}_n * \overline{M}_w)^{1/2}$. Este método se fundamenta en la suposición de una curva de calibración lineal en el rango de la fracción y requiere que el cromatograma se ajuste a una función matemática simple; en el caso contrario se necesita realizar otras suposiciones muy distintas. Por ejemplo, la suposición de que la curva de calibración es lineal sobre el rango del peso molecular de una fracción dada se puede expresar como

$$\log M = a + bV_x \quad (116)$$

donde a y b son constantes que se evalúan a partir de dos pesos moleculares promedio medidas para cada fracción de forma independiente. Estos valores se utilizan iterativamente para calcular a y b tales que la función $w(M)$, calculada con la Ec. (114), tenga promedios de peso molecular similares a los valores medidos. Una vez que se efectúa este cálculo para todas las fracciones, el valor de V en el pico del cromatograma de cada fracción se puede convertir en M_{pico} utilizando la Ec. (116). De ésta forma será posible graficar la curva de calibración en todo el rango. Este método es viable solo cuando se analiza un número muy grande de muestras de un mismo polímero de tal forma que la calibración no se necesita frecuentemente.

Calibración con polímeros polidispersos

En éste caso el cálculo puede ser inverso, o sea, que la curva de calibración se puede calcular del cromatograma de un polímero con una distribución de pesos moleculares conocida.

Cuando se realiza la calibración con un polímero polidisperso, es esencial que la muestra incluya todo el rango de pesos moleculares que se requieren para la calibración ya que las extrapolaciones de la curva no son recomendables en ninguna circunstancia. El método de calibración con polímeros polidispersos se lleva a cabo generalmente con poliestireno lineal el cual es fácil de obtener comercialmente.

En general, los métodos de calibración del polímero polidisperso y de las fracciones del polímero se pueden recomendar sólo para aquellos casos en los que existe interés en un tipo de polímero específico. En cualquier otra circunstancia se recomienda utilizar las calibraciones universales.

Procedimiento de Calibración Universal

Es comúnmente aceptado que la separación de las moléculas de polímero sólo está determinada por su tamaño en la solución si no hay interacciones específicas entre el polímero y la fase gel. Una condición es que el equipo de GPC se opere con velocidades de flujo suficientemente bajas para minimizar la contribución de la difusión. En estas condiciones, la separación de las moléculas de polímero se efectúa de acuerdo a su tamaño en solución. Si esto se cumple, la curva de calibración sería el log del tamaño del soluto vs volumen de retención; este procedimiento debe dar como resultado una curva universal aplicable a todos los polímeros. El problema consiste en indicar el "tamaño del soluto" en términos medibles.

La viscosidad intrínseca está directamente relacionada con el volumen de una esfera equivalente hidrodinámica. Estas relaciones se usan por conveniencia ya que predicen una relación directamente proporcional de $[\eta]M$ con el volumen hidrodinámico de la esfera. Un caso particular son las ecuaciones de Flory-Fox y Einstein-Simha [Billingham, 1977] aunque existen otras ecuaciones que describen relaciones proporcionales de $[\eta]M$ con el volumen hidrodinámico.

La curva de calibración universal se puede construir fácilmente con estándares de poliestireno de viscosidad intrínseca conocida; sin embargo esta curva no se puede utilizar directamente porque su inclusión en la Ec. (114) conduce a una distribución del peso molecular en unidades de $[\eta]M$. Cumpliendo la condición que los parámetros experimentales sean invariantes, la calibración universal implica que hay una relación matemática para un volumen de retención dada por

$$\log(M_{ps}/M_u) = \log([\eta]_{ps}/[\eta]_u) \quad (117)$$

donde los subíndices ps y u corresponden al poliestireno y al polímero desconocido, respectivamente. De aquí se puede establecer que todos los polímeros tendrán diferentes calibraciones de $\log M$ en función de V_r a menos que todos tengan la misma relación entre $[\eta]$ y M .

La Ec. (117) se puede utilizar de dos formas. Si la relación entre $[\eta]$ y V_r se puede conocer experimentalmente, entonces es posible establecer una conversión directa entre la curva de calibración para poliestireno y la de un polímero desconocido. El lado derecho de la Ec. (117) se puede evaluar midiendo la viscosidad del eluido de la columna en una serie de fracciones. Dicha medición se puede realizar ajustando un viscosímetro al cromatógrafo, que funcione continuamente durante la operación del GPC. Por otra parte, cuando no se dispone de los dispositivos adecuados para la medición de la viscosidad, la Ec. (117) se puede utilizar si se conocen los parámetros de la ecuación de Mark-Houwink para el poliestireno y el polímero desconocido. De esta manera, la ecuación resultante será

$$\log M_u - \frac{1+a_{ps}}{1+a_u} \log M_{ps} = \frac{1}{1+a_u} \log \frac{K_{ps}}{K_u} \quad (118)$$

A partir de la Ec. (118) se puede convertir directamente la curva de calibración medida para el poliestireno en la curva de calibración de un polímero desconocido.

La calibración universal es un procedimiento muy útil porque no requiere muestras de polímero especiales sino únicamente los estándares de poliestireno. Todo lo que se necesita, de acuerdo a la Ec. (118), es un viscosímetro para determinar las constantes de Mark-Houwink K_u y a_u o bien los parámetros de Mark-Houwink reportados en la literatura para evaluar el peso molecular de la muestra. Sin embargo, la calibración universal requiere de ciertos cuidados en algunas circunstancias. El método depende de un proceso de separación dominado por el tamaño y deja de ser adecuado en cuanto ocurre la adsorción del polímero en cantidades significativas. Lo anterior implica tener extremo cuidado en las calibraciones cuyo rango de peso molecular es menor a 10^3 g/g-mol.

En algunas ocasiones sin embargo no se dispone de un viscosímetro automático y se desconocen los parámetros de Mark-Houwink. En estas circunstancias la curva de calibración se puede construir suponiendo que el parámetro de calibración universal es la distancia promedio cuadrada de los extremos del polímero, denominada como $\langle r^2 \rangle_0$. El procedimiento es similar al de $[\eta]M$, si los valores del parámetro a de Mark-Houwink del

poliestireno y del polímero son similares. En este caso, las calibraciones entre ambos dan la relación

$$\log(M_u/M_{ps}) = \log\left(\left[\langle r^2 \rangle_o / M\right]_{ps} \left[M / \langle r^2 \rangle_o\right]_u\right) \quad (119)$$

donde el lado derecho de la igualdad representa un factor de cambio vertical entre las dos curvas de calibración. Los valores de $\langle r^2 \rangle_o / M$ para muchos polímeros ya se encuentran reportados y sólo dependen de la estructura de la cadena. Es necesario mencionar que los efectos secundarios del solvente y del gel son despreciables.

Procesamiento Numérico de los datos de GPC

Se ha establecido que la curva experimental generada por el equipo de GPC es una distribución diferencial ponderada de los volúmenes de retención y que, estrictamente, su conversión a una distribución de pesos moleculares requiere de tres elementos: (i) la curva de calibración, que relaciona el volumen de elusión al peso molecular y cuya pendiente determina el poder de separación de las columnas; (ii) Una corrección por no-idealidad de la respuesta del detector con el peso molecular del polímero; (iii) Una corrección por el ensanchamiento del pico debido a la difusión sobre las columnas, lo cual determinará la eficiencia de separación que se puede lograr.

Para la mayoría de los polímeros que se analizan por GPC, se pueden despreciar las correcciones debidas a la respuesta del detector y al ensanchamiento del pico por difusión ya que los errores que introducen son muy pequeños. Con estas suposiciones el problema se reduce a realizar el calculo a partir de la Ec. (114). Las computadoras simplifican en gran medida el problema y además existen programas comerciales ya disponibles. Es muy recomendable realizar al menos una réplica para comparar los pesos moleculares promedio calculados por GPC con valores medidos independientemente.

El procedimiento para el manejo de los datos de GPC es el siguiente:

(i) Obtener el cromatograma de la muestra bajo condiciones apropiadas y trazar la línea base a través de la curva de la región del estado estacionario inicial a la de estado estacionario al final.

(ii) Seccionar la curva dibujando líneas verticales desde la línea base hasta la curva; se deben tomar tantos puntos como sea posible, en especial al inicio de la parte final de la curva.

(iii) Medir la altura H_i de cada dato desde la línea base y el correspondiente volumen de retención, V_i . Estos parámetros se deben medir en forma tan precisa como sea posible. Tabular H_i en función de V_i y determinar la suma acumulada ΣH_i para el cromatograma completo.

(iv) Normalizar el cromatograma dividiendo cada H_i por ΣH_i para dar una tabla de $h(V)$ en función de V .

(v) Trazar una curva de calibración de $\log M$ vs V por cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente. Dibujar una curva suave a través de los puntos y discretizar la curva para generar una tabla de datos de $\log M$ vs V .

(vi) Calcular la pendiente promedio de la curva de calibración para cada valor de V ($d \log M / dV$), apoyándose en cada punto y utilizando el previo y el inmediato posterior. Para garantizar que la pendiente es precisa se necesita que los puntos estén suficientemente cerca uno de otro.

(vii) Usando el cromatograma normalizado se tabula el valor de V y de $(d \log M / dV)$ correspondientes a M de la curva de calibración.

(viii) A partir de los datos anteriores se determina el valor de $w(M)$ utilizando la Ec. (114) y se gráfica $w(M)$ vs M ; esta es la distribución de pesos moleculares en su forma normalizada.

(ix) Calcular los pesos moleculares promedio a partir de las siguientes relaciones

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i \quad (120)$$

$$\overline{M}_n = 1 / \left(\sum w_i / M_i \right) \quad (121)$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} \quad (122)$$

$$\overline{M}_v = \left[\sum w_i M_i \right]^{1/3} \quad (123)$$

La precisión de los resultados obtenidos por este método dependerá del número de puntos considerados, la exactitud de las mediciones realizadas y, principalmente, de la confiabilidad de la curva de calibración. Es necesario que la curva de calibración se mida en condiciones idénticas a las usadas para medir los cromatogramas. Se recomienda por lo tanto, revisar periódicamente la calibración.

2.2.2. Microscopía Electrónica de Nivel Molecular [MLEM]

La técnica de microscopía electrónica a nivel molecular permite determinar el diámetro de cada molécula de polímero. De ésta forma el número de monómeros residuales en la molécula se puede calcular a partir del diámetro de la molécula y de la densidad del polímero sólido.

La técnica consiste en dispersar una solución diluida del polímero en un sustrato muy delgado. Cuando el solvente se evapora deja sobre el sustrato a las partículas poliméricas individuales ampliamente separadas las cuales se pueden observar en el microscopio electrónico si se tiñe adecuadamente el sustrato. Por éste método se han aislado y medido algunas moléculas de poliestireno, poli(metil-metacrilato), poli(vinil-acetato) y poliacrilamidas [Schultz, 1974].

El método MLEM posee algunas limitaciones en la aplicación práctica. Una de ellas es que se requiere que la interacción polímero-matriz sea más fuerte que la interacción polímero-polímero para evitar la agregación de las moléculas. Además el líquido debe mojar al sustrato ya que en caso contrario cuando se evapore una gota del líquido, las moléculas de polímero formarán una masa sin un perfil y tamaño definidos [Schultz, 1974]. Por último, el líquido debe ser una mezcla de solvente-no solvente, en la cual el solvente sea más volátil que el no solvente, esta restricción garantiza que las moléculas de polímero se compacten durante la evaporación del líquido [Schultz, 1974].

2.3. NATURALEZA DE LAS MACROMOLECULAS DE TEREFALATO DE POLIETILENO [PET]

El tereftalato de polietileno [PET] es un poliéster que se produce en gran escala a nivel industrial y debido a sus propiedades tiene una enorme variedad de aplicaciones en forma de fibras, películas y diversas formas de contenedores. También se le conoce como poli(oxietilenoxtereftaloil).

La unidad monomérica del PET se representa en la Fig. 9.

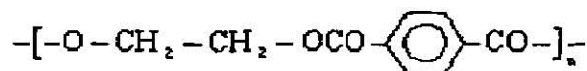


Figura 9. Unidad Monomérica de PET [Sperling, 1986]

El PET es un polímero formado por la reacción de etilenglicol ya sea con ácido tereftálico o con dimetil tereftalato. Este termoplástico semicristalino ha sido ampliamente caracterizado y algunos de los métodos usados para la determinación de su peso molecular se revisarán en las siguientes secciones.

2.3.1. Peso Molecular

El PET se encuentra disponible comercialmente en un amplio rango pesos moleculares, desde polímeros de bajo peso molecular (oligómeros) hasta cadenas de ultra alto peso molecular. Por ésta razón, se requieren de diversas técnicas para determinar los pesos moleculares promedio en un amplio rango así como la distribución de pesos moleculares; las que se usan con mayor frecuencia para el PET son viscosimetría, determinación de grupos terminales, osmometría, dispersión de luz en ángulos bajos (SALS) y cromatografía de dispersión de geles (GPC).

2.3.1.1. Viscosimetría

Es una de las técnicas más utilizadas ya que la viscosidad intrínseca no sólo permite obtener el peso molecular promedio viscoso (\overline{M}_v), sino muchos otros parámetros. Por ejemplo, las viscosidades intrínsecas de fracciones poliméricas se han utilizado en conjunto con los resultados de GPC para obtener las constantes de Mark-Houwink para diversos sistemas polímero-solvente [Hergenrother y Nelson, 1974]. Por otra parte, el desarrollo de expresiones matemáticas que relacionan el volumen eluido con la viscosidad intrínseca permiten utilizar la viscosimetría para la obtención de curvas de calibración para GPC [Berkowitz, 1984].

El peso molecular promedio viscoso (\overline{M}_v) se puede calcular a partir de la viscosidad intrínseca por medio de la ecuación de Mark-Houwink. En forma similar se han propuesto otras relaciones empíricas para el cálculo del peso molecular promedio numérico (\overline{M}_n) y del peso molecular promedio en peso (\overline{M}_w) a partir de la viscosidad intrínseca.

Las ecuaciones más utilizadas son la de Moore [1960]

$$[\eta] = 4.36 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.68} \quad (124)$$

Hergenrother y Nelson [1974]

$$[\eta] = 2.37 \times 10^{-4} \overline{M}_v^{0.73} \quad (125)$$

$$[\eta] = 1.57 k \overline{M}_n^{0.73} \quad (126)$$

Berkowitz [1984]

$$[\eta] = 7.44 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.648} \quad (127)$$

y Uglea [1985]

$$[\eta] = 2.52 \times 10^{-4} \overline{M}_n^{0.8} \quad (128)$$

La comparación de los pesos moleculares promedio calculados por estas ecuaciones con los determinados por otras técnicas experimentales en el caso de PET han permitido establecer que la ecuación de Berkowitz es la que conduce a mejores resultados [Karayannidis y col., 1993].

La viscosidad intrínseca se determina comunmente a partir de las ecuaciones de Huggins y Kraemer, lo que implica la medición de la viscosidad de soluciones de polímero a bajas concentraciones y su extrapolación a concentración cero; en el caso del PET se han utilizado soluciones de concentraciones menores al 1% en peso/volumen [Berkowitz, 1984; Weisskopf, 1988]. Como ya se estableció, las ecuaciones de Huggins y de Kraemer deben conducir a los mismos resultados y la diferencia entre sus constantes es un factor de 0.5. En los sistemas en los cuales no se satisfacen las condiciones anteriores se puede usar la ecuación propuesta por Maron y Reznik [1969]

$$\frac{\Delta}{c^2} = \frac{\eta_{sp} - \ln \eta_r}{c^2} = \frac{[\eta]^2}{2} + (k_1 - 1/3)[\eta]^3 c \quad (129)$$

que indica que una gráfica de Δ/c^2 vs c debe ser una línea recta donde la pendiente y la ordenada al origen permiten calcular k_1 y la $[\eta]$. La validez de la ecuación de Maron y Reznik se probó en soluciones de polimetilmetacrilatos y poliestireno en benceno y tolueno.

Otra alternativa para el cálculo de $[\eta]$ son los métodos en los cuales se necesita medir la viscosidad de la solución a una sola concentración; estos métodos tienen la ventaja

de ser más rápidos [Berkowitz, 1984]. Solomon y Ciuta [1962] propusieron la siguiente ecuación para el cálculo de $[\eta]$

$$[\eta] = \left[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r) \right]^{0.5} / c \quad (130)$$

donde η_{sp} es la viscosidad específica, η_r es la viscosidad relativa y c es la concentración de la solución en g/100ml. Karayannidis y col. [1993] usaron esta ecuación para evaluar la viscosidad intrínseca del PET en una solución de 60/40 % en peso de fenol-tetracloroetano (PTCE); la concentración del polímero en la solución fue de 0.25%.

Otra ecuación usada para el cálculo de viscosidad intrínseca basándose en un solo punto fue derivada por Kuwahara [Shroff, 1965]

$$[\eta] = \left[2(\eta_{sp} + 3 \ln \eta_r) \right] / 4c \quad (131)$$

esta ecuación y la de Solomon y Ciuta [1962] son precisas en el cálculo de la viscosidad intrínseca cuando el valor de k' (constante de Huggins) está alrededor de 0.3 y 0.4, lo que generalmente ocurre en el caso de polímeros en buenos solventes. En los casos en que el valor de k' este fuera del rango indicado, se tenga un polímero en un solvente pobre o bien cuando la viscosidad intrínseca sea alta, se puede obtener una viscosidad intrínseca más precisa si se utilizan las siguientes relaciones establecidas originalmente por Billmeyer [Shroff, 1965].

$$\left[2(\eta_{sp} + \ln \eta_r) \right]^{1/2} / c = [\eta] + (k' - 1/3)[\eta]^2 c \quad (132)$$

$$(\eta_{sp} + 3 \ln \eta_r) / 4c = [\eta] \left\{ 1 + (k' - 3/8)[\eta]c \right\} \quad (133)$$

Ravens y Ward determinaron la viscosidad intrínseca de muestras de PET de diferente peso molecular a partir de la medición de la viscosidad de soluciones de 1% de PET en ortoclorofenol a 25°C [Jackson y Longman, 1969]. La viscosidad intrínseca del PET varía linealmente en el rango de \bar{M}_w de 20,000 ($[\eta]=0.64$ dl/g) a 40,000 ($[\eta]=1.12$ dl/g).

Por otra parte, Berkowitz [1984] reportó que no hay diferencias significativas en el cálculo de $[\eta]$ a partir de las ecuaciones de Huggins y Kraemer con respecto a las ecuaciones basadas en un solo punto o a las $[\eta]$ determinadas por SEC-LALLS en el caso de PET en ortoclorofenol.

La selección del solvente adecuado para disolver al PET no es sencilla ya que es un polímero difícil de disolver sobre todo a temperatura ambiente. Hergenrother y Nelson [1974] reportaron el uso de los siguientes solventes: ácido trifluoroacético, ortoclorofenol y tres diferentes mezclas de fenol y tetracloroetano en proporción 3:2, 1:1 y 3:5.

Berkowitz [1984] indicó que en lugar del ortoclorofenol y de la mezcla de fenol tetracloroetano el 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP), el pentafluorofenol (PFP) y las mezclas de HFIP y PFP son solventes más adecuados para el PET, capaces de realizar la disolución a temperatura ambiente sin que haya evidencias de degradación del polímero. El PFP requiere de una temperatura de disolución un poco mayor (60°C) pero es mejor en términos de facilidad y rapidez de disolución.

Weisskopf [1988] también ha reportado las ventajas de usar HFIP como disolvente del PET aunque el costo del mismo limita su aplicación.

Karayannidis y col. [1993] disolvieron el PET usando alcohol bencílico a 190°C, ortoclorofenol a 160°C y una mezcla de fenol y tetracloroetano con una proporción de (60/40% en peso) a 130°C. A pesar de que el alcohol bencílico permitió alcanzar la mayor temperatura, disolvió al PET en menor proporción y se encontró que causa una reacción de alcoholisis. La solubilidad del PET en ortoclorofenol y en la mezcla de fenol-tetracloroetano es muy similar, aunque la mezcla tiene la desventaja de que se dificulta su manejo y no es reciclable.

La mayoría de las mediciones de viscosimetría se realizan a 25°C con un control de $\pm 0.01^\circ\text{C}$ [Weisskopf, 1988] y en algunos casos la temperatura se mantiene en un margen de $\pm 0.02^\circ\text{C}$ [Berkowitz, 1984]. El rango de concentraciones de PET en el cual se realiza la medición es de 0.1 a 1% en peso/volumen.

Se han utilizado diferentes viscosímetros para la medición de la viscosidad de las soluciones de PET en distintos solventes. Hergenrother y Nelson [1974] reportaron el uso de un viscosímetro Cannon Num. 100 o 200 para soluciones de PET en ortoclorofenol, y en mezclas 1:1 y 3:2 de fenol-tetracloroetano. Berkowitz [1984] y Weisskopf [1988] reportaron el uso de viscosímetros manuales del tipo Ubbelohde y de viscosímetros automáticos Schott America para sistemas PET en HFIP, PFP y HFIP/PFP. Karayannidis y col. [1993] usaron un viscosímetro tipo Ubbelohde para el sistema PET en fenol-tetracloroetano (3:2). Para el mismo sistema la ASTM D4603-86 sugiere el uso del viscosímetro Cannon Ubbelohde tipo IB.

Los valores de las constantes de Mark-Houwink reportados para el sistema PET en ortoclorofenol varían ligeramente en función del rango de peso molecular del polímero, del tipo de solvente y del método experimental utilizado en la determinación de las constantes. Las variaciones de k son significativas mientras que a solo varía entre 0.73 (Osmometría) y

0.83 (Intercambio de deuterio). Hergenrother y Nelson [1974] resumen algunos de los resultados más relevantes incluyendo los correspondientes al PET en otros solventes. Berkowitz [1984] reportó los valores de k y a para el PET en ortoclorofenol ($k=6.31 \times 10^{-4}$ dL/g y $a=0.618$) y en PTCE, HFIP, PFP y HFIP/PFP.

2.3.1.2. Osmometría

Hergenrother y Nelson [1974] midieron el peso molecular de fracciones de PET en diferentes solventes utilizando un osmómetro de membrana Mechrolab Modelo 502 a 65°C. La concentración inicial de la solución utilizada fue de 0.5% para 1:1 fenol-tetracloroetano y 0.8% para m-cresol. Weisskopf [1988] utilizó un osmómetro automático de membrana de alta velocidad para la caracterización de muestras de PET disueltas en una mezcla de cloroformo-HFIP (98:2) a 25°C.

Debido a las amplias dispersiones encontradas por Hergenrother y Nelson [1974] en las fracciones de bajo peso molecular se considera que la osmometría proporciona buenos resultados para \overline{M}_n superiores a 35,000; en este rango los resultados coinciden con los obtenidos por GPC.

Los resultados de Weisskopf [1988] indican que las mediciones de osmometría se pueden realizar rápidamente y con buena reproducibilidad. \overline{M}_n se calculó a partir de

$$\frac{\Delta h}{c} = \frac{RT}{\rho g} \left(\frac{1}{\overline{M}_n} + A_2 c \right) \quad (134)$$

donde Δh es la diferencia de alturas entre la muestra de concentración c y del solvente puro, ρ es la densidad de la solución, T es la temperatura y R y g son constantes. El \overline{M}_n determinado por osmometría difiere en un 4% en promedio del \overline{M}_n determinado por titulación de grupos terminales.

2.3.1.4. Dispersión de Luz en Angulos Bajos

Weisskopf [1988] reportó el uso de SALS para la caracterización de muestras de PET utilizando como condiciones un ángulo de 6 a 7°, temperatura de 25°C, una longitud de onda de 633 nm y un incremento del índice de refracción en PET (dn/dc) de 0.255 cm³/g; el solvente utilizado fue el ácido dicloroacético.

2.3.1.5. Grupos Terminales

La determinación de grupos terminales del PET por métodos químicos implica la evaluación de los grupos COOH y OH originados en la síntesis del polímero

Como se explicó anteriormente, la determinación de grupos terminales es útil en el cálculo del \overline{M}_n ; por ejemplo, encuentra aplicaciones inmediatas en el caso particular de la polimerización en el estado sólido del PET, donde se requiere conocer el número de grupos terminales de una muestra de polímero antes y después de su polimerización en cada etapa para confirmar el aumento en el peso molecular. Además, en función de la cantidad de grupos terminales hidroxilo o carboxilo que se contabilizan después de la polimerización, se puede definir el mecanismo de reacción que origina el aumento en el peso molecular del PET. Por ésta razón no sólo es importante determinar los grupos terminales totales como lo hace Weisskopf [1988] sino distinguir la cantidad de cada grupo terminal. De las diferentes alternativas existentes para la determinación de grupos terminales OH y COOH; la más sencilla es la de titulación, aunque existen algunas otras técnicas más sofisticadas como el cambio del hidrógeno normal protio a tritio [Chul-Yung-Cha, 1964] o a deuterio [Ward, 1957].

Karayannidis y col. [1993] y Kokkalas y col. [1995] propusieron la determinación del \overline{M}_n a partir del número de grupos terminales por medio de la siguiente ecuación

$$\overline{M}_n = \frac{2}{(\text{OH}^-) + (\text{COOH})} \quad (135)$$

donde la concentración de los grupos OH y COOH se expresan en g/mol/g. El \overline{M}_n determinado por esta ecuación coincide con el \overline{M}_n calculado a partir de la viscosidad intrínseca.

Determinación de Grupos Hidroxilos en PET

Vaidya y Nadkarni [1987 y 1988] y Chen y col. [1991] utilizaron la mezcla de anhídrido acético/piridina reportada originalmente por Urbanski para la determinación del número de grupos OH. El número de grupos hidroxilos se reporta como mg de KOH / mg de muestra sólida o bien como eq/10⁶ g.

El número de grupos hidroxilos se determina a partir de la siguiente relación

$$OH = \frac{V_{\text{blanco}} - V_{\text{muestra}} [\text{KOH}]}{w_{\text{muestra}}} \quad (135b)$$

donde V_{blanco} y V_{muestra} se reportan en ml, la concentración de KOH es normal y w_{muestra} esta reportada en gramos.

Karayannidis y col. [1993] y Kokkalas y col. [1995] reportaron que el contenido de grupos OH se determinó de acuerdo al método de Zimmermann y Kolbig reportado por Weisskopf [1988]. Existe también otra técnica ya estandarizada por la ASTM D2849 en la que se debe utilizar al PET en forma fibrosa.

Los resultados de Chen y col. [1991] indicaron que para un rango de pesos moleculares de 18,000 a 20,000 el número de hidroxilos varía de 130 a 440 mg KOH/g. Karayannidis y col. [1993] obtuvieron que para rangos de \bar{M}_n de 20,000 a 60,000 el rango de grupos OH varía de 60×10^6 a 20×10^6 moles de OH/g.

Determinación de Grupos Carboxilos en PET

Pohl [1954] desarrolló un método que determina el contenido de grupos carboxilo (COOH) en poliésteres. Las variables que afectan la precisión del método son la precisión en la titulación y el grado de degradación de los grupos carboxilos adicionales que puede ocurrir en la preparación de la solución polimérica o durante el proceso de disolución. Este proceso es afectado por el tiempo y la temperatura de disolución, el volumen del solvente, la velocidad de calentamiento de la muestra y la velocidad y duración del apagado.

Los resultados de la investigación de Pohl [1954] sugieren que para un determinado polímero-diluyente, la cantidad de grupos carboxilos degradados es independiente de la temperatura, siempre y cuando sea la mínima requerida para que ocurra la disolución completa del polímero. En condiciones de disolución constantes, la extensión de la degradación de los grupos carboxilos es igual, independientemente de su contenido inicial; además, el enfriamiento súbito después de la disolución evita una degradación de grupos carboxilos adicionales.

Garmon [1975] propuso otro método más preciso debido a que evita la degradación del polímero. En éste método los grupos terminales se titulan con hidróxido de potasio alcohólico después de disolver el polímero en una mezcla de cloroformo y 2,6-dimetil fenol.

Jabarin y Lofgren [1986] determinaron la concentración de los grupos COOH por un método similar al propuesto por Pohl. En ambos métodos el número de grupos COOH se calcula por medio de la ecuación

$$\text{COOH} = \frac{(\mu\text{L netos NaOH})(N_{\text{NaOH}})}{\text{Peso muestra}} - C \text{ eq} / 10^6 \text{ g} \quad (136)$$

donde $\mu\text{L netos NaOH}$ es la diferencia en los volúmenes de solución de NaOH requerida para la titulación de la muestra y del blanco y C es un factor de corrección que toma en cuenta la degradación del polímero y que es función de las condiciones y del tiempo de disolución.

Métodos para determinación de grupos terminales totales

Weisskopf [1988] ha señalado que la titulación de grupos terminales es el método más usado para la determinación del \overline{M}_n del PET. Una alternativa en esta determinación es la conversión de los grupos terminales OH en grupos terminales COOH por reacción química; de esta forma se pueden evaluar los grupos OH en conjunto con los grupos COOH ya presentes en el poliéster. Zimmermann y Kulbig propusieron el uso del anhídrido cíclico del ácido o-bencensulfónico para llevar a cabo la reacción mencionada. La reproducibilidad de los resultados del \overline{M}_n fue de 6 % y son muy similares a los obtenidos por osmometría.

2.3.2. Distribuciones de peso molecular en PET

Hergenrother y Nelson [1974] determinaron la distribución de pesos moleculares del PET por medio de GPC. La medición se realizó en un cromatógrafo comercial Water Associates, el solvente utilizado fue m-cresol a 125°C. El tiempo de elusión requerido por la muestra fue de 2 a 3 horas y se utilizaron columnas de poliestireno. El cromatógrafo se calibró a partir del ajuste del peso molecular promedio numérico obtenido por osmometría. Las distribuciones de pesos moleculares integral y diferencial se calcularon de acuerdo al esquema propuesto por Pickett, Cantow y Johnson; el cálculo de los diferentes pesos moleculares fue similar al descrito por Frank, Ward y Williams. La distribución de pesos moleculares para una muestra de PET con una viscosidad intrínseca de 0.93 dl/g permite determinar que \overline{M}_n es igual a 41,600; \overline{M}_w es igual a 83,300 y \overline{M}_v igual a 77,000. De los

resultados obtenidos se estableció que la polidispersión $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ es aproximadamente 2 y la polidispersión $\overline{M}_v/\overline{M}_n$ es de 1.87 para polímeros con $[\eta]$ 0.8 y 0.93.

Weisskopf [1988] empleó la GPC para la caracterización de PET disuelto en una mezcla de cloroformo-hexafluoroisopropanol (98:2); la calibración de GPC se realizó a partir de los resultados de la caracterización del PET por medio de dispersión de luz, viscosimetría, osmometría y titulación de grupos terminales. Los resultados de Weisskopf para una muestra de PET con una $[\eta]$ de 0.636 indican que la polidispersión de $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ es aproximadamente 2, ya que \overline{M}_n es igual a 22,248; \overline{M}_w es igual a 44,550 y \overline{M}_z igual a 67,982.

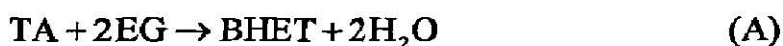
2.3.3. Contenido copolimérico de Dietilenglicol [DEG] en PET

Las fibras de poliéster formadas por PET puro se caracterizan por sus excelentes propiedades físicas y térmicas, un buen color y estabilidad [Kirby, 1965]. Sin embargo, la presencia de dietilenglicol (DEG) modifica sus propiedades; por ejemplo, el punto de fusión disminuye alrededor de 5°C por cada unidad de porcentaje de contenido de DEG [Hovenkamp, 1970], las propiedades de las fibras del poliéster muestran una pérdida de estabilidad luminosa, térmica e hidrolítica [Kirby, 1965]. Debido a estos efectos indeseables del DEG en las propiedades del PET es necesario determinar cuantitativamente su presencia.

El DEG se forma en una reacción lateral durante la formación del PET a partir de etilenglicol (EG) con ácido tereftálico (TA) o con dimetil tereftalato (DMT). Las dos posibles mecanismos de producir el PET se ilustran a continuación con las siguientes reacciones

En una etapa inicial se forma el compuesto intermediario bishidroxietil tereftalato.

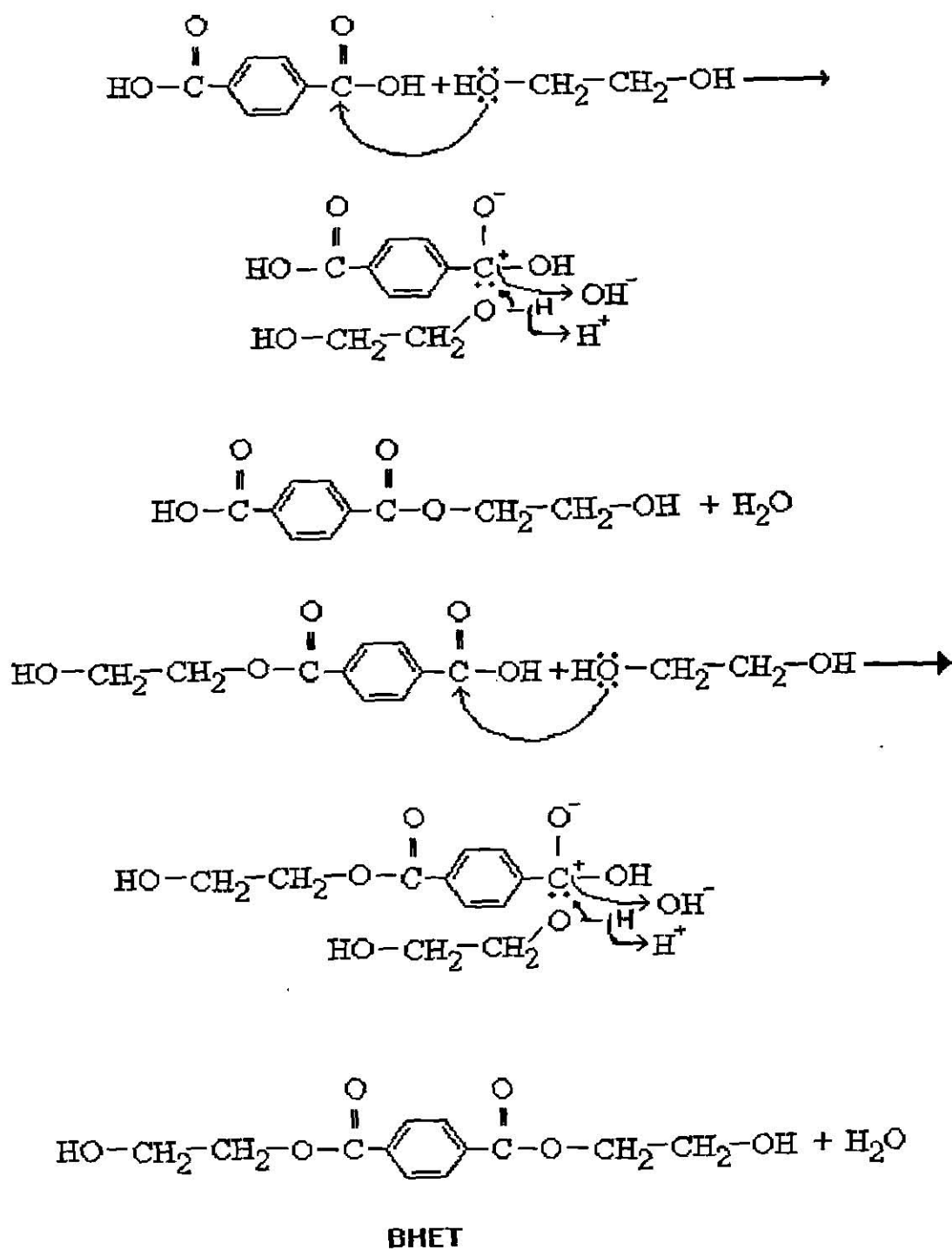
i) A partir de ácido tereftálico y etilenglicol se obtiene el complejo bishidroxietil tereftalato (BHET) en agua



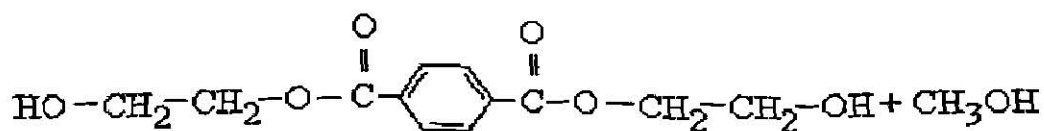
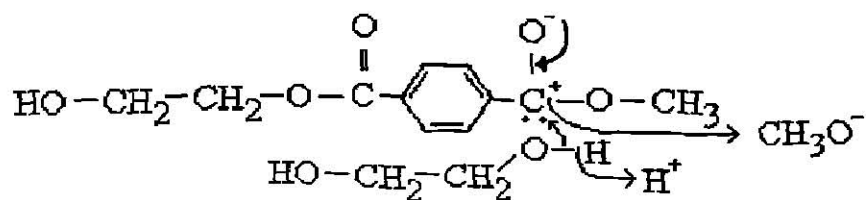
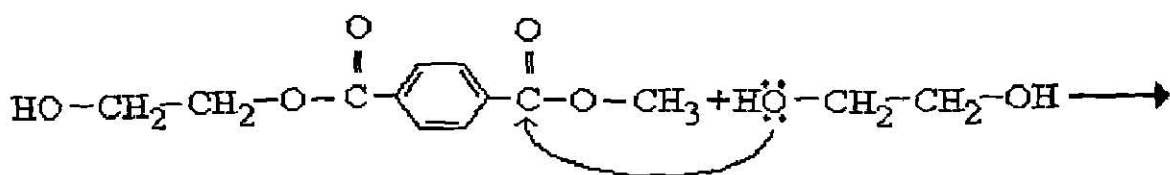
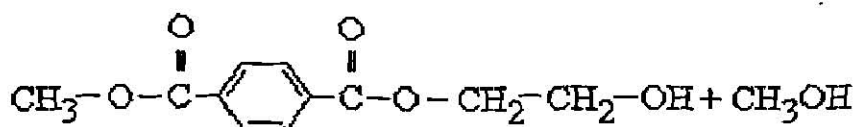
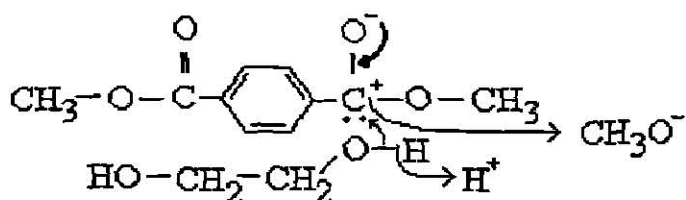
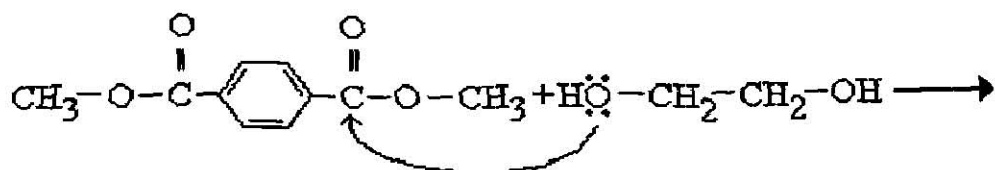
ii) A partir del dimetil tereftalato y etilenglicol se obtiene BHET y metanol como producto secundario de la reacción



El mecanismo seguido para la reacción (A) es el siguiente:

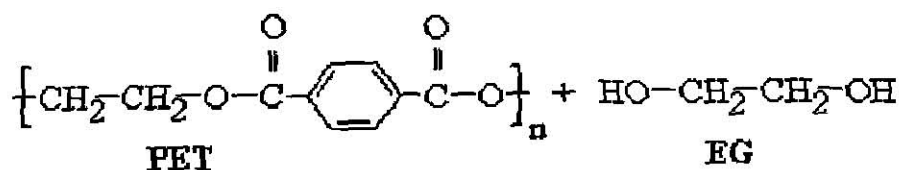
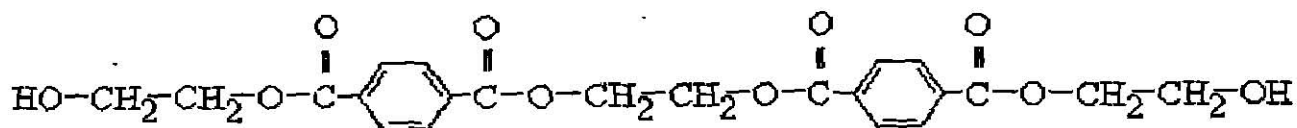
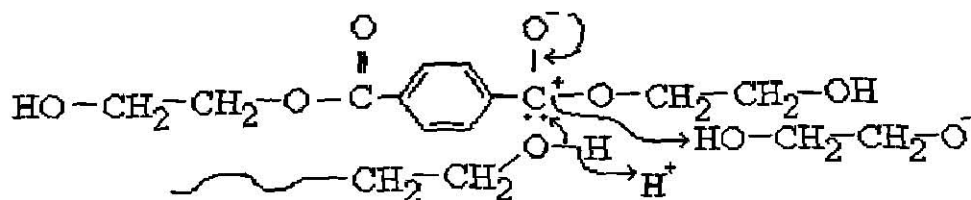
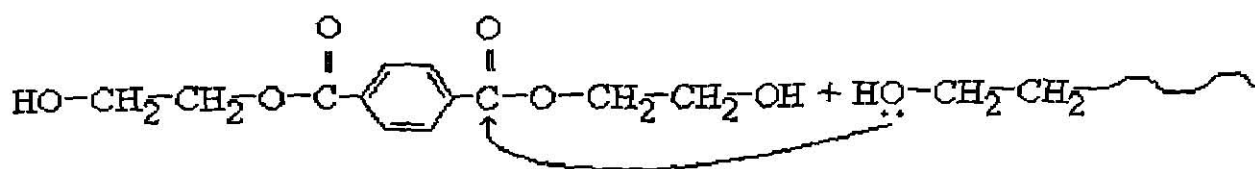
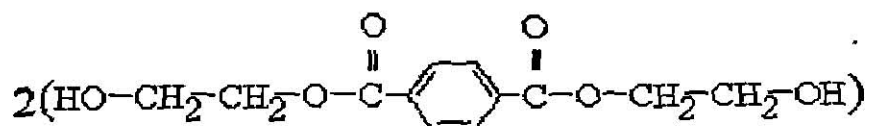
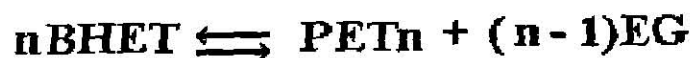


El mecanismo seguido para la reacción (B) es el siguiente:

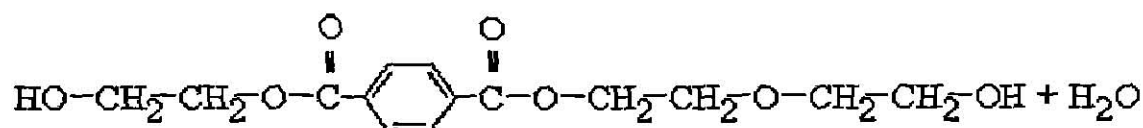
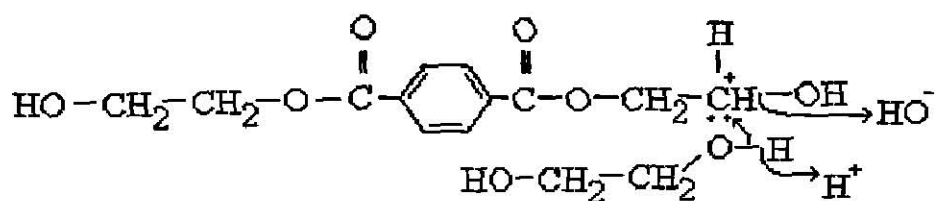
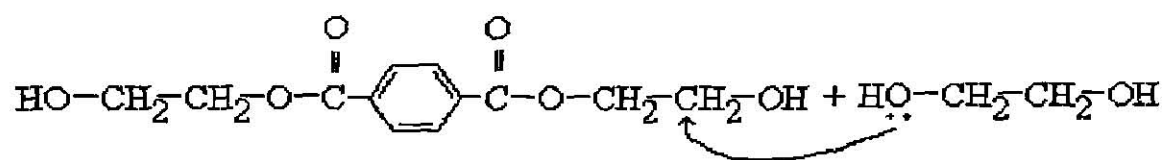


BHET

La segunda etapa consiste en la reacción de n moléculas de BHET para formar PET

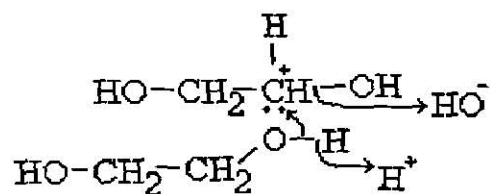
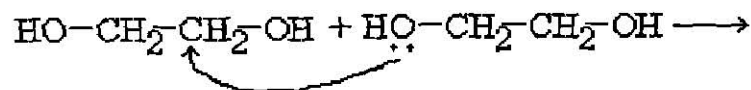


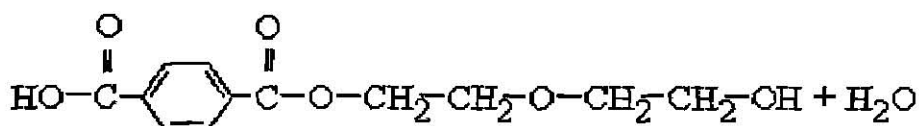
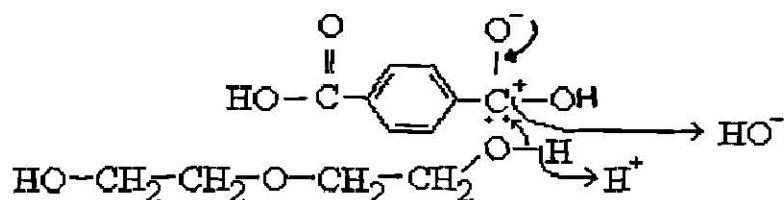
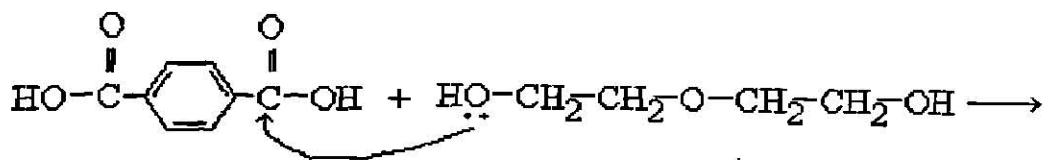
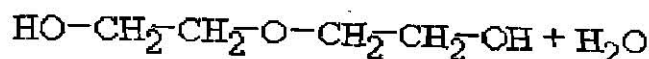
La formación de DEG se realiza mediante el siguiente mecanismo



DEGT

O bien:





DEGT

Originalmente se reportaron dos métodos para la determinación de dietilenglicol copolimerizado con PET; en ambos métodos la medición de DEG se realiza después de separarlo del polímero.

En el método de Jansen y col. [1964] el polímero es transesterificado bajo presión con un exceso de etanol y el DEG liberado se mide por cromatografía de gases; esta técnica tiene dos desventajas: se requiere de un equipo costoso y sofisticado y el tiempo de análisis es largo, en ocasiones alrededor de 16 horas.

En el método de Mifune e Ishida [1962] el polímero se saponifica en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ acuoso para precipitar tereftalato de bario y el DEG se oxida a formaldehído con ácido peryódico; posteriormente el formaldehído se separa por destilación, el peryodato se reduce a yodato y el DEG se oxida con dicromato. La cantidad de dicromato necesaria se determina colorimétricamente y está relacionado estequiométricamente a la cantidad de DEG presente.

Kirby y col. [1965] propusieron algunas mejoras al método de Mifune e Ishida [1962]. Sugirieron un método de intercambio iónico para separar las interferencias iónicas antes de la oxidación de DEG con el dicromato, una forma distinta para medir el dicromato consumido y modificaron los tiempos de análisis. Estos cambios permitieron una determinación precisa del DEG de una forma directa evitando la necesidad de medir la

temperatura de fusión del polímero y compararla con la correspondiente al PET puro como una alternativa para establecer el contenido de DEG; este procedimiento tiene la desventaja de que el punto de fusión del PET no está bien definido.

En el método de Kirby y col. [1965] el dicromato de potasio se utiliza para valorar el DEG presente en la muestra de PET; los autores establecieron que el número de oxidación del DEG es de 20 equivalentes de dicromato por mol de DEG. De esta forma la cantidad de dicromato gastado en la titulación permite calcular el número de moles de DEG presente en el PET. Es común expresar este resultado en términos de porcentaje, para lo cual se utiliza la siguiente ecuación

$$\% \text{DEG (en mol)} = \frac{192.2 \text{DEG}}{W - 44.0 \text{DEG}} \times 100 \quad (137)$$

donde DEG es el número de moles de dietilenglicol y W es la masa de PET utilizada en el análisis expresada en gramos. La ecuación (137) indica el "porcentaje en mol de DEG" aunque en realidad el cálculo corresponde al "porcentaje en mol de Dietilenglicol Tereftalato (DEGT)".

Kirby y col. [1965] reportaron que los resultados experimentales presentan una desviación estandar de $\pm 0.07\%$ mol para muestras con contenidos de DEG del 7%. La técnica es sensible y permite detectar cantidades tan pequeñas como 1 mg de DEG en 1 g de muestra.

3. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

3.1. MATERIALES

3.1.1. Determinación de viscosidad intrínseca

Reactivo	Grado	Marca
O-Clorofenol	98%	Aldrich

3.1.2. Determinación de grupos hidroxilos

Reactivo	Grado	Marca
Anhidrido acético	Reactivo	Productos Químicos Monterrey
Benceno	Reactivo	Productos Químicos Monterrey
Hidróxido de potasio	Reactivo	Productos Químicos Monterrey
Indicador fenolftaleína	Reactivo	Merck
Piridina	Reactivo	Productos Químicos Monterrey

3.1.3. Determinación de grupos carboxilos

Reactivo	Grado	Marca
Alcohol bencílico	Reactivo	Productos Químicos Monterrey
Cloroformo	Reactivo	Productos Químicos Monterrey
Etanol	Reactivo	Productos Químicos Monterrey
Hidróxido de sodio	Reactivo	Baker
Indicador rojo de fenol	Reactivo	Sigma
Solución estándar de HCl	0.1N	Merck

3.1.4. Determinación de Dietilenglicol

Reactivo	Grado	Marca
Acido clorhídrico	Reactivo	Productos Químicos Monterrey
Acido sulfúrico	Reactivo	Productos Químicos Monterrey
Dicromato de potasio	Reactivo	Productos Químicos Monterrey
Etanol	Reactivo	Productos Químicos Monterrey
Hidróxido de potasio	Reactivo	Productos Químicos Monterrey
Indicador ferroin	Reactivo	Aldrich
Metanol	Reactivo	Productos Químicos Monterrey
Peryodato de Sodio	99%	Aldrich
Resina de intercambio iónico Amberlite MB3	Reactivo	Aldrich
Sulfato ferroso amónico	Reactivo	Productos Químicos Monterrey

3.1.5. Determinación de la Distribución de Pesos Moleculares

Reactivo	Grado
Hexafluoroisopropanol	reactivo
Cloroformo	reactivo
Estandares monodispersos de Poliestireno	reactivo

3.1.6. Muestras de PET

Las muestras de PET fueron donadas por Eatsman Kodak, Kingsport, TN, USA quienes denominaron a cada muestra como PET 7352, PET 9663 y PET 10388.

En algunas técnicas el PET se utilizó en forma fibrosa. La técnica para la elaboración del PET fibroso requiere colocar aproximadamente 1g de PET en forma de pelet en un matraz erlenmeyer de 125ml con 10ml de fenol. El matraz se coloca en una placa de calentamiento a aproximadamente 120°C con reflujo y en agitación, hasta lograr la disolución del PET; en otro matraz se adicionan 50ml de acetona fría, se coloca en una placa de agitación y se agrega lentamente la solución de PET en fenol. El vaciado lento asegura que se elimine todo el fenol que pueda estar atrapado entre las fibras. Una vez que se vacía

toda la solución se forma una madeja blanca de fibra que se sigue agitando durante unos 5 minutos. Se elimina a la fibra el exceso de líquido y se coloca en un vidrio de reloj bajo una campana de extracción; una vez seco se introduce a la estufa a 70°C por 4 horas.

3.2. PREPARACION DE SOLUCIONES

3.2.1. Determinación de Viscosidad Intrínseca

Solución de 1 g/dl de PET en O-Clorofenol

Para preparar 15ml de solución se pesan 0.15g de PET en un matraz Erlenmeyer de 25ml. Se agregan 15ml de O-Clorofenol y se adapta al matraz un reflujó vertical; para evitar la contaminación de la solución se cubre con cinta teflón el tapón de hule que fija al refrigerante. El matraz se coloca en una placa de calentamiento a 110-120°C con agitación moderada hasta que el PET se disuelva por completo. El tiempo de disolución varía según el tamaño del pelet; para un pelet de malla -20 el tiempo de disolución es de aproximadamente 20min.

La concentración real de la solución se debe calcular de la siguiente manera

$$c = \frac{w}{v} \times 100 [=] \text{ g/dL} \quad (138)$$

donde w es el peso exacto de PET en gramos, v es volumen de o-clorofenol en ml y 100 es el factor de corrección de unidades.

La concentración de las soluciones obtenidas por diluciones sucesivas que se realizan in-situ en el viscosímetro se calcula de la siguiente forma

$$c_2 = c_1 \frac{v_1}{v_2} [=] \text{ g/dL} \quad (139)$$

donde c_1 es la concentración de la solución en la medición anterior, v_1 es el volumen de concentración c_1 , v_2 es el nuevo volumen ($v_1 + v_{\text{o-clorofenol añadido}}$) y c_2 es la nueva concentración.

3.2.2. Determinación de Grupos Hidroxilos

Solución acetilénica

Se prepara con 12% en volumen de anhídrido acético y 88% en volumen de piridina en un matraz volumétrico de 100ml. Esta solución se descompone fácilmente con la luz por lo que se recomienda cubrir el matraz con papel aluminio o bien utilizar un matraz ámbar.

Solución de KOH

El peso de KOH requerido para preparar la solución se calcula de la siguiente forma

$$m = (N) (PE) (V) \quad (140)$$

donde m es la masa de KOH en gramos, N es la normalidad de la solución, PE es el peso equivalente de la sustancia a disolver y V es volumen de solución expresado en litros.

Para 1 L de solución 0.5N de KOH se pesan 28.05g de KOH, se disuelven en un poco de agua destilada y después se afora el matraz a 1 L.

Solución indicadora de fenoftaleína

Se pesan 0.5g de fenolftaleína, se disuelven en 50ml de alcohol etílico y se diluye la solución con 50ml agua, agitando continuamente para evitar que se precipite el indicador [Orozco, 1975].

3.2.3. Determinación de Grupos Carboxilos

Solución de NaOH en alcohol bencílico

De acuerdo con la Ec. (140), para preparar 100ml de solución 0.1N de NaOH se pesan 0.4535g de NaOH y se disuelven con 0.4ml de agua destilada en un matraz volumétrico. Se agregan 10ml de metanol, se agita vigorosamente y se afora con alcohol bencílico a 100ml. La solución se titula con un estándar 0.1N de HCl para determinar la concentración precisa del NaOH.

Solución indicadora de Rojo de Fenol

El rojo de fenol se muele en un mortero y se pesan 0.1g de polvo que se mezcla con 2ml de solución 0.1N de NaOH; después de un buen mezclado se afora con 100ml de agua [Orozco, 1975].

3.2.4. Determinación de Dietilenglicol [DEG]

En este método las normalidades de la solución de KOH en etanol y de la solución de HCl en etanol se deben ajustar de tal manera que la diferencia entre 10ml de la solución de HCl y 50ml de la solución de KOH sea igual o mayor a 10.5meq pero menor de 10.7meq.

Solución de KOH en etanol

En primer término se prepara una solución al 90% en volumen de etanol. Si el etanol es 100% puro la disolución es directa pero si el etanol es al 96% se deben corregir los volúmenes requeridos. Para preparar 500ml de una solución al 90 % de etanol se requieren 31.25ml de agua destilada y se afora a 500ml con el etanol al 90%.

Para preparar 500 ml de la solución de KOH con etanol al 90%, se pesan 14.2100g de KOH y se afora a 500ml con la solución etanólica; en estas condiciones la concentración real de KOH calculada a partir de la Ec. (140), es 0.5075N.

Solución de HCl en etanol

El cálculo inicial del volumen de HCl se realiza a partir de la siguiente ecuación

$$v = (N) (PE) (V)/\rho \quad (141)$$

siendo ρ la densidad del HCl que se utilizará para preparar la solución.

Para preparar 100ml de solución, se miden 4.5ml de ácido clorhídrico de densidad igual a 1.193g/ml y se afora con etanol a 100 ml en un matraz volumétrico. En estas condiciones la concentración real de la solución de HCl es 1.4728N.

Si las soluciones de KOH y HCl se preparan en las condiciones indicadas se encuentra una diferencia de 10.647 meq entre 10ml de solución 1.4728N de HCl y 50ml de la solución 0.5075N de KOH; la diferencia encontrada satisface la condición requerida por el método de determinación de DEG.

Solución de Peryodato de Sodio

Para preparar 100ml de solución se pesan 4.2778g de NaIO_4 y se afora con agua desionizada a 100ml en un matraz volumétrico.

Solución de Sulfato Ferroso Amónico

Se pesan 39.2g de sulfato ferroso amónico y se colocan en un matraz volumétrico de 1L, se disuelven en un poco de agua. Después se añaden 20ml de ácido sulfúrico concentrado, se deja enfriar la solución y se afora el matraz con agua desionizada. La concentración es de 0.1N

Solución de Dicromato de Potasio

Para preparar 250ml se pesan 1.8388g de $K_2Cr_2O_7$ y se afora con agua desionizada a 250ml en un matraz volumétrico. La concentración de la solución es 0.15N. Si se pesa una cantidad distinta de $K_2Cr_2O_7$ la concentración real se debe calcular a partir de la Ec. (140), enfatizando que el número de oxidación es de 6 y por lo tanto el peso equivalente es el peso molecular del $K_2Cr_2O_7$ entre 6 [Ayres, 1970].

3.3. EQUIPO Y APARATOS ESPECIALES

3.3.1. Determinación de Viscosidad Intrínseca

Para la medición de la viscosidad se usa un viscosímetro Ubbelohde marca Cannon tipo 0C B507; un esquema del mismo se muestra en la Fig. 10. Debido al efecto de la temperatura en la medición de la viscosidad, es imprescindible que se mantenga constante; esto se logra utilizando un baño de acrílico transparente controlando la temperatura del agua a las condiciones en las cuales se desea realizar la medición de viscosidad.

La temperatura de baño se regula mediante un controlador Modelo Circulator 1253-00 de Cole Parmer y se mide por medio de un termopar sumergible Omega tipo J conectado a un registrador Barnat 100 modelo 600-2820 con una resolución de 0.1°C. El baño se recubre con poliestireno como aislante para un mejor control de temperatura. En la Fig. 11 se muestra un esquema del sistema que se utiliza en la medición de la viscosidad.

3.3.2. Determinación de Dietilenglicol

Se requiere una columna de intercambio iónico para lo cual se utiliza una columna cromatográfica de vidrio de 2 cm de diámetro por 40 cm de longitud; en la parte inferior de la columna se coloca un disco de vidrio poroso para evitar que la fase móvil arrastre la

resina de intercambio de la columna. Un esquema del sistema de intercambio iónico se muestra en la Fig. 12. Se utiliza también una centrífuga marca Damon modelo CU 500.

3.3.3. Determinación de Distribución de Pesos Moleculares

La medición se lleva a cabo en un cromatógrafo de líquidos de la marca Waters 150C, con tres columnas dispuestas en serie y empacadas con divinilbenceno reticulado. El método de calibración utilizado fue el universal.

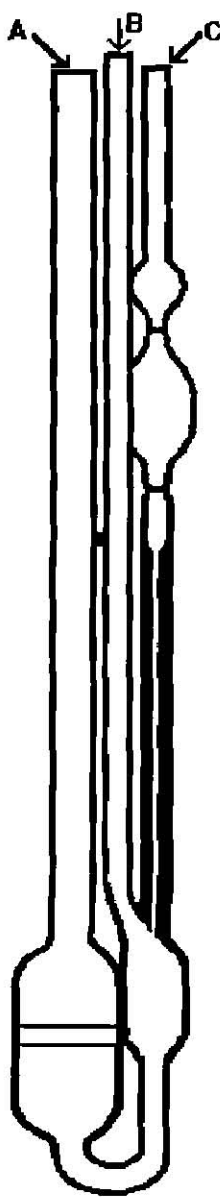


Figura 10. Esquema del viscosímetro Ubbelohde

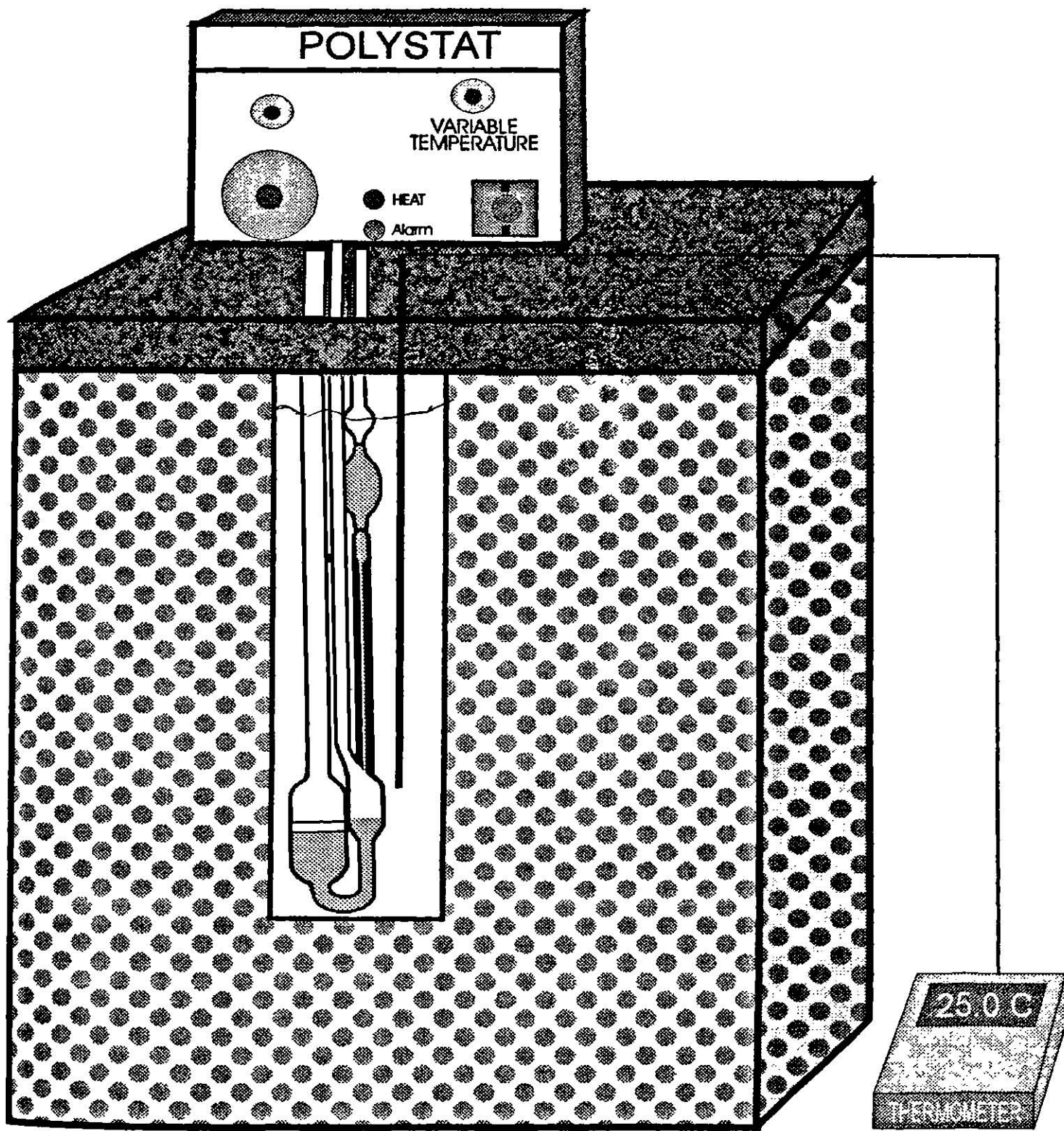


Figura 11. Esquema del sistema para medición de viscosimetría

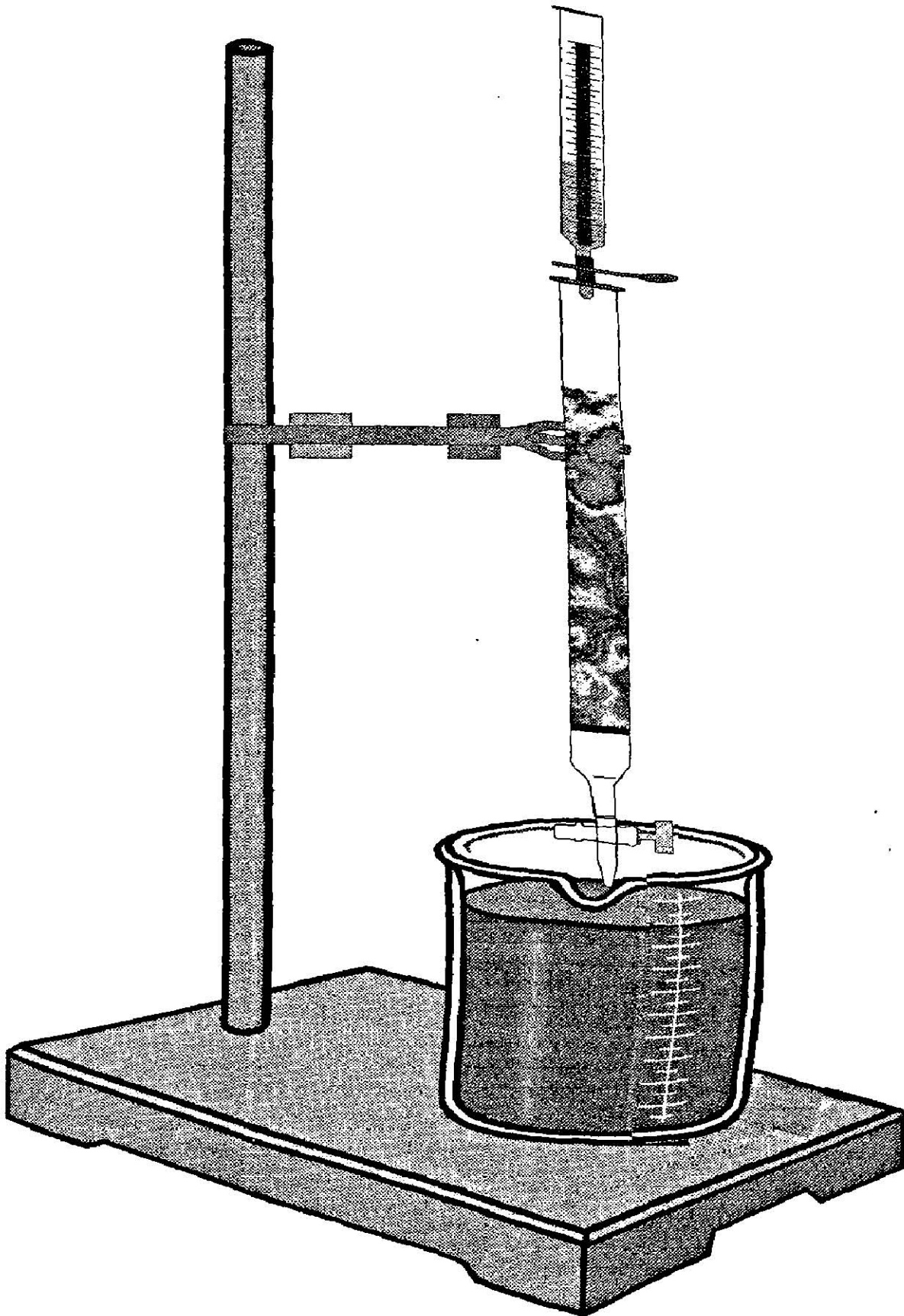


Figura 12. Esquema del sistema para el intercambio iónico

3.4. METODOS EXPERIMENTALES

3.4.1. Determinación de la Viscosidad Intrínseca

Se prepara una solución al 0.1% peso/volumen de PET en O-Clorofenol.

Se miden 8mL de la solución de PET y se adicionan al viscosímetro por el tubo "A" (Fig. 10).

Se coloca el viscosímetro en un baño de temperatura constante de 25° C y se espera a que la solución del viscosímetro alcance la temperatura del baño para iniciar la medición.

La temperatura del baño se debe monitorear continuamente y verificar que se mantenga con una variación no mayor a $\pm 0.1^{\circ}$ C.

Para determinar la viscosidad, se tapa el tubo "B" del viscosímetro y se eleva el nivel de la solución por el tubo "C", ya sea succionando por el mismo tubo o bien aplicando presión por el tubo "A", hasta un poco más arriba de la marca superior.

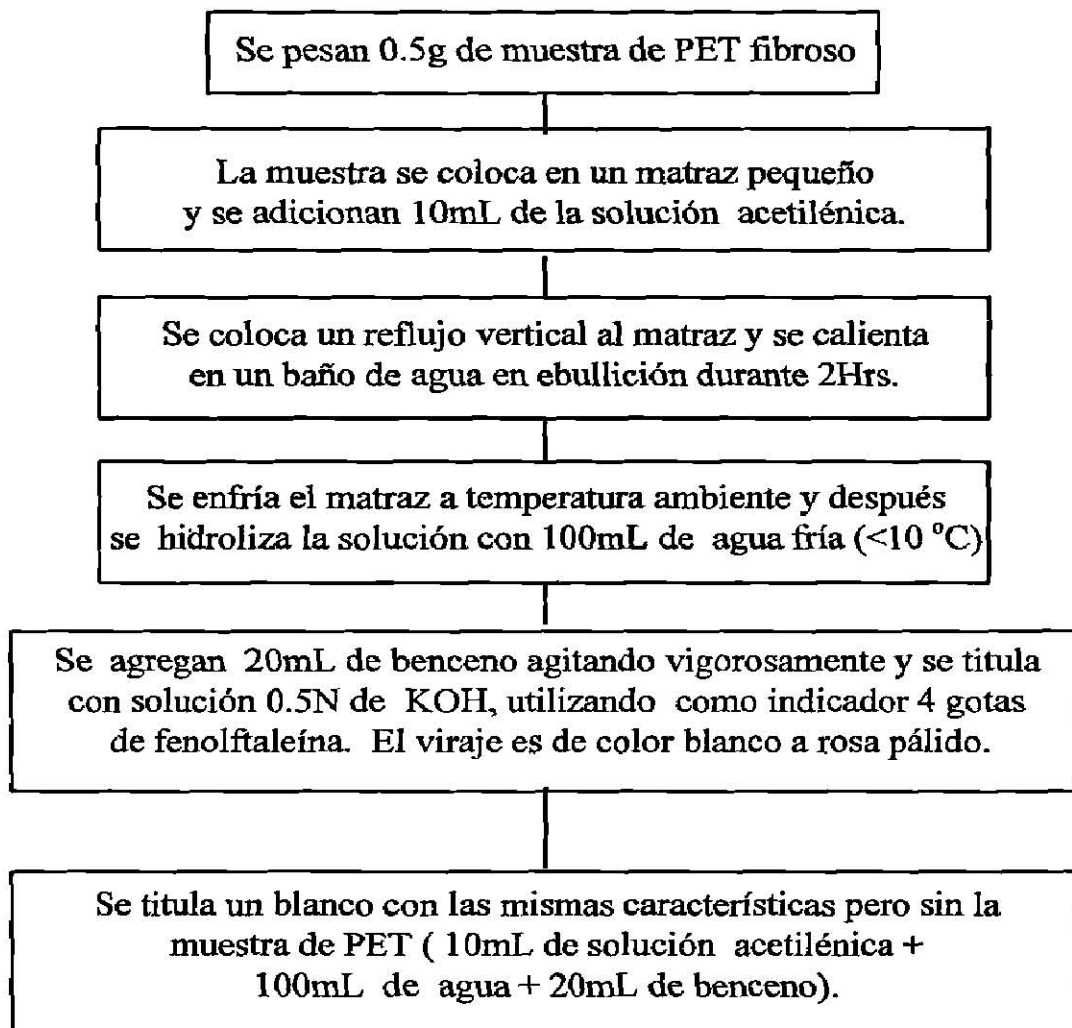
Al retirar el pipeteador o al dejar de aplicar presión, la solución baja a través del capilar en el tubo "C". Se mide el tiempo que la solución tarda en pasar de la marca superior a la marca inferior del capilar.

A continuación se procede a la medición de la viscosidad de soluciones más diluidas, que se preparan in-situ por adición de solvente puro. El límite superior al que se puede llenar el viscosímetro está definido por las dos líneas que rodean el bulbo receptor en la parte inferior del tubo "A".

Se adiciona 1mL de O-clorofenol puro al viscosímetro. Para homogeneizar la solución se hace burbujear aire a través del tubo "C" manteniendo tapado el tubo "B". El burbujeo se debe realizar vigorosamente y al menos por tres ocasiones. Además, se debe "lavar" el capilar con la nueva solución para asegurar que no han quedado remanentes de la solución anterior en las paredes del tubo "C".

Se debe realizar una corrida experimental para el solvente puro,
con lo cual se determina el tiempo de referencia (t_0)

3.4.2. Determinación de los Grupos Hidroxilos



3.4.3. Determinación de Grupos Carboxilos

Se fracciona el PET a malla -20.

En un tubo de ensaye de 125mm x 25mm se introducen de 0.1 a 0.2 g de PET y se añaden 5mL de alcohol bencílico.

El tubo de ensaye se coloca en un baño de glicerina a temperatura constante de 215°C durante 1min y 45-48seg, manteniéndolo en agitación magnética. El tubo se debe colocar de 1 a 2cm del fondo del baño durante el calentamiento.

Después del calentamiento, se saca el tubo del baño de glicerina y se enfría súbitamente en un baño de agua que se encuentre entre 20 y 30°C por 6 a 7seg (no se debe sobrepasar éste tiempo ya que puede ocurrir una gelatinización de la solución).

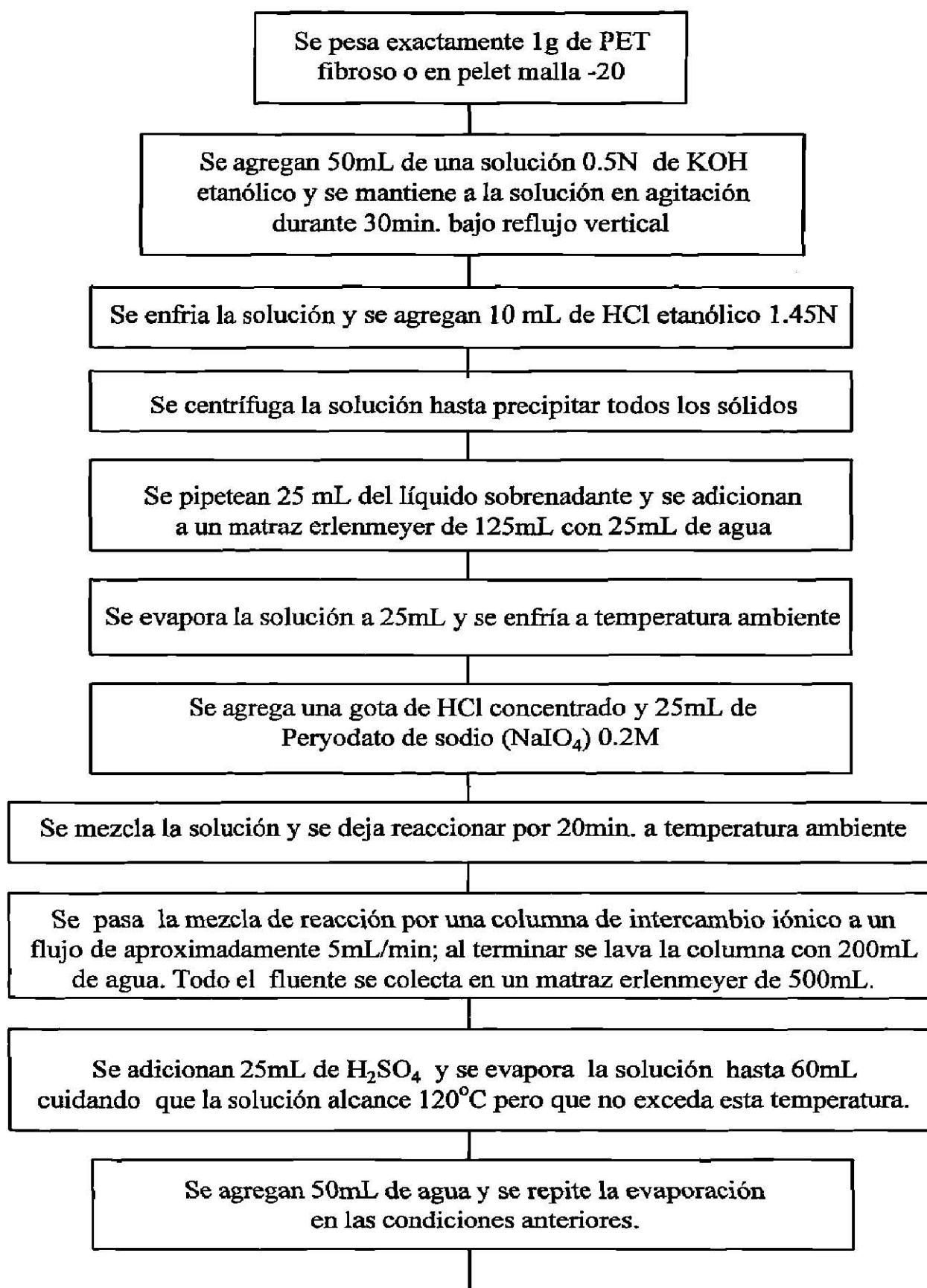
Se vacía la solución resultante en un matraz Erlenmeyer de 25mL que contenga 10mL de cloroformo.

El tubo de ensaye utilizado en la disolución se lava con 5mL de alcohol bencílico y se vuelve a insertar en el baño de glicerina por 60±5 seg; al cabo de éste tiempo se vacía el alcohol con precaución con el resto del cloroformo.

La solución resultante se titula con la solución bencílica de NaOH 0.1N con 2 gotas de rojo de fenol como indicador y utilizando una ultramicrobureta que debe tener la punta inmersa en la solución (a falta de microbureta se puede utilizar una microjeringa de cromatografía); se debe agitar moderadamente. El viraje del indicador debe ser de amarillo a rosa pálido y persistir por 10 seg. La detección del punto de vire se facilita utilizando una lámpara.

Simultáneamente al análisis del PET se debe analizar un blanco utilizando la mezcla de alcohol bencílico en cloroformo en las proporciones indicadas pero sin el tratamiento de calentamiento y sin el plástico.

3.4.4. Determinación de Dietilenglicol Tereftalato (DEG)



Se agregan 25mL de la solución estándar 0.15N de $K_2Cr_2O_7$, 35mL de H_2SO_4 concentrado y unas cuantas perlas de ebullición.
Se adapta el matraz a un condensador enfriado por agua.

Se deja reflujar la mezcla por 45 minutos.

Se enfía la mezcla y se diluye con 100mL de agua a temperatura ambiente.

Se mide el volumen total y se toman 4 alícuotas de 40mL cada una

Se adicionan 3 gotas de indicador ferroina a cada alícuota y se titulan con una solución 0.1N de sulfato ferroso amónico ($FeSO_4(NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$).
El viraje es de amarillo oscuro a verde-grisáceo.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. PESO MOLECULAR

4.1.1. Viscosimetría

Los datos experimentales obtenidos en el viscosímetro son los tiempos requeridos por el solvente puro y por cada una de las soluciones de PET de diferente concentración para recorrer el espacio entre las dos marcas del capilar del viscosímetro. La relación entre los tiempos de cada solución y el del solvente puro permiten calcular las viscosidades relativa, específica, reducida e inherente cuyas ecuaciones de cálculo son Ec. (85), Ec. (86), Ec. (87) y Ec. (91) respectivamente. En la Tabla 2 se reportan los resultados de estos parámetros para las diferentes corridas de las tres muestras de PET en O-clorofenol a 25°C.

A partir de la información anterior se puede obtener la viscosidad intrínseca mediante las ecuaciones de Huggins y Kraemer, extrapolando los datos de viscosidad a concentración cero. Las gráficas que muestran la variación de la viscosidad reducida e inherente en función de la concentración y la extrapolación se reportan en las Figs. 13 a 21.

La relación entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular promedio viscoso está definida por la ecuación de Mark-Houwink, Ec. (101); los valores de las constantes para el sistema PET en O-Clorofenol a 25°C son $k=6.31 \times 10^{-3}$ dl/g y $a=0.658$ [Berkowitz, 1984]. Dichas constantes fueron seleccionadas debido a que dentro de su rango de aplicación se encuentran las muestras problema de PET. La técnica por la cual se obtuvieron fue Cromatografía de Permeación de Geles.

Los resultados de $[\eta]$ y \overline{M}_v se reportan en la Tabla 3.

Tabla 2. Resultados Experimentales de Viscosimetría

Muestra	Volumen de solución (ml)	Concentración (g/dl)	Tiempo (seg)	Viscosidad relativa η_r	Viscosidad específica η_{sp}	Viscosidad reducida η_{red}	Viscosidad inherente η_{inh}
PET7352 to = 916,965 (Fig. 13)	8	0,90600	1611,89	1,757853	0,757853	0,836483	0,622620
	9	0,80533	1518,20	1,655679	0,655679	0,814171	0,626090
	10	0,72480	1437,00	1,567126	0,567126	0,782459	0,619817
	11	0,65891	1381,24	1,506317	0,506317	0,768417	0,621736
	12	0,60400	1329,78	1,450197	0,450197	0,745359	0,615397
	13	0,55754	1292,40	1,409432	0,409432	0,734357	0,615539
	14	0,51771	1259,80	1,373880	0,373880	0,722175	0,613541
	15	0,48320	1230,77	1,342221	0,342221	0,708240	0,609118
PET7352 to = 916,965 (Fig. 14)	8	128,000	1913,77	2,087070	1,087,070	0,849273	0,574813
	9	113,778	1804,41	1,967807	0,967807	0,850611	0,594949
	10	102,400	1690,28	1,843342	0,843342	0,823576	0,597246
	12	0,85333	1530,37	1,668951	0,668951	0,783927	0,600229
	14	0,73143	1459,43	1,591587	0,591587	0,808811	0,635376
	16	0,64000	1384,80	1,510199	0,510199	0,797187	0,644128
PET7352 to = 916,965 (Fig. 15)	8	0,90667	1638,50	1,786873	0,786873	0,867875	0,640221
	10	0,72533	1487,51	1,622210	0,622210	0,857827	0,666989
	12	0,60444	1373,70	1,498094	0,498094	0,824053	0,668703
	14	0,51810	1320,16	1,439706	0,439706	0,848697	0,703421
	16	0,45333	1245,70	1,358503	0,358503	0,790816	0,675846
PET7352 to = 916,965 (Fig. 16)	8	0,54444	1287,00	1,403543	0,403543	0,741202	0,622653
	9	0,48395	1246,95	1,359867	0,359867	0,743602	0,635161
	10	0,43556	1222,12	1,332788	0,332788	0,764054	0,659555
	11	0,39596	1198,85	1,307411	0,307411	0,776369	0,676960
	12	0,36296	1170,26	1,276232	0,276232	0,761047	0,672002
	13	0,33504	1139,49	1,242676	0,242676	0,724312	0,648475
	14	0,31111	1111,24	1,211867	0,211867	0,681002	0,617665
	15	0,29037	1105,89	1,206033	0,206033	0,709552	0,645164
PET9663 to = 916,965 (Fig. 17)	8	0,91100	1666,20	1,817081	0,817081	0,896906	0,655578
	9	0,80978	1548,98	1,689247	0,689247	0,851155	0,647440
	10	0,72880	1465,40	1,598098	0,598098	0,820661	0,643269
	11	0,66255	1417,63	1,546002	0,546002	0,824098	0,657574
	12	0,60733	1368,00	1,491878	0,491878	0,809898	0,658676
	13	0,56062	1332,37	1,453022	0,453022	0,808079	0,666491
	14	0,52057	1292,11	1,409116	0,409116	0,785898	0,658819
	15	0,48587	1268,62	1,383499	0,383499	0,789309	0,668117

Muestra	Volumen de solución (ml)	Concentración (g/dl)	Tiempo (seg)	Viscosidad relativa η_r	Viscosidad específica η_{sp}	Viscosidad reducida η_{red}	Viscosidad inherente η_{inh}
PET9663 to = 916,965 (Fig. 18)	8	0,92300	1640,56	1,789125	0,789125	0,854957	0,630256
	9	0,82044	1540,90	1,680435	0,680435	0,829349	0,632648
	10	0,73840	1472,18	1,605492	0,605492	0,820005	0,641157
	11	0,67127	1399,93	1,526694	0,526694	0,784620	0,630302
	12	0,61533	1366,06	1,489762	0,489762	0,795930	0,647806
	13	0,56800	1316,68	1,435911	0,435911	0,767449	0,636971
	14	0,52743	1290,18	1,407011	0,407011	0,771690	0,647420
	15	0,49227	1258,84	1,372833	0,372833	0,757381	0,643709
PET10388 to = 916,965 (Fig. 19)	8	0,90636	1914,64	2,088019	1,088019	1,200422	0,812274
	9	0,80566	1766,20	1,926137	0,926137	1,149543	0,813642
	10	0,72509	1653,28	1,802991	0,802991	1,107435	0,812929
	11	0,65917	1576,75	1,719531	0,719531	1,091566	0,822320
	12	0,60424	1520,42	1,658100	0,658100	1,089133	0,836870
	13	0,55776	1475,24	1,608829	0,608829	1,091557	0,852526
	14	0,51792	1433,04	1,562808	0,562808	1,086665	0,862068
	15	0,48339	1396,47	1,522926	0,522926	1,081781	0,870167
PET10388 to = 916,965 (Fig. 20)	10	0,89583	1885,23	2,055945	1,055945	1,178730	0,804542
	11	0,81439	1780,68	1,941928	0,941928	1,156600	0,814939
	12	0,74653	1692,63	1,845905	0,845905	1,133119	0,821094
	13	0,68910	1621,99	1,768868	0,768868	1,115753	0,827656
	14	0,63988	1563,47	1,705049	0,705049	1,101844	0,833895
	15	0,59722	1524,82	1,662899	0,662899	1,109970	0,851546
PET10388 to = 916,965 (Fig. 21)	8	0,91400	1875,33	2,045149	1,045149	1,143489	0,782791
	9	0,81244	1743,56	1,901447	0,901447	1,109549	0,790965
	10	0,73120	1646,18	1,795248	0,795248	1,087594	0,800251
	11	0,66473	1578,89	1,721865	0,721865	1,085957	0,817490
	12	0,60933	1512,43	1,649387	0,649387	1,065733	0,821231
	13	0,56246	1467,07	1,599919	0,599919	1,066596	0,835529
	14	0,52229	1417,53	1,545893	0,545893	1,045200	0,834030
	15	0,48747	1403,03	1,530080	0,530080	1,087418	0,872511

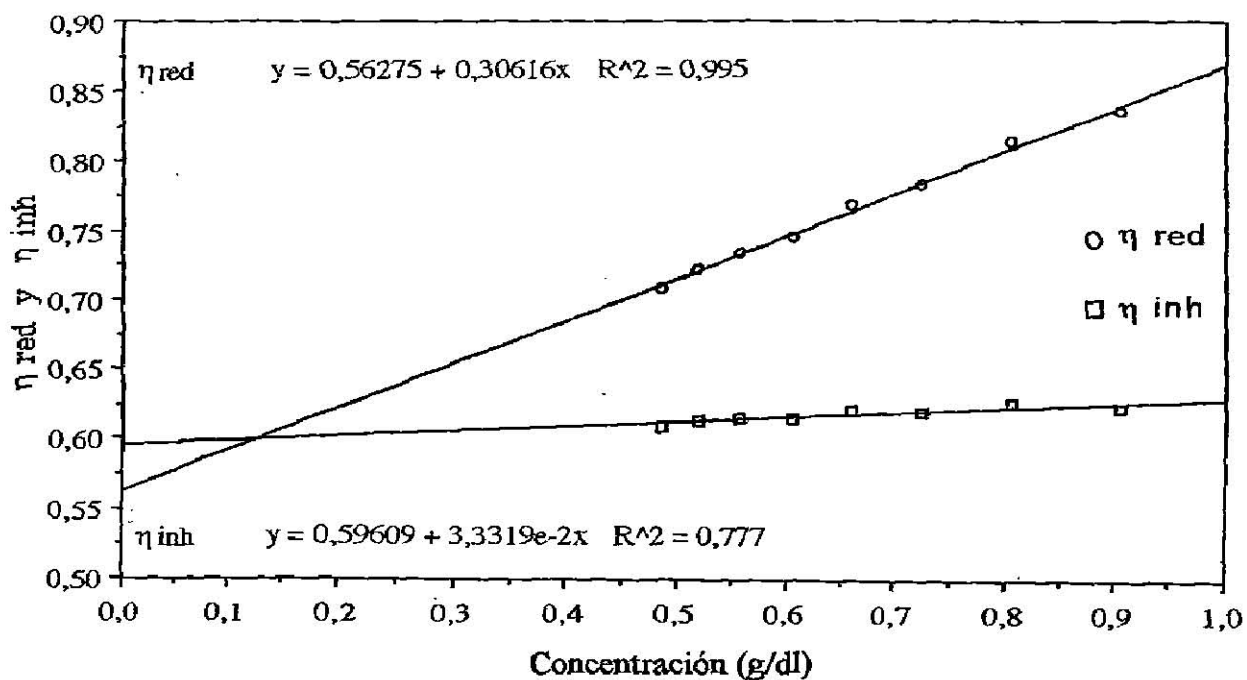


Figura 13. Determinación de la viscosidad intrínseca para PET 7352 en O-Clorofenol a 25°C

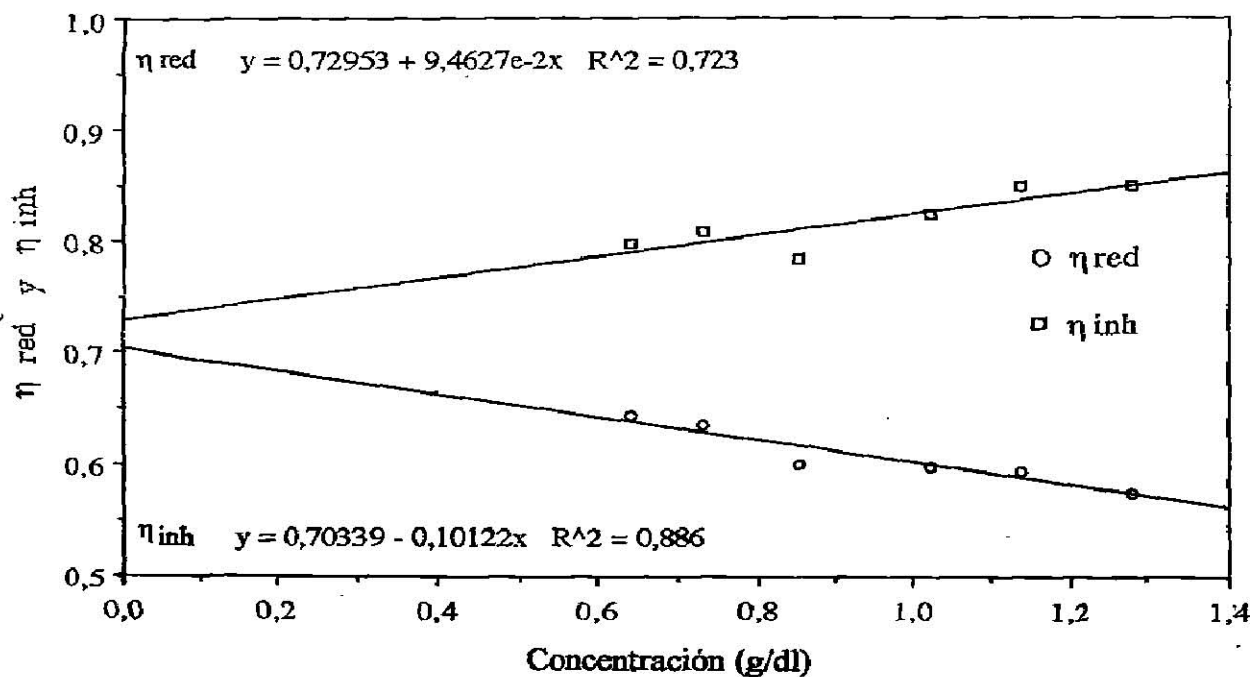


Figura 14. Determinación de la viscosidad intrínseca para PET 7352 en O-Clorofenol a 25°C

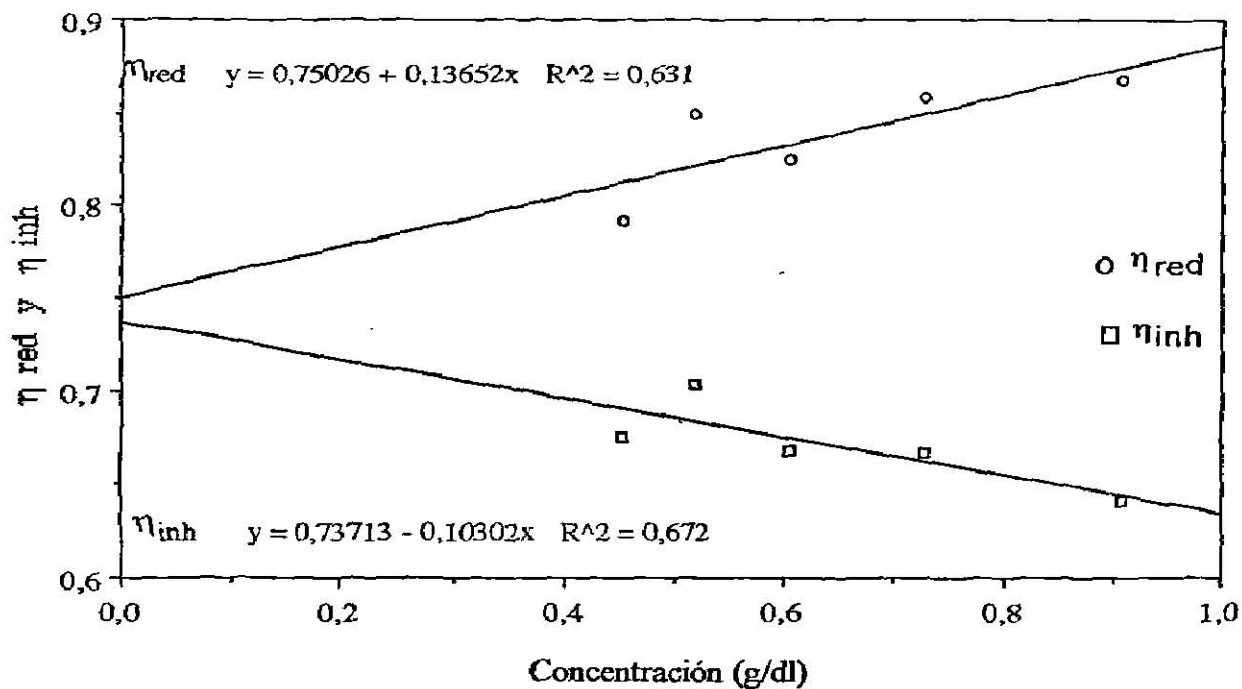


Figura 15. Determinación de la viscosidad intrínseca para PET 7352 en O-Clorofenol a 25°C

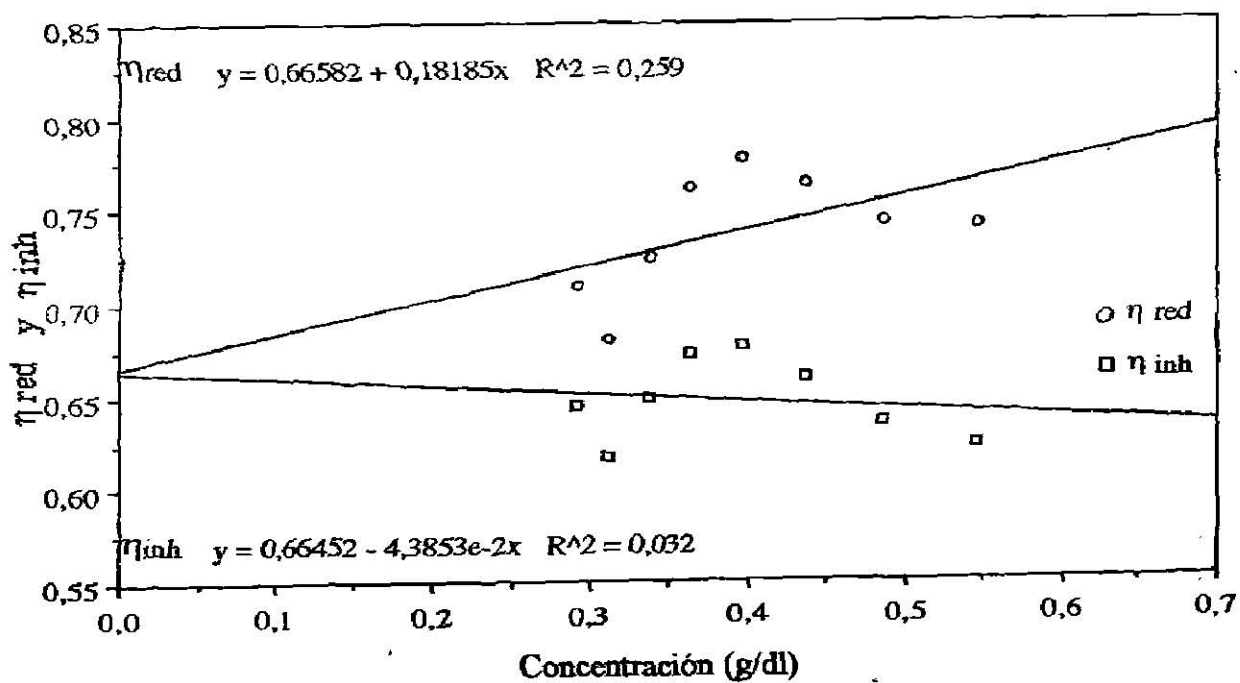


Figura 16. Determinación de la viscosidad intrínseca para PET 7352 en O-Clorofenol a 25°C

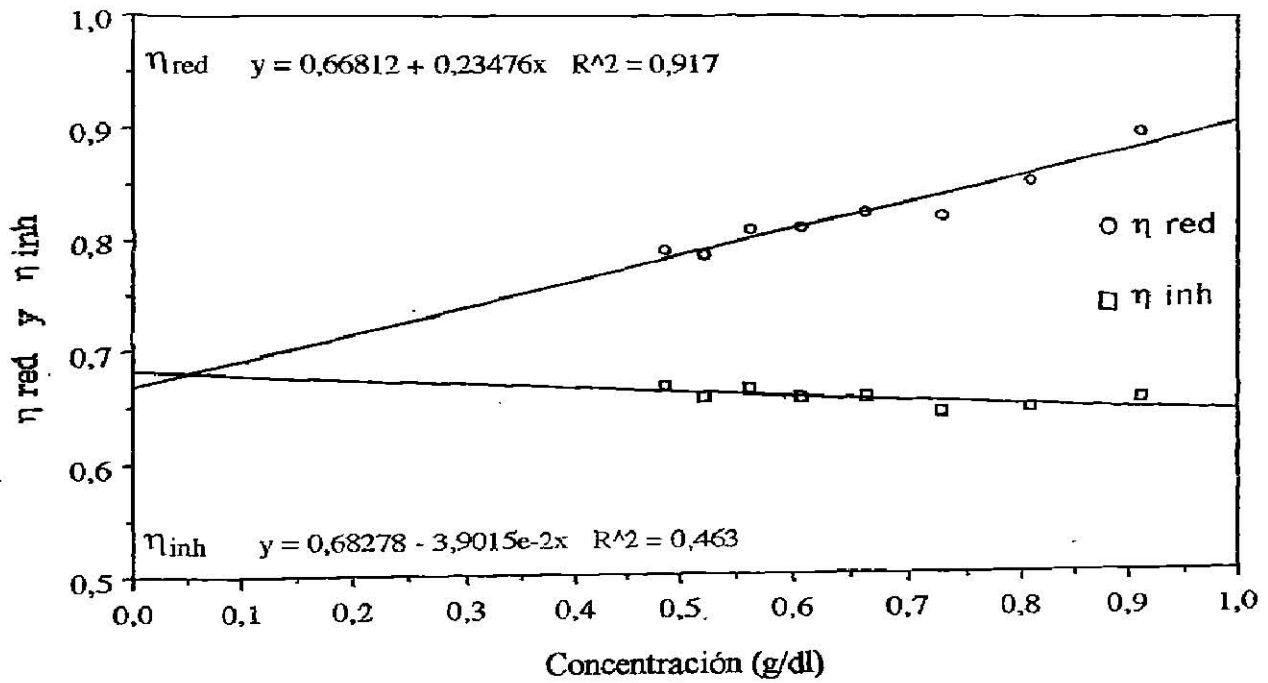


Figura 17. Determinación de la viscosidad intrínseca para PET 9663 en O-Clorofenol a 25°C

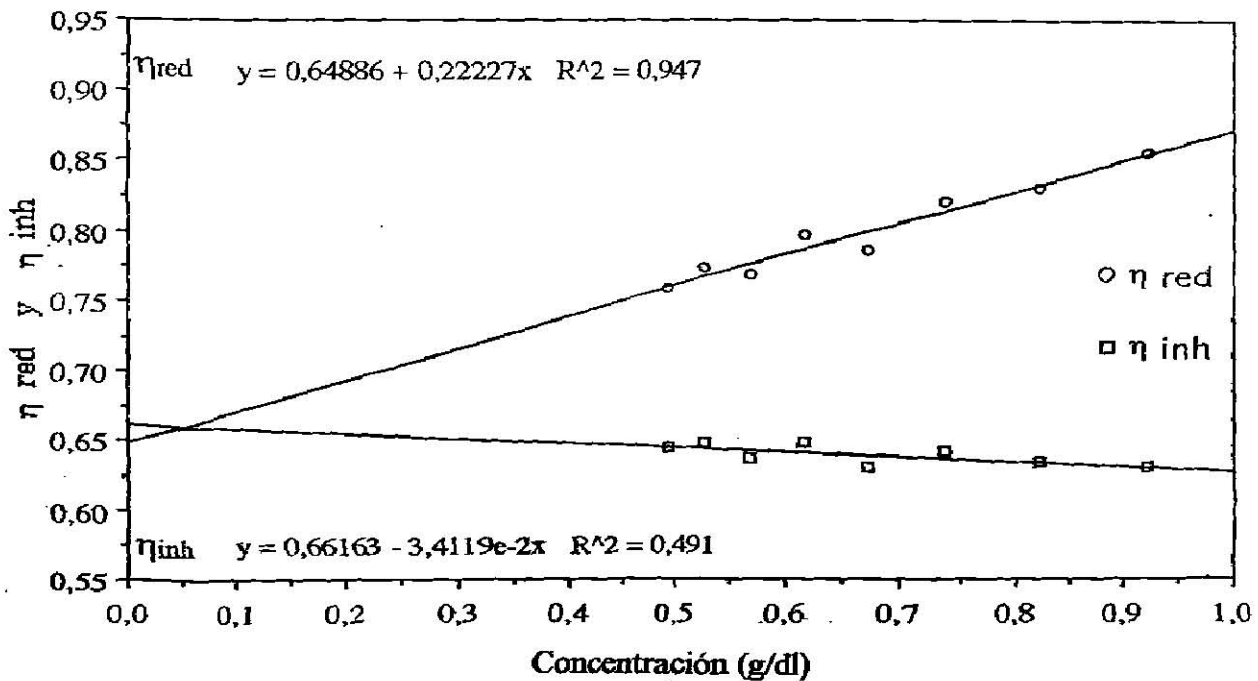


Figura 18. Determinación de la viscosidad intrínseca para PET 9663 en O-Clorofenol a 25°C

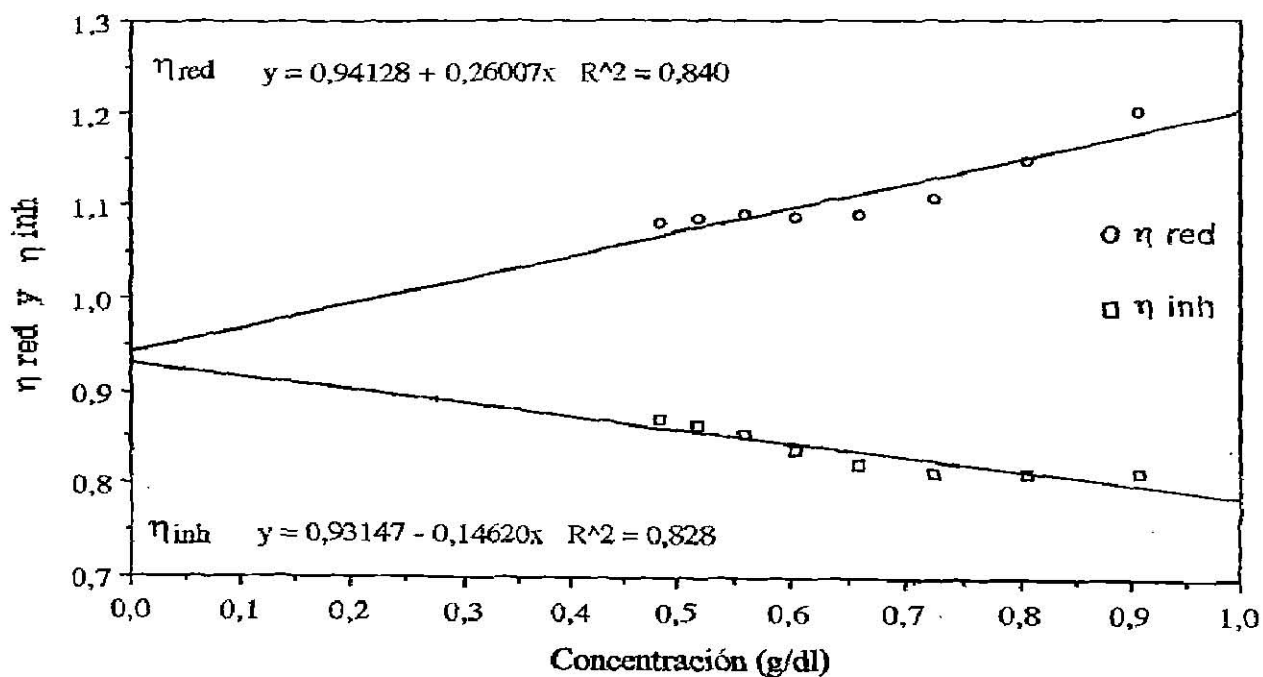


Figura 19. Determinación de la viscosidad intrínseca para PET 10388 en O-Clorofenol a 25°C

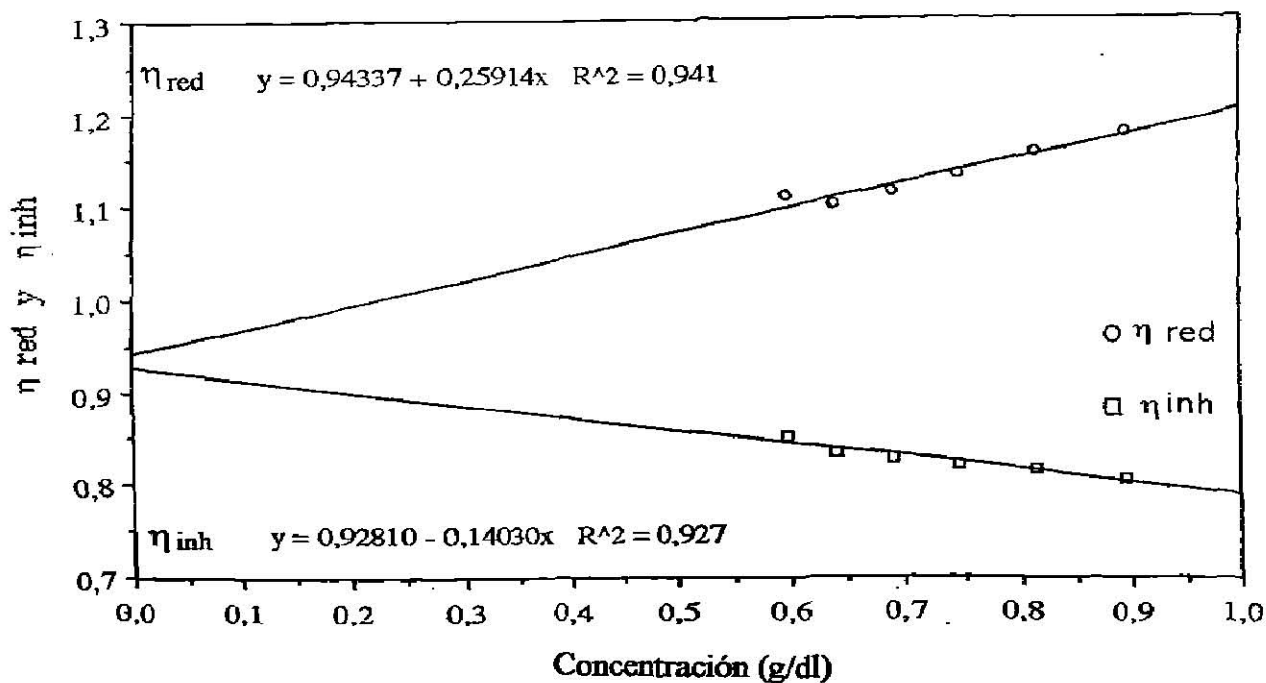


Figura 20. Determinación de la viscosidad intrínseca para PET 10388 en O-Clorofenol a 25°C

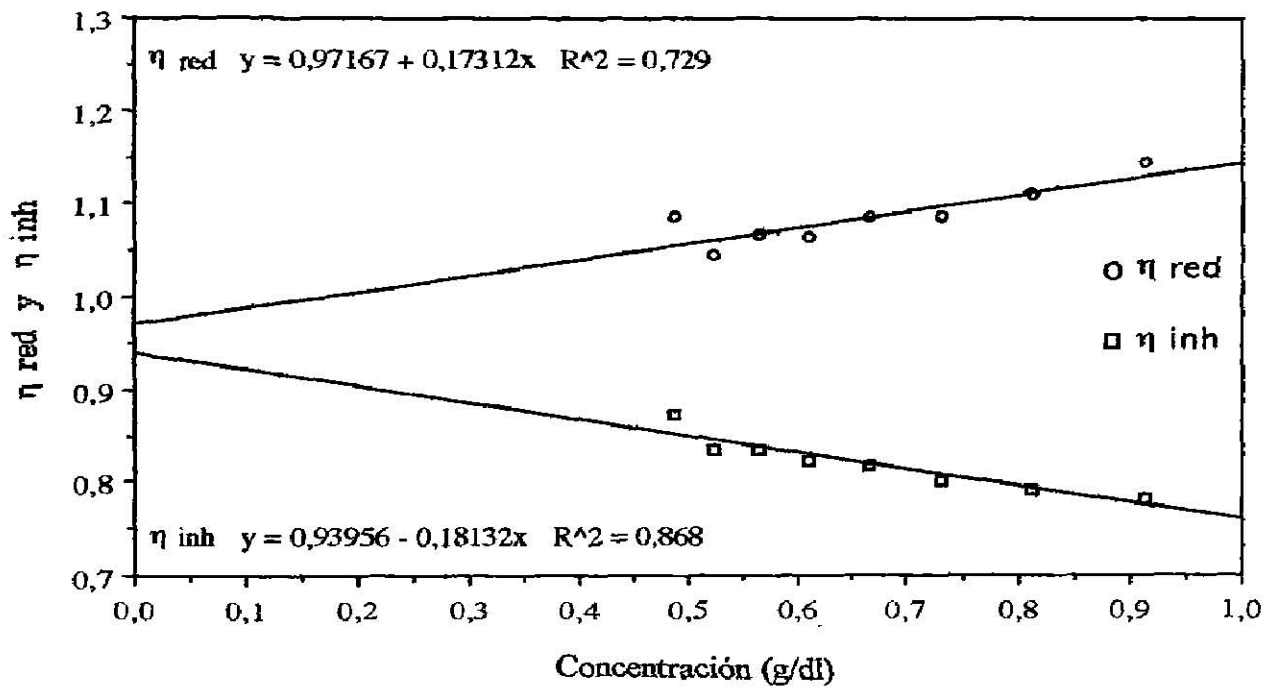


Figura 21. Determinación de la viscosidad intrínseca para PET 10388 en O-Clorofenol a 25°C

Tabla 3. Resultados de Viscosidad Intrínseca y del peso molecular promedio viscoso (\overline{M}_v)

Muestra	Número de Figura	Viscosidad Intrínseca (dL/g)	\overline{M}_v (g/gmol)
7352	13	0.5794	31841
7352	14	0.7165	43965
7352	15	0.7371	45907
7352	16	0.6652	39272
9663	17	0.6754	40198
9663	18	0.6552	38385
10388	19	0.9364	66038
10388	20	0.9357	65969
10388	21	0.9556	68110

4.1.2. Determinación de Grupos Terminales

4.1.2.1. Determinación de Grupos Hidroxilos

El número de grupos hidroxilos se determina a partir de la Ec. (135b) y se reporta como eq KOH/g de muestra o bien como mmol/kg de muestra. Los resultados experimentales del análisis de las diferentes muestras de PET se reportan en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados Experimentales de la Determinación de Grupos Hidroxilos

Muestra	Wmta (g)	[KOH] (N)	Vblco (ml)	Vmta (ml)	#OH (eqg KOH/g)	#OHx10 ⁶ (molg/g)	#OH (mg KOH/g)
PET 7352	0,5000	0,50000	60,9	60,15	0,0007500	750	42,00
	0,5006	0,50000	60,2	59,30	0,0008989	898,9	37,45
	0,5037	0,50000	60,2	59,30	0,0008934	893,4	37,52
	0,5101	0,50071	61,5	60,60	0,0008834	883,4	37,10
PET 9663	0,5000	0,50000	60,9	60,20	0,0007000	700,0	29,40
	0,5000	0,50000	60,9	60,25	0,0006500	650,0	37,3
	0,5036	0,50071	61,5	60,80	0,0006960	696,0	29,23
	0,5047	0,50071	59,7	59,10	0,0005953	595,3	25,00
PET 10388	0,50000	0,50000	60,9	60,4	0,0005000	500,0	21,0
	0,5000	0,50000	59,9	59,3	0,0006000	600,0	25,2
	0,5000	0,50000	59,9	59,20	0,0007000	700,0	29,4
	0,5018	0,50000	59,9	58,30	0,0015943	1594,0	66,96

4.1.2.2. Determinación de Grupos Carboxilos

El número de grupos carboxilos se determina a partir de la Ec. (136) donde la constante C tiene un valor de 1.6 determinado por Pohl. El contenido de grupos carboxilos se reporta como mmol/kg de muestra. Los resultados experimentales del análisis de las diferentes muestras de PET se reportan en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados experimentales de la Determinación de Grupos Carboxilos

Muestra	Wmta (g)	[NaOH] (N)	Vblco (μ l)	Vmta (μ l)	#COOH (eqNaOH/g)	#COOHx10 ⁶ (molg/g)
PET 7352	0,2000	0,09800	7	33	0,0000111	11.1
	0,1978	0,10200	5	33	0,0000128	12.8
	0,2000	0,10200	5	32	0,0000122	12.2
	0,2016	0,10200	5	31	0,0000116	11.6
PET 9663	0,2000	0,09800	7	32	0,0000106	10.6
	0,1983	0,10200	7	28	0,0000092	9.2
	0,2001	0,10200	7	27	0,0000086	8.6
	0,1852	0,10200	7	27	0,0000094	9.4
PET10388	0,2000	0,09800	7	42	0,0000156	15.6
	0,2000	0,09800	7	28	0,0000087	8.7
	0,2000	0,09800	7	29	0,0000092	9.2

4.1.2.3. Determinación de \overline{M}_n a partir Grupos Terminales

A partir de los valores de contenido de grupos hidroxilos y carboxilos de las Tablas 3 y 4 se calcula el \overline{M}_n según la Ec. (135), dichos valores se reportan en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados de grupos terminales y del peso molecular promedio numérico (\overline{M}_n)

Muestra	[OH] (mmol/Kg)	[COOH] (mmol/Kg)	\overline{M}_n
7352	856.43	11.93	2303
9663	660.33	9.45	2986
10388	600.00	8.95	3284

4.2. CONTENIDO COPOLIMERICO DE DIETILENGLICOL [DEG]

La titulación final propuesta en la metodología experimental permite determinar el número de equivalentes de Dicromato de Potasio consumidos. El número de moles totales de DEG se puede calcular a partir de éste dato y el hecho de que 20 eq. de $K_2Cr_2O_7$ valoran un mol de DEG. El %mol de DEG se determina a partir de la Ec. (137). Los resultados de cada una de las muestras se reportan en la Tabla 7.

Tabla 7. Contenido de DEG en las muestras de PET

Muestra	% mol DEG
7352	3.1285
9663	2.3056
10388	1.9853

4.3. DETERMINACION DE DISTRIBUCIONES DE PESO MOLECULAR POR GPC

La determinación de la distribución de pesos moleculares se realizó en un Cromatógrafo de Permeación de Geles marca Waters modelo 150C; el solvente empleado fue una mezcla de tetracloruro de carbono con 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol. Las constantes de Mark-Houwink utilizadas se encuentran reportadas en la Tabla 8.

Tabla 8. Constantes de Mark-Houwink utilizadas para GPC

	$k \times 10^3$ ml/g	a
Muestras de PET	200.8970	0.3703
Estandar	5.2230	0.5585

En la Fig. 22 se muestra el cromatograma para el PET 7352. Los resultados obtenidos del mismo se reportan en la Tabla 9.

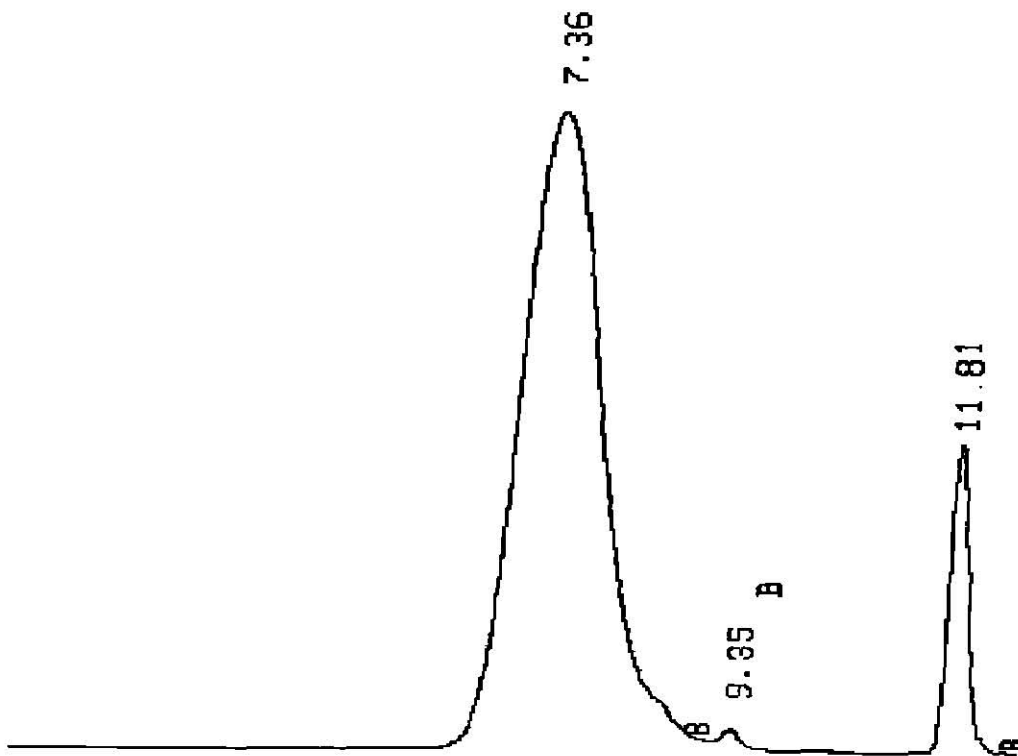


Figura 22. Cromatograma obtenido para PET 7352 por GPC

Tabla 9. Resultados de GPC para PET 7352

Peso molecular promedio numérico \overline{M}_n	19278 g/g-mol
Peso molecular promedio en peso \overline{M}_w	50517 g/g-mol
Peso molecular promedio \overline{M}_z	93654 g/g-mol
Peso molecular promedio $(z+1)\overline{M}_{z+1}$	166970 g/g-mol
Peso molecular promedio viscoso \overline{M}_v	40589 g/g-mol
Polidispersidad	2.6205
$\overline{M}_z/\overline{M}_w$	1.8539
$\overline{M}_z/\overline{M}_n$	4.8581
$\overline{M}_{(z+1)}/\overline{M}_z$	1.7828
Viscosidad Intrínseca estimada por GPC	10.22038 ml/g

En la Fig. 23 se muestra el cromatograma para el PET 9663. Los resultados obtenidos del mismo se reportan en la Tabla 10.

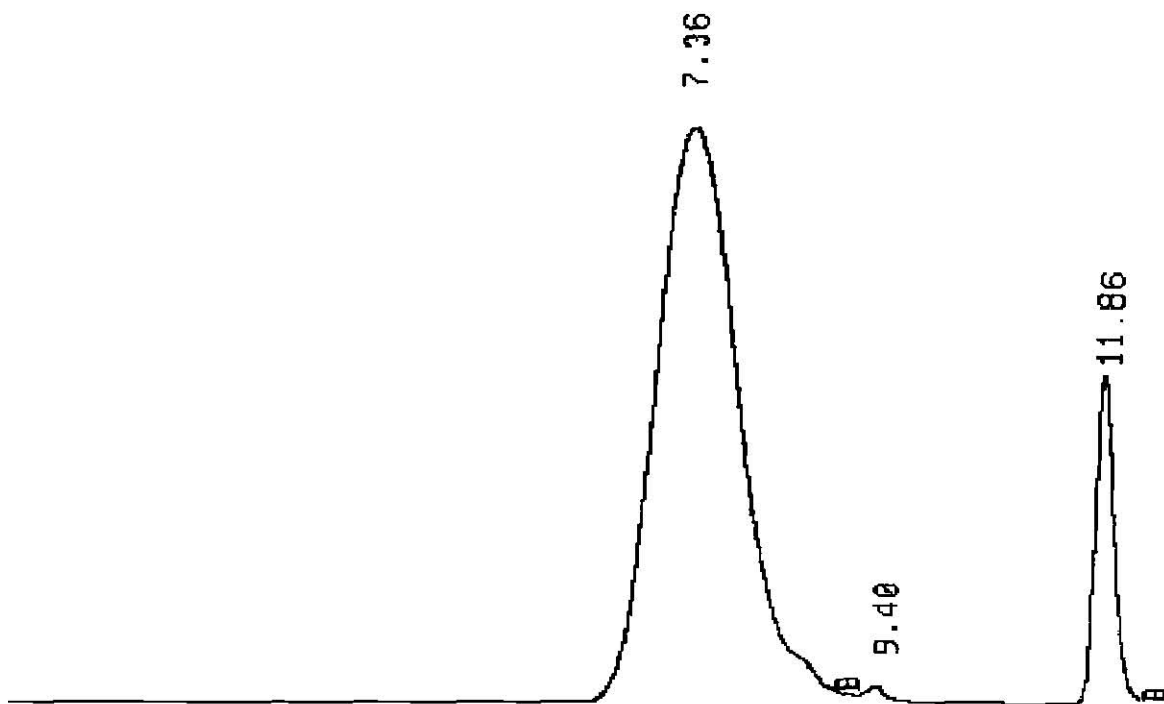


Figura 23. Cromatograma obtenido para PET 9663 por GPC

Tabla 10. Resultados de GPC para PET 9663

Peso molecular promedio (N-1) \overline{M}_{n-1}	4003.5374 g/g-mol
Peso molecular promedio numérico \overline{M}_n	21413 g/g-mol
Peso molecular promedio en peso \overline{M}_w	55097 g/g-mol
Peso molecular promedio z \overline{M}_z	99964 g/g-mol
Peso molecular promedio (z+1) \overline{M}_{z+1}	160790 g/g-mol
Peso molecular promedio viscoso \overline{M}_v	44271g/g-mol
Polidispersidad	2.5731
$\overline{M}_n/\overline{M}_{(n-1)}$	5.3485
$\overline{M}_z/\overline{M}_w$	1.8125
$\overline{M}_z/\overline{M}_n$	4.6637
$\overline{M}_{(z+1)}/\overline{M}_z$	1.6101
Viscosidad Intrínseca estimada por GPC	10.55431 ml/g

En la Fig. 24 se muestra el cromatograma para el PET 10388. Los resultados obtenidos del mismo se reportan en la Tabla 11.

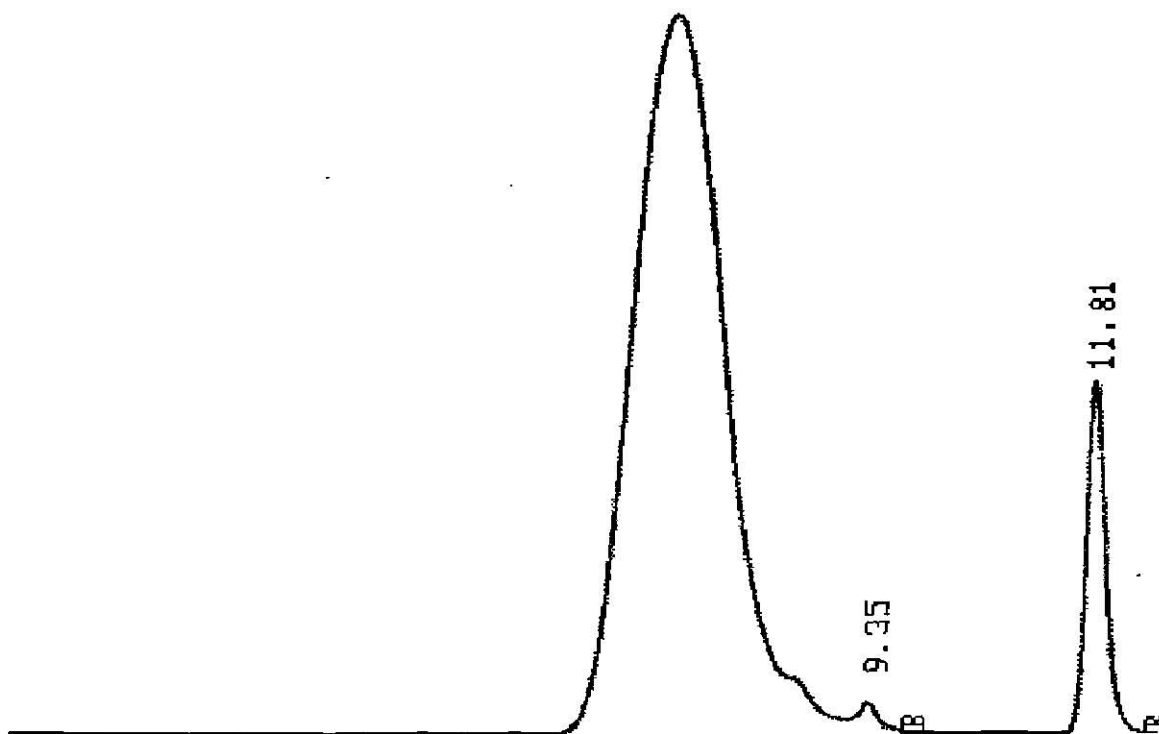


Figura 24. Cromatograma obtenido para PET 10388 por GPC

Tabla 11. Resultados de GPC para PET 10388

Peso molecular promedio (N-1) (\overline{M}_{n-1})	9125 g/g-mol
Peso molecular promedio numérico \overline{M}_n	22609 g/g-mol
Peso molecular promedio en peso \overline{M}_w	72860 g/g-mol
Peso molecular promedio z \overline{M}_z	142280 g/g-mol
Peso molecular promedio (z+1) \overline{M}_{z+1}	233400 g/g-mol
Peso molecular promedio viscoso \overline{M}_v	56407 g/g-mol
Polidispersidad	3.2226
$\overline{M}_n/\overline{M}_{(n-1)}$	7.2846
$\overline{M}_z/\overline{M}_w$	1.9528
$\overline{M}_z/\overline{M}_n$	6.2931
$\overline{M}_{(z+1)}/\overline{M}_z$	1.6404
Viscosidad Intrínseca estimada por GPC	11.54496 ml/g

5. DISCUSION DE RESULTADOS

De acuerdo a la presentación de los resultados de las técnicas de caracterización implementadas en el capítulo anterior, a continuación se discuten los resultados de cada una de ellas resaltando los aspectos experimentales que afectan su sensibilidad y precisión de cada una de las técnicas.

5.1. PESO MOLECULAR

5.1.1. Viscosimetría

Las Figs. 13 a 21 muestran los resultados de viscosimetría de las tres muestras de PET analizadas, PET 10388, 9663 y 7352. En los experimentos en los cuales el rango de concentraciones es de 0.5 a 1g/dl se obtuvo un buen ajuste lineal de los datos experimentales. Las figuras muestran la extrapolación a concentración cero a partir de las ecuaciones de Huggins y de Kraemer (Ecs. 90 y 91). Dichas figuras no coinciden totalmente con el comportamiento predicho en la literatura (Fig. 2). Como las ordenadas al origen no son iguales, la viscosidad intrínseca $[\eta]$ se calculó como el promedio aritmético de los valores correspondientes a la ordenada al origen de cada ajuste.

La ecuación de Huggins es adecuada para el cálculo de la viscosidad intrínseca cuando la viscosidad específica η_{sp} varía entre 0.2 y 0.8, evitando así la adsorción del polímero en las paredes del viscosímetro. En la Tabla 2 se puede observar que la η_{sp} para cada uno de los análisis de las diferentes muestras de PET depende de la concentración de la solución inicial y del peso molecular; por lo tanto, para que la ecuación de Huggins sea aplicable la concentración inicial no debe ser mayor a 1g/dl en el caso del PET 7352, 0.9g/dl para el PET 9663 y 0.73g/dl para el PET 10388; es decir, se debe disminuir la concentración de la solución inicial a medida que aumenta el peso molecular.

Además se ha reportado que un parámetro para saber si el solvente utilizado es apropiado, es que la constante de Huggins debe variar entre 0.3 y 0.5. En la Tabla 12 se reportan las constantes de la ecuaciones de Kraemer (k') y de Huggins (k) y la diferencia entre ambas $k'-k$ (Ec. 92) para cada una de las corridas experimentales. Además se ha

reportado que la comparación entre ambas ecuaciones por medio de la diferencia entre la constante de Kraemer (k') y la de Huggins (k) debe ser de -0.5 .

Para el caso del PET 7352, la constante de Huggins está por arriba o por debajo del rango indicado y el único caso en el que la constante de Huggins es apropiada, el rango de concentración no lo es, que es el caso de la Fig. 16.

En el caso del PET 9663, la constante de Huggins es muy cercana a 0.5 y para el PET 10388 la constante de Huggins está por debajo del límite establecido.

Tabla 12. Constantes de Kaemer (k') y Huggins (k) para el sistema PET/O-Clorofenol a 25°C

Muestra	Figura	k'	k	$k'-k$
7352	13	0.9377	0.9667	-0.8727
7352	14	-0.20458	0.1778	-0.3824
7352	15	-0.18959	0.2475	-0.4321
7352	16	-0.09930	0.4102	-0.5000
9663	17	-0.08369	0.5259	-0.6096
9663	18	-0.07789	0.5279	-0.6058
10388	19	-0.16850	0.2935	-0.4593
10388	20	-0.16288	0.2912	-0.4541
10388	21	-0.2053	0.1833	-0.3886

De los resultados anteriores no se puede decir que el O-clorofenol no es un buen solvente, ya que la determinación de los ajustes depende mucho de las condiciones experimentales. Además existe evidencia en la literatura de que el O-clorofenol es un buen solvente para la determinación de viscosidad intrínseca en esas condiciones [Berkowitz, 1984]. Así pues, las causas de éste desajuste, así como de la diferencia entre las constantes se deben a cuestiones experimentales más que de selección de solvente.

Una de las causas de error experimental de mayor peso es el control de la temperatura, aún cuando se trató de adecuar lo mejor posible el sistema revistiendo el baño con poliestireno para aislarlo del ambiente y con el uso del controlador la temperatura solo se pudo obtener un margen de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Dicha variación de temperatura no es muy adecuada ya que en la literatura generalmente se reportan márgenes de control alrededor de $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$. Otro factor que afecta es la medida del viscosímetro. En la Tabla 2 se puede ver que los tiempos de vaciado del bulbo del viscosímetro por el capilar tanto del solvente puro (t_0) como de las soluciones son muy grandes, lo que puede originar errores, bien sea por variaciones de temperatura a tiempos largos o por hinchamiento de las cadenas poliméricas

debido a la larga exposición de éstas en el solvente. La solución a éste problema es usar un viscosímetro con un mayor diámetro capilar. En la tabla 13 se muestra un análisis de la serie de viscosímetros que puede ayudar a su mejor selección. Una etapa muy importante durante el desarrollo experimental es la homogeneización de la solución una vez que se vacía el solvente in-situ, para lo cual se hizo burbujear aire; además se hizo subir y bajar la solución por el capilar como una forma de lavado.

Tabla 13. Comparación de diferentes tipos de Viscosímetros

tipo de viscosímetro	constante del viscosímetro	tiempo estimado para O-Clorofenol
0B	0.005	547.77 seg
1	0.01	273.88 seg
1C	0.03	91.29 seg

Se requiere de un análisis muy cuidadoso para las mediciones que se efectúen a concentraciones menores a 0.5g/dl. Como ejemplo considérese la Fig. 16 que pertenece a una corrida con PET 7352 donde el rango de concentración es de 0.5 a 0.2g/dl; lo que puede ocurrir es que a bajas concentraciones las moléculas de polímero interactúan tanto con el solvente que comienzan a hincharse, lo que aumenta la viscosidad de la solución. Sin embargo al seguir diluyendo la solución la viscosidad disminuye lo que explica el máximo que existe en los datos experimentales de la Fig. 16. Esta limitación obliga a una selección apropiada de la cantidad de PET y del volumen de solvente inicial y el usado en las diluciones in-situ que se realizan en el viscosímetro.

La determinación de $[\eta]$ para el PET 9663 se muestra en las Figs. 17 y 18 y para el PET 10388 en las Figs. 19 a 21. En ambas muestras la medición de la viscosidad se limitó a concentraciones mayores de 0.4 g/dl para evitar la dispersión de la viscosidad a bajas concentraciones. El ajuste lineal es bastante bueno en todos los casos y se puede considerar que las diferencias entre las ordenadas al origen de las ecuaciones de Huggins y de Kraemer son mínimas logrando así una mejor estimación de $[\eta]$.

El valor representativo de $[\eta]$ para las muestras PET 9663 y PET 10388 se consideró como el promedio de por lo menos 2 diferentes experimentos. De esta manera las viscosidades intrínsecas fueron 0.6653 y 0.9361 para el PET 9663 y el PET 10388, respectivamente.

Se han reportado los parámetros de Mark Houwink para el sistema de PET en O-Clorofenol por diferentes métodos y a distintas temperaturas [Hergenrother, 1984]. Los parámetros usados en este trabajo se seleccionaron por el amplio rango de pesos moleculares en el cual son aplicables [Handbook of Polymers, 1989].

Los pesos moleculares promedio viscoso (\overline{M}_v) de los tres tipos de PET analizados en las condiciones más adecuadas están en el rango encontrado por la técnica de GPC como se muestra en la Tabla 14.

Tabla 14 Comparación de pesos moleculares promedio viscoso medidos por Viscosimetría y por GPC

Muestra	\overline{M}_v (g/mol-g) (GPC)	No. de Figura del Experimento	\overline{M}_v (g/mol-g) (Viscosimetría)
7352	40589	13	31841
7352		14	43965
7352		15	45907
7352		16	39272
9663	44271	17	40198
9663		18	38385
10388	56407	19	66038
10388		20	65969
10388		21	68110

A pesar de que la técnica implementada requiere de más tiempo que las técnicas que se fundamentan en la medición de viscosidad de un solo punto se considera más adecuada, sobre todo si se toma en cuenta que la concentración utilizada en las técnicas de un punto es igual o menor a 0.5 g/dl, que es donde se encontró una mayor dificultad para encontrar reproducibilidad en las mediciones de viscosidad.

5.1.2. Grupos Terminales

5.1.2.1. Determinación de Grupos Hidroxilos

La Tabla 4 muestra los resultados experimentales obtenidos en la determinación de grupos hidroxilos. La sensibilidad del método no es buena ya que pequeños errores experimentales pueden cambiar drásticamente los valores del número de grupos hidroxilos. Una de las causas que pueden afectar la sensibilidad del método es la forma en la que se encuentre el polímero ya que de ello depende la extracción de los grupos y las condiciones finales de la titulación; por ésta razón se utilizó el PET en forma fibrosa. Se encuentra reportado en la literatura que el empleo de PET fibroso no afecta el contenido de grupos terminales por degradación [Karayannidis y col., 1993].

Un error importante se puede originar en el hecho de que el volumen que se titula es muy grande y en consecuencia el volumen de solución titulante es también muy elevado por lo que se requiere un nuevo aforo de la bureta. Esto puede ocasionar un error significativo debido a que una diferencia en la lectura del volumen de solución titulante de 0.1ml origina diferencias de 100mmol/kg en el resultado. Tomando en cuenta que 0.1ml es la mínima escala en la que está graduada la bureta utilizada, se tiene un rango de incertidumbre de 100mmol/kg. Además, el volumen de solución resultante en el análisis no se puede dividir en varias alícuotas debido a que no es homogénea sino una mezcla de sustancias acuosas y no acuosas.

El punto de viraje durante la titulación es otro factor que se debe considerar ya que es muy difícil que a simple vista se pueda determinar con exactitud si hay diferencias en el color de la muestra problema con referencia al blanco. Una alternativa para determinar con precisión el punto final es el uso de un potenciómetro, que no se utilizó debido a la dificultad para conseguir el electrodo adecuado para la medición de la mezcla heterogénea de sustancias acuosas y no acuosas.

En ese sentido se sugirió modificar la técnica para que sea más sensible y permita discriminar en forma adecuada las muestras de diferente peso molecular, para lo cual se utilizó la doble cantidad de polímero pero no hubo ningún cambio en los resultados.

La Tabla 4 indica que los análisis de la muestra de PET 7352 tienen resultados reproducibles. El promedio del número de grupos hidroxilos es de 856.42×10^{-6} mol/g, en el caso del PET 9663 es de 528.26×10^{-6} mol/g y para la muestra PET 10388 el número de grupos hidroxilos es 182×10^{-6} mol/g. Se puede establecer que el número de grupos hidroxilos es cualitativamente correcto ya que disminuye con el peso molecular pero no

corresponden en orden de magnitud a los valores reportados en la literatura. En la Tabla 15 se muestran algunos datos de la literatura [Karayannidis y col., 1993] con los que se pueden comparar los resultados de grupos hidroxilos según los pesos moleculares promedio numérico \overline{M}_n de muestras de PET. Recordando que para las muestras de PET 7352, 9663 y 10388 los \overline{M}_n obtenidos por GPC son 19278, 21413 y 22609 respectivamente.

Tabla 15. Datos de Grupos Terminales y del \overline{M}_n de diferentes muestras de PET [Karayannidis y col., 1993]

\overline{M}_n	#COOHx10 ⁻⁶ molg/g	#OHx10 ⁻⁶ molg/g
19,800	43	58
21,500	27	60
25,000	32	48

La comparación de los resultados de grupos hidroxilos de las muestras de PET 7352, 9663 y 10388 con los de la Tabla 15 de muestras con pesos moleculares \overline{M}_n similares, permite determinar que la cantidad de grupos hidroxilos es un orden de magnitud más grande que las reportadas. Las diferencias encontradas se deben a dos factores, la naturaleza de la muestra y el método de análisis.

La posible causa de la poca sensibilidad que proporciona el método utilizado [Chen y col., 1991] es que sólo es adecuado para pesos moleculares más pequeños, posiblemente del rango de oligómeros. Cabe aclarar que la técnica alterna propuesta por Karayanidids es la que reporta Weisskopf [1988] y aunque es una técnica que reporta grupos terminales totales, la curva de titulación presenta varios puntos de inflexión de los cuales se puede determinar el contenido de cada uno de los grupos terminales que contiene la muestra.

5.1.2.2. Determinación de Gupos Carboxilos

La Tabla 5 indica que los análisis del PET 7352 son reproducibles y que el valor promedio del número de grupos carboxilos es de 11.925x10⁻⁶ molg de COOH/g, que es un valor menor comparado con el reportado por otros autores para muestras similares [Karayannidis, 1993]. Resultados análogos se encontraron para el el PET 9663 y 10388, cuyos valores promedio son 9.45 y 8.9x10⁻⁶ molg/g, respectivamente.

Los problemas involucrados en la determinación de los grupos carboxilos y que pueden afectar los resultados son de tipo experimental y están relacionados a la calidad de los reactivos utilizados. Adicionalmente, un factor crítico es el nivel de degradación que puede sufrir la muestra de PET durante el análisis lo cual modifica drásticamente el número de grupos carboxilos. Además se debe tener en cuenta que el volumen requerido para la titulación es muy pequeño y puede originar resultados muy disímiles. Dada la inestabilidad de las soluciones requeridas, es necesario que el blanco se prepare paralelamente a la muestra que se analiza para que los resultados sean representativos.

La corrección por degradación del polímero no se realizó debido a que se requiere una cantidad apreciable de reactivo para el análisis. Para minimizar este efecto y utilizar las correcciones sugeridas por Pohl [1954], se mantuvo un estricto control de las condiciones experimentales. No obstante, la corrección de Pohl se debe adecuar a las condiciones en las que se haya implementado el análisis para que el cálculo sea más preciso. Por otra parte, se debe tener mucho cuidado en el uso de la microjeringa durante la titulación ya que no hay buen soporte para la misma.

En conclusión, las diferencias encontradas en el número de grupos carboxilos con respecto a los resultados de Karayannidis [1993] se deben principalmente a la naturaleza de la muestra. Los resultados muestran que el número de grupos carboxilos terminales disminuye al aumentar el peso molecular del polímero lo cual es consistente con el hecho de que las muestras de bajo peso molecular tienen un mayor número de cadenas poliméricas, por lo que la técnica es cualitativamente adecuada.

5.1.2.3. Determinación de \overline{M}_n a partir Grupos Terminales

Los resultados del número de grupos hidroxilos y carboxilos conducen a la determinación de los pesos moleculares promedio numérico indicados en la Tabla 6. Estos valores de \overline{M}_n para el PET son más pequeños que los reportados por otros autores para muestras similares [Karayannidis, 1993]. La diferencia se debe principalmente al valor encontrado para el número de grupos hidroxilos.

Si bien es cierto que estos resultados no se pueden utilizar para comparar el \overline{M}_n de la muestra con respecto al determinado por otras técnicas se tiene aun la posibilidad de una comparación relativa de muestras de PET de bajo peso molecular sujetas al mismo análisis; existe una limitación para aplicar la determinación de grupos terminales para muestras de alto peso molecular debido a la pérdida de sensibilidad de la técnica utilizada en la determinación de los grupos hidroxilos.

5.2. CONTENIDO COPOLIMERICO DE DIETILENGLICOL [DEG]

La Tabla 7 muestra los resultados del porcentaje en mol de dietilenglicol. La determinación se realizó por duplicado y se reporta el valor promedio.

Como los tiempos de análisis son prolongados (8hrs.) y el volumen de la solución resultante del análisis es muy grande, se propuso la titulación de varias alícuotas de la solución final con el objetivo de verificar los resultados; los valores indicados en la Tabla 7 corresponden al promedio de por lo menos dos valoraciones de diferentes muestras del mismo polímero.

Como se puede observar en la Tabla 7 el contenido de DEG es de 3.1285%, 2.3056% y 1.9853% para las muestras de PET 7352, 9663 y 10388, respectivamente; es decir el contenido de DEG disminuye con el aumento del peso molecular.

Se puede establecer que el método implementado es adecuado para la determinación del DEG aunque se reconoció la necesidad de un procedimiento para la regenerar la resina de intercambio iónico que garantiza la eliminación de las interferencias iónicas que puedan afectar el punto final de la valoración.

El problema de la regeneración de la columna de intercambio iónico se debe a que es mixta, es decir formada por la mezcla de dos resinas una de intercambio aniónico y otra catiónica y por lo tanto la regeneración se tiene que realizar por separado. La separación se debe realizar a contra reflujo en la columna, pero como no se contó con el equipo necesario se lavó la resina con agua desionizada en varias ocasiones sucesivas; como la resina no se regeneraba totalmente, se sugiere el uso de las dos resinas por separado y pasar la solución primero por una columna de intercambio iónico y después por una aniónica.

5.3. DETERMINACION DE DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES POR GPC

Los resultados de los diferentes pesos moleculares promedio determinados por GPC se encuentran en los rangos reportados en la literatura para el PET [Mourey, T. H. y Balke, S. T., 1994]. Las mediciones con GPC se pueden considerar más confiables que las técnicas de análisis químico convencional siempre y cuando las condiciones de operación del equipo se encuentran optimizadas. El análisis por GPC no está sujeto a los errores de apreciación y se puede estandarizar más fácilmente para realizar análisis comparativos del polímero.

6. CONCLUSIONES

En base a los resultados experimentales y considerando que el objetivo principal de éste trabajo es implementar algunas técnicas de caracterización estructural para el PET como son la determinación del peso molecular promedio numérico \overline{M}_v , peso molecular promedio numérico \overline{M}_n y el contenido de dietilenglicol, se llegó a las siguientes conclusiones

1 Las mediciones de viscosidad son reproducibles en el cálculo de la viscosidad intrínseca en soluciones de polímero cuya concentración esté en el rango de 0.5 a 1g/dl; a concentraciones menores se tiene gran dispersión de los datos experimentales y no es posible establecer una tendencia que permita una determinación adecuada. Además antes de reportar un valor de peso molecular promedio viscoso, se deben cumplir los requerimientos de las constantes de las ecuaciones de Huggins y Kraemer. El peso molecular promedio viscosos (\overline{M}_v) de los tres tipos de PET caracterizados están en el rango reportado en la literatura aunque se acepta que existen limitaciones en el uso del viscosímetro debido a que el control de temperatura debe ser más riguroso.

2 Los resultados de la determinación de grupos hidroxilo para cada una de las muestras de PET utilizadas son cualitativamente correctos, debido a que al aumentar el peso molecular disminuye el contenido de grupos hidroxilos. Los resultados obtenidos difieren en un orden de magnitud con los reportados en la literatura. Las causas que pueden originar la pérdida de sensibilidad del método están asociadas a que el método utilizado solo sea aplicable a muestras de bajo peso molecular y a definir en forma precisa los puntos de viraje durante la titulación con alguna técnica electroquímica. La optimización de este factor permitirá la implementación adecuada de la técnica en la caracterización de grupos hidroxilos del PET.

3 La determinación de Grupos Carboxilos en las muestras de PET 7352 y 9663 son cualitativamente correctos y son del mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura. Los problemas que pueden limitar la aplicación de la técnica en muestras de peso molecular elevado son debido a la degradación de la muestra en el análisis y a la pureza de los reactivos.

4 Los valores del peso molecular promedio numérico (\overline{M}_n) del PET calculados a partir de la determinación de grupos terminales son significativamente menores a los reportados por GPC para las mismas muestras y por la misma técnica para muestras similares [Karayannidis, 1993]. La diferencia se debe al valor del número de grupos hidroxilos. La técnica sigue siendo útil para la comparación relativa de muestras de PET de bajo peso molecular sujetas al diferentes tratamiento.

5 El contenido de dietilenglicol en las muestras del PET disminuye al aumentar el peso molecular. Los resultados son similares a los determinados por otros métodos, por lo que la técnica implementada se considera adecuada para una determinación precisa del contenido del copolímero.

6 Las mediciones con GPC se pueden considerar más confiables que las técnicas de análisis químico convencional debido a que no está sujeto a los errores de apreciación y se puede estandarizar más fácilmente para realizar análisis comparativos del polímero. Los pesos moleculares promedio determinados por GPC son similares a los reportados para dos de las 3 muestras de PET por otros autores [Mourey, T. H. y Balke, S. T., 1994].

7. TRABAJO FUTURO

1. Implementar las mediciones de la viscosidad en un viscosímetro de tipo rotacional de Cono y Plato que posea un control riguroso de temperatura; el único factor que se debe de tomar en cuenta es que la tasa de corte permanezca constante. En la técnica de viscosimetría de cono y plato en lugar de relacionar tiempos se relacionan viscosidades absolutas de soluciones diluidas con el solvente pero el tratamiento matemático es el mismo, incluso las gráficas y las ecuaciones de Huggins y Kraemer.
2. Implementar una técnica alterna para la determinación de grupos hidroxilos, que puede ser un método sugerido por Weiskopf [1988] que aunque tiene la desventaja de que los reactivos no son fáciles de conseguir conduce a mejores resultados para muestras de PET de peso molecular en el rango de interés [Karayannidis y col., 1993].
3. Determinar la velocidad de degradación del polímero en la técnica de grupos carboxilos en las condiciones en las cuáles se lleva a cabo el análisis. Esto conduciría a una determinación mas precisa.

BIBLIOGRAFIA

- Ander, P. y Sonnessa, A. J., "Principios de Química. Introducción a los Conceptos Teóricos", Limusa, México, D.F. (1973)
- Ayres, G. H., "Análisis Químico Cuantitativo", Harla, México, D. F. (1970)
- Billingham N. C., "Molar Mass Measurement in Polymer Science", Logan Page, (1977)
- Billmeyer, R. W., "Textbook of Polymer Science", John Wiley and Sons, New York, (1984)
- Brandrup, J. y Immergut, E. H., "Polymer Handbook", John Wiley and Sons, (1989)
- Kaufman, H. S. y Falcetta, J. J., "Introduction to Polymer Science and Technology and SPE Textbook", John Wiley and Sons, New York, (1977)
- Orozco, D. "Análisis Químico Cuantitativo", Porrúa, México, D.F. (1975)
- Schultz, J., "Polymer Materials Science", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, (1974)
- Sperling, L. H., "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley and Sons, New York, (1986)
- Smith, J. M. y Van Ness, H. C., "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química", McGraw Hill, México, D.F. (1989)
- Uribe V. M. y Mehrenberger P. Y., "Los Polímeros. Síntesis y Caracterización", Limusa México, D.F. (1986)
- Young, R. J., "Introduction to Polymers", Chapman and Hall, (1981)

REFERENCIAS

- Berkowitz, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4353-4361 (1984)
- Chen, J. Y., Ou, C. F., Hu, Y. C. and Lin, C. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1501-1507 (1991)
- Chul-Yung, Ch., *Polym. Lett.*, **2**, 1069-1073 (1964)
- Hergenrother, W. L. and Nelson, Ch. J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2905-2915 (1974)
- Hovenkamp, S. G. and Nunting, J. P., *J. Appl. Polym. Sci. Part A-1*, **8**, 679-682 (1970)
- Jabarin, S. A. and Lofgren, E. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5315-5335 (1986)
- Jackson, J. B. and Longman G. W., *Polymer*, **10**, 873-884 (1969)
- Karayannidis, G. P., Kokkalas, D. E. and Bikiaris, D. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 2135-2142 (1993)
- Kirby, J. R., Baldwin, A. J. and Heidner R. H., *Anal. Chem.*, **37**, (11), 1306-1309 (1965)
- Kokkalas, D. E., Bikiaris, D. N. and Karayannidis, G. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 787-791 (1995)
- Maron, S. H., and Reznik, R. B., *J. Polym. Sci.*, **7**, 309-324 (1969)
- Mourey, T. H. and Balke, S. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1455-1461 (1994)
- Podzimek, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 91-103 (1994)
- Pohl, H. A., *Anal. Chem.*, **26**, 1914-1916 (1954)
- Samanta, S. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1635-1640 (1994)

Shroff, R. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1547-1551 (1965)

Solomon, O. F., and Ciuta, I. Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 683-686 (1962)

Vaidya, U. A and Nadkarni, V. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 194-198 (1987)

Vaidya, U. A and Nadkarni, V. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 775-785 (1988)

Ward Y. M., *Nature*, **180**, 141-142 (1957)

Weisskopf, K., *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, **26**, 1919-1935 (1988)

