

Tema 9. Química Física de los Polímeros

1. Definiciones generales
 - 1.1. Historia
 - 1.2. Definiciones y características
2. Clasificación y tipos de polímeros
 - 2.1. por la composición de sus monómeros
 - 2.2. atendiendo al origen
 - 2.3. clasificación atendiendo a la estructura de la cadena
 - 2.4. clasificación por el comportamiento térmico
 - 2.5. clasificación por el mecanismo de polimerización
 - 2.6. clasificación según aplicación
3. Distribución de pesos moleculares
4. Configuración y conformación
5. Termodinámica de polímeros en disolución
 - 5.1. Entropía configuracional de mezcla
 - 5.2. Contribución energética
 - 5.3. Cálculo del potencial químico
 - 5.4. Comparación de la teoría con resultados experimentales
 - 5.5. Solubilidad de polímeros: Equilibrios de fases
 - 5.6. Cálculo del punto crítico
 - 5.7. Temperatura
 - 5.8. Fraccionamiento
 - 5.9. Limitaciones de la teoría de Flory-Huggins
6. Bibliografía

1. Definiciones generales

Los polímeros son tan antiguos como la vida misma ya que toda la vida en la tierra se basa en tres tipos de polímeros: DNA, RNA y proteínas. Las macromoléculas o polímeros son moléculas con una estructura básicamente covalente entre sus átomos pero que poseen un elevado peso molecular. Se consideran polímeros moléculas con masa moleculares superiores a 10^3 - 10^4 , pudiendo llegar a valores del orden de 10^{10} como el ácido desoxirribonucleico. Este elevado peso molecular, y consecuentemente tamaño, es lo que les confiere unas propiedades peculiares.

1.1. Historia

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

Los primeros polímeros que se sintetizaron se obtenían a través de transformaciones de polímeros naturales. En 1839 Charles Goodyear realiza el vulcanizado del caucho. El nitrato de celulosa se sintetizó accidentalmente en 1846 por el químico Christian Schönbein. El celuloide se invento como resultado de un concurso realizado en 1860 en los Estados Unidos,

cuando se ofrecieron 10.000 dólares a quien produjera un sustituto del marfil (cuyas reservas se agotaban) para la fabricación de bolas de billar. Una de las personas que optaron al premio fue Wesley Hyatt quien invento el celuloide que se fabricaba disolviendo celulosa, un hidrato de carbono obtenido de las plantas, en una solución de alcanfor y etanol. Con el se empezaron a fabricar distintos objetos como mangos de cuchillo, armazones de lentes y película fotográfica. Sin el celuloide no hubiera podido iniciarse la industria cinematográfica a fines del siglo XIX. Durante las décadas siguientes aparecieron de forma gradual más tipos de polímeros totalmente sintéticos. En 1907 Leo Baekeland invento la baquelita, el primer plástico calificado como termofijo o termoestable. La baquelita es aislante y resistente al agua, a los ácidos y al calor moderado por lo que se utilizó rápidamente en numerosos objetos de uso doméstico y componentes eléctricos de uso general. Entre los productos desarrollados durante este periodo están los polímeros naturales alterados, como el rayón, fabricado a partir de productos de celulosa. En 1920 se produjo un acontecimiento que marcaría la pauta en el desarrollo de materiales polímeros. El químico alemán Hermann Staudinger (Premio Nobel en 1953) introdujo por primera vez la idea de que los polímeros son largas cadenas de unidades pequeñas unidas por enlaces covalentes. Esta idea fue confirmada por los trabajos de síntesis de Carothers en la preparación del nailon y del caucho artificial, y sobre todo, por la extraordinaria aportación de Paul Flory (desde 1937, premio nobel en 1974) quien puso los cimientos científicos y desarrollo extensamente las bases teóricas de esta rama de la ciencia. En la década del 30, químicos ingleses descubrieron que el gas etileno polimerizaba bajo la acción del calor y la presión formando un termoplástico al que llamaron polietileno (PE). Hacia los años 50 aparece el polipropileno (PP).

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

El poliestireno (PS) se desarrolló también en los años 30 en Alemania y es un material muy transparente comúnmente utilizado para vasos, manteles, potes y hueveras por sus características que son alta resistencia a la alteración química y mecánica a bajas temperaturas y muy baja absorción de agua. El poliestireno expandido (EPS), una espuma blanca y rígida, se utiliza básicamente para embalaje y aislante térmico. También en este periodo se obtuvo el polimetacrilato de que se comercializó en Gran Bretaña como Perspex, como Lucite en USA y en España como Plexiglás. Este material tiene unas propiedades ópticas excelentes, puede utilizarse para gafas y lentes, o en el alumbrado público o publicitario. Asimismo se crea la primera fibra artificial, el nailon. Su descubridor fue el químico Wallace Carothers, que trabajaba para la empresa Du Pont. Descubrió que dos sustancias químicas como el hexametildiamina y ácido adípico podían formar un polímero que bombeado a través de agujeros y estirados podían formar hilos que podían tejerse. Su primer uso fue la fabricación de paracaídas para las fuerzas armadas estadounidenses durante la Segunda Guerra Mundial, extendiéndose rápidamente a la industria textil en la fabricación de medias y otros tejidos combinados con algodón o lana. Al nailon le siguieron otras fibras sintéticas como por ejemplo el orlón y el acrilán. Durante los años de la posguerra se mantuvo elevado ritmo de los descubrimientos y desarrollos de la industria de los plásticos. En los últimos años, tienen especial interés los avances en los plásticos técnicos, como los policarbonatos, los acetatos y las poliamidas. Se utilizan otros materiales sintéticos en lugar de los metales en componentes para maquinaria, cascos de seguridad, aparatos sometidos a altas temperaturas y muchos otros productos empleados en lugares con condiciones ambientales extremas. En el envasado en botellas y frascos se ha desarrollado vertiginosamente el uso del tereftalato de polietileno (PET), material que viene desplazando al vidrio y al PVC en el mercado de envases

1.2. Definiciones y características

A pesar de su enorme tamaño, las estructuras químicas de las macromoléculas no son muy complicadas. Su relativa simplicidad se debe a que están formadas por una estructura química sencilla que se repite muchas veces. Las macromoléculas son pues poli-meros (muchas partes

polímeros monodispersos se obtienen solamente en condiciones especiales (polímeros biológicos). Los polímeros sintéticos son polidispersos en su mayoría.

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

2. Clasificación y tipos de polímeros

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

2.1. Atendiendo a la composición de sus monómeros:

i) Homopolímeros

ii) Copolímeros. Los copolímeros se pueden dividir en:

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

b) copolímeros alternados: con un ordenamiento regular

~ABABABABA~

c) copolímeros de bloque:

~AAABBBBBAAABBBB~

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

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

iii) Terpolímeros

2.2. Atendiendo al origen se dividen en :

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

2.3. Clasificación atendiendo a la estructura de la cadena

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

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



- iii) redes poliméricas en dos o tres dimensiones al formarse entrecruzamientos provocados por el enlace entre átomos de distintas cadenas
- iv) polímeros en escalera cuando se enlazan dos cadenas mediante diversos enlaces

2.4. Clasificación por comportamiento térmico

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

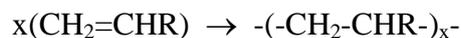
Son termoplásticos el poliestireno, polimetacrilato de metilo, acetato de polivinilo, PVC.

ii) termoestables o termofijos: son resinas que consisten en una mezcla de compuestos de baja masa molecular que reaccionan entre ellos al calentar y se transforman de fluido a un material sólido debido al entrecruzamiento o curado de sus cadenas. Conservan su forma al calentar debido a que sus cadenas son muy rígidas y están entrecruzadas entre si por uniones covalentes, por ejemplo resinas epoxi entrecruzadas, poliuretanos, bakelita.

2.5. clasificación por el mecanismo de polimerización:

i) Polimerización por adición

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



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

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

ii) polimerización por condensación

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

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



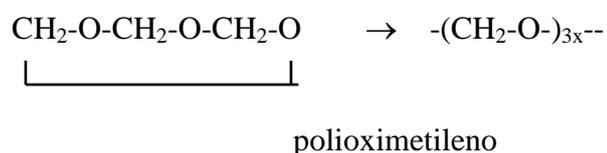
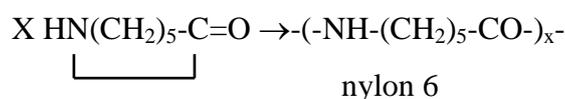
* Ácido dicarboxílico +glicol \rightarrow poliéster + agua



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

iii) polimerización por apertura de anillo

polimerización de monómeros cíclicos por apertura de su anillo mediante un catalizador adecuado.



2.6. Clasificación según la aplicación

- i) Plásticos como el poliestireno, polietileno, policarbonato etc que funden al aumentar la temperatura y se pueden moldear.
- ii) Fibras sintéticas o semi-sintéticas como el nylon.
- iii) elastómeros o caucho: son materiales que presentan propiedades elásticas (elastómeros), pueden sufrir grandes deformaciones, recuperando su forma original una vez cesa la causa que produjo la deformación, por ejemplo goma de caucho
- iv) Recubrimiento y adhesivos

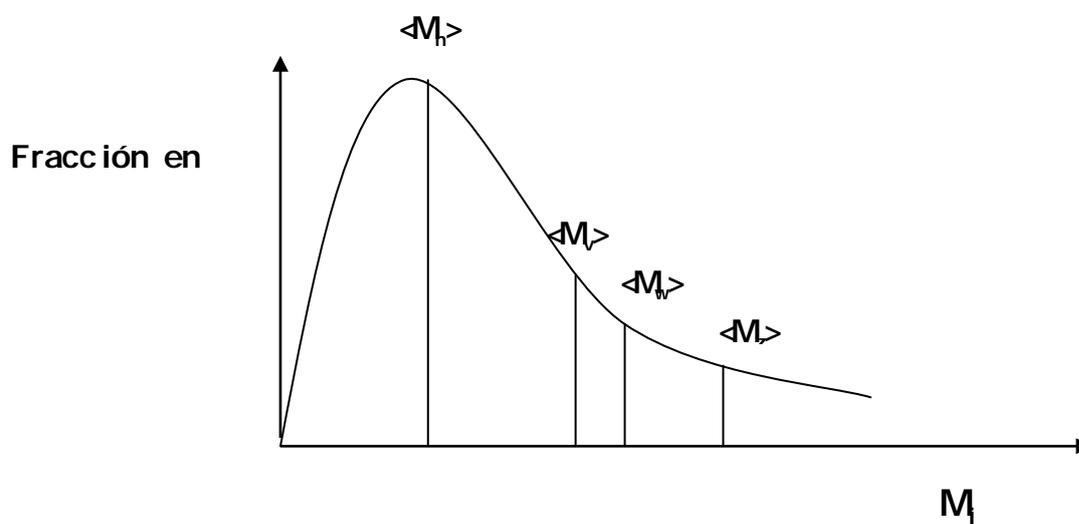
Muchos polímeros pueden presentar unas propiedades u otras dependiendo de la temperatura. Así un elastómero puede transformarse en un vítreo temoplástico si la temperatura desciende por debajo de su temperatura de transición vítrea.

3. Distribución de pesos moleculares

En un polímero, la variable fundamental que controla sus características y propiedades es el peso molecular. Sin embargo, debido a que los métodos de síntesis son procesos aleatorios y estadísticos en los que el crecimiento de la cadena que polimeriza, está influenciado por multitud de variables, el resultado final es que se obtiene un producto formado por cadenas macromoleculares de distinta longitud. Es decir, no se obtiene un peso molecular único sino una distribución de pesos moleculares, más o menos estrecha, dependiendo del método de síntesis. Por ello, los métodos experimentales de determinación del peso molecular proporcionan un valor medio, que será diferente según se emplee una u otra técnica.

En la figura se muestra una curva típica de distribución de pesos moleculares en un polímero sintético. Vemos que existen cantidades apreciables de distinto tamaño, desde los oligómeros hasta las especies de muy alto peso molecular. Es decir, los polímeros son sustancias polimoleculares o polidispersas. Solamente las macromoléculas biológicas, como proteínas y

ácidos nucleicos, que son sintetizados de forma específica por los seres vivos, son monomoleculares o monodispersos.



Vamos a definir los diferentes promedios de peso molecular que aparecen en la figura y corresponden a distintos momentos de la distribución:

i) El peso molecular promedio en número, \bar{M}_n o $\langle M_n \rangle$, se define como:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i \quad (1)$$

N_i es el número de especies de peso molecular M_i ; $\sum N_i$ es el número total de especies y

$x_i = N_i / \sum N_i$ es la fracción en número de la especie de peso molecular M_i .

Se determina experimentalmente por propiedades coligativas como la presión osmótica que cuenta el número de moléculas presentes.

ii) Peso molecular promedio en peso, \bar{M}_w o $\langle M_w \rangle$, se define por la expresión:

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

W_i es el peso de las especies de peso molecular M_i ; $W = \sum W_i$ es el peso total de la muestra y $w_i = W_i/W$ es la fracción en peso de la especie de peso molecular M_i .

Se determina experimentalmente a partir de dispersión de luz que es un método que depende del tamaño de las moléculas mas que del número.

En los métodos usuales de obtención de polímeros lo que se obtiene es el peso de cada fracción, por lo que es conveniente expresar \bar{M}_w en función de las fracciones en peso, w_i .

Teniendo en cuenta que $W_i = N_i M_i$ se obtiene:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i^2}{\sum W_i} = \frac{\sum (N_i M_i)^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (3)$$

haciendo uso de la misma relación, podemos expresar \bar{M}_w en función del número de moléculas:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (4)$$

Las expresiones anteriores para \bar{M}_w y \bar{M}_n en función de N_i constituyen los momentos estadísticos primero y segundo de la distribución de pesos moleculares.

iii) El siguiente promedio (tercer momento estadístico de la distribución) se denomina peso molecular promedio z, \bar{M}_z :

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (5)$$

iv) Se puede definir además el promedio z+1 como el siguiente momento estadístico,

$$\bar{M}_{z+1} = \frac{\sum N_i M_i^4}{\sum N_i M_i^3} \quad (6)$$

\bar{M}_w y \bar{M}_n se determina por medidas de ultracentrifugación y sedimentación.

v) Hay, además, otro valor de peso molecular que se obtiene a partir de medidas de viscosidad y es muy útil por la facilidad de su determinación. Así, el peso molecular promedio viscoso, \bar{M}_v , se define por:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum [\eta] M_i^2}{\sum [\eta] M_i} \right) \quad (7)$$

donde a es un parámetro comprendido entre 0.5 y 1 que se obtiene por medidas de viscosidad en disolución.

Para un polímero polidisperso el valor relativo de cada uno de los promedios es: $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_v$

Teniendo en cuenta el grado de polimerización ya que $M_i = n_i M_0$, donde n_i es el grado de polimerización de la especie i y M_0 el peso molecular de la unidad repetitiva, se puede definir el **grado de polimerización promedio** en número, \bar{n}_n , y en peso \bar{n}_w , como:

$$\bar{n}_n = \sum n_i \quad (8)$$

$$\bar{n}_w = \sum n_i^2 \quad (9)$$

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

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{n}_w}{\bar{n}_n} \quad (10)$$

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

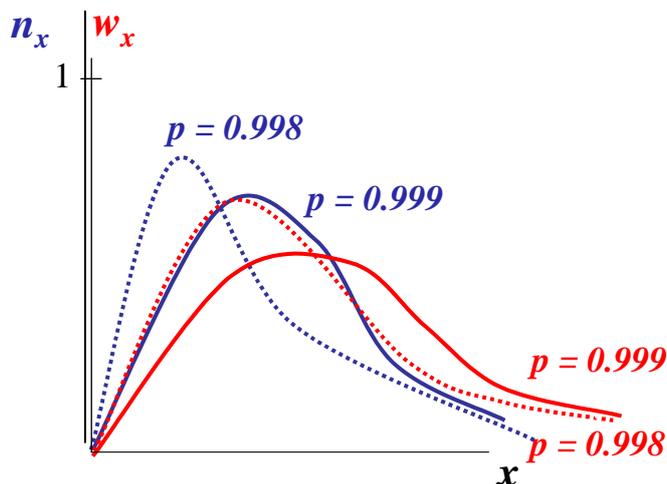
El índice de polidispersidad da sólo una idea de la polidispersidad de la muestra, pero no nos permite conocer como es la distribución completa de pesos moleculares. Una forma mas

precisa es haciendo uso de funciones que describan la totalidad de la curva de distribución entre las que podemos destacar:

i) Distribución mas probable

$$= \frac{w_x}{n_x} \quad (11)$$

donde w_i es la fracción en peso de polímero que posee un grado de polimerización i , es decir,



por cada gramo de polímero hay w_i gramos de polímero de grado de polimerización i . p es un parámetro empírico muy próximo a 1. Ver en la figura la representación gráfica de w_i para diversos valores de p . Cuanto mayor es éste mas ancha es la distribución y mas alto el máximo y el promedio de x .

Distribución mas probable para diversos valores de p

Según esta distribución $I=1+p$.

ii) Función de Schulz-Flory

$$= \frac{z^y}{\Gamma(y)} \quad (12)$$

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

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

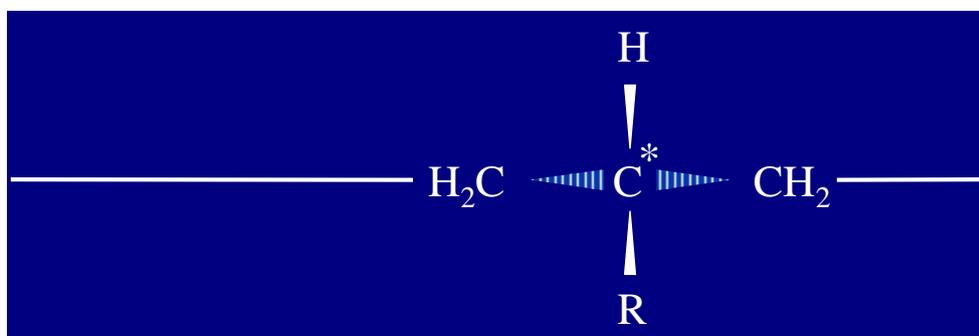
$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2}{\sum M_i} \quad \bar{M}_n = \frac{\sum M_i}{\sum N_i}$$

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

4. Configuración y conformación

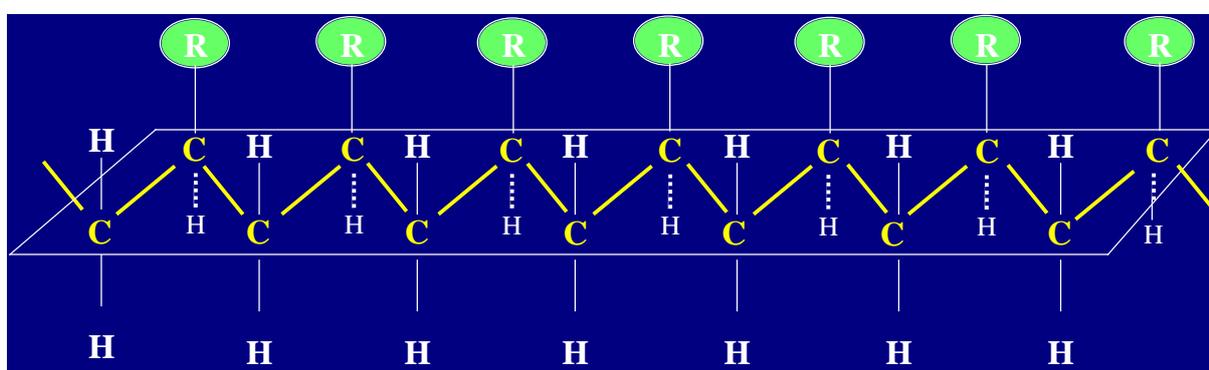
Las propiedades de los polímeros dependen de su constitución química y de la estructura. La estructura global la definen la configuración y la conformación. La **configuración** describe el ordenamiento espacial de los enlaces de la macromolécula y es también responsable de diferentes propiedades que puede presentar un polímero. La **conformación** describe la disposición espacial de la macromolécula, variable con la energía térmica.

Configuración. Consideremos un polímero vinílico (obtenido a partir de un monómero vinílico) en el que el átomo de carbono de la cadena tenga un grupo lateral, $-(\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HR}-)_n$. Existen varias formas de distribución de este grupo a lo largo de la cadena o lo que se conoce como **tacticidad**.

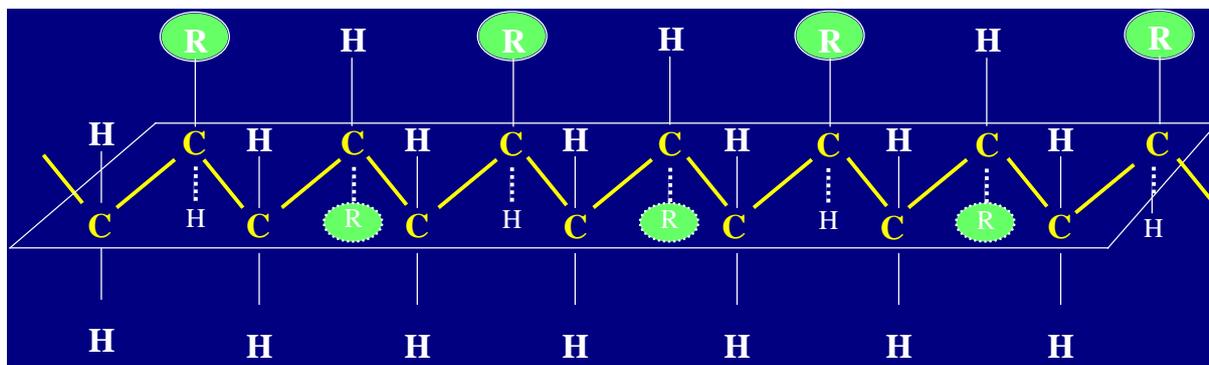


Si todos los grupos se encuentran del mismo lado de la cadena tenemos un polímero **isotáctico**. Si los grupos se encuentran perfectamente alternados, a un lado y a otro de la cadena, el polímero es **sindiotáctico**. Si la distribución es al azar, el polímero se dice que es **atáctico**. (En la figura se ha dibujado las cadenas en su posición todo trans para facilitar la

visualización de la disposición de los grupos pero, en la mayoría de los casos, las cadenas se encuentran enrolladas). Un polímero cuya composición estérica o tacticidad se aproxime a cualquiera de los límites de iso- o sindiotacticidad, es un polímero estéricamente regular o estereorregular. Esta microestructura de la cadena es fundamental en muchos casos ya que las propiedades de dos muestras de un mismo polímero, una atáctica y otra estereorregular pueden ser muy diferentes. Por ejemplo los polímeros estereorregulares pueden cristalizar y los atácticos no, así el polipropileno isotáctico es cristalino y tiene una temperatura de fusión de 170 °C, mientras que el polipropileno atáctico es amorfo y ambos tienen una $T_g = -20$ °C.



Cadenas isotácticas; RRRRRR o SSSSS



Cadenas sindiotácticas; RSRRSRS

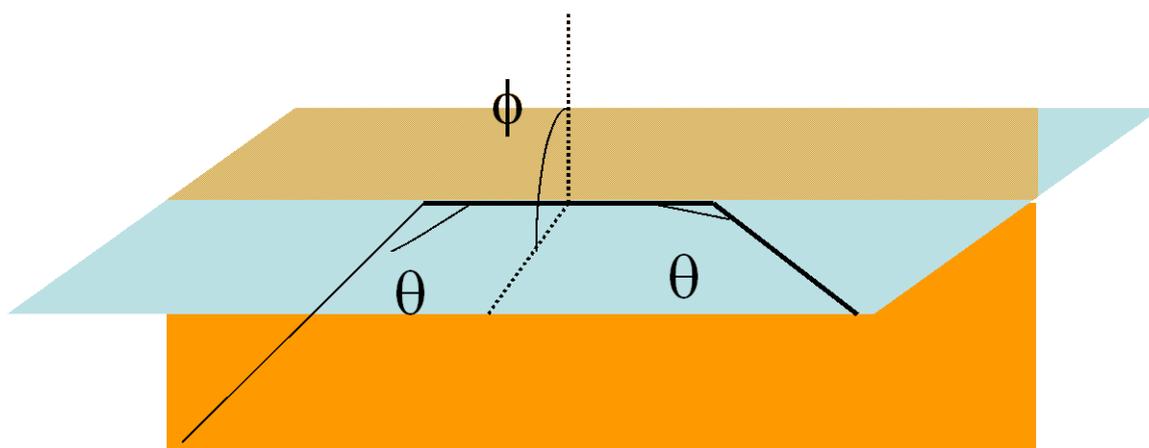
Conformación. La conformación describe la disposición espacial de la macromolécula, variable con la energía térmica e influye en las propiedades de un polímero. Los cambios conformacionales se traducen en una modificación del aspecto espacial de la macromolécula sin que se rompa ningún enlace covalente,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

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

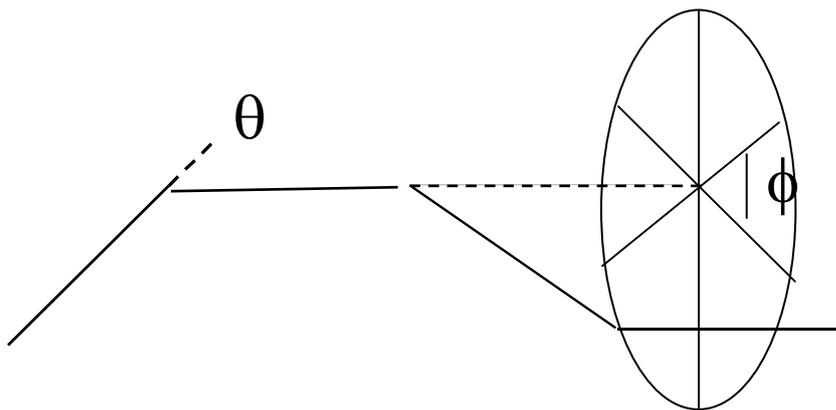
b) **ovillo estadístico**: que es el que presentan los polímeros en disolución y en sus estados sólido-amorfo y fundido. Es el resultado de promediar estadísticamente todas las conformaciones que son accesibles a la macromolécula.

Magnitudes conformacionales

La posición en el espacio de una cadena macromolecular esta definida por tres parámetros: i) longitud de enlace, l ; ii) ángulo de enlace, α y iii) ángulo de rotación interna, ϕ , que es el ángulo diedro que forman entre si los dos planos definidos por el enlace al cual se atribuye ϕ con cada uno de los enlaces contiguos a él en la cadena. Las distintas configuraciones que se generan rotando ϕ suelen denominarse conformaciones o isómeros rotacionales (las longitudes y ángulos de enlace pueden considerarse fijos).



No todas las conformaciones son igualmente probables, tienen la misma energía, esto es función de las interacciones entre las unidades de la cadena que pueden ser de dos tipos: a) interacciones de corto alcance que tienen lugar entre grupos de enlaces consecutivos de la cadena y dependen de los parámetros geométricos de la cadena, l , θ y ϕ ; b) interacciones de largo alcance que tienen lugar entre unidades, separadas por muchos enlaces y que entran en interacción debido a que la cadena se encuentra retorcida sobre si misma. Estas interacciones de largo alcance dan lugar al “volumen excluido” ya que un segmento de la cadena no puede ocupar el espacio de otro. Es muy importante en disolución donde la cadena se encuentra solvatada por el disolvente, el volumen efectivo que cada unidad ocupa y del que excluye a cualquier otra unidad, depende del estado de solvatación y por tanto de las dimensiones reales de la cadena se verán perturbadas. Se denomina **estado θ , no perturbado o sin perturbar** aquel en que la cadena puede considerarse como aislada, sin influencias externas que modifiquen su estado conformacional intrínseco. En el estado no perturbado la configuración de la macromolécula viene determinada sólo por las interacciones de corto alcance.



Para establecer las dimensiones de la macromolécula se define: i) la distancia extremo a extremo cuadrática medio, $\langle r^2 \rangle$,

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i,j} \langle r_{ij}^2 \rangle \quad (13)$$

y ii) el radio de giro cuadrático medio, $\langle s^2 \rangle$ que se define respecto al centro de masas.

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle s_{ij}^2 \rangle \quad (14)$$

Los valores que corresponden al estado no perturbado se indican con subíndice 0: $\langle r^2 \rangle_0$ y $\langle s^2 \rangle_0$.

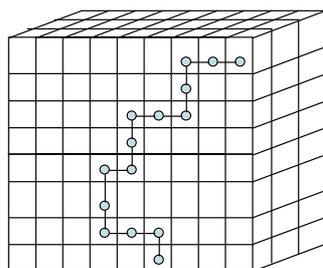
5. Termodinámica de polímeros en disolución

Vamos a estudiar a continuación la termodinámica de disoluciones de polímeros formadas por un disolvente, componente 1 y un polímero, componente 2. Estas dan mucha información de las macromoléculas y se ha observado que presentan un comportamiento peculiar, debido al alto peso molecular del polímero, y que se manifiesta en grandes desviaciones respecto del comportamiento ideal (representado por $\Delta H = \Delta V = 0$; $\Delta S = -\Delta G/T > 0$). En las disoluciones de polímeros $\Delta H \neq 0$; $\Delta V \neq 0$ y ΔS tiene un valor mucho menor debido a la desproporción de

tamaños entre el disolvente y el soluto polimérico. El menor valor de ΔS implica que el desorden introducido al disolver un polímero es menor que el que corresponde a una disolución ideal.

Para el estudio termodinámico necesitamos conocer el valor de la energía libre de mezcla: $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$, a partir de la cual se puede determinar el potencial químico de la disolución y así determinar todas las propiedades de la disolución. Se va a realizar el estudio por etapas, primero se va a obtener la entropía configuracional de la disolución considerando las posibles configuraciones del sistema, es decir, contando el número de modos de ordenar las moléculas de disolvente y de soluto en la disolución. A continuación se determinan las otras contribuciones a ΔS , siendo especialmente importantes las que derivan de efectos energéticos o interacciones.

5.1. Entropía configuracional de mezcla



En una primera aproximación Flory y Huggins evaluaron la energía libre de mezcla ($\Delta G_M = -T\Delta S_M$) para una disolución atérmica ($\Delta H_M = 0$) calculando el término ΔS_M configuracional por la termodinámica estadística a través de la relación de Boltzmann: $S = k_B \ln \Omega$, donde k_B es la constante de Boltzmann y la entropía viene dada por el número de configuraciones, Ω , o estados igualmente probables del sistema. Así la variación de entropía configuracional del sistema se obtiene a partir de $\Delta S = k_B \ln \left(\frac{\Omega}{\Omega_0} \right)$, siendo Ω el número de configuraciones de la mezcla y Ω_0 las configuraciones de los componentes puros por separado. Para representar a

la disolución se considera un modelo reticular según el cual el volumen total del sistema se divide (mentalmente) en celdillas todas iguales, n_0 . El tamaño de las celdillas se escoge de modo que en cada una de ellas quepa exactamente una de las n_1 moléculas de disolvente. El polímero, de mayor tamaño, necesitara ocupar mas celdillas. Si r es el cociente entre volúmenes molares del polímero y el disolvente, $r=V_2/V_1$, este valor será el número de celdillas que ocupa cada una de las n_2 macromoléculas. Como entre soluto y disolvente se ocupa todo el volumen de la disolución: $n_0=n_1+r n_2$.

Cada cadena polimérica está compuesta por muchos eslabones. Estas cadenas son, en principio, flexibles y pueden adoptar contornos retorcidos en el espacio. Según esto, la representación esquemática de una macromolécula en el retículo de la disolución, es como la dada en la figura. El retículo formado por la división arbitraria del espacio en celdillas tiene un índice de coordinación que llamaremos z .

En este modelo reticular se puede calcular fácilmente el número de configuraciones Ω contando el número de modos posibles de colocar n_2 moléculas en el retículo, con la restricción de que cada una de ellas ocupe r celdillas concatenadas. Basta calcular los modos distintos de colocar las macromoléculas, pues, una vez situadas éstas, el disolvente rellena los huecos de un modo único, por ser sus moléculas indiscernibles. Para calcular vamos a seguir el siguiente procedimiento.

Supongamos que ya hay j macromoléculas colocadas en el retículo, y veamos cual es el número de configuraciones posibles para colocar una molécula mas, la $j+1$. El número de celdillas libres para el primer eslabón de la molécula j es n_0-jr . Una vez colocado el primer eslabón en una de estas celdillas, el segundo eslabón sólo puede colocarse en una de estas z celdillas contiguas a la primera. Algunas de éstas estarán ya previamente ocupadas por las j macromoléculas anteriores. Si llamamos f_j a la probabilidad de que una celdilla cualquiera del retículo esté ocupada después de haber introducido j macromoléculas, el segundo eslabón de la cadena $j+1$ podrá ocupar $z(1-f_j)$ lugares. El tercer eslabón podrá ocupar $(z-1)(1-f_j)$ pues se halla en la misma situación que el segundo, salvo que uno de los z lugares contiguos a éste se encuentra ya ocupado por el primer eslabón.

Igualmente les ocurre a todos los eslabones subsiguientes, desde el tercero hasta el r. El número de configuraciones para la macromolécula j+1 es, por tanto:

$$\Omega_{j+1} = \left(\frac{V - v_j}{V} \right) \left(\frac{V - v_j}{V} \right)^{-1} \left(\frac{V - v_j}{V} \right)^{-1} \quad (15)$$

y el número total para las n_2 macromoléculas:

$$\Omega = \frac{1}{n_2!} \prod_{j=1}^{n_2} \Omega_j \quad (16)$$

puesto que, al ser indistinguibles, las permutas de macromoléculas no hacen sino repetir configuraciones ya contadas.

Supongamos que $1 - f_j$ es proporcional al hueco formado por las j macromoléculas:

$$1 - f_j = \frac{V - v_j}{V} \quad (17)$$

o lo que es lo mismo:

$$f_j = \frac{v_j}{V} \quad (18)$$

sustituyendo la ecuación 18 en la ecuación 16 tenemos:

$$\Omega = \frac{1}{n_2!} \prod_{j=1}^{n_2} \left[\frac{V - v_j}{V} \right]^{-1} = \frac{1}{n_2!} \prod_{j=1}^{n_2} \left[\frac{V - v_j}{V} \right]^{-1} \prod_{j=1}^{n_2} \left[\frac{V - v_j}{V} \right] \quad (19)$$

como $(n_0/r) - (l-1)$ varía desde $(n_1/r) + 1$ para $l = n_2$ hasta $(n_1/r) + n_2 = n_0/r$, para $l = 1$, se puede escribir:

$$\prod_{j=1}^{n_2} \left[\frac{V - v_j}{V} \right] = \frac{V!}{(V - n_2)!} \quad (20)$$

y sustituyendo en la ecuación 19 nos queda:

$$\Omega = \frac{1}{n_2!} \left[\frac{V!}{(V - n_2)!} \right] \left[\frac{V!}{(V - n_2)!} \right]^{-1} = \frac{1}{n_2!} \left[\frac{V!}{(V - n_2)!} \right] \left[\frac{V!}{(V - n_2)!} \right]^{-1} \quad (21)$$

tomando logaritmos a la expresión anterior y considerando que $S = k_B \ln \Omega$ se obtiene:

$$S = -k_B \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_2}{n} \right) \right] \quad (22)$$

Aplicando la aproximación de Stirling, $\ln n! \approx n \ln n - n$, se llega a:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_2}{n} \right) \right] + k_B \left[n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2 - n \ln n \right] \\ &= -k_B \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n} + n_2 \ln \frac{n_2}{n} \right] + k_B \left[n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2 - n \ln n \right] \\ &= -k_B \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n} + n_2 \ln \frac{n_2}{n} \right] + k_B \left[n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2 - n \ln n \right] \end{aligned} \quad (23)$$

Esta es la entropía total de la disolución. De ella hay que restar la de los componentes puros para obtener entropía configuracional de mezcla ΔS_M^{conf} . Las entropías de los componentes puros las podemos obtener a partir de la expresión 23 considerando $n_1=0$ y $n_2=0$, respectivamente para soluto y disolvente. De esta forma se obtiene:

$$\Delta S_M^{\text{conf}} = -k_B \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n} + n_2 \ln \frac{n_2}{n} \right] \quad (24)$$

Esta es la variación de entropía debida a las posibles configuraciones del sistema, o entropía configuracional de la mezcla. Podemos escribirla en términos de concentraciones relativas, en lugar de número de moléculas para ello es útil definir la fracción de volumen del disolvente y del polímero, ϕ_1 y ϕ_2 , respectivamente como:

$$\phi_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (25)$$

$$\phi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (26)$$

Considerando que según el modelo $r=V_2/V_1$ y $n_0=n_1+rn_2$, dividiendo las dos expresiones anteriores por V_1 , se obtiene que $\phi_1=n_1/n_0$ y $\phi_2=n_2r/n_0$ por lo que sustituyendo en la expresión 24 se llega a:

$$\Delta S_M = -R \left[\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2 \right] \quad (27)$$

Si la disolución fuera ideal se hubiera obtenido:

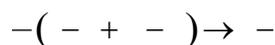
$$\Delta S_M = -R \left(\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2 \right) \quad (28)$$

La diferencia con la disolución polimérica es que en la ideal aparecen fracciones molares en lugar de fracciones en volumen. Lo que cuenta de cada molécula en la disolución polimérica es el volumen que ocupa. Desde el punto de vista del volumen no cuenta igual una macromolécula que una molécula de disolvente, por ello ΔS_M^{conf} viene dada por la fracción del volumen total que ocupa cada clase de moléculas y no por el número relativo de estas o fracción molar. Cuando $r=1$ se obtiene el valor ideal.

5.2. Contribución energética

Las disoluciones macromoleculares se desvían de la idealidad porque su entropía configuracional no coincide con la ideal y además porque el calor de mezcla no es nulo. El balance energético ($\Delta H \neq 0$) es el cambio energético que acompaña de pasar de polímero y disolvente en su estado puro a la disolución (polímero+disolvente). En la disolución se forman contactos entre los eslabones del polímero y el disolvente a expensas de los contactos polímero-polímero y disolvente-disolvente. Como consecuencia de la variación de energía que acompaña a estos contactos, las distintas configuraciones del sistema no tienen todas igual energía. No todas las configuraciones posibles son igualmente probables y la entropía del sistema real no coincide con la entropía configuracional. Existe una contribución energética a ΔS .

Llamamos ΔG_{12} a la parte de la energía de Gibbs de mezcla que es debida a interacciones y que engloba tanto ΔH como a la contribución energética de ΔS . No es posible calcular rigurosamente ΔG_{12} ya que sería necesario conocer todas las energías de interacción presentes en el sistema. Se logra plantear de un modo semiempírico. Para lo que se define ΔW_{12} como una energía de Gibbs asociada al proceso energético en el que se deshacen los contactos polímero-polímero y disolvente-disolvente de los componentes puros para formarse un contacto eslabón de polímero-disolvente en la disolución, es decir, el proceso:



El número de contactos 1-2 se calcula a partir del modelo reticular determinando el número de moléculas de disolvente que están en celdillas contiguas a las ocupadas por el polímero que están en contacto con el, es decir,

- número de eslabones de polímero: $n_2 r$
- número de celdillas que rodean a cada uno de ellos: z o número de coordinación de la red.
- fracción de celdillas ocupadas por disolvente: ϕ_1

Con esto el número de celdillas contiguas al polímero ocupadas por disolvente se calculará como el producto de los tres términos anteriores: $n_2 r z \phi_1$

El valor de ΔG_{12} se obtiene multiplicando el número de contactos 1-2 por el balance de energía de Gibbs correspondiente a cada uno, ΔW_{12} :

$$\Delta G_{12} = n_2 r z \phi_1 \Delta W_{12} \quad (29)$$

como $n_1 \phi_2 = n_2 r \phi_1$, también se puede escribir:

$$\Delta G_{12} = n_1 z \phi_2 \Delta W_{12} \quad (30)$$

Se define un parámetro de interacción adimensional y función del inverso de la temperatura polímero-disolvente, χ_1 , como:

$$\chi = \frac{\Delta}{n_1} \quad (31)$$

con lo que se puede escribir la expresión 30 como:

$$\Delta G_{12} = k_B T \left[n_1 \ln \chi + n_2 \ln \phi \right] \quad (32)$$

De esta forma se puede obtener la variación de energía libre de Gibbs sustituyendo en

$\Delta G = \Delta G_{12} - \Delta G_{11} - \Delta G_{22}$ con lo que se obtiene:

$$\Delta G = k_B T \left[n_1 \ln \chi + n_2 \ln \phi \right] \quad (34)$$

En este formalismo el parámetro χ no se puede calcular “a priori” y se obtiene a partir de datos experimentales.

5.3. Cálculo del potencial químico

El potencial químico del componente p (p=1, 2; \neq p=1,2) en la mezcla se calcula a través de

$$\Delta \mu_p = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_p} \right)_{T, P, n_{j \neq p}} \quad \text{considerando que el número de moles } n_p = \frac{m_p}{M_p}.$$

Calculamos el potencial químico del disolvente:

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_1, n_2} \quad (35)$$

El primer término será:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_1, n_2} = \left(\frac{\partial (k_B T [n_1 \ln \chi + n_2 \ln \phi])}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_1, n_2} = k_B T \left(\ln \chi + 1 \right) \quad (36)$$

ya que:

$$\left(\frac{\partial(\phi)}{\partial}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial +}\right) = \dots = \phi(-\phi) = \phi \quad (37)$$

Y el segundo término:

$$\left(\frac{\partial\Delta}{\partial}\right) = \left(\frac{\partial\Delta}{\partial}\right) = \left(\frac{\partial(-(\phi + \phi))}{\partial}\right) = -\left(\phi + (-)\phi\right) \quad (38)$$

ya que:

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial}\right) = \frac{1}{\phi}\left(\frac{\partial}{\partial +}\right) = \frac{1}{\phi}\left(\frac{-}{+(-)}\right) = \dots = -\phi = \phi \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial}\right) = \frac{1}{\phi}\left(\frac{\partial}{\partial +}\right) = \frac{1}{\phi}\left(\frac{-}{+}\right) = \dots = -\frac{\phi}{\phi} \quad (40)$$

con lo que se llega a:

$$\Delta\mu = \left(\phi + (-)\phi + \chi\phi\right) \quad (41)$$

Los dos primeros términos son configuracionales y el tercero energético.

En la deducción del potencial químico del disolvente según la teoría de Flory-Huggins se ha supuesto que el soluto es monodisperso ya que r tiene un valor único. Si se tiene en cuenta la polidispersidad se sustituye r por \bar{r} , promedio numérico de todos los r presentes.

De la misma forma se puede obtener el potencial químico del soluto. Si el polímero es polidisperso, no habrá un único valor de $\Delta\mu_2$ sino un potencial químico para cada uno de los pesos moleculares presentes, r_i :

$$\Delta\mu = \left(\phi + -\phi - \phi + \chi\phi\right) \quad (42)$$

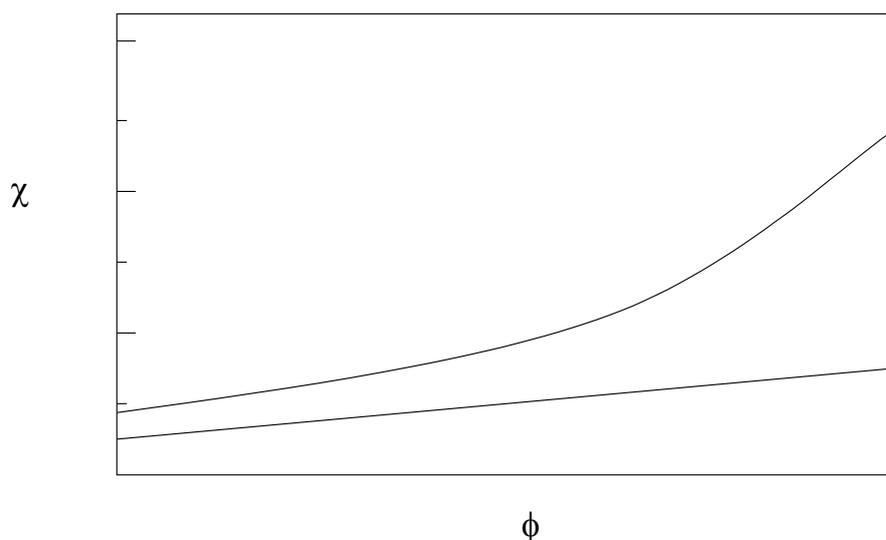
5.4. Comparación de la teoría con resultados experimentales

La validez de la teoría de Flory-Huggins puede comprobarse determinando experimentalmente el potencial químico del disolvente a partir de medidas de presión de vapor de la disolución o de la presión osmótica.

La teoría proporciona valores de $\Delta \chi_1$ en función de la concentración de polímero expresada como fracción en volumen con un parámetro χ_1 . El valor de este parámetro es característico de cada pareja polímero-disolvente a cada temperatura. Comparando los resultados experimentales de $\Delta \chi$ con la expresión teórica permite determinar el valor de χ_1 .

Según su definición, χ_1 es independiente de la composición del sistema y sólo depende de la temperatura, lo que no se cumple para la mayoría de los sistemas polímero-disolvente, como se observa en la figura.

En general, la expresión de $\Delta \chi_1$ describe satisfactoriamente el comportamiento seguido por sistemas no muy polares a concentraciones no muy diluidas.



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

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

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

5.5. Solubilidad de polímeros. Equilibrios de fases

El proceso de disolución de un polímero es lento y consiste en un hinchamiento del polímero por penetración (solvatación) de las moléculas de disolvente y desenmarañamiento de las cadenas al solvatare el disolvente. Si las condiciones termodinámicas son favorables se formara una única fase líquida homogénea o si no lo son la disolución será sólo parcial y la fase en disolución líquida coexistirá con la fase de sólido hinchado. La existencia de una o dos fases lo vamos a estudiar en función de como varía el potencial químico con la concentración de polímero, con la temperatura y con el disolvente, como es habitual, pero además aquí tendrá importancia el peso molecular. Así, si el sistema evoluciona a partir de una sistema homogéneo donde sólo tenemos una fase con dos componentes cuya composición

es ϕ_1 y ϕ_2 y un potencial para cada uno de ellos, hacia un sistema heterogéneo donde aparecen dos fases. En cada una de las fases (fases ' y ") tendremos distintas composiciones de los dos componentes ((ϕ_1', ϕ_2') y (ϕ_1'', ϕ_2'')) y una vez alcanzado el equilibrio se cumplirá que:

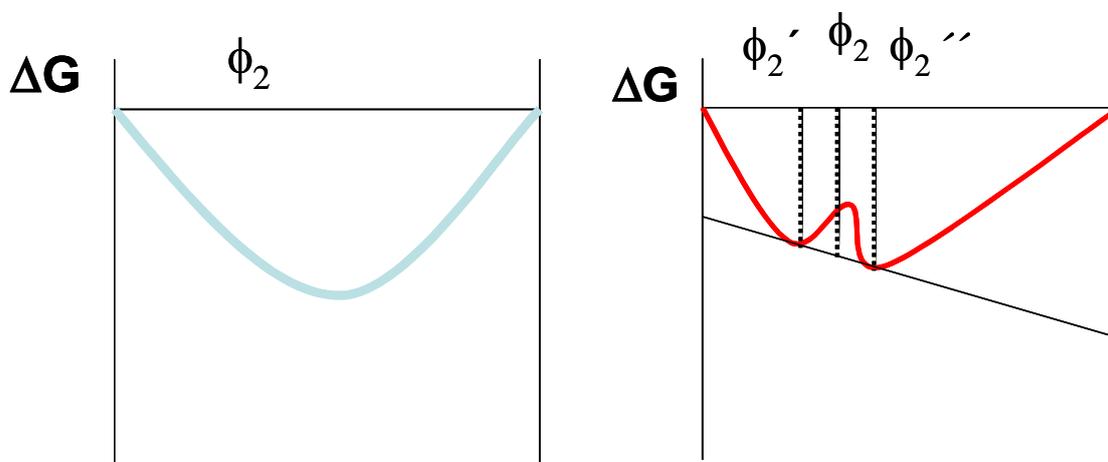
$$\Delta\mu_1(\phi_1', \phi_2') = \Delta\mu_1(\phi_1'', \phi_2'') \quad \text{y} \quad \Delta\mu_2(\phi_1', \phi_2') = \Delta\mu_2(\phi_1'', \phi_2'')$$

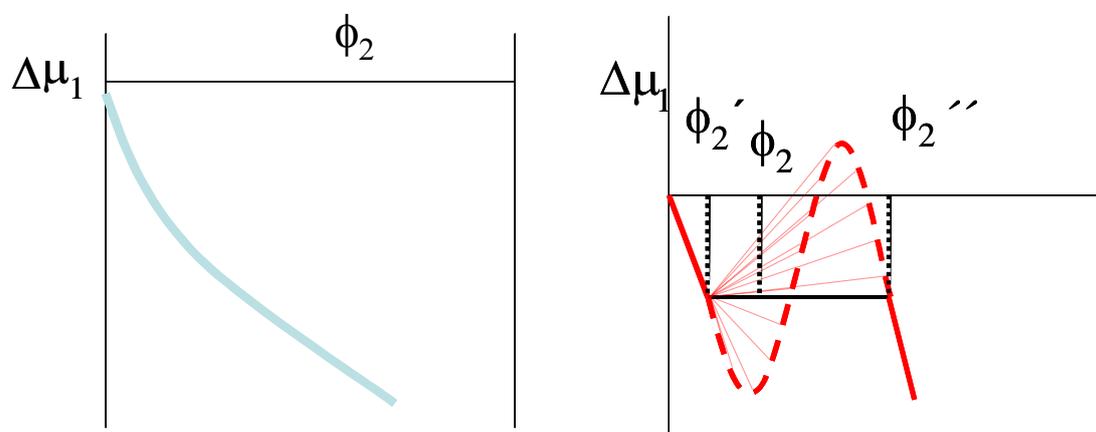
Utilizamos el potencial químico obtenido a partir de la teoría de Flory-Huggins para el disolvente, $\Delta\mu_1$, y para cada una de las especies i del polímero considerado como polidisperso, $\Delta\mu_i$ los cuales vienen en función de ϕ_1 , ϕ_2 , r_i , χ , ϕ_1 y T :

$$\Delta\mu = \left(\phi + \left(-\frac{1}{r} \right) \phi + \chi \phi \right) \quad (43)$$

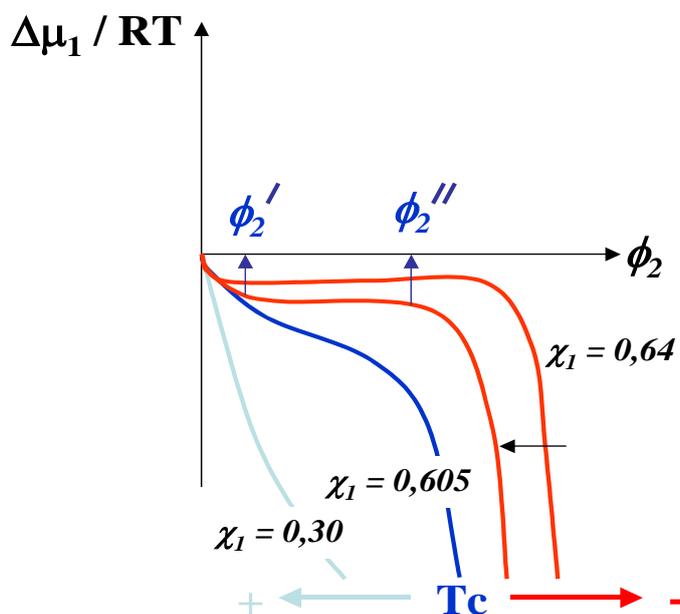
$$\Delta\mu = \left(\phi + -\phi - \frac{1}{r} \phi + \chi \phi \right) \quad (44)$$

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



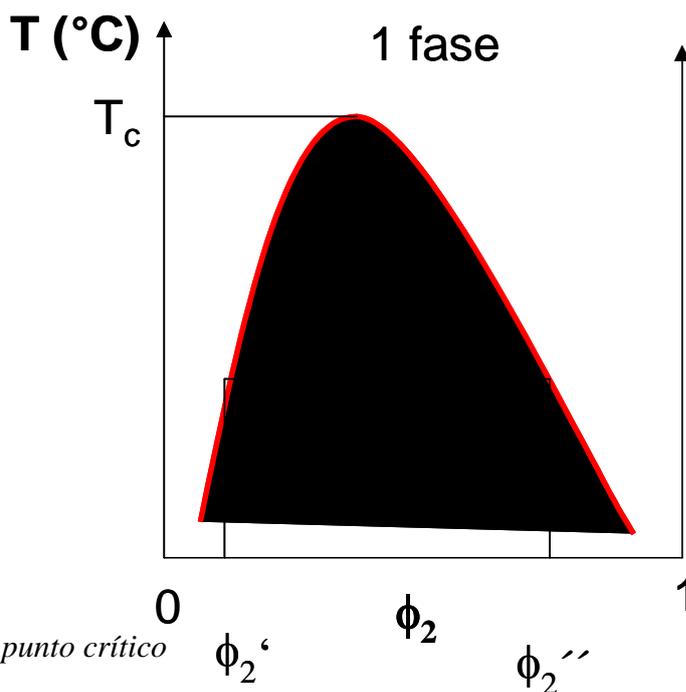


En la siguiente figura se representa $\Delta\mu_1/RT=f(\phi_2)$ para un valor dado de ϕ_1 y diversos $\phi_1 = z\Delta W_{12}/RT$ o varias T. Cada curva es una isoterma del sistema. A medida que ϕ_1 aumenta, T disminuye. Estas isotermas indican: para $\phi_1 = 0,30$, es decir, a alta temperatura o ϕ_1 baja, $\Delta\mu_1$ es función uniforme de ϕ_2 , el sistema es homogéneo. Al aumentar ϕ_1 o disminuir la temperatura, llega un momento que $\Delta\mu_1/RT$ no es una función uniforme habiendo más de una composición con igual valor del potencial químico. El sistema es heterogéneo, condición de equilibrio de dos fases:



$\Delta\mu(\phi) = \Delta\mu(\phi)$. Las curvas punteadas (en la anterior figura) son las isothermas teóricas, en realidad para un sistema heterogéneo sufren una discontinuidad. La rama de la isoterma para una composición ϕ_2 tal que $\phi_2 \leq \phi_2'$ representa la variación de $\Delta\mu_1$ con ϕ_2 en las disoluciones diluidas, antes de alcanzarse la separación de fases. La otra rama ($\phi_2 \geq \phi_2''$) representa la variación de $\Delta\mu_1$ con ϕ_2 para las disoluciones más concentradas o polímero hinchado de disolvente. Para $\phi_2' < \phi_2 < \phi_2''$ el sistema se separa en dos fases en equilibrio de composición ϕ_2' y ϕ_2'' . Las isothermas teóricas correspondientes a un sistema heterogéneo tienen un punto de inflexión en el cual la pendiente de la curva es positiva. Dicha pendiente es tanto menor cuanto mayor es la temperatura de la isoterma. Se alcanza una temperatura a la cual dicha pendiente se anula, esta es la temperatura crítica superior y la isoterma crítica. El punto de inflexión de pendiente nula es el punto crítico. Para temperaturas superiores a la crítica el sistema se mantiene homogéneo a cualquier concentración. Para temperaturas

inferiores a ella hay un intervalo de concentraciones ($\phi' < \phi < \phi''$) dentro del cual el sistema se separa en dos fases (como se observa en la figura $T=f(\phi_2)$ que se obtiene a partir de $\Delta\phi/RT=f(\phi_2)$ a varias T). La diferencia de composición entre las dos fases en equilibrio disminuye a medida que la temperatura se acerca al valor crítico hasta que en la isoterma crítica ambas fases coinciden en composición. Este comportamiento teórico está de acuerdo con los diagramas de fases experimentales.



5.6. Cálculo del punto crítico

El conocimiento del punto crítico de un sistema polímero-disolvente da información acerca de la mayor o menor solubilidad ya que dicho punto representa el máximo que delimita la zona de temperaturas y composiciones dentro de la cual el sistema no es homogéneo y se separa en fases.

Podemos localizar teóricamente el punto crítico imponiendo sobre $\Delta\phi$ las condiciones de que pase por un punto de inflexión cuya pendiente sea nula, es decir;

$$\frac{\partial \Delta\mu}{\partial \phi} = \frac{\partial^2 \Delta\mu}{\partial \phi^2} = 0 \quad (45)$$

teniendo en cuenta la expresión de Flory-Huggins:

$$\Delta\mu = \left(\phi + \left(-\frac{1}{\phi} \right) \phi + \chi \phi \right) \quad (46)$$

Se obtiene:

$$\frac{\partial \Delta\mu}{\partial \phi} = \left(-\frac{1}{\phi} + -\frac{1}{\phi} + \chi \phi \right) = \quad (47)$$

y

$$\frac{\partial \Delta\mu}{\partial \phi} = \left(-\frac{1}{\phi} + \chi \right) = \quad (48)$$

De la ecuación 48 se obtiene:

$$\chi = \frac{1}{\phi} \quad (49)$$

y sustituyendo en la ecuación 47:

$$-\frac{1}{\phi} + -\frac{1}{\phi} + \frac{\phi}{\phi} = -\frac{1}{-\phi} + -\frac{1}{-\phi} + \frac{\phi}{-\phi} = \quad (50)$$

$$-\frac{1}{-\phi} + -\frac{1}{-\phi} \left(-\frac{1}{\phi} \right) + \phi = \quad (51)$$

$$\phi \left(-\frac{1}{\phi} \right) + \phi - \frac{1}{\phi} = \quad (52)$$

se obtiene una ecuación de segundo grado con una solución negativa y la otra físicamente aceptable que es la composición del punto crítico:

$$\phi = \frac{1}{1 + \sqrt{F}} \quad (53)$$

$$\phi = \frac{1}{1 + \sqrt{F}} \quad (54)$$

Sustituyendo en 49 se obtiene el parámetro del punto crítico:

$$\chi = -\left(+ \frac{1}{\sqrt{F}} \right) \quad (55)$$

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

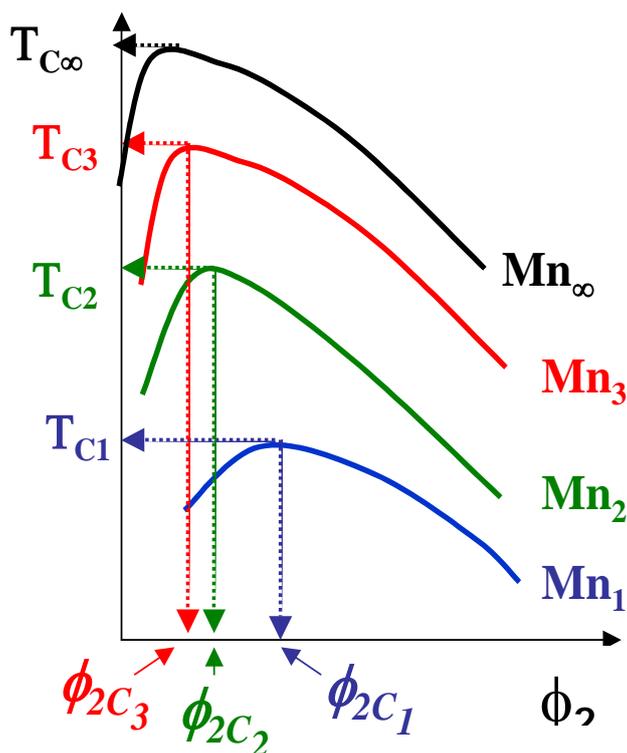
Los valores de χ_{2c} y χ_{1c} disminuyen al aumentar χ , la solubilidad de un polímero depende de su peso molecular (ver siguiente figura). Como χ_{1c} disminuye al aumentar la temperatura, el punto crítico se desplaza a temperaturas superiores y concentraciones menores al aumentar el peso molecular o χ , de acuerdo con los resultados experimentales.

χ_{1c} muy pequeño (o negativo): buen disolvente, una única fase.

χ_{1c} cercano a 0,5: mal disolvente.

$\chi_{1c} > 0,5$: no disolvente o precipitante.

La temperatura crítica cuando $\chi \rightarrow \infty$ coincide con la temperatura χ del par polímero/disolvente (χ_{2c} muy pequeña).



5.7. Temperatura \square

A partir de la expresión 55 se puede obtener la variación de la temperatura crítica del sistema, T_c , con el grado de polimerización o peso molecular. Para ello tendremos que escribir ΔW_{12} en función de la temperatura. Así, recordando que ΔW_{12} tiene una componente entálpica y otra entrópica se puede escribir $\Delta W_{12} = \Delta W_H - T \Delta W_S$. Estas componentes se pueden a su vez escribir como: $\Delta W_H = \Psi_1 \phi_2$ y $\Delta W_S = \Psi_2 \Theta$.

Ψ_1 es característica del par polímero/disolvente y no depende de la temperatura. Los símbolos Ψ_1 y Θ no son sino otra forma de escribir las componentes entálpica y entrópica de ΔW_{12} .

Sustituyendo en la definición de $\chi = \frac{\Delta W_{12}}{\phi_2}$, se obtiene: $\chi = \Psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right)$ (56)

Ψ_1 es adimensional y Θ tiene dimensiones de temperatura.

Para el punto crítico se obtiene:

$$\chi = -\frac{\Theta}{\sqrt{F}} \quad (57)$$

de donde se puede despejar T_c :

$$-\frac{\Theta}{\sqrt{F}} = \frac{\Theta}{\sqrt{F}} \left(\frac{1}{\sqrt{F}} + \frac{1}{\sqrt{F}} \right) \quad (58)$$

a partir de esta expresión se tiene que el parámetro Θ es el valor límite o asintótico de T_c correspondiente a $F \rightarrow \infty$. La temperatura Θ es la temperatura crítica correspondiente al polímero de peso molecular infinito. Cualquier muestra de peso molecular finito tiene una T_c inferior a Θ y tanto menor cuanto mas pequeño es su peso molecular. Indica el límite de solubilidad de un polímero. Además la temperatura Θ es aquella a la cual las disoluciones diluidas del polímero siguen el comportamiento ideal (sin perturbar). Cuando $\Theta = T_c$, $\chi = 1/2$. Otra característica importante es que a la temperatura Θ se anula en el sistema el efecto de volumen excluido (estado no perturbado de las macromoléculas).

Temperatura Θ para diversos sistemas polímero-disolvente.

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

Amilopectina	agua	25
--------------	------	----

5.8. Fraccionamiento

Pasamos ahora a estudiar una aplicación del equilibrio de fases que se conoce como fraccionamiento de pesos moleculares. Según acabamos de ver, la solubilidad de las cadenas poliméricas en un determinado sistema polímero/disolvente y a una temperatura dada decrece a medida que aumenta el peso molecular de dichas cadenas. Por lo que el equilibrio de fases, el reparto entre las dos fases, no es el mismo para todos los pesos moleculares, con lo cual se puede lograr una separación parcial de estos.

El fraccionamiento de polímeros tiene gran interés, tanto desde un punto de vista analítico como preparativo. Analítico porque permite caracterizar la distribución de pesos moleculares, lo cual es importante debido a que las propiedades de un polímero de estructura dada dependen de dicha distribución. Preparativo porque fraccionando se pueden conseguir muestras más homogéneas, cuyos valores de índice de polidispersidad sean menores que los del polímero original. Veamos cual es el fundamento del método.

Estudiemos en detalle de que forma se reparten los distintos pesos moleculares que componen un soluto polidisperso entre las dos fases en equilibrio a $T < T_c$. Designemos con ‘ las magnitudes que se refieren a la fase más diluida y con “ las magnitudes que se refieren a la más concentrada. En el equilibrio, los potenciales químicos de disolvente y cada una de las especies componentes del soluto polidisperso tienen el mismo valor en ambas fases, es decir,

$$\Delta\mu(\phi, \phi) = \Delta\mu(\phi, \phi) \quad \Delta\mu(\phi, \phi) = \Delta\mu(\phi, \phi) \quad (59)$$

Utilizando las ecuaciones de Flory-Huggins:

$$\Delta\mu = \left(\phi + \left(- \right) \phi + \chi \phi \right) \quad (60)$$

$$\Delta\mu = \left(\phi + - \phi - \phi + \chi \phi \right) \quad (61)$$

Aplicando las expresiones 60 y 61 para los dos componentes en equilibrio se obtiene:

$$\phi + - \phi - \phi + \chi \phi = \phi + - \phi - \phi + \chi \phi \quad (62)$$

$$- \frac{\phi}{\phi} = (\phi - \phi) + (\phi - \phi) + \chi (\phi - \phi) = \left((\phi - \phi) + \chi (\phi - \phi) - \chi (\phi - \phi) \right) \quad (63)$$

$$\frac{\phi}{\phi} = (\phi - \phi) + \chi (\phi - \phi) \quad (64)$$

Igualando las expresiones 63 y 64 se llega a:

$$\left(\frac{\phi}{\phi} \right) = \left(\frac{\phi}{\phi} + \chi (\phi - \phi) \right) \quad (65)$$

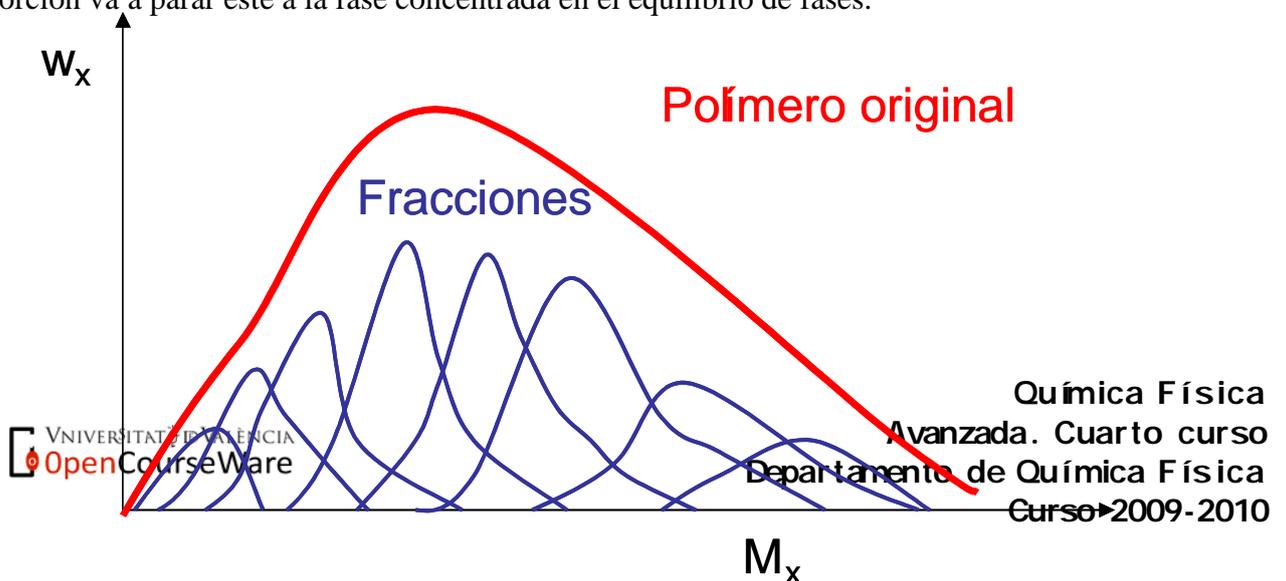
que expresada en forma exponencial

$$\phi = \phi \left(\right) \quad (66)$$

donde:

$$= \chi (\phi - \phi) \left(\frac{\phi}{\phi} \right) \quad (67)$$

Esta es la ley de reparto entre dos fases. A es un coeficiente independiente de r_1 , es decir, del peso molecular y es siempre positivo teniendo en cuenta que $\chi_1 > 1/2$ (lo cual es cierto para $T < T_c$). En estas condiciones, a una temperatura dada, $\phi > \phi$ y la proporción de la especie i en la fase concentrada (con relación a la otra fase) crece exponencialmente con el tamaño molecular de dicha especie. Así pues, cuanto mas alto es el peso molecular en mayor proporción va a pasar este a la fase concentrada en el equilibrio de fases.



En este reparto desigual de los pesos moleculares se basan los métodos de fraccionamiento por precipitación o por solubilidad: a) por precipitación se disuelve el polímero en un disolvente adecuado. Se enfría la disolución hasta una temperatura ligeramente inferior a T_c lo que insolubiliza a las cadenas mas largas, que van a parar preferentemente a la fase “, la mas concentrada. Se separa esta fase y de ella se aísla el polímero, el cual constituye la primera fracción. La fase ‘ restante se enfría un poco mas, hasta producir un nuevo equilibrio de fases. A la nueva fase “ irán a parar preferentemente los pesos moleculares mas altos de los que quedaron en la fase ‘ anterior. Esta nueva fase “ se separa, y de ella se aísla el polímero, lo que constituye una nueva fracción. Los pesos moleculares de las fracciones que se separan son cada vez menores a medida que la disolución se enfría mas y mas.

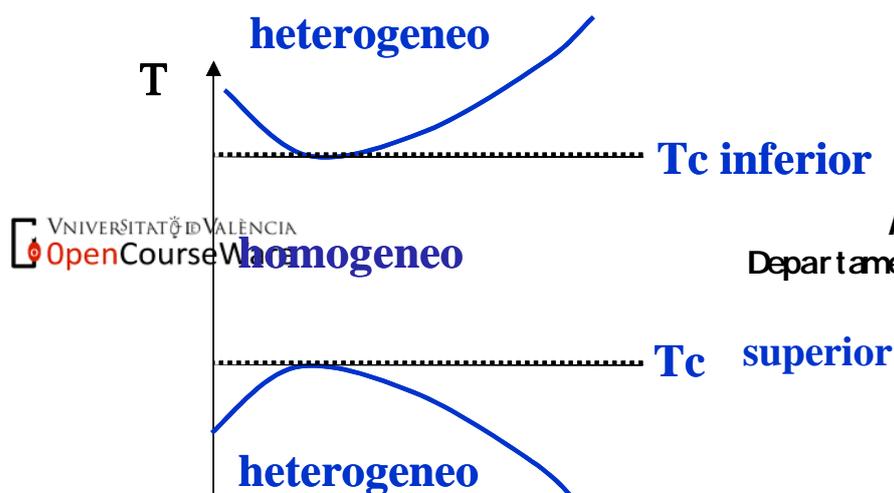
b) por solubilidad en condiciones de T constante se puede insolubilizar al polímero progresivamente añadiendo a la disolución un precipitante. Como tal puede actuar un líquido cuya temperatura \square para el polímero que se fracciona sea muy superior a la temperatura constante de la disolución. Añadiendo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

5.9. Limitaciones de la teoría de Flory-Huggins

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

- i) el parámetro de interacción χ_1 no depende de la fracción en volumen del polímero, χ_2 , lo cual no es válido para disoluciones concentradas.
- ii) La teoría de Flory-Huggins no es válida para disoluciones diluidas donde la densidad de eslabones no es uniforme y falla el cálculo de ΔS . En esta situación es muy importante el efecto de volumen excluido, hay que tener en cuenta las interacciones de corto alcance. Para disoluciones diluidas se utiliza la teoría de Flory-Krigbaum.
- iii) La teoría de Flory-Huggins supone que las mezclas polímero/disolvente son endotérmicas ($\Delta H_M > 0$ y $\chi_1 > 0$). Se han observado muchos sistemas exotérmicos como poliisobuteno/n-alcenos a 25 °C).
- iv) El calor de mezcla ΔH_M , no depende de la temperatura por lo que χ_1 es inversamente proporcional a la temperatura y, consecuentemente, un sistema polímero/disolvente sólo puede tener una temperatura crítica superior (UCST: upper critical solution temperature).

Sin embargo la experiencia muestra que hay sistemas que poseen curvas de separación de fases con una temperatura crítica inferior (LCST: lower critical solution temperature). Por ejemplo sistemas polares, como polioxietilenglicol/agua, donde $\Delta H_M < 0$ explica, al menos cualitativamente, la miscibilidad por disminución de la temperatura. Este comportamiento también se observa en sistemas poco polares, como poliestireno/benceno y poliisobutileno/pentano que presentan a la vez comportamiento UCST y LCST. (LCST se da a una T por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente). La T_c inferior suele ser mas alta que la T_c superior. El comportamiento LCST se ha explicado con otras teorías como la desarrollada por Prigogine y adaptada por Flory y Patterson para polímeros. Tiene en cuenta la disparidad de volúmenes libres entre disolvente y polímero (gran



diferencia de tamaños moleculares). La fracción de espacio total que queda sin ocupar entre moléculas o volumen libre es mayor en el disolvente que en el polímero.

6. Bibliografía

- Macromoléculas, A. Horta; UNED, Madrid 1982.
- Técnicas de caracterización de polímeros, MA Llorente y A. Horta; UNED, Madrid, 1991.
- Polymer Chemistry; G Challa; Ellis Horwood, 1993.
- Polymers: Chemistry & physics of modern materials; JMG. Cowie; Blachie; London, 1991.
- Introduction to polymers, RJ. Young and PA. Lovell, Chapman & Hall; London, 1991.