

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE MEDICINA**

**Departamento de Bioquímica**

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA  
DE LOS CATIONES  $Pb^{2+}$  y  
 $Cs^+$  EN LA CONFORMACION  
DE LA  
POLIVINILPIRROLIDONA**

**MEMORIA**

presentada por

**Ignacio de Busturia Berrade**

Para optar al grado de Doctor en Medicina y Cirugía

Madrid 1992

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE MEDICINA  
DEPARTAMENTO DE BIOQUIMICA

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS  
CATIONES  $Pb^{2+}$  Y  $Cs^{+}$  EN LA  
CONFORMACION DE LA  
POLIVINILPIRROLIDONA

Director del Trabajo:  
Prof. José María Teijón Rivera

**MEMORIA**

presentada por

**Ignacio de Busturia Berrade**

para optar al grado de Doctor en Medicina y Cirugía

Madrid 1992

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. *José María Teijón Rivera*, Profesor Titular de Bioquímica del Departamento de Bioquímica y Biología Molecular de la Facultad de Medicina de la Universidad Complutense, director de la Memoria, por su enseñanza y ayuda.

Así mismo, quiero manifestárselo, de forma muy especial, al Profesor *Issa Katime Amashta*, Director del Departamento de Química-Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad del País Vasco, por haber prestado sus instalaciones y material para la realización de gran parte de este trabajo, por sus continuas enseñanzas y por tantas horas de dedicación.

También debo agradecer a los profesores *Tamarit Rodríguez* y *Blázquez Fernández*, ex-director y director, respectivamente, del Departamento de Bioquímica y Biología Molecular de la Facultad de Medicina de la Universidad Complutense, las facilidades dadas, en todos los sentidos, para el desarrollo de la Tesis.

Por último, no quiero acabar este obligado capítulo de agradecimientos, sin recordar en él, a todos aquellos compañeros, amigos y familiares, pertenecientes o no al entorno en el que se ha desarrollado esta Memoria; entre los que tengo que destacar,

necesariamente a mi mujer, *Carmen*; por haberme apoyado, ayudado y fundamentalmente, aguantado, durante todo este tiempo.

# INDICE

<b>I. INTRODUCCION</b>	1
<b>II. FUNDAMENTO TEORICO</b>	
2.1. Conformaciones en polímeros	6
2.2. Volumen excluido	13
2.3. Mezclas ternarias	23
2.4. Transiciones conformacionales	28
2.5. Tipos de complejos polímero/metal	30
<b>III. PARTE EXPERIMENTAL</b>	38
3.1. Productos utilizados	
3.1.1. Agua	39
3.1.2. Metales	
3.1.2.1. Cesio	39
3.1.2.2. Plomo	41
3.1.3. Polímero	43
3.1.3.1. Pesos moleculares	44
3.2. Técnicas instrumentales	
3.2.1. Viscosimetría	49
3.2.1.1. Relación entre la viscosimetría	

y el peso molecular	56
3.2.1.2 Fundamento teórico del viscosímetro capilar	58
3.2.1.3. Descripción del viscosímetro	60
3.2.1.4. Calibrado del viscosímetro	63
3.2.1.5. Medidas de la viscosidad	65
3.2.2. Refractometría diferencial	70
3.2.2.1. Medida de la variación del índice de refracción	67
3.3. Procedimientos estadísticos	
3.3.1. Regresión lineal	75
3.3.2. Homogeneidad de varianzas	79
3.3.3. Normalidad	80
3.4. Más de dos medias	81
<b>4. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>84</b>
<b>5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>96</b>
<b>6. RESUMEN Y CONCLUSIONES</b>	<b>145</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>149</b>

## 1. INTRODUCCION

Durante mucho tiempo, los estudios sobre materiales se centraban en los minerales, aleaciones metálicas y transformaciones y tratamientos que permitieran sus aplicaciones en los campos industrial y biológico. A partir del concepto de macromolécula y del establecimiento de sus bases fisicoquímicas por *Staudinger* en 1922, se ha desarrollado una nueva disciplina denominada como "*Química Macromolecular*".

Los procesos de síntesis desarrollados durante las últimas cuatro décadas, han permitido la obtención de un elevado número de compuestos macromoleculares, fundamentalmente macropolímeros, resultantes de la unión covalente de átomos o de pequeñas moléculas, formando cadenas, a menudo, de gran longitud. Su formación es posible gracias a la multivalencia de ciertos átomos, principalmente el carbono, y otros como el silicio, oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo y, por tanto, su capacidad para combinarse entre si por medio de uniones covalentes. Se llaman **homopolímeros** los constituidos por unidades monoméricas idénticas y **copolímeros** los formados por dos o tres tipos diferentes, raramente más, de unidades monoméricas.

Posteriormente, los investigadores centraron sus estudios en mezclas de dos o más polímeros o copolímeros, ("*blends*"), por su gran versatilidad, ya que en una mezcla específica de polímeros es posible inducir tantos cambios de las propiedades usuales como variaciones se puedan realizar en su composición (*Katime* 1986).

En la actualidad, los estudios más extensos se refieren a los compuestos formados por un polímero con ligandos metálicos en su cadena, (*Tsuchida y Nishide* 1977), que se conocen con el nombre de "*Complejos Polímero-metal*".

La introducción de elementos o compuestos metálicos, (sales), en las cadenas de los polímeros, puede alterar sus propiedades, como consecuencia de las "*transiciones conformacionales*" inducidas en la macromolécula por las interacciones establecidas entre el polímero y el metal. Tales modificaciones se han aplicado a la obtención de nuevos catalizadores (*Vengerova*, 1973; *Rollman* 1975; *Sato* 1977), compuestos con actividad biológica, (*Barton*, 1986; *Gallagher* 1964; *Kumar* 1985; *Mai* 1986), adhesivos, bactericidas, semiconductores, sensores, etc., (*Hartel* 1973; *Katon* 1970; *Zeller y Beck* 1974; *Samuels y Meyer* 1981). También ha sido de gran trascendencia el estudio del comportamiento de los complejos polímero-metal en disolución, (*Pittman et al.* 1970), por su aplicación al campo de la Medicina.

El fenómeno de la transición conformacional y las implica-

ciones termodinámicas que conlleva, fue descrito por primera vez por *Reiss y Benoit* (1961-68), y casi simultáneamente, continuaron su estudio los grupos del Centre Recherches sur les Macromolecules del CNRS de Estrasburgo (Francia) y el de Nuevos Materiales del Departamento de Química Física de la Universidad del País Vasco (*Katime et al.* 1974; *Katime et al.* 1975; *Katime et al.* 1977a; *Katime y Ramiro Vera* 1977b; *Katime et al.* 1981). Así se estableció el papel del disolvente en la transición conformacional de algunos polímeros polares, mediante medidas de difusión de luz y viscosimetría, (*Dondos y Benoit* 1970; *Dondos* 1970; *Karayannidis y Dondos* 1970; *Dondos et al.* 1973). Más adelante, se describió el fenómeno en mezclas binarias, aunque éste podía desaparecer en función de la naturaleza del segundo componente de la mezcla, (*Dondos* 1972; *Dondos et al.* 1975; *Vira et al.* 1974).

Los sistemas ternarios, constituidos por una macromolécula en el seno de un disolvente formado por una mezcla binaria han sido objeto de numerosos trabajos teóricos y experimentales, (*Ewart et al.* 1946; *Scott* 1949; *Krigbaum y Carpenter* 1954; *Cassassa y Eisenberg* 1960; *Cowie y Bywater*, 1966; *Roig et al.* 1970; *Evans et al.* 1971; *Teijón* 1977; *Abdel-Azim y Huglin* 1982; *Katime et al.* 1975, 1982, 1985; *Horta* 1985; *Sasia* 1987; *Díaz* 1991), por las ventajas que presentan con respecto a los sistemas binarios: obtención de disolventes *theta*, facilitación de los procesos de fabricación de determinados polímeros (*Pavlinec et al.* 1982), caracterización de polímeros y copolímeros, etc. Es evidente la importancia de este tipo de sistemas para el estudio de las interacciones polímero-disolvente, así como el de las influencias que el medio ejerce

en dichas interacciones. En ellos, pueden originarse fenómenos de la importancia de la cosolvencia (*Katime et al. 1979; Cowie et al. 1987; Cowie y McEwen 1987*), co-nosolvencia (*Horta 1981*), transiciones conformacionales (*Dondos 1972*), y variaciones en las dimensiones sin perturbar de las cadenas (*Spychaj et al. 1979*).

El objeto de esta Memoria ha sido el estudio de las interacciones polímero-metal cuando se modifican parámetros de la importancia de la concentración, el peso molecular y la temperatura. Se ha utilizado para dicho estudio la polivinilpirrolidona (PVP), polímero del que se conocen numerosas aplicaciones biológicas, que presenta las ventajas de una mejor reproductibilidad de los fenómenos en él estudiados, que si se hubiera elegido otra macromolécula natural extraída de cualquier medio biológico, ser muy utilizado en la industria por sus aplicaciones en Medicina e Ingeniería, fácilmente soluble y fuerte tendencia a interaccionar y formar complejos con pequeñas moléculas. Como disolvente se ha elegido el sistema binario agua destilada-sal metálica. Las sales metálicas complejantes han sido de dos tipos, para comparar la influencia del metal en el sistema. Los metales utilizados han sido el  $Pb^{2+}$  y el  $Cs^+$ , no esenciales para la vida y de características tóxicas.

Las técnicas usadas han sido la viscosimetría, por la gran información que facilita, pues permite obtener simultáneamente, por medio de las teorías del volumen excluido, los parámetros inter e intramoleculares del sistema (*Kurata y Stockmayer 1963*), y la refractometría diferencial que facilita una rápida determinación de la existencia del fenómeno de la transición conformacional, así

como la localización del intervalo de temperatura a la que aparece ésta.

Los resultados obtenidos del estudio del comportamiento termodinámico de los sistemas empleados en función de la temperatura, permiten establecer las condiciones en las que se observan transiciones conformacionales, así como sus consecuencias.

## **2. FUNDAMENTO TEORICO**

## 2. FUNDAMENTO TEORICO

### 2.1.- Conformaciones en polímeros

Un gran número de las propiedades de las macromoléculas, especialmente las correspondientes a su estado en fase dispersa, están íntimamente relacionadas con la conformación que estas adoptan. La conformación es la disposición geométrica de los átomos que constituyen las cadenas.

En el caso de polímeros de cadena carbonada, la longitud de las uniones,  $l$ , (distancia de enlace carbono-carbono), es constante ( $l = 0,151$  nm) y el ángulo de valencia,  $\theta$ , toma un valor próximo al ángulo de un tetraedro regular ( $109^{\circ}28'$ ), pero subsiste para cada enlace un cierto grado de libertad a expensas del ángulo de rotación interna,  $\phi$ , que define su posición en el cono de valencia como se muestra en la figura 2.1.

Si se considera una cadena macromolecular formada por  $n$  átomos de carbono, numerados en orden creciente, de un extremo a otro de la molécula, cada uno de los  $n-1$  enlaces covalentes carbono-

-carbono puede tomar una de las posiciones de su correspondiente cono de valencia, llevando asociado un ángulo de rotación interna,  $\phi$ . El origen de los ángulos se sitúa de tal manera que un ángulo de rotación  $\phi_i$  nulo corresponde a la conformación en que la secuencia  $C_{i-3}$ ,  $C_{i-2}$ ,  $C_{i-1}$  y  $C_i$  está en completa extensión.

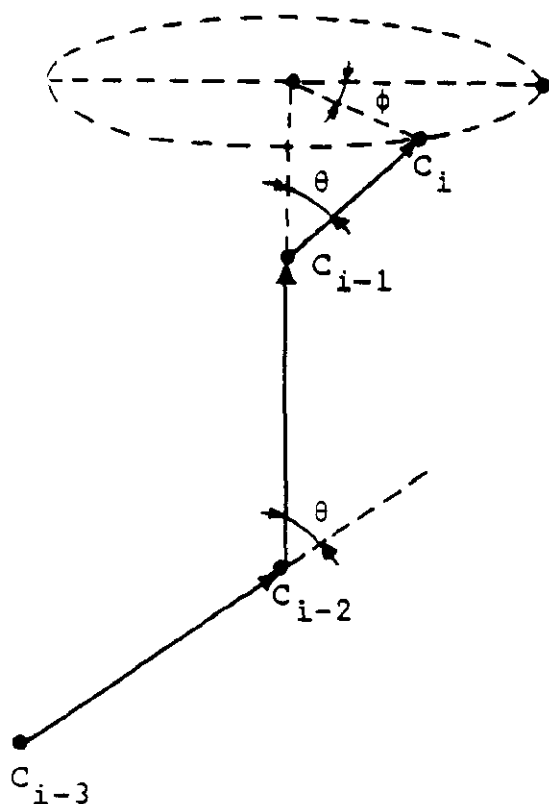


Figura 2.1. Rotación interna

Las distintas posiciones en el cono de valencia, no son igualmente probables. Cada rotación está sometida a un potencial que viene determinado por el carácter del enlace y por impedimentos debidos a las interacciones estéricas de átomos o grupos de átomos sustituidos. Así es fácilmente observable que las conformaciones eclipsadas, ( $\phi_i = \pi \pm 2\pi/6$ ), se ven desfavorecidas ya que

los sustituyentes se encuentran a una distancia mínima, inferior al radio de *Van der Waals*, de los grupos sustituyentes más pequeños. Sin embargo, para las conformaciones alternadas ( $\phi_i = 0 \pm 2\pi/3$ ) las tensiones internas son mínimas.

Una forma de expresar matemáticamente la desigual probabilidad de las diferentes posiciones estudiadas es asociar al parámetro una función de energía potencial, que se designa como  $U(\phi)$ , cuyos extremos corresponden a las conformaciones más favorecidas (mínimos) y menos favorecidas (máximos).

*Khun* (1947) y *Taylor* (1948), considerando la existencia de diferentes mínimos de la curva potencial, propusieron la siguiente expresión para la función potencial, ya reseñada, para el caso de cadenas de polímeros no sustituidos:

$$U(\phi) = A(1 - \cos \phi) + B(1 - 3\cos \phi) \quad (2.1)$$

En la figura 2.2 puede verse esta función potencial, así como la correspondiente representación de *Newman*, para los distintos isómeros rotacionales asociados a los diferentes ángulos de rotación interna. Como puede verse, existen tres máximos correspondientes a las formas eclipsadas, más desfavorecidas y tres mínimos, que se asocian a las formas alternadas; de las que dos son equivalentes (formas *gauche*) y la otra corresponde a la de mínima energía (*trans*).

Estas consideraciones, válidas para el caso de una sucesión de átomos de carbono no sustituidos, hay que generalizarlas, te-

niendo en cuenta la presencia de grupos laterales uniformemente repartidos en la cadena. La función potencial  $U(\phi)$  debe, entonces, adaptarse a la simetría característica de la nueva secuencia estudiada.

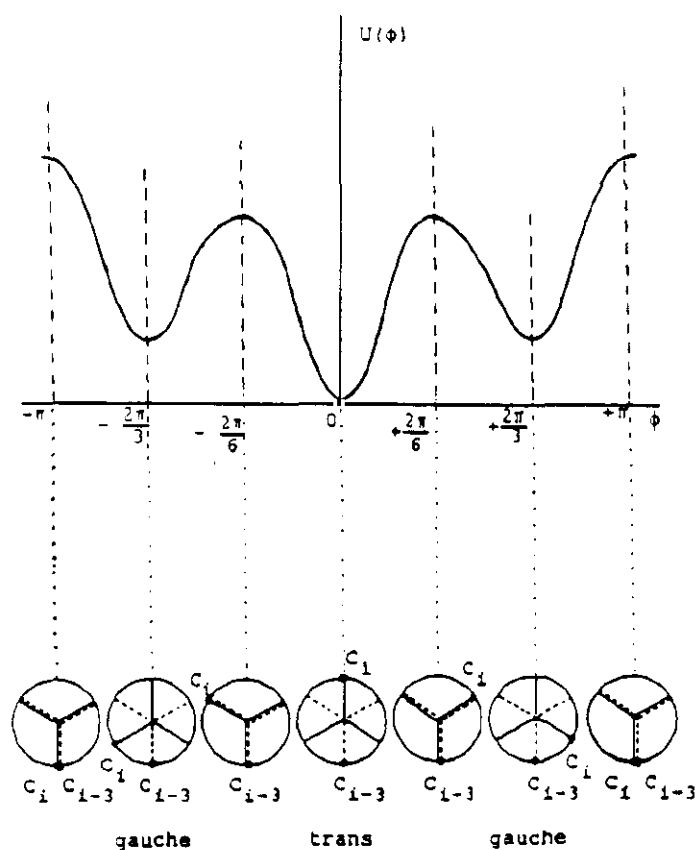


Figura 2.2. Variación de la función potencial  $U(\phi)$  en función del ángulo de rotación interna.

Pues bien, aún cuando no se llega a una expresión satisfactoria para la función del potencial,  $U(\phi)$ , esta se caracteriza, necesariamente, por varios mínimos de diferentes profundidades. Es decir, las unidades de cadena macromolecular no pueden adoptar cualquier posición arbitraria en el cono de valencia, sino sólo posiciones discretas, determinadas por la estructura química del po-

límero (isómeros rotacionales). Cada una de ellas está perfectamente diferenciada por un ángulo de rotación y energía determinados, como puede verse en la figura 2.2.

*Volkenstein* (1963), y posteriormente *Birshtein* y *Ptitsyn* (1966), propusieron reemplazar la anterior función por unos pozos estrechos de diferentes profundidades (veáse la figura 2.3), el denominado "*Modelo Isomérico Rotacional*". Para la mayor parte de las cadenas poliméricas éstos estados se localizan en torno a  $0^\circ$ ,  $120^\circ$  y  $-120^\circ$ , a los que se le designa como *trans* (t), *gauche*<sup>+</sup> (g<sup>+</sup>), y *gauche* (g<sup>-</sup>), respectivamente.

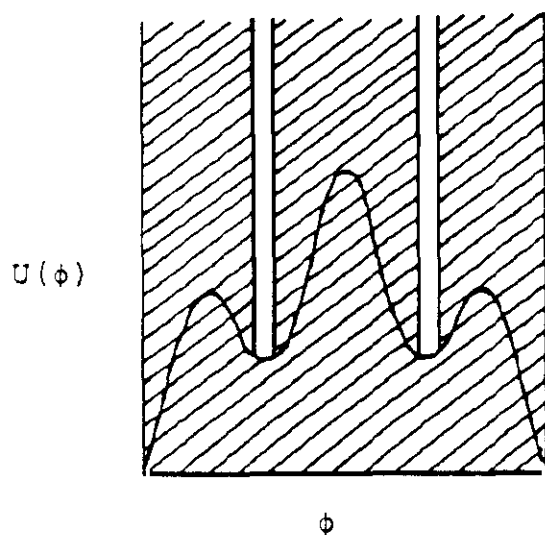


Figura 2.3. Modelo isomérico rotacional.

De acuerdo con este modelo, la macromolécula es considerada como una mezcla de isómeros rotacionales en equilibrio, (*trans* y *gauche*) y la rotación interna es debida, fundamentalmente, a una isomerización rotacional. Pero al existir interdependencia entre ángulos sucesivos se puede considerar la macromolécula como un "*sistema cooperativo unidimensional*", existiendo distintos

modelos matemáticos para tratar este tipo de sistemas. Su aplicación, permite el desarrollo de teorías para explicar las principales propiedades de macromoléculas en disolución, (*Birshtein y Ptitsyn* 1966; *Flory* 1969).

El tipo de isómeros rotacionales que se suceden en una macromolécula en disolución son del mismo tipo de los que existen en estado cristalino, pero mientras que en éste hay una secuencia determinada de ángulos de rotación que se repite a lo largo de la cadena, correspondiente a la mínima energía intramolecular, en disolución esta secuencia no se mantiene, al menos en su totalidad. Las diferencias de energía entre los distintos isómeros rotacionales son comparables a la energía de agitación térmica a temperaturas ordinarias, pudiendo producirse alteraciones que generadas al azar, en ciertos ángulos, dan lugar a las configuraciones denominadas de "*ovillo estadístico*", las cuales, evolucionan rápidamente con el tiempo.

En consecuencia, un compuesto macromolecular en disolución está constituido por moléculas que presentan una enorme diversidad de conformaciones. Por todo ello, la geometría de las cadenas del polímero adquiere un carácter probabilístico y sus magnitudes sólo pueden expresarse como valores medios esperados.

Las magnitudes más empleadas son la distancia extremo a extremo,  $\langle r^2 \rangle$ , y el radio de giro medio,  $\langle s^2 \rangle$ , debido a que estos dos parámetros son susceptibles de medida experimental directa (propiedades hidrodinámicas, ópticas, etc.).

La estadística conformacional de polímeros (*Volkenstein* 1963), propone varios modelos para representar la geometría de una macromolécula aislada, partiendo del más sencillo, que es el modelo de cadena perfectamente flexible con rotación libre e impedida. Este último presenta una serie de expresiones dependiendo de la simetría de la molécula. Las expresiones son del tipo:

$$\langle r^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} f(\phi_i, T) \quad (2.2)$$

siendo  $N$  el número de enlaces de la cadena, directamente relacionado con el peso molecular del polímero.

El uso de la estadística aplicada al estudio de la estructura conformacional de polímeros rígidos y semiflexibles en disolución no es siempre conveniente. Un modelo molecular útil para este tipo de polímeros es el de cadena vermiforme, propuesto por *Kratky* y *Porod* (1949).

La comprobación experimental de la validez de los modelos requiere el estudio del comportamiento de la macromolécula aislada hasta el punto de considerar nulas las interacciones intermoleculares, lo que solo puede efectuarse en disoluciones diluidas.

## 2.2.- Volumen excluido

La conformación que adopta una macromolécula en disolución y consecuentemente, sus dimensiones, pueden verse muy influenciadas por el disolvente. Las interacciones de una cadena real en disolución, pueden clasificarse en dos apartados: Las de "corto alcance", que ocurren entre átomos o grupos de átomos vecinos en la cadena, son longitud de enlace y ángulo de valencia fijos y restricciones en los ángulos de rotación; y las de "largo alcance", que son aquellas que tienen lugar entre pares de unidades separadas entre si en la secuencia de la cadena, pero que en una conformación determinada, se encuentran muy próximas, influenciadas por el disolvente; es el conocido efecto del volumen excluido.

Las dimensiones sin perturbar de un polímero, designadas por  $\langle r^2 \rangle_0$ , se definen como las dimensiones que adopta la macromolécula en disolución en ausencia de interacciones de largo alcance. *Flory* (1953) introduce el factor  $\alpha$  para describir el aumento de las dimensiones debido al efecto de las interacciones de largo alcance. Así:

$$\langle r^2 \rangle = \alpha^2 \langle r^2 \rangle_0 \quad (2.3)$$

Este aumento está determinado por las consideraciones siguientes:

- Dos segmentos alejados entre sí a lo largo de la cadena

no pueden ocupar el mismo elemento de volumen en un momento determinado (volumen excluido). Existen fuerzas repulsivas entre ellos que los mantienen a una cierta distancia.

- El disolvente, según su naturaleza, puede modificar en gran manera estas fuerzas, según tenga tendencia o no a interactuar con el polímero.

Solo bajo ciertas condiciones (condiciones *theta*), las dimensiones reales de un polímero coinciden con las no perturbadas. Ello ocurre para malos disolventes del polímero a la temperatura en la que el efecto de la contracción de este compensa, exactamente, el aumento debido al volumen excluido. El efecto total de las interacciones de largo alcance se hace nulo y las dimensiones que adopta el polímero vienen determinadas solo por las interacciones de corto alcance. Son las dimensiones no perturbadas, en las que  $\alpha$  alcanza el valor unidad.

De acuerdo con la teoría de los dos parámetros (*Yamakawa* 1971), el coeficiente de expansión para la distancia de extremo a extremo cuadrática media se toma como una función universal del llamado parámetro del volumen excluido,  $f(z)$ :

$$\alpha_r^2 = \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle_0} = f(z) \quad (2.4)$$

siendo:

$$z = \left( \frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right)^{\frac{3}{2}} N^{\frac{2}{3}} \beta \quad (2.5)$$

donde  $\beta$  es la integral binaria de cluster:

$$\beta = \int_0^{\infty} \left\{ 1 - e^{-\left[\frac{w(r)}{kT}\right]} \right\} 4\pi r^2 dr \quad (2.6)$$

que representa las interacciones de largo alcance (entre segmentos no enlazados).  $W(r)$  es la función potencial entre dos segmentos distanciados por  $r$ .

Para valores pequeños de  $z$  se pueden desarrollar expresiones exactas por sucesivas aplicaciones de la teoría de perturbaciones. Así:

$$\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle_0} = \alpha_r^2 = 1 + \frac{4}{3} z - 2,075 z^2 + 6,459 z^3 + \dots \quad (2.7)$$

De la misma forma, para el coeficiente de expansión referido al radio de giro:

$$\frac{\langle s^2 \rangle}{\langle s^2 \rangle_0} = \alpha_s^2 = 1 + \frac{134}{105} z - 2,082 z^2 + \dots \quad (2.8)$$

La diferencia entre  $\alpha_r$  y  $\alpha_s$  es muy pequeña y se debe al carácter no normal de la cadena.

El coeficiente de expansión es función solo del parámetro de volumen excluido,  $z$ . Al converger las series muy lentamente, este desarrollo solo es válido para valores de  $z$  muy pequeños, es

decir en las proximidades de la temperatura  $\theta$ .

Ante la práctica imposibilidad de emplear estas expresiones, se recurre a modelos aproximados. Algunos autores calculan el potencial debido a las interacciones para un valor fijo de la distancia de extremo a extremo o del radio de giro. Otros, recurren a una ecuación diferencial para el coeficiente de expansión.

En el primer caso, en lugar de estudiar la dependencia del potencial de interacción con las coordenadas de cada uno de los segmentos, se hace la aproximación de relacionar las interacciones con la densidad de segmentos.

*Flory* (1949), considera la macromolécula como una nube continua de segmentos distribuidos alrededor del centro de masa de molécula, de acuerdo con una función Normal, ocupando un volumen que lo aproxima a una esfera de radio igual al radio medio de giro. Este modelo no distingue entre los coeficientes de expansión, y supone  $\alpha_r = \alpha_\eta = \alpha_g$ . La expresión obtenida es:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2,60 z \quad (2.9)$$

ecuación original de *Flory*. Si el valor de la constante se ajusta al obtenido en el desarrollo exacto, se tiene:

$$\alpha_r^5 - \alpha_r^3 = \frac{4}{3} z \quad (2.10)$$

y

$$\alpha_s^5 - \alpha_s^3 = \frac{134}{105} z \quad (2.11)$$

llamadas ecuaciones modificadas de *Flory*.

El modelo de *Kurata, Stockmayer y Roig* (1960), supone una importante mejora con respecto al anterior. Estos autores suponen que el volumen en el que se hallan distribuidos los segmentos no es una esfera, sino un elipsoide de revolución, tal que su eje principal coincide con el radio medio de giro. El resultado es:

$$\alpha^3 - \alpha = Cg(\alpha)z \quad (2.12)$$

siendo

$$g(\alpha) = \frac{8\alpha^3}{(3\alpha^2 + 1)^{3/2}} \quad (2.13)$$

se toma para el coeficiente *C* los valores 4/3 ó 134/105, dependiendo de la definición del coeficiente de expansión considerada.

Otros autores han formulado una ecuación diferencial para el coeficiente de expansión. *Fixman* (1955), basándose en consideraciones estadísticas diferentes, deduce la ecuación aproximada:

$$z\alpha\left(\frac{d\alpha}{dz}\right) = 1 - \alpha^2 + z\left(\frac{z}{\alpha}\right) \quad (2.14)$$

integrando:

$$\alpha^3 = 1 + \frac{3}{2} C_1 z \quad (2.15)$$

siendo  $C_1$  la constante correspondiente a la perturbación de primer orden del desarrollo exacto. Entonces:

$$\alpha_r^3 = 1 + 2z \quad (2.16)$$

$$\alpha_s^3 = 1 + 1,914z \quad (2.17)$$

El comportamiento de este modelo es muy parecido al de *Kurata-Stockmayer-Roig*.

Ecuaciones similares han sido obtenidas por *Ptitsyn* (1961) y *Yamakawa y Tanaka* (1967).

Las medidas de viscosidad en disoluciones diluidas constituyen una de las principales fuentes para la obtención de datos experimentales de las dimensiones de la cadena, pero su interpretación requiere la separación de los efectos debidos a las interacciones de corto y largo alcance. Las dimensiones no perturbadas de la cadena representan las interacciones de corto alcance y dan información sobre la estructura de la misma.

Solo realizando medidas experimentales en condiciones *theta* se obtiene información directa sobre las dimensiones no perturbadas del polímero. Como no siempre es posible, las teorías del volumen excluido permiten obtenerlas a partir del mencionado tipo

de medidas en disolventes no ideales.

En condiciones diferentes a las *theta*, el coeficiente de expansión es una función creciente del parámetro del volumen excluido,  $z$ . Al disminuir el peso molecular, el coeficiente de expansión debe tender a la unidad. En base a este razonamiento, una extrapolación a peso molecular cero de datos de viscosidad para muestras de diferentes pesos moleculares en disolventes no ideales, dará la información deseada a cerca de la viscosidad en condiciones *theta*.

Se define el coeficiente de expansión viscosimétrico,  $\alpha_\eta$ , (*Yamakawa* 1971), como:

$$\alpha_\eta^3 = \frac{[\eta]}{K_\theta \cdot M^{1/2}} \quad (2.18)$$

siendo  $\alpha_\eta \leq \alpha$ .

Se han propuesto varios métodos gráficos de extrapolación para el coeficiente de expansión, basados en relaciones aproximadas (entre  $\alpha_\eta$  y  $\alpha_S$  ó  $\alpha_T$ ). Una vez establecida esta relación y sustituyendo la expresión, (2.18), en la correspondiente ecuación de volumen excluido, en función del coeficiente de expansión, se puede aplicar al caso de medidas viscosimétricas, (*Yamakawa* 1971).

*Flory* y *Fox* (1951), suponen  $\alpha_\eta = \alpha_S$  y sustituyen la fórmula (2.18) en la ecuación original de *Flory*, obteniendo la siguiente expresión:

$$[\eta]^{2/3} \cdot M^{1/3} = K_{\theta}^{2/3} + 0,858 K_{\theta}^{2/3} \Phi_0 B M [\eta]^{-1} \quad (2.19)$$

La constante  $K_{\theta}$ , es un parámetro intramolecular que puede obtenerse a partir de la ordenada en el origen de la ecuación de la recta de regresión de mejor ajuste al diagrama de dispersión obtenido al representar en el plano, mediante un sistema de ejes de coordenadas cartesianas rectangulares los valores experimentales de  $[\eta]^{2/3} \cdot M^{-1/3}$  en función de los de  $M \cdot [\eta]^{-1}$ .

El parámetro  $K_{\theta}$  es una constante para una serie homóloga dada y es función de las dimensiones no perturbadas de la molécula, según:

$$K_{\theta} = \Phi_0 \left[ \frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \right]^{3/2} \quad (2.20)$$

donde  $\Phi_0$  es la constante universal de Flory, cuyo valor límite es  $2,87 \cdot 8 \cdot 10^{21}$ , cuando  $K_{\theta}$  se expresa en  $\text{dl} \cdot \text{g}^{-1}$  y  $\langle r^2 \rangle_0$  en  $\text{cm}^2$ .

La pendiente da el valor del parámetro de interacción,  $B$ , que representa las interacciones intermoleculares y viene dado por:

$$B = \frac{2v^2}{V_1 N_A} (0,5 - \chi_{12}) \quad (2.21)$$

siendo  $v$  el volumen específico del polímero,  $V_1$  el volumen molar del disolvente,  $N_A$  el número de Avogadro y  $\chi_{12}$  el parámetro de interacción de *Flory-Huggins*.

*Kurata y Stockmayer* (1963), proponen una ecuación en  $\alpha_\eta$  del mismo tipo que la de *Kurata-Stockmayer-Roig*, reajustando la constante de forma que para pequeños valores de  $z$ , se cumpla la relación empírica:

$$\alpha_\eta^3 = \alpha_T^{5/2} \quad (2.22)$$

La ecuación propuesta es:

$$\alpha_\eta^3 - \alpha_\eta = 1,1.g(\alpha_\eta)z \quad (2.23)$$

siendo:

$$g(\alpha_\eta) = \frac{8\alpha_\eta^3}{(3\alpha_\eta^2 + 1)^{3/2}} \quad (2.24)$$

sustituyendo  $\alpha_\eta$  por su valor en la ecuación (2.18), queda:

$$[\eta]^{2/3}.M^{-1/3} = K_\theta + 0,363 \phi_0 B g(\alpha_\eta).M^{2/3}.[\eta]^{-1/3} \quad (2.25)$$

La obtención de resultados mediante este método gráfico se hace siguiendo un proceso iterativo.

*Stockmayer y Fixman* (1963), basándose en la ecuación

$$\alpha_\eta^3 = 1 + 1,55 z \quad (2.26)$$

propuesta inicialmente por *Kurata y Yamakawa* (1971), obtienen la expresión:

$$[\eta].M^{1/2} = K_{\theta} + 0,51\phi_0 BM^{1/2} \quad (2.27)$$

de cálculo sencillo y que da lugar a resultados muy parecidos a la de *Kurata-Stockmayer*.

Cualquiera de estas teorías permite el cálculo de la constante  $K_{\theta}$ , característica para una serie homóloga dada. Magnitud que está directamente relacionada con las dimensiones.

$$\frac{\langle r^2 \rangle_{\theta}}{M} = \left( \frac{K_{\theta}}{\phi_0} \right)^{2/3} \quad (2.28)$$

En realidad, las dimensiones no perturbadas vienen determinadas por las correspondientes, supuesta rotación libre y el llamado coeficiente de rigidez de cadena,  $\sigma$ :

$$\langle r^2 \rangle_0 = N l^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \sigma^2 \quad (2.29)$$

se suponen constantes la distancia de enlace y el ángulo de valencia. Dado que una pequeña deformación del ángulo de valencia no requiere mucha energía, esta suposición es discutible. Como consecuencia, se considera más adecuada la utilización de la llamada razón característica, definida por *Elias* (1977), como:

$$C_n = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{N l^2} \quad (2.30)$$

que puede calcularse a partir de  $K_{\theta}$ :

$$C_n = \left(\frac{K_\theta}{\phi_0}\right)^{2/3} \left(\frac{M_0}{l^2}\right) \quad (2.31)$$

siendo  $M_0$  la masa molar de la unidad monomérica.

Hay que tener en cuenta que, para cadenas cortas, esta magnitud varía con  $N$ , (número de enlaces), es decir, con el peso molecular; alcanzando su límite a partir de un cierto valor del mismo.

### 2.3.- Mezclas ternarias

El clásico estudio de *Schultz y Flory* (1955), supuso el punto de partida para tratamientos ulteriores, (*Noel et al.* 1960; *Pouchly et al.* 1968).

Cuando un compuesto macromolecular establece contacto con una mezcla de disolventes tiene lugar la producción de un equilibrio termodinámico entre las fases, como resultado de dos efectos antagónicos, uno de naturaleza osmótica, que tiende a diluir la fase que contiene al polímero, y otro de naturaleza elástica que se opone a su extensión. Se puede expresar la variación de energía libre de *Gibbs* de este proceso como:

$$dG = dG_m - dG_0 \quad (2.32)$$

siendo,  $G_m$  la energía libre de *Gibbs* de la mezcla y  $G_0$ , la energía de naturaleza elástica.

Cuando el polímero se encuentra inmerso en una mezcla de

disolventes, 1/2, de fracciones en volumen,  $U_1$  y  $U_2$ , respectivamente,  $n_1$  moles del disolvente 1 y  $n_2$  del 2 estarán en un pequeño volumen,  $V_0$ , dentro de la cadena no perturbada y la expandirán isotrópicamente hasta el volumen  $V$ . Se establece la relación:

$$V = \alpha^3 V_0 \quad (2.33)$$

siendo  $\alpha$  el coeficiente de expansión de la cadena macromolecular.

La composición de la mezcla binaria en el interior de la cadena, se puede relacionar mediante la expresión:

$$v = \frac{n_1 V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad (2.34)$$

en la que  $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes molares de los disolventes.

El cambio de energía libre de *Gibbs* que se produce por la expansión del volumen,  $V_0$ , y por la transferencia de disolventes desde el exterior de la mezcla al interior de la región  $V$ , se puede expresar como:

$$dG = \frac{dG}{d\alpha} d\alpha + \frac{dG}{dv} dv \quad (2.35)$$

considerando  $\alpha$  y  $v$  variables independientes en el equilibrio:

$$\frac{dG}{d\alpha} = 0 \quad (2.36)$$

y

$$\frac{dG}{dv} = 0 \quad (2.37)$$

La ecuación (2.37), puede expresarse en función de las diferencias inducidas en los potenciales químicos de los disolventes por los cambios de concentración originados al pasar de la mezcla anterior a la cadena macromolecular al interior de la disolución del volumen, V, según:

$$\frac{dG}{dv_1} = \frac{dG}{dn_1} \frac{dn_1}{dv_1} + \frac{dG}{dn_2} \frac{dn_2}{dv_1} \quad (2.38)$$

y como:

$$\frac{dG}{dn_1} = \mu_1 - \mu_1^0 \quad (2.39)$$

la ecuación (2.37) queda:

$$\mu_1 - \mu_1^0 - l(\mu_2 - \mu_2^0) = 0 \quad (2.40)$$

siendo l la relación de volúmenes molares de los disolventes 1 y 2.

En la región V las fracciones en volumen de los disolventes y el polímero, son  $U_1'$ ,  $U_2'$  y  $U_3'$ , respectivamente. La ecuación de los potenciales químicos propuesta por *Flory-Huggins* (Flory 1975), extendida a tres componentes puede escribirse como:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln\left(\frac{U_1'}{U_1}\right) + (U - U_1') - l(U_2' - U_2) + \chi_{12}(U_2'^2 - U_2^2) +$$

$$\begin{aligned} \mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln\left(\frac{U_1'}{U_1}\right) + (U - U_1') - l(U_2' - U_2) + \chi_{12}(U_2'^2 - U_2^2) + \\ + \chi_{13}U_3'^2 + (\chi_{12} + \chi_{13} - l\chi_{23})U_2'U_3' \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} \mu_2 - \mu_2^0 = RT \ln\left(\frac{U_2'}{U_2}\right) + (U - U_2') - l^{-1}(U_1' - U_1) + l^{-1}\chi_{12}(U_1'^2 - U_1^2) + \\ + \chi_{23}U_3'^2 + (l^{-1}\chi_{12} + \chi_{23} - l^{-1}\chi_{13})U_1'U_3' \end{aligned} \quad (2.42)$$

donde  $\chi_{ij}$  son los parámetros de interacción que describen los contactos entre las moléculas correspondientes. Constan de dos términos, referidos respectivamente a la entropía de exceso y el calor de dilución (*Patterson y Delmas* 1970; *Zivny et al.* 1967):

$$\chi_{ij} = \left(\frac{1}{2} - \Psi_{ij}\right) + \frac{1}{T} \Psi_{ij} \Theta_i \quad (2.43)$$

La condición de equilibrio dada por la ecuación (2.35), también puede expresarse en función de las diferencias de los potenciales químicos dentro y fuera del volumen V.

$$\frac{dG_0}{d\alpha} - \frac{3V_0\alpha^2RTU_3'^2}{V_1 Y(U_1)} = 0 \quad (2.44)$$

donde

$$Y(U_1) = \frac{1 - 2lU_1\chi_{23} - 2lU_2\chi_{23} + DU_1U_2}{2(lU_1 + U_2 - \chi_{12}U_1U_2)} \quad (2.45)$$

siendo

$$D = 2\chi_{12}\chi_{23} + 2l\chi_{12}\chi_{23} + 2l\chi_{13}\chi_{23} + \chi_{12}^2 - \chi_{13}^2 - l^2\chi_{23}^2 \quad (2.46)$$

Como se ha visto en el apartado anterior, en concordancia con la teoría de *Flory-Fox*, (*Flory y Fox* 1951), se puede calcular la expresión (2.44), suponiendo una cadena con distribución normal de segmentos alrededor de su centro de gravedad, que se dilata uniformemente bajo la acción del disolvente (ecuaciones (2.9), (2.10) y (2.11)) que se pueden expresar:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{2C_M M^1}{2Y(U_1)} \quad (2.47)$$

donde  $M$  es el peso molecular del polímero y  $C_M$  es:

$$C_M = \frac{27}{\sqrt{2^5} \sqrt{M^3 N}} \frac{V^2}{V_1} \left( \frac{M}{\langle r \rangle_0^2} \right)^{3/2} \quad (2.48)$$

siendo  $N$  el número de *Avogadro*,  $V$  el volumen específico del polímero en estado líquido,  $V_1$  el volumen molar del disolvente y  $\langle r \rangle_0^2$  la distancia extremo-extremo cuadrática media de la cadena sin perturbar.

La ecuación (2.47) se puede calcular experimentalmente mediante las medidas de radios de giro medios en función del peso molecular, por la valoración viscosimétrica del factor de expansión  $\alpha_\eta$ .

## 2.4. TRANSICIONES CONFORMACIONALES

Algunas macromoléculas adoptan conformaciones distintas cuando varían las condiciones termodinámica o química en que se encuentran. La conformación, estable en unas condiciones externas determinadas, puede volverse inestable cuando éstas cambian, sufriendo las denominadas transiciones conformacionales.

El estudio de las transiciones conformacionales permite mejorar el conocimiento de la naturaleza de las fuerzas moleculares que acompañan al polímero. Sin embargo, estos cambios ocurren muy rápidamente, siendo difícil establecer el mecanismo a través del cual tienen lugar. La macromolécula pasa de una a otra conformación estables a través de estados intermedios muy inestables y de corta vida.

Las transiciones se manifiestan como un cambio de las propiedades moleculares de equilibrio de la macromolécula debido a pequeños cambios de las condiciones externas a las que está sometida. Lo que puede hacer conceptuar la transición conformacional como un fenómeno cooperativo (*Hopfinger 1973; Cerf 1975*).

Se han realizado estudios teóricos al objeto de aclarar su

mecanismo (*Cerf* 1975; *Skolnick y Helfand* 1980 y 1982). Algunos de ellos, de simulación con ordenador (*Weiner y Pear* 1977; *Helfand* 1978; *Fixman* 1978).

En los polímeros en los que se han encontrado transiciones conformacionales, cuyo número aumenta constantemente, el fenómeno aparece por aplicación de un parámetro intensivo, fundamentalmente, temperatura, composición del disolvente, pH y fuerza iónica. Son innumerables las técnicas químico-físicas utilizadas para su detección. Las directas como la espectroscopía infrarroja y ultravioleta, resonancia magnética nuclear, dispersión rotatoria óptica, etc., permiten un estudio localizado de la estructura del polímero. Las indirectas, como viscosimetría, difusión de luz, refractometría, dilatometría, etc., permiten obtener información acerca de la cadena como un todo.

La naturaleza de las transiciones conformacionales y las razones que las motivan no están suficientemente establecidas. Como característica común presentan el aumento de la flexibilidad del polímero. Algunos autores postulan que son de naturaleza intramolecular independientes de si el polímero está o no en disolución, motivadas por cambios en los movimientos de los segmentos del polímero. Otros, en cambio, evidencian su existencia solo en disolución, dependiendo del disolvente, temperatura, peso molecular del polímero, orientación de los sustituyentes, etc.

Las interacciones de moléculas pequeñas con macromoléculas son de carácter reversible y con frecuencia se relacionan con cambios de estructura de la macromolécula, del ligando o de los dos.

Cuando se produce uno de estos encuentros, se origina una fijación de moléculas del ligando a la arquitectura macromolecular, (complejo estequiométrico), y se modifica el ambiente, lo que hace que la molécula responda con una adsorción selectiva. En este proceso intervienen distintas fuerzas de cohesión, (electrostáticas, puentes de hidrógeno, fuerzas de *Van der Waals*, hidrofóbicas, etc). Los complejos estequiométricos se realizan gracias a un reconocimiento topológico de las interfases de contacto entre macromolécula y ligando, (especificidad de la unión) y puede sucederle una reordenación estructural local o general.

## 2.5. Tipos de complejos polímero/metal

Se clasifican en tipo *Werner* y organometálicos (no *Werner*), éstos con actividad catalítica (*Tsuchida y Kaneko* 1981).

Al reaccionar un monómero o un polímero con un metal se forman compuestos macromoleculares con propiedades diferentes a las del polímero de partida. Se pueden clasificar según la relación siguiente:

I. Formación por complejación del ligando polimérico con el ión metálico:

I.1) Estructura tipo peine

I.1.i.- Monodentado

I.1.ii.- Polidentado

I.2) Puentes inter y/o intramoleculares.

II. Complejación de la cadena (con ligandos bifuncionales), por el ión metálico

II.1) Polímeros coordinados linealmente

II.1.i.- Compuestos con más de dos grupos coordinantes

II.1.ii.- Compuestos con más de dos átomos coordinados o iones sencillos, los cuales funcionan como puentes

II.2) Polímeros coordinados en forma de red

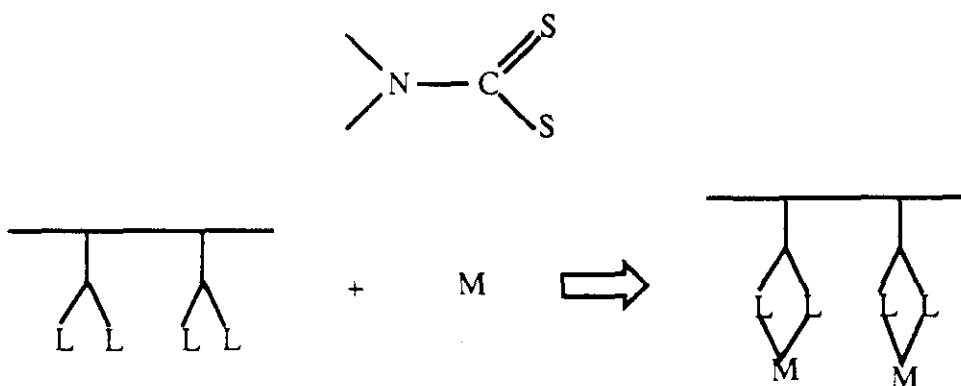
III. Polimerización de monómeros metálicos

IV. Agrupación de complejos.

2.5.1.- Complejación del ligando polimérico con el ión metálico. Se forma al reaccionar un polímero con grupos donadores (aminas, ácidos carboxílicos, tioles, etc) con iones metálicos; puede dar lugar a estructuras tipo peine y complejos por puentes. En la tabla 2.1 se muestran algunos ejemplos de este tipo de complejos. La monodentada se obtiene cuando el metal o complejo metálico tiene un solo ligando lábil que es fácilmente sustituido por un ligando polimérico. Aún cuando el metal o complejo tenga más de

dos ligandos libres, es posible obtener un complejo monodentado seleccionando apropiadamente las condiciones de reacción. Diversos autores (*Kurimura et al. 1971; Tsuchida et al. 1974*), han estudiado la reacción de la poli(4-vinilpiridina) coordinada con varios metales, en la que solo se forman estructuras de este tipo. Cuando los grupos ligantes del polímero tienen estructura polidentada, la del complejo polímero/metal es muy definida y con alta estabilidad (*Shambhu et al. 1977*).

Los complejos de puentes tienen una estructura poco clara y difícil de distinguir. Parece que los intramoleculares son complejos solubles e insolubles los intermoleculares. En general, polímeros con alto grado de polimerización (mayor de 260), forman complejos estables solubles en agua y los de grado inferior a 160 forman complejos intermoleculares que precipitan fácilmente en agua (*Hojo y Shirai 1970; 1972*). La coordinación también se afecta por la configuración del ligando polimérico, como ha demostrado *Agnew (1976)*, con la poli(4-vinilpiridina) atáctica y la poli(2-vinilpiridina) isotáctica (Figura 2.4).



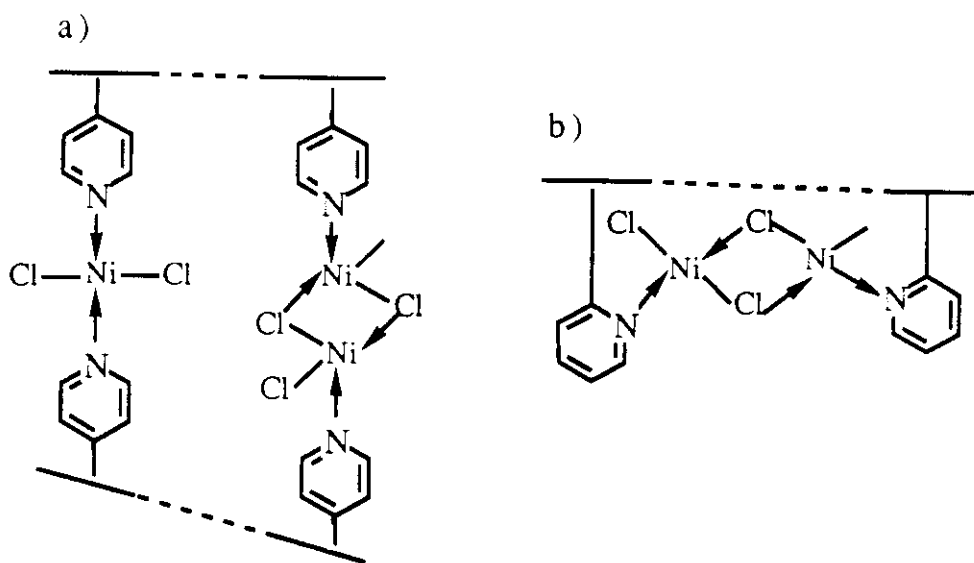
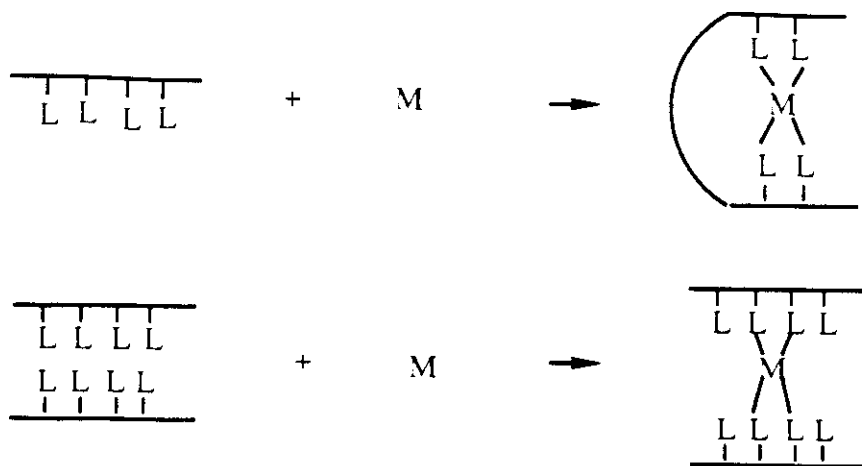


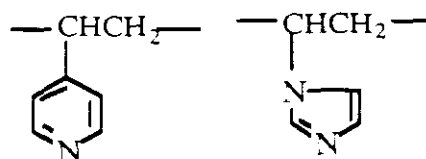
Figura 2.4. Complejación de ligando polimérico con ión metálico: lineal y ramificada

Tabla 2.1. Ejemplos de algunos ligandos poliméricos.

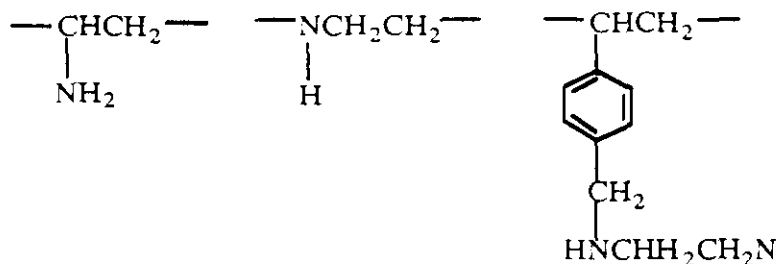
Grupo Coordinante

Estructura de la unidad repetitiva

Nitrogeno heterocíclico



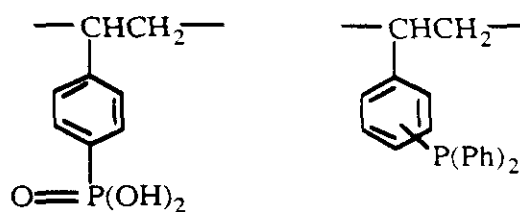
Aminas, iminas



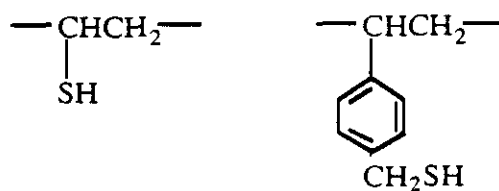
Carboxilos, cetonas



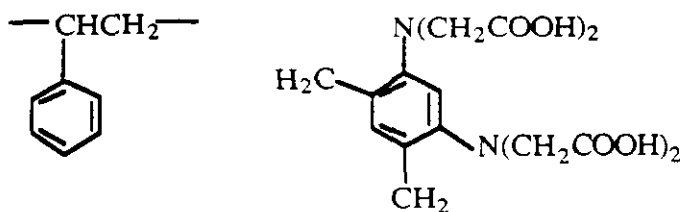
Acido fosfónico, fosfinas



Tioles



Aminocarboxílicos

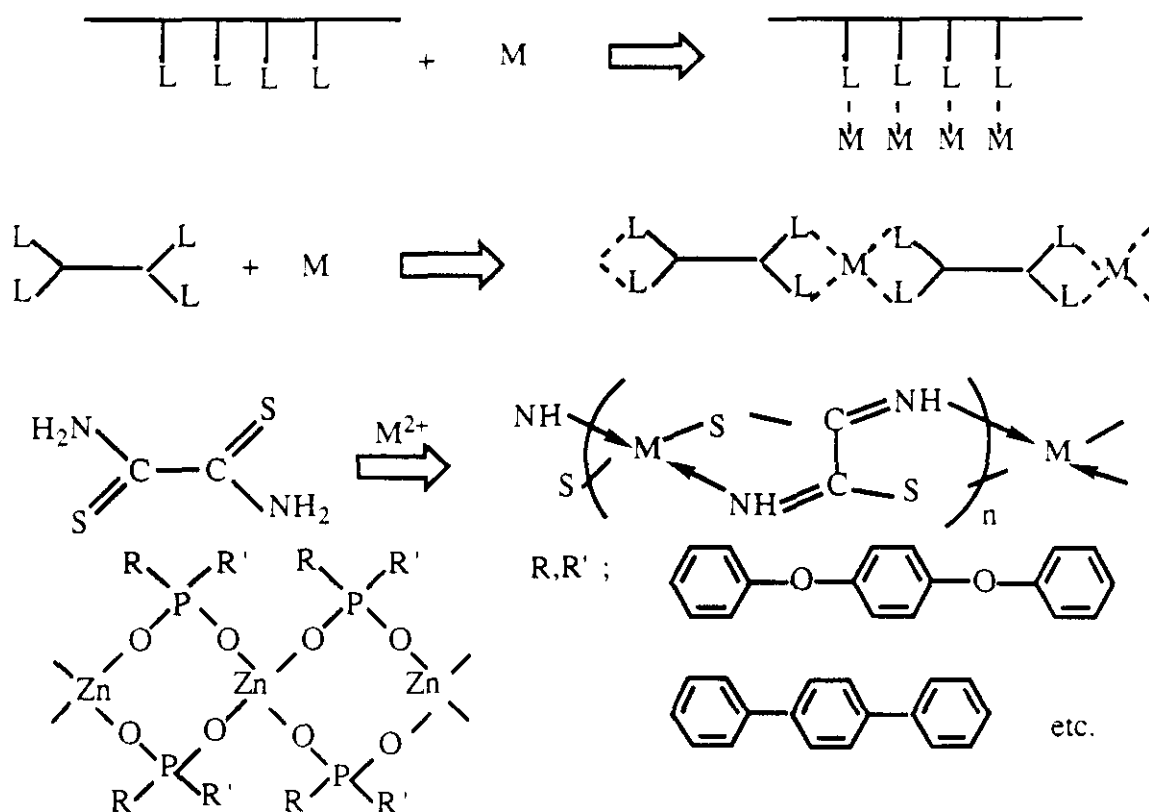


### 2.5.2.- Complejación de la cadena por el ión metálico

Los ligandos lábiles del polímero se sustituyen fácilmente actuando el metal como puente.

La coordinación puede ser lineal, de compuestos con más de dos grupos coordinantes, dando lugar a complejos con buena estabilidad térmica (Nannelli et al. 1974; 1975; 1976), o de compuestos que tienen más de dos átomos coordinados o iones sencillos que funcionan como puentes.

Los polímeros también pueden coordinarse en forma de red al reaccionar un ligando con dos grupos funcionales con el ión metálico, resultando un complejo tipo quelato (Figura 2.5).





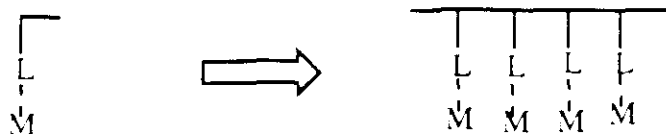


Figura 2.6. Esquema de la polimerización de monómeros con metales en su estructura química.

#### 2.5.4.- Agrupación de complejos

Por último, la agrupación de complejos tiene lugar cuando se forman complejos que tienen dos o más iones metálicos unidos entre sí.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Para alcanzar los objetivos propuestos, se han utilizado cuatro fracciones de distinto peso molecular de polivinilpirrolidona, (PVP), (cuya estructura química se muestra en la figura, 3.1) y dos sales de metal, acetato de plomo,  $[(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{-Pb}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y cloruro de cesio, (ClCs). Todas las determinaciones se han efectuado en medio acuoso.

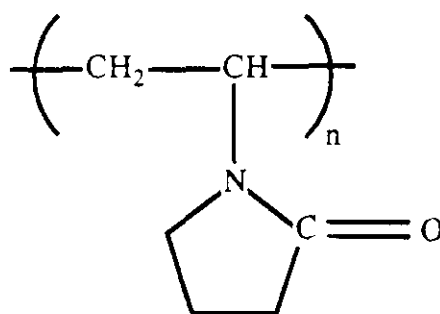


Figura 3.1. Estructura química de la Polivinilpirrolidona.

A continuación se van a describir los procesos llevados a cabo y se realizará un breve comentario acerca de las técnicas instrumentales empleadas para la determinación de los parámetros moleculares, comenzando por la enumeración y reseña de los pro-

cesos utilizados.

### 3.1. PRODUCTOS UTILIZADOS

#### 3.1.1. Agua

El agua utilizada para preparar las disoluciones era previamente desionizada y bidestilada en un equipo MILIPORE. Todas las disoluciones fueron pasadas, antes de su utilización, a través de un filtro de vidrio fritado, al objeto de evitar la inclusión de impurezas en los medios de trabajo.

#### 3.1.2. Metales

El cloruro de cesio y el acetato de plomo trihidratado, los dos cristalinos y calidad para análisis, fueron de la casa MERCK. Se utilizó el plomo como acetato, por ser su cloruro insoluble en agua. La pureza mínima de los dos preparados fue del 99,5%.

##### 3.1.2.1. Cesio

El cesio es el elemento que más rápidamente ha experimentado un incremento en su uso metalúrgico e industrial (fabricación de células fotoeléctricas), su abundante polución ambiental se acompaña del escaso conocimiento que se tiene acerca de sus efectos fisiológicos y bioquímicos en los seres vivos. Su

cinética ha sido estudiada por *Messiha* (1976), quién ha observado que en experimentos de administración continuada de cesio, los ratones mantienen niveles detectables en sangre seis días después de su última administración. También se ha podido comprobar que produce efectos sobre la membrana, incrementando notablemente la captación de citrato por las mitocondrias hepáticas, *Gyorggyi y Harris* (1975).

En cuanto a sus influencias sobre el sistema nervioso central, en relación con algunos fármacos, se ha visto que potencia la actividad inducida por la administración de anfetamina y antagoniza las acciones motoras de la clorpromazina (*Messiha* 1978); así mismo, protege frente a la narcosis inducida por el alcohol (*Messiha* 1975; 1976) y ejerce otras acciones sobre la actividad cerebral, (*Messiha y Krante* 1973).

Por lo que se refiere a su toxicidad cabe decir que tras su administración crónica, se observan efectos fuertemente tóxicos (fundamentalmente en el pulmón), siendo causa de la dismunición de la curva de evolución ponderal de distintos órganos y tejidos humanos (*Farhan* 1984).

Es un oligoelemento que se encuentra en todos los alimentos en muy baja concentración. Fue detectado por *Hock et al.* 1975, en el cerebro humano, fundamentalmente a nivel de corteza cerebral y ganglios basales. Su abundancia en la Naturaleza es del 0,0006%, en un mineral raro, pollucita, cuya fórmula estructural

es:  $(\text{SiO}_3)_9\text{Al}_4\text{Cs}_2$ , de la que se encuentran pequeñas cantidades en la isla de Elba. Tiene un número atómico de 55 con un peso atómico de 132.905. Su punto de ebullición es de  $670^\circ\text{C}$  y el de fusión de  $28.5^\circ\text{C}$ . Su radio atómico es de 0.235 nm y el iónico de 0.169 nm. Es extraordinariamente blando, con una constitución cérica muy característica.

Pertenece al grupo de los metales alcalinos monovalentes que son los más reactivos que se conocen, ya que al perder su electrón  $6s^1$  del orbital de valencia se transforman en iones monovalentes con gran movilidad, por su facilidad de asociación a otros iones y moléculas. Posee una configuración electrónica  $s^2p^6$ . Son blandos (siendo el cesio el más blando de todos ellos), con un bajo potencial de ionización, que explica su elevada capacidad reductora. Son excelentes conductores de la electricidad y emiten electrones con facilidad bajo la acción de la luz, en virtud del efecto fotoeléctrico, de ahí su abundante utilización en la fabricación de células fotoeléctricas.

El Cesio es el más activo de todos, dado su bajo potencial de electrodo, (-3,02 volt.). Los haluros alcalinos son bastante solubles en agua, excepto el FLi, el cual es prácticamente insoluble.

### 3.1.2.2. Plomo

Es un metal del subgrupo de elementos del germanio, del IV periodo del "Sistema Periódico de los Elementos", con un peso

atómico de 207.2 y un número atómico de 82. Su orbital de valencia es el  $6s^2p^2$ , pudiendo, por tanto, actuar como tetravalente y como divalente. Preferentemente da compuestos divalentes, que tienen carácter reductor, frente a los tetravalentes de carácter oxidante energético. El plomo es oxidante en medio ácido, dejando de serlo en medio alcalino, en el que se comporta como reductor. Tiene una conductividad eléctrica cinco veces la del mercurio, la cual se toma como referencia. Electromotrizmente está por delante del hidrógeno, por lo que es fácilmente desplazable de las sales por otros metales. Tiene un peso específico de  $11.3 \text{ g/cm}^3$ , fundiendo a  $327^\circ\text{C}$ . Su punto de ebullición es a  $1745^\circ\text{C}$ . Es fácilmente aleable con otros metales, combinándose con halógenos y azufre. Es oxidado por el oxígeno (*Nekrasov* 1981).

Es un elemento conocido desde muy antiguo, final de las series de desintegración del Uranio y del Torio (*Soddy* 1913; *Richards y Lambert* 1914; *Honigschmidt y Horovitz* 1914; 1917 y *Curie M.* 1914), ya era usado en la Antigüedad para conducciones de agua y diversas reacciones en el campo de la Alquimia. Su abundancia en la Naturaleza es 0,0001%, fundamentalmente, junto con el estaño, en forma de  $\text{PbS}$ , en un mineral denominado galena, blando y fácilmente laminable.

Por lo que se refiere a su afinidad por los seres vivos, se puede decir que su antecesor en la serie radiactiva, el polonio, abunda en el humo de los cigarrillos, habiéndose observado una importante acumulación del mismo en diversos tejidos del ser

humano, fundamentalmente en pulmón. Así mismo el plomo se va acumulando paulatinamente, aún a partir de la exposición a pequeñas dosis del metal (hay algunas plantas donde se ha encontrado en una proporción del 3% en peso), dada su dificultad de eliminación. Sustituye al  $\text{Ca}^{2+}$  del esqueleto, fijándose, principalmente, en los huesos largos.

Todos sus compuestos son muy venenosos, desde antiguo se conoce el "*Cólico Saturnino*" como consecuencia de la intoxicación plúmbica crónica, con su cortejo de síntomas neuro-vegetativos, digestivos, el conocido "*Ribete de Burton*" (en las encías de las personas no excesivamente limpias), y la encefalopatía terminal (*Harrison* 1989). Es un importante contaminante del aire como resultado del uso de tetraetilo en los combustibles para automóviles (*Goldsmith* 1967), al efecto de disminuir las capacidades detonantes de las gasolinas.

### 3.1.3. Polímero

La polivinilpirrolidona se utilizó, a partir de la Segunda Guerra Mundial, como sustituto, poco eficaz de la sangre y como tapón en el caso de grandes hemorragias.

Las distintas fracciones poliméricas fueron de pesos moleculares, 625.000, 450.000, 235.000 y 40.000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , las dos primeras de SERVA y las otras dos de FLUKA-CHEMIE, todas ellas liofilizadas, excepto la tercera que se servía en emulsión acuosa al

45% (w/v), por lo que fue necesario disolverla en agua destilada, congelarla en nitrógeno líquido y posteriormente liofilizarla en un liofilizador de la casa VIRTIS.

### 3.1.3.1. Pesos moleculares

Se intentaron caracterizar las muestras de la PVP mediante cromatografía de exclusión molecular, (SEC), la cual, ha adquirido gran difusión en el estudio de polímeros sintéticos por su rapidez y porque permite conocer los distintos promedios de pesos moleculares.

Se basa en la diferente penetración del polímero en los poros de un gel reticulado, según el tamaño de las moléculas que constituyen la muestra macromolecular. La determinación de los pesos moleculares de las muestras se puede determinar a partir de los volúmenes de elución. Las moléculas de mayor tamaño no pueden penetrar en el gel por ser más grandes que el poro, pasando con el eluyente a través de los intersticios de la columna y eluyen primero, (menor volumen de elución). Las de menor tamaño que el poro, penetran en el gel en mayor o menor grado, según sus respectivas distribuciones de tamaños, eluyendo sucesivamente.

La función que relaciona el peso molecular con el volumen de elución es del tipo:

$$\log M = A - B V_e \quad (3.1)$$

El calibrado se efectúa utilizando muestras de polímero prácticamente monodispersas y de pesos moleculares bien conocidos por otras técnicas.

Cuando no se tienen muestras monodispersas y perfectamente caracterizadas, se puede utilizar el método propuesto por *Benoit* et al. 1966, quienes consideran que el factor que determina la penetración de las especies moleculares en el gel es el tamaño efectivo que ocupa la macromolécula en disolución, es decir, su volumen hidrodinámico. Proponen como ecuación de calibrado:

$$\log [\eta]M = C - D V_e \quad (3.2)$$

Posteriormente, *Katime* (1979) propone una modificación de esta ecuación, con el fin de tener en cuenta efectos conformacionales de los polímeros

$$\log \{[\eta]M/\Phi(\epsilon)\} = C - D V_e \quad (3.3)$$

donde  $\Phi(\epsilon)$  se expresa en función de la bondad del disolvente y tiene la forma (*Katime* et al. 1966):

$$\Phi(\epsilon) = 1 - 2,63\epsilon + 2,86\epsilon^2 + \dots \quad (3.4)$$

siendo,

$$\varepsilon = \frac{2a-1}{3} \quad (3.5)$$

y  $a$  es el exponente de la ecuación viscosimétrica de *Mark-Houwink-Sakurada* (MHS).

La ecuación (3.4) es válida para cualquier polímero, independientemente de su naturaleza química y de su estado de ramificación.

La ecuación universal, se obtiene normalmente de muestras de poliestireno monodispersas y bien caracterizadas.

La obtención del peso molecular promedio en peso para una muestra dada se puede calcular a partir del correspondiente cromatograma, utilizando la expresión (*Katime* 1979):

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n h_i M_i}{\sum_{i=1}^n h_i} \quad (3.6)$$

donde  $M_i$  es el peso molecular correspondiente a cada volumen de elución, y

$$w_i = \frac{h_i}{\sum h_i} \quad (3.7)$$

es el factor de ponderación de cada una de las fracciones, cuya altura correspondiente en el cromatograma es  $h_i$ .

El sistema cromatográfico utilizaba tetrahidrofurano como fase móvil, el cual no disuelve a la PVP, por lo que se sustituyó por cloroformo, buen disolvente del polímero y de uso habitual en cromatografía líquida. Sin embargo, la macromolécula quedaba retenida en el interior de las columnas, haciendo imposible la caracterización de las distintas muestras de PVP.

Por todo ello, tras este intento fallido, fue preciso efectuar la determinación de los pesos moleculares por difusión de luz a laser y viscosimetría de la forma siguiente:

La difusión de luz es una de las técnicas para la caracterización de pesos moleculares de polímeros, más potentes basada en el fenómeno de la difusión Rayleigh que para soluciones binarias se expresa como:

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^2 n_1^2}{N\lambda^4} \left( \frac{dn}{dc_2} \right)^2 c_2 (1 + \cos^2 \theta) M_2 \quad (3.8)$$

donde  $dn/dc_2$  es la variación del índice de refracción de la disolución polimérica con la concentración del soluto.

Para el caso de macromoléculas, Debye introdujo el factor  $P(\theta)$ , pues ya no puede suponerse que las moléculas de soluto sean

pequeñas respecto a la longitud de onda incidente. Si además se hace

$$K = \frac{2\pi^2 n_1^2}{N\lambda^4} \left( \frac{dn}{dc_2} \right)^2 \quad (3.9)$$

la ecuación (3.8) queda:

$$\frac{kc_2(1 + \cos^2 \theta)}{R_\theta} = \frac{1}{P(\theta)M_2} \{1 + 2\Gamma_2 c_2 + 3\Gamma_3 c_2^2 + \dots\} \quad (3.10)$$

para macromoléculas con forma de ovillo estadístico.  $1/P(\theta)$  se puede desarrollar en serie:

$$P(\theta) = 1 + \langle s^2 \rangle (16\pi^2/3\lambda^2) \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \quad (3.11)$$

Experimentalmente, la intensidad corregida se calcula:

$$I_c = (I - I_0) \frac{n^2}{n_B} \sin \theta \quad (3.12)$$

siendo  $I$  e  $I_0$  las intensidades de la disolución y del disolvente puro y  $n_B$  el índice de refracción del líquido de la célula, generalmente benceno. Si se efectúa el calibrado a  $25.0^\circ\text{C}$  y  $\theta = 90^\circ\text{C}$ , se introduce la ecuación (3.12) en la (3.11) y se reordenan términos, se obtiene:

$$\left( \frac{c_2(1 + \cos^2 \theta)}{(I - I_0) \sin \theta} \right)_{c_2=0} = \frac{k}{M_2} \left( 1 + \langle s^2 \rangle \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) \quad (3.13)$$

Si se representa el primer miembro en ordenadas y en escalas diferentes de abscisas, primero la concentración y luego  $\sin^2(\theta/2)$  se obtiene el denominado diagrama de Zimm, dos de cuyos bordes, en la doble extrapolación  $c_2 \rightarrow 0$  y  $\theta$ , variable y  $\theta \rightarrow 0$  y  $c_2$  variable presentan la ordenada en el origen común ( $k/M_2$ ), que permite el cálculo del peso molecular.

Las viscosidades intrínsecas de las distintas muestras de la PVP se obtuvieron a 298 K, utilizando el agua destilada como disolvente. Las constantes de *Mark-Houwink-Sakurada*, elegidas (*Levy y Frank* 1953; 1955), en estas condiciones fueron:

$$a = 0,55 \quad (3.14)$$

$$K = 67,6 \cdot 10^3 \text{ dl.g}^{-1} \quad (3.15)$$

A partir de estos datos y de la valoración de las viscosidades se ratificaron los pesos moleculares de las mismas por el procedimiento que se expondrá más adelante.

## 3.2. TECNICAS INSTRUMENTALES

### 3.2.1.- Viscosimetría

La viscosimetría es una técnica considerada como de importancia fundamental en la química macromolecular, debido a su utilidad en la caracterización de polímeros, ya que la viscosidad

de una disolución macromolecular se modifica en función de las variaciones del peso molecular, estructura, si lineal o ramificada, de sus posibles interacciones con el disolvente y de la temperatura del medio (*Champetier 1973*).

Newton observó que al comunicar un movimiento a una parte de un líquido, éste se transmite al resto del mismo, y que distintos líquidos necesitan distintos tiempos para alcanzar el equilibrio, (más cuanto más densos). Estos efectos los atribuyó a la poca facilidad de deslizamiento de las partículas del líquido, de forma análoga a la dificultad que opone al desplazamiento el rozamiento entre dos superficies sólidas en contacto. Esta propiedad, llamada **viscosidad**, no es específica de los líquidos, encontrándose, aunque con una intensidad menor en los gases reales.

La viscosidad de un fluido se debe a las fuerzas atractivas que se ejercen entre elementos vecinos y se oponen a los movimientos relativos de unos con respecto a otros (*Billmeyer 1975; Farrigton et al. 1974*).

Considerando un líquido entre dos placas paralelas, una de ellas estacionaria y la otra con movimiento en la dirección  $x$ , con una velocidad  $v$ , la capa infinitesimal en contacto con cada una de las placas encuentra una resistencia de fricción a su movimiento. Por tanto, la placa en movimiento arrastra consigo líquido en la dirección  $x$  a una velocidad muy próxima a  $v$ , mientras que la capa de líquido adyacente a la placa estacionaria se

mueve muy lentamente. Si se considera el líquido compuesto por una serie de capas muy finas, cada una se deslizará sobre las vecinas, de manera que la resistencia de fricción entre ellas originará un gradiente de velocidad, vease la Figura 3.1.

Si en lugar de hallarse entre capas, el líquido se encuentra fluyendo por un tubo cilíndrico, la fricción se ejerce en las paredes del tubo; en este caso, la velocidad es máxima en el eje del tubo y mínima en las zonas adyacentes a dichas paredes de modo que el gradiente de velocidad es parabólico en vez de ser lineal, como puede observarse en la figura 3.1b.

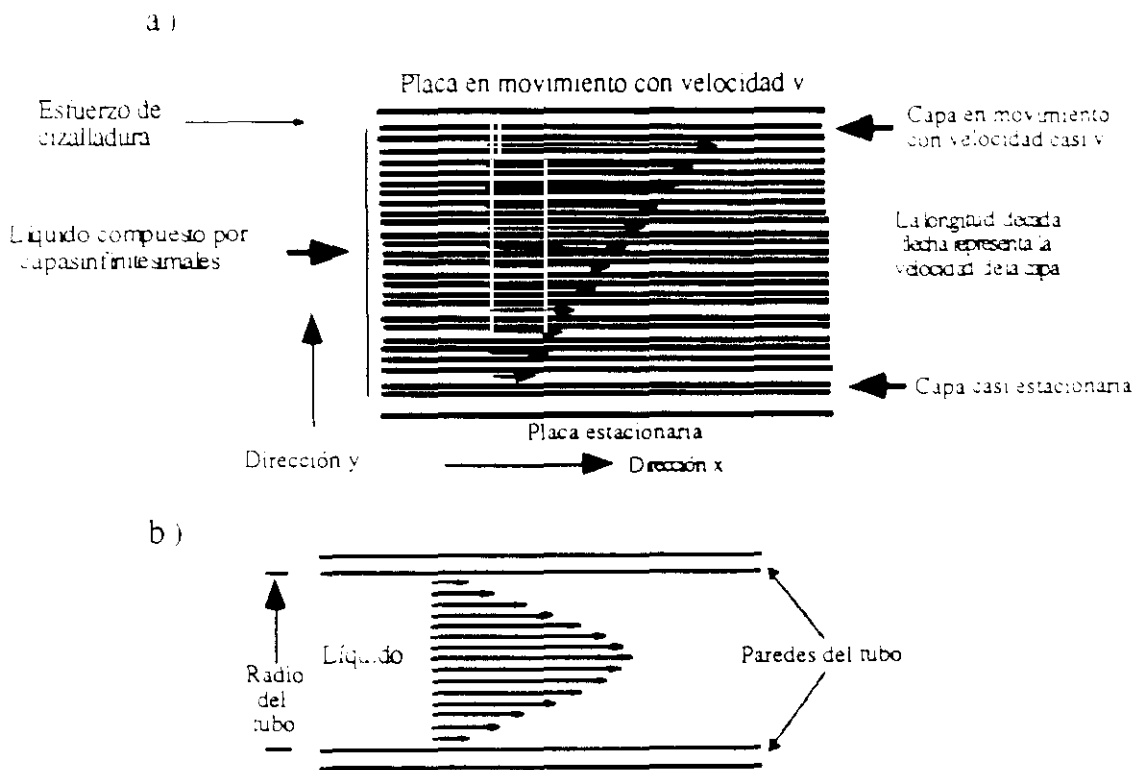


Figura 3.1. Deformación por gradiente de velocidad a) entre dos placas paralelas, y b) en un tubo cilíndrico.

Se distinguen dos tipos de viscosidad, la **dinámica**,  $\eta$ , definida como la fuerza tangencial ejercida sobre la unidad de área de dos planos paralelos cualesquiera separados por la unidad de distancia, cuando el espacio entre ellos está ocupado por un fluido y uno de los planos se mueve hacia el otro y la **cinemática**,  $\nu$ , definida como el cociente entre la dinámica y la densidad del líquido,  $\rho$ :

$$\nu = \eta / \rho \quad (3.16)$$

Las medidas de viscosidad ocupan un lugar fundamental en la química macromolecular desde que *Staudinger* (1926), mostró su utilidad en la caracterización de los polímeros.

Una de las propiedades que caracterizan a los componentes macromoleculares es que la viscosidad de sus disoluciones aumenta considerablemente con relación a la del disolvente puro, incluso a muy bajas concentraciones de polímero. Puede considerarse este incremento como el resultado de una mayor fricción entre los planos unimoleculares de líquidos adyacentes, ocasionada por el hecho de que las macromoléculas son de mayor tamaño que las moléculas de disolvente y, por tanto, se extiende a través de muchas de tales capas hipotéticas.

La viscosidad de una disolución macromolecular depende de la forma y dimensiones de la molécula del polímero, siendo éstas últimas función, no solo del peso molecular sino también de

sus interacciones con el disolvente. En particular, la magnitud que más interesa es la viscosidad **intrínseca**,  $[\eta]$ , ya que es la que está directamente relacionada con los parámetros de la macromolécula, siendo independiente de su concentración.

Se define la viscosidad intrínseca como el límite del cociente entre la viscosidad específica de la disolución y su concentración, cuando ésta tiende a cero

$$[\eta] = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c_2} \right) \quad (3.17)$$

o bien como el límite del cociente entre el logaritmo neperiano de la viscosidad relativa y la concentración de la disolución, también cuando la concentración del polímero tiende a cero

$$[\eta] = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\ln \eta_r}{c_2} \right) \quad (3.18)$$

Sus dimensiones son  $M^{-1}L^3$  y se suele expresar en  $dl.g^{-1}$ , que es justamente el inverso de la concentración del polímero.

$\eta_{sp}$  es la viscosidad **específica** y  $\eta_{rel}$  es la viscosidad **relativa**, definiéndose ésta como la razón entre la viscosidad dinámica de la disolución,  $\eta$ , y la del disolvente puro,  $\eta_0$ , siendo por lo tanto, una magnitud adimensional. La viscosidad específica se define como el cociente entre el incremento de la viscosidad dinámica de la disolución, con respecto al disolvente puro,  $\eta - \eta_0$ , y la viscosidad dinámica de éste, siendo también una magnitud adi-

mensional.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (3.19)$$

y

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (3.20)$$

$\eta$  y  $\eta_0$  son magnitudes a determinar experimentalmente.

*Einstein* demostró, en 1911, que la viscosidad relativa es función del tamaño y de la forma de la macromolécula y derivó la ecuación:

$$\eta/\eta_0 = 1 + a\Phi + b\Phi^2 + \dots \quad (3.21)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes que dependen de la forma y  $\Phi$  es la fracción del volumen de la disolución ocupado por las moléculas. Puede reordenarse esta ecuación para escribirla en términos de la concentración,  $C$ , de la macromolécula, definiendo  $v$  como el volumen específico de una molécula, de modo que,

$$\Phi = vC \quad (3.22)$$

con lo que resulta:

$$\eta_r = 1 + avC + bv^2C^2 + \dots \quad (3.23)$$

La viscosidad **reducida**,  $\eta_{red}$ , da la contribución del polímero a la viscosidad eliminando la dependencia de la viscosi-

dad específica de la concentración, siendo la razón entre la viscosidad específica y la concentración

$$\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{sp}}/C \quad (3.24)$$

ahora también se puede escribir:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} \quad (3.25)$$

Se han propuesto numerosas ecuaciones empíricas para expresar la relación entre la viscosidad intrínseca y la concentración. Entre ellas la de *Huggins* (1943),

$$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2c + \dots \quad (3.26)$$

siendo  $k'$  la constante de *Huggins*, que se mantiene aproximadamente invariable para una serie homóloga de polímeros en un disolvente dado. Esta ecuación se aplica a disoluciones diluidas, del orden del 1%. Asimismo, *Kraemer* (1938), ha establecido la relación:

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - k''[\eta]^2c + \dots \quad (3.27)$$

Se verifica, en el caso de que se empleen buenos disolventes que

$$k' + k'' = 0,5 \quad (3.28)$$

generalmente el parámetro  $k''$  adopta valores menores que el  $k'$ .

Una representación de  $\eta_{sp}/c_2$  y  $\ln \eta_{rel}/c_2$  en función de la concentración dará dos respectivos diagramas de dispersión, si se utilizan varias medidas experimentales para una serie de diferentes concentraciones conocidas,  $c_i$ . Las ecuaciones de las rectas de regresión de mejor ajuste a cada una de las nubes de puntos obtenidas en la representación, tendrán en común la ordenada en el origen,  $[\eta]$  (viscosidad intrínseca), siempre que se hayan calculado utilizando un intervalo de concentraciones en el que las relaciones establecidas conserven la linealidad (*Martín* 1989). Sus respectivas pendientes, son de signo contrario (negativa la correspondiente a la viscosidad específica) y positiva (la calculada a partir del logaritmo de la viscosidad relativa), indicando que  $\ln \eta_{rel}/c_2$  y  $c_2$  covarían conjuntamente en el mismo sentido creciente del semieje positivo de las abscisas, mientras que  $\eta_{sp}/c_2$  y  $c_2$  lo hacen en sentidos diferentes.

#### 3.2.1.1. Relación entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular

Staudinger estableció una de las primeras relaciones entre la viscosidad intrínseca de una disolución y de un polímero y el peso molecular de éste

$$[\eta] = KM \quad (3.29)$$

donde  $K$  es una constante característica del sistema polímero/disolvente considerado, a temperatura constante. Posteriormente se ha demostrado (*Champetier* 1973), que la validez de esta relación empírica es muy limitada, ya que para numerosos polímeros la influencia del peso molecular prevista por ella es demasiado grande, por lo que propuso la relación de *Mark-Houwink-Sakurada*:

$$[\eta] = KM^a \quad (3.30)$$

donde  $K$  y  $a$  son dos parámetros o constantes que dependen de la naturaleza del disolvente, del polímero y de la temperatura, pudiendo considerarse independientes de la concentración y del peso molecular del polímero.

La constante  $a$  depende de las interacciones hidrodinámicas dentro del ovillo macromolecular, es decir de su permeabilidad hidrodinámica. Para polímeros lineales flexibles, (ovillo estadístico), puede tomar valores desde 0,5 hasta 1 (*Yamakawa* 1977), para muy buenos disolventes, es decir aumenta con la calidad termodinámica del disolvente. Para esferas rígidas su valor es cero, para elipsoides rígidos y varillas, de 1,7 a 2 y para polímeros no flexibles y ácidos nucleicos entre 1,8 y 2 (*Yang* 1961).

La constante  $K$  toma valores decrecientes a medida que aumentan los del parámetro  $a$  (*Elias* 1977) y además es proporcio-

nal a las dimensiones no perturbadas del polímero,  $\langle s^2 \rangle_0 / M$ .

Para determinar las dos constantes se calcula el promedio en peso,  $M_w$ , de varias muestras de un polímero mediante difusión de luz a laser y, posteriormente, su viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , si se efectúa la representación gráfica de  $\log [\eta]_i$ , ordenadas, frente a  $\log M_{wi}$ , abscisas, en un sistema de coordenadas cartesianas rectangulares, se obtiene una nube de puntos a la que se puede ajustar por el método de los mínimos cuadrados una recta cuya ecuación corresponde a la transformación logarítmica de la (3.30):

$$\log [\eta] = a (\log M) + \log K \quad (3.31)$$

en la que  $a$  es la pendiente y el  $\log K$  la ordenada en el origen, siendo  $\log M$  la variable independiente y  $\log [\eta]$ , la variable dependiente, a semejanza con la ecuación de una recta:  $Y = aX + b$ .

### 3.2.2. Fundamento teórico del viscosímetro capilar

El viscosímetro capilar permite medir el tiempo que tarda en caer un volumen fijo de líquido a través de un tubo capilar en posición vertical. Es necesario, por lo tanto, encontrar una expresión que relacione éstos tiempos con la viscosidad. Si el flujo en el capilar es laminar, modificando la Ley de *Poiseuille* con correccio-

nes que corresponden a las distorsiones en los extremos, (corrección de *Coutte*), ya que parte de la energía no se disipa en rozamiento viscoso, sino en comunicar energía cinética al líquido, se llega a la siguiente expresión simplificada para la viscosidad:

$$\eta = A\rho t - \frac{B\rho}{t} \quad (3.32)$$

donde  $\rho$  y  $t$  son, respectivamente, la densidad y tiempo de caída del líquido y  $A$  y  $B$  son constantes características del viscosímetro, para cuyo conocimiento es necesario el calibrado del aparato. Este se efectúa a partir de medidas del tiempo de caída de varios disolventes de  $\eta$  y  $\rho$  conocidas a diferentes temperaturas.

Teniendo en cuenta que la viscosidad relativa se define como  $\eta_r = \eta/\eta_0$  y que:

$$\eta = A \rho t - (\beta\rho/t) \quad (3.33)$$

y

$$\eta_0 = A \rho_0 t_0 - (\beta\rho_0/t_0) \quad (3.34)$$

se obtiene con facilidad que:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho\left(A t - \frac{B}{t}\right)}{\rho_0\left(A t_0 - \frac{B}{t_0}\right)} \quad (3.35)$$

donde  $t_0$  y  $t$  son los tiempos de caída correspondientes al disolven-

te puro y a la disolución macromolecular;  $\eta_0$  y  $\eta$  son sus viscosidades respectivas. Llamando  $\beta$  a la relación de densidades entre la disolución y el disolvente, la ecuación (3.34) queda de la forma:

$$\eta_r = \frac{\beta \left( At - \frac{B}{t} \right)}{\left( At_0 - \frac{B}{t_0} \right)} \quad (3.36)$$

Esta ecuación indica que si  $B/t \ll At$  no es necesario calibrar el viscosímetro, lo que solo sucede cuando el tiempo de caída del disolvente puro excede los 100 segundos, entonces:

$$\eta_r = \beta (t/t_0) = \beta \gamma_i \quad (3.37)$$

donde  $\gamma_i$  es igual al cociente  $t/t_0$ .

### III.2.3. Descripción del viscosímetro

Las medidas de viscosidad se han llevado a cabo utilizando un viscosímetro capilar Ubbelohde modificado, de nivel suspendido, (Katime 1979) y un sistema termostatizador. Este viscosímetro, (figura 3.2), presenta la ventaja de que la medida de los tiempos de caída no está influenciada por el volumen total de líquido, lo que permite medir las diversas concentraciones partiendo de una única disolución que puede diluirse mediante sucesivas adiciones del di-

solvente.

El viscosímetro ha sido fabricado utilizando un capilar de precisión VERIDIA de 0,5 mm de diámetro interior. Lleva unos estrechamientos en la parte superior de las tres ramas de que consta, con objeto de evitar al máximo la evaporación del disolvente.

Los tiempos de caída se han medido utilizando un cronómetro HEUER capaz de apreciar la centésima de segundo.

El sistema de termostatación constaba de un baño termostático de doble pared para evitar pérdidas de calor, en el que se sumerge el viscosímetro suspendido por medio de un soporte metálico adecuado, que le permite mantener la posición vertical y del que se puede extraer para su limpieza tras la finalización del experimento. El termostato empleado fue un LAUDA, mod. MS/2 con una precisión de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ , dada la importancia de la temperatura en la reproductibilidad de los experimentos, se controló, además con un termómetro capaz de detectar variaciones de  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ .

Para la preparación de las disoluciones y determinación de su concentración se han empleado matraces AFORA de 10 ml., que previamente fueron calibrados con agua bidestilada. La concentración de la disolución se obtuvo por pesada en una balanza monoplato SARTORIUS con una precisión de  $\pm 0,1$  mg.

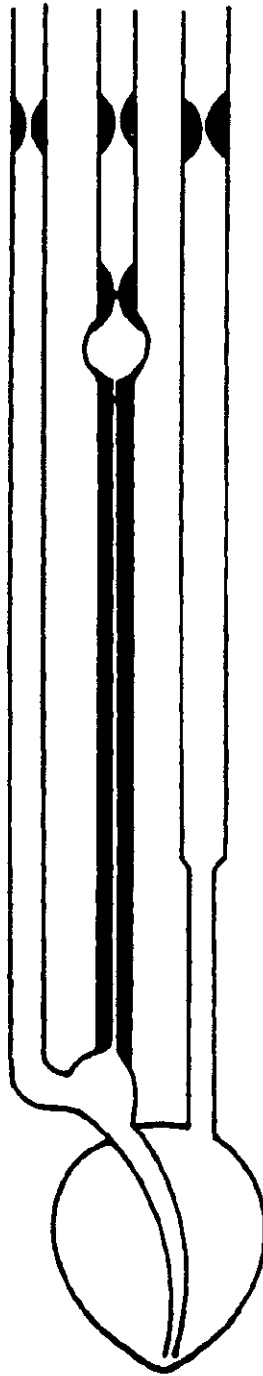


Figura 3.2. Esquema de un viscosímetro de Ubbelohde modificado.

### III.2.4. Calibrado del viscosímetro

El calibrado se efectúa a partir de la caída de varios disolventes orgánicos e inorgánicos de viscosidades conocidas a 298 K. La expresión de la viscosidad de un líquido en un viscosímetro de tipo capilar puede expresarse bajo la fórmula:

$$\eta t / \rho = At^2 - B$$

siendo A y B, como ya se ha explicado, constantes que hay que determinar, para lo cual se grafica  $\eta t / \rho$  frente a  $t^2$ , utilizando un sistema de ejes cartesianos rectangulares y se calcula la ecuación de la recta de regresión por mínimos cuadrados, la ecuación de la recta de regresión en el diagrama de dispersión obtenido en la práctica. En estas condiciones, la ordenada en el origen es la constante B y la pendiente A.

En la tabla 3.1, se pueden ver los datos experimentales correspondientes a los disolventes usados en el viscosímetro, así como su procedencia, grado de pureza y los resultados experimentales obtenidos. La figura 3.3 corresponde a la representación gráfica de la recta de regresión utilizada para la ecuación de la recta se han obtenido los

$$A = 1,004 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

$$B = -0,66 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

El error de la estimación calculado para el haz de rectas de la Población fue  $S_{ey} = 2,42 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ .

Los intervalos de confianza calculados (como se describirá más adelante), para la pendiente y para la ordenada en el origen Poblacionales, fueron,  $\alpha \in (9,71 \cdot 10^{-5}; 1,29 \cdot 10^{-4})$  y  $\beta \in (-0,1261; 0,0317)$ , respectivamente, con un nivel de confianza,  $(1 - \alpha)$ , de 0,95.

El coeficiente de correlación lineal de *Pearson*,  $r$ , fue 0,9970. Dada la distribución de la nube de puntos en el diagrama de dispersión, como puede verse en la figura 3.3), y el coeficiente  $r$  obtenido, no se consideró necesario comprobar la hipótesis de linealidad (*Martín*, 1989), ni el intervalo de confianza para  $\rho$  (coeficiente de correlación lineal de la Población).

Tabla 3.1. Resultados experimentales y bibliográficos de los disolventes utilizados en el calibrado del viscosímetro.

Disolvente	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\eta(\text{cp})$	$t(\text{s})$	$\eta t/\rho(\text{cm}^2)$	$t^2(\text{s}^2)$
Acetona	0,7899	0,3160	42,38	$16,95 \cdot 10^{-2}$	1796,06
Agua	0,9982	0,8937	89,74	$88,34 \cdot 10^{-2}$	8053,26
Metanol	0,7914	0,5470	70,95	$49,04 \cdot 10^{-2}$	5033,90
Tetrahidrofurano	0,8892	0,4860	54,29	$29,67 \cdot 10^{-2}$	2947,40
Tolueno	0,8623	0,5516	64,22	$41,08 \cdot 10^{-2}$	4124,20

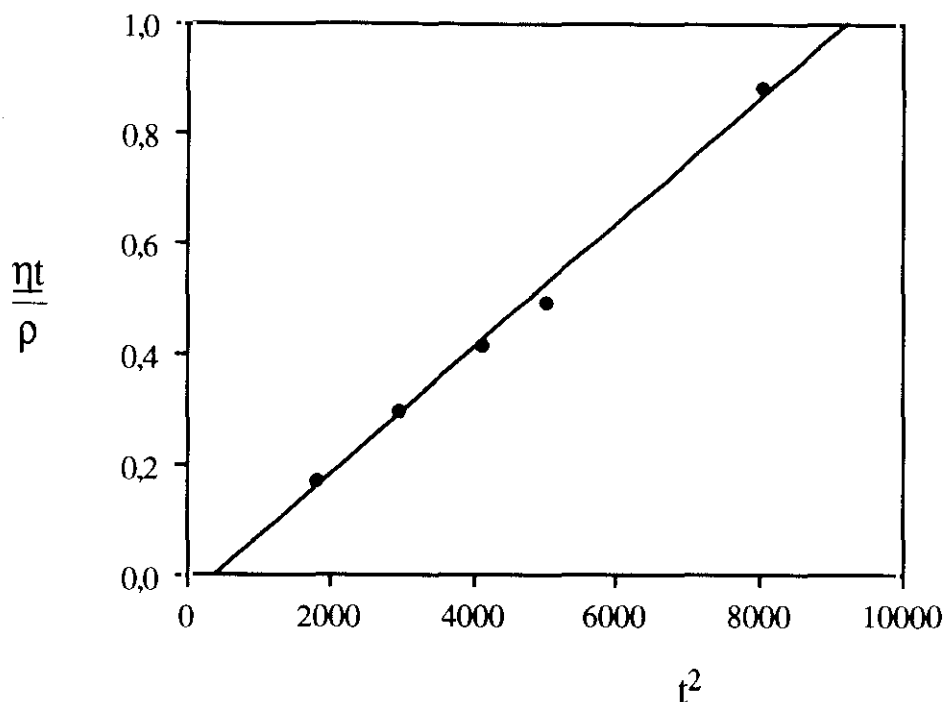


Figura 3.3. Representación gráfica de la recta de calibrado

### 3.2.5. Medidas de la viscosidad

Una vez calculadas las constantes A y B, la evaluación de la viscosidad intrínseca requiere la medida de los tiempos de caída de varias concentraciones diferentes de una disolución de polímero y extrapolación a concentración nula de las rectas de regresión de óptimo ajuste a los diagramas de dispersión obtenidos en las representaciones de  $\eta_{sp}/c_2$  y de  $\ln(\eta_{rel})/c_2$  frente a la concentración, en un sistema de coordenadas rectangulares.

En esta Memoria, se han utilizado las medidas de seis

concentraciones diferentes, diluyendo la solución polímera desde el 100 hasta el 50%. Cada una de ellas, se estimaba a partir de la media aritmética de seis repeticiones de la medida del tiempo de caída, desechándose aquellas que diferían en más de  $12 \cdot 10^{-2}$  s. La precisión de la medida de  $[\eta]$  se evaluaba de vez en cuando calculando un intervalo de confianza al nivel del 95% para la ordenada en el origen de la población de rectas eligiendo al azar el 25% de las valoraciones efectuadas. Así mismo, en algunas casos, se contrastó la normalidad de la distribución de las medidas, utilizando la recta de *Henry*, cuando eran menos de diez y el test *D'Agostino* cuando su número era superior a diez, al objeto de garantizar el cumplimiento de las condiciones matemáticas exigibles para la aplicación del modelo de la correlación lineal (*Martín*, 1989).

Esta misma rutina se llevó a cabo para cada una de las once diferentes concentraciones de las sales metálicas, tanto en el caso del Cesio como en el del Plomo, en un intervalo que estuvo comprendido entre 0 (sólo agua) y 0,5 M, con saltos de 50 en 50 nm., para las cuatro fracciones de distinto peso molecular de PVP utilizadas y para los disolventes puros (sin polímero en disolución).

Todo el proceso se repitió con cada una de las tres temperaturas empleadas: 298, 303 y 310 K.

### 3.2.5.1. Técnica de medición de la viscosidad.

Para medir el tiempo de caída en el viscosímetro, una vez depositado en su interior un determinado volumen de la solución polimérica (en el presente caso 6 ml.), se utiliza un sistema de válvulas selenoides que permiten el cierre de las dos ramas laterales del viscosímetro (tubos de carga y de ventilación). A continuación, se insufla aire por debajo del mecanismo de cierre de la rama de llenado (la gruesa), utilizando una pera de goma conectada a un tubo abocado a una bifurcación colateral del mecanismo de cierre. Esto hace que la presión del interior del viscosímetro supere a la atmosférica y la disolución asciende, por gradiente de presión, a través de la única rama abierta en ese momento, la central, en la que se encuentra el capilar, llenándose el bulbo de reserva superior de la mencionada rama.

Una vez que la solución ha rebasado el aforado que corona el bulbo, se abren las válvulas selenoides de los tubos de carga y de ventilación, con lo que se igualan las presiones del interior del viscosímetro y la atmosférica y la solución cae por gravedad. Cuando el menisco de la solución llega al aforado comienza a cronometrarse el tiempo que tarda en vaciarse el bulbo, parando el cronómetro cuando termina su vaciamiento. De esta forma se mide el tiempo de caída de volúmenes siempre equivalentes,  $t$ , para la solución polimérica y  $t_0$  para el disolvente.

Es de gran importancia el control de los factores que determinan la exactitud de la medición de los tiempos de caída, que fundamentalmente son:

1°) Verticalidad del capilar, que se consigue utilizando un soporte adecuado para el viscosímetro y controlando la invariabilidad de las condiciones de medida periódicamente mediante el uso de un nivel de burbuja de aire,

2°) Temperatura, ya que su relación con la viscosidad es de tipo exponencial:

$$\eta = A e^{-RT/x} \quad (3.39)$$

lo que exige una esmerada atención al sistema de termostatación, controlando cualquier variación de temperatura,

3°) Precisión en la medida de los tiempos de caída, se consigue mediante el uso de un cronómetro adecuado y de la habilidad adquirida tras el entrenamiento de numerosas mediciones,

4°) Pureza del líquido utilizado como disolvente, se garantiza extremando la limpieza de todos los útiles de trabajo y filtrando las soluciones, y

5°) Concentración. Para lo cual hay que cuidar el peso de los solutos, la medida de los volúmenes, garantizar la adecuada disolución del polímero, (se preparaban un mínimo de veinticuatro horas antes de la medida de su viscosidad), vigilando en las sucesivas diluciones a las que es sometida durante la valoración de la vis-

cosidad, que no queden restos de la disolución por las paredes del viscosímetro y evitar posibles evaporaciones de disolvente. En el presente caso, al tratarse de soluciones acuosas, no se presentaban dificultades especiales si se tenía el cuidado de guardar las disoluciones en frigorífico a 4°C y no se dilataba en exceso el tiempo empleado en las medidas viscosimétricas, sobre todo cuando éstas se efectuaban a la temperatura más alta, 37,0°C

### 3.3. Refractometría diferencial

Las medidas de la variación del índice de refracción,  $dñ/dc_2$ , se han realizado en un refractómetro diferencial BRICE-PHOENIX modelo BP-2000 acoplado a un laser He-Ne de 1 mV, como fuente de radiación, cuya longitud de onda es  $\lambda = 632,8$  nm., (*Brice y Halver* 1951), que basa la medida del  $dñ/dc_2$  en el desplazamiento de imagen que se produce al pasar el rayo luminoso por una célula de cuarzo VIRTIS, montada sobre un soporte de aluminio, capaz de girar  $180^\circ$ , que consta de dos compartimentos idénticos, uno para la muestra y otro para la referencia, cuyos orificios de llenado llevan acoplados tapones de teflón, para evitar al máximo las evaporaciones, sobre todo cuando se trabaja a temperaturas elevadas (Figuras 3.4 y 3.5).

La termostatación se realizó por circulación de agua mediante un baño termostático LAUDA TU3-S8. Dadas las condiciones de temperatura ambiental, no fué necesaria la utilización de un criostato.

#### 3.3.1. Medida de la variación del índice de refracción

Si a través de una célula que contiene dos líquidos de diferente índice de refracción se hace incidir un rayo de luz monocromática, éste se refracta con un ángulo  $\alpha$ , tal que:

$$\alpha = 2(\tilde{n} - \tilde{n}_0)\tan\left(\frac{A}{2}\right) \quad (3.40)$$

siendo  $\tilde{n}$  y  $\tilde{n}_0$  los índices de refracción de la disolución y disolvente, respectivamente y  $A$  el ángulo que forman las paredes de la célula.

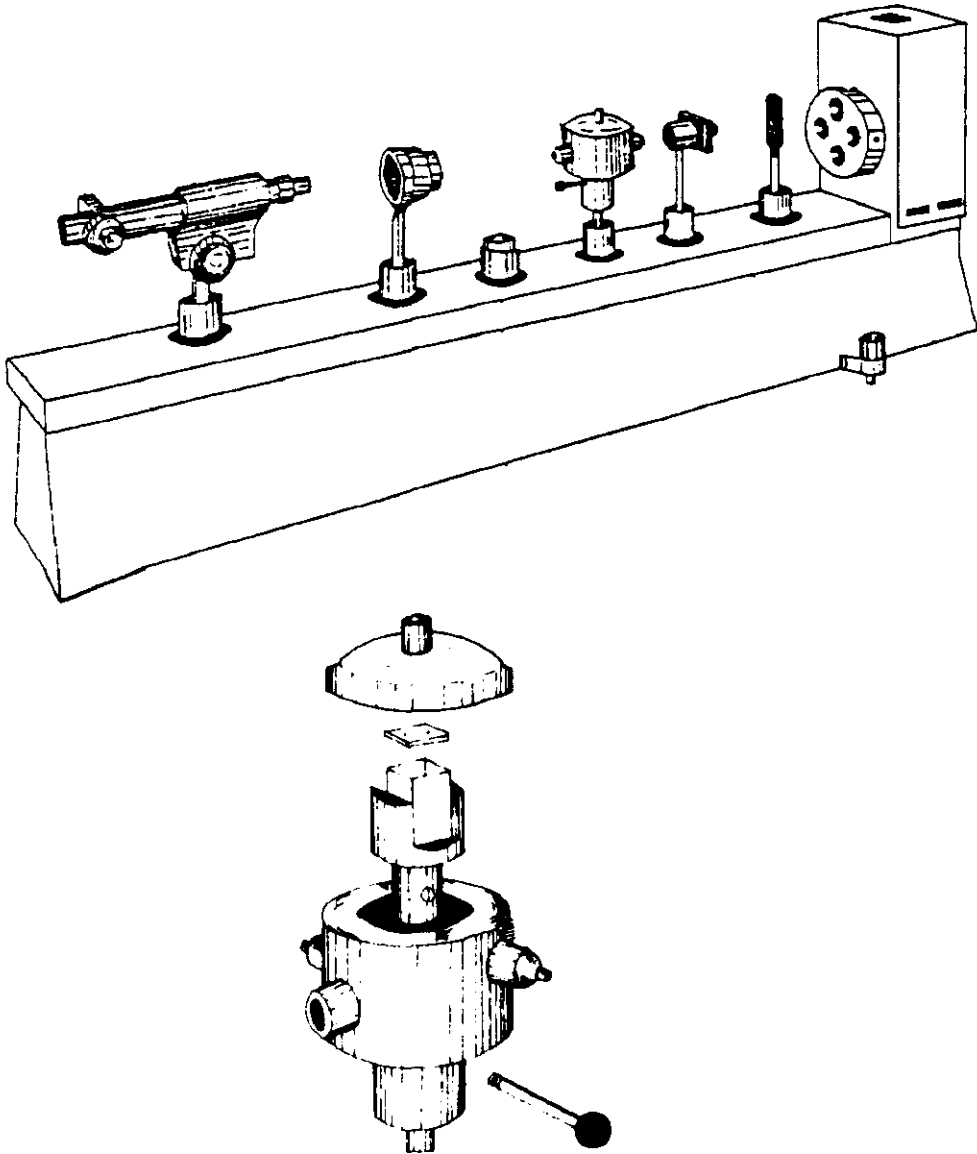


Figura 3.5. Detalle de la sección del refractómetro diferencial correspondiente a la célula de medida.

Si  $f$  es la distancia focal dada por el sistema óptico del aparato, se producirá un desplazamiento de la imagen que vendrá dado por:

$$\Delta d = f \sin \alpha \approx 2f(\tilde{n} - \tilde{n}_0) \tan\left(\frac{A}{2}\right) \quad (3.41)$$

ya que el ángulo  $\alpha$  es muy pequeño.

Si se llama

$$\Delta \tilde{n} = \tilde{n} - \tilde{n}_0 \quad (3.42)$$

entonces,

$$\frac{\Delta d}{\Delta \tilde{n}} = 2f \tan\left(\frac{A}{2}\right) \quad (3.43)$$

como  $f$  y  $A$  son constantes para cada instrumento, se puede poner:

$$\Delta \tilde{n} = K \cdot \Delta d \quad (3.44)$$

siendo  $K$  la constante de calibrado del refractómetro diferencial empleado.

El índice de refracción de una disolución,  $\tilde{n}$ , se puede relacionar con el del disolvente puro,  $\tilde{n}_0$ , y con la concentración del polímero,  $c_2$ , mediante la expresión:

$$\Delta\tilde{n} = \tilde{n} - \tilde{n}_0 = a_1 c^2 + a_2 c^2 \quad (3.45)$$

luego:

$$\frac{\Delta\tilde{n}}{C} = a_1 + a_2 C \quad (3.46)$$

ésta variación del índice de refracción con la concentración,  $d\tilde{n}/dc_2$ , depende de la concentración, de la longitud de onda de la luz incidente,  $\lambda$ , y de la temperatura.

$$\frac{d\tilde{n}}{dC} = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta\tilde{n}}{C} \right)_{\lambda, T} \quad (3.47)$$

En el intervalo de concentraciones en que se ha trabajado, inferior a  $6 \cdot 10^{-2}$ , en fracción en peso de polímero, se puede considerar que  $a_2 = 0$ , es decir,  $d\tilde{n}/dc_2$  es independiente de la concentración.

La termostatación se efectuó mediante circulación de agua impulsada por un termostato a través de las paredes del contenedor donde está situada la célula y su soporte. El control de la temperatura se realizó mediante un termómetro digital, cuyo termopar se introdujo en el contenedor, situándolo junto a la célula. Todo el sistema está recubierto por material aislante para evitar las pérdidas de calor.

Una vez alcanzado el equilibrio térmico, siempre que se vaciaba y llenaba de nuevo la célula, se realizaban diez medidas de  $\Delta n$  para cada una de las cinco diluciones diferentes aproximadamente entre  $3 \cdot 10^{-3}$  y  $6 \cdot 10^{-3}$  g/mol, las cuales se obtenían por pesada en una balanza de precisión SARTORIUS, con un poder discriminatorio de  $0,1 \cdot 10^{-3}$  mg en matraces AFORA de 10 ml. de volumen, previamente calibrados con el agua destilada, de las disoluciones del polímero.

Estas medidas se repitieron con las once concentraciones distintas del disolvente (entre 0 y 0,5 M), de la fracción de polímero de peso molecular  $625.000 \text{ g.mol}^{-1}$ , a dos temperaturas distintas, 298 y 310 K, para el Cesio y a 303 y 310 K, para el Plomo.

La representación de  $\Delta n$  frente a la concentración en unos ejes de coordenadas rectangulares, permite ajustar una recta de regresión de óptimo ajuste al diagrama de dispersión obtenido. La pendiente de esta recta multiplicada por la constante de calibrado, K, da para cada caso el correspondiente  $dn/dc_2$ .

Como en la viscosimetría, se comprobaron la precisión de las valoraciones, mediante intervalo de confianza al nivel de error,  $\alpha$ , del 5% para el coeficiente de regresión lineal, la normalidad, de los  $\Delta n$  para cada  $c_i$ , linealidad y homocedasticidad, requeridas para la correcta aplicación del modelo estadístico de la regresión lineal, como ya se ha indicado anteriormente.

Para calcular la constante de calibrado,  $K$ , se utilizaron disoluciones de índice de refracción conocido (solución acuosa de cloruro sódico previamente desecado en estufa a  $100^{\circ}\text{C}$  durante un día) (*Kruis* 1936), y disoluciones de poliestireno en benceno, (*Millaud y Strazielle* 1979), resultando:

$$K = 8,525 \cdot 10^{-6} \text{ ml./g.}$$

a 298 K y longitud de onda  $\lambda = 546 \text{ nm}$ .

Se ha demostrado (*Ehl et al.* 1964), que la dilatación del vidrio por efecto de la temperatura no modifica sus ángulos de forma apreciable, por lo que la posible variación de  $K$  con la temperatura no pasa del 1%, aproximadamente lo mismo que la magnitud del error experimental.

### **3.4. Procedimientos estadísticos**

#### **3.4.1. Regresión lineal**

Siempre que se ha obtenido una nube de puntos a la que se ha tenido que ajustar una línea recta, se ha efectuado el ajuste por el método de los mínimos cuadrados, según el cual, siendo

$$y = bx + a \tag{3.48}$$

la ecuación de una recta y denominando coeficientes de la recta de regresión mínimo-cuadrática a  $b$  y  $a$ , pendiente y ordenada en el origen, respectivamente, éstos se calculan como:

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} \quad (3.49)$$

y

$$a = y - bx \quad (3.50)$$

La ecuación obtenida con los valores experimentales manejados permite el cálculo de los dos estadísticos mencionados,  $b$ , también llamado *coeficiente de regresión lineal*, y  $a$ . Los cuales, se consideran estimadores insesgados y de máxima verosimilitud, (mínima varianza), de los poblacionales,  $\beta$  y  $\alpha$ , respectivamente. La ecuación general de la recta correspondiente a la Población de rectas sería:

$$Y = \beta x + \alpha \quad (3.51)$$

El Modelo Matemático de la regresión lineal exige que se cumplan las siguientes condiciones:

1º) Los posibles valores de la variable dependiente,  $y$ , para cada valor de la variable independiente,  $x$ , deben seguir la distribución Normal.

2º) Con una media  $Y_{\text{pob}} = E(Y/X) = \alpha + \beta X$  situada sobre la recta de regresión teórica que describe tal igualdad.

3º) Una varianza  $\sigma^2$  que es la misma en todos los valores de  $x$ .

La Normalidad de la distribución se comprobó mediante la recta de *Henry*, en papel probabilístico, u obteniendo un mínimo de diez valores y aplicando el test *D'Agostino*, en algún caso. La homogeneidad de la varianza se confirmaba por el test de *Bartlett* y las estimaciones por intervalo, (con una confianza  $1 - \alpha$ ), de  $\alpha$ , ordenada en el origen poblacional y  $\beta$ , coeficiente de regresión de la población, se hicieron a partir de los valores muestrales mediante las ecuaciones:

$$\alpha \in a \pm t_{\alpha, n-2} S \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \quad (3.52)$$

y

$$\beta \in b \pm t_{\alpha, n-2} \frac{S}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \quad (3.52)$$

siendo  $S$  el estimador insesgado calculado a partir de los valores muestrales de la desviación típica,  $\sigma$ , de la población de rectas de la regresión  $Y/X$ , (de  $Y$  sobre  $X$ ):

$$S = \sqrt{\sum(y_j - \hat{y}_j)^2} \quad (3.53)$$

donde,  $y_j$  es el valor teórico, (experimental), de  $y$ , mientras que  $\hat{y}_j$  es el estimado sobre la recta de regresión al sustituir el experimental  $x_j$ ,  $a$  es la ordenada en el origen y  $b$  es el coeficiente de regresión lineal experimentales,  $n$  es el tamaño de la muestra y la  $t_{\alpha, n-2}$ , es el valor de la abscisa de la Distribución "t de Student" que deja a su derecha un área de  $\alpha/2$ , siendo  $\alpha$  el nivel de significación.

La decisión acerca de una puntuación extrema se tomaba aplicando el estadístico:

$$t_{\text{exp.}} = \frac{|y_s - \hat{y}_s|}{\sqrt{(n-2)S^2}} \quad (3.54)$$

donde las  $Y_s$  son los valores experimental y predictivo y  $S^2$  el estimador muestral, insesgado, de  $\sigma^2$ , varianza poblacional. Si el valor experimental así obtenido, era mayor que el  $t_\alpha$  correspondiente al valor de la abscisa de una t de Student con  $n-2$  grados de libertad, que dejara a su derecha un área  $\alpha/2$ , se rechazaba con una confianza del  $100(1-\alpha)\%$ , igual o superior al 95%.

El intervalo de confianza para el haz de rectas poblacional se obtuvo mediante la fórmula:

$$E\left(\frac{Y}{X_0}\right) = \alpha + \beta X_0 \in a + bx_0 \pm t_\alpha S \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \quad (3.55)$$

con una t con  $n - 2$  grados de libertad,  $x_0$  es cada una de las

observaciones,  $x$ , consideradas.

El resto de los ajustes lineales, no rectilíneos efectuados, se han obtenido por simple interpolación lineal, con un programa adecuado, al no tener interés alguno el laborioso cálculo que supondría el ajuste mínimo cuadrático a polinomios con grados 10 ó mayor, dada la inexistencia de programas capaces y la poca utilidad para los objetivos de ésta Memoria.

Para la comprobación de la linealidad no se acudió al uso de ningún método especial, sino que se consideró suficiente la apreciación de la misma en la distribución de los puntos del diagrama de dispersión, ante la suposición de que era poco probable que esta se debiera al azar. En un par de casos se efectuó un test basado en contrastar las varianzas de la regresión (Martín, 1989), sin obtener ningún resultado significativo.

### 3.4.2. Homogeneidad de varianzas

Siempre que fue necesario contrastar la homogeneidad de dos o más varianzas se utilizó el test de *Bartlett* (Sokal 1981), cuya ecuación general es:

$$B = (\sum \gamma_i) \ln S^2 - \sum \gamma_i \ln S_i^2 \quad (3.56)$$

$$C = 1 + \frac{1}{3(K-1)} \left[ \frac{\sum 1}{\gamma_i} - \frac{1}{\sum \gamma_i} \right] \quad (3.57)$$

donde  $S_i^2$  es cada una de las varianzas muestrales de los distintos grupos considerados,  $S^2$  es la varianza ponderada de los mismos,  $\gamma_i$  son los grados de libertad correspondientes a cada grupo, igual al tamaño muestral,  $n_i - 1$  y  $K$  es el número de grupos manejados.

De forma que  $B$  y  $B/C$  siguen en el muestreo una distribución  $\chi^2$ , con  $(K - 1)$  grados de libertad, siendo  $K$  el número de varianzas que se contrastan, bajo la hipótesis de homocedasticidad (igualdad u homogeneidad de varianzas). Así que se rechaza esta hipótesis al nivel de significación  $\alpha$ , siempre que se cumpla que  $(B/C) > \chi_{\alpha, K-1}^2$ , para un  $\alpha \leq 0,05$ .

### 3.4.3. Normalidad

Generalmente se comprobó mediante la recta de *Henry*, que no exige el uso de un tamaño mínimo de muestra y es de ejecución rápida, ya que solo requiere el uso de papel probabilístico y la representación en el mismo de los valores experimentales de  $X$  frente a las frecuencias relativas absolutas o acumuladas, observando si es posible o no trazar una línea recta a través de la nube de puntos así obtenida, si ésta sigue una distribución aproximadamente lineal, la variable aleatoria,  $X$ , considerada es normal. Si no la sigue,  $X$  se desvía de la Normalidad.

En algún caso se obtuvieron un mínimo de diez datos para construir el test de *D'Agostino*:

$$D_{\text{exp.}} = \frac{\sum \left( i - \frac{n+1}{2} \right) x_i}{n \sqrt{n \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (3.58)$$

también se puede escribir:

$$D_{\text{exp.}} = \frac{\sum i x_i - \frac{n+1}{2} \sum x_i}{n \sqrt{\left[ \sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2 \right]}} = \frac{T}{n \sqrt{n(\text{s.c.})}} \quad (3.59)$$

donde  $i$  es el número de orden de los datos ordenados en sentido creciente,  $n$  el tamaño muestral, s.c. es la suma de los cuadrados de las puntuaciones diferenciales con respecto a la media y  $\bar{x}$ , la media aritmética.

Si  $D_{\text{exp}}$  es inferior al valor tabulado en la tabla de la distribución de *D'Agostino*, específica, para un  $\alpha$  y  $n$  datos, no se puede rechazar la hipótesis de normalidad de la población de la que procede la muestra, al nivel de confianza  $100(1 - \alpha)\%$ , mínimo del 95%.

#### 3.4.4. Más de dos medias.

Se ejecutó mediante *Análisis de la Varianza*, (ANOVA) de una vía y efectos fijos (modelo I) (*Cochran y Cox 1987*). Para su

realización se compruebe la normalidad, aleatoriedad e independencia de los datos, por las técnicas descritas y mediante el riguroso procedimiento de recogida de los mismos. Posteriormente, se comprueba la homocedasticidad mediante el, ya reseñado, test de *Bartlett*, el cual también acusa la desviación de los datos de la Normalidad, en el caso de que exista. Si se cumplen todas éstas condiciones, que exige el modelo matemático del ANOVA, se procede al cálculo de la varianza entre los grupos (cuadrado medio estimador insesgado de la varianza poblacional) y la varianza dentro de grupos, otro cuadrado medio, otro estimador insesgado de la varianza de la población, mediante las ecuaciones:

$$MS_E = \frac{\sum(\bar{x}_i - \bar{x})^2}{K - 1} \quad (3.60)$$

y

$$MS_D = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N - K} \quad (3.61)$$

donde  $MS_E$  es el cuadrado medio entre grupos,  $K$  es el número de grupos,  $MS_D$  es el cuadrado medio dentro de grupos,  $N$  es el total de datos que se está manejando,  $\bar{x}_i$  es la media aritmética de cada uno de los grupos que se quieren comparar,  $\bar{x}$  es la media aritmética de toda la distribución o gran media,  $x_i$  es cada una de las puntuaciones y  $N$  es el total de datos que se posee. En esas condiciones y supuesta cierta la hipótesis de igualdad de medias, se cumple que:

$$MS_E/MS_D = F_{exp} \quad (3.62)$$

sigue, en el muestreo, una distribución F de *Fisher-Snedecor* con K-1 y N-K grados de libertad. En caso que no se pueda rechazar la hipótesis de igualdad de medias, lo que sucede siempre que los estimadores de las varianzas *dentro y entre* no presenten grandes diferencias o que, incluso, el cuadrado medio *entre*,  $MS_E$ , sea menor que el cuadrado medio *dentro*;  $MS_D$ ; el estadístico experimental, F, resulta ser menor o igual que un valor crítico de abscisa de la distribución F, con los grados de libertad anteriormente mencionados, que deja a su derecha un área,  $\alpha/2$ , con una confianza del  $100(1 - \alpha)\%$  fijada de antemano.

Dado que el contraste *postanova*, si se efectúa de a dos medias es muy laborioso, se procedió a comprobar si las diferencias de las medias de las medias entre dos concentraciones consecutivas eran o no significativas, mediante el test de *Duncan*.

Si se cumple que:

$$Y_j - W_j S_y > Y_{j-1} \quad (3.63)$$

las diferencias entre  $Y_j$  y  $Y_{j-1}$  son significativas, siendo  $W_j$  el valor del margen extremo tabulado, para  $n - k$  grados de libertad y orden de las medias en sentido creciente y  $S_y$  la desviación típica de la distribución muestral de medias para cada  $\chi_i$ .

## **4. RESULTADOS EXPERIMENTALES**

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 4.1. Difusión de luz a laser

Los pesos moleculares de las diferentes muestras estudiadas en esta Memoria se determinaron mediante la técnica de la difusión de luz a laser. En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos y en la figura 4.1 puede verse un ejemplo de un diagrama de Zimm para una de las muestras de PVP medida con esta técnica.

Tabla 4.1. Características moleculares de las muestras de polivinilpirrolidona, (PVP), caracterizadas por difusión de luz y viscosimetría.

<b>PVP</b>	<b>Peso Molecular</b>
	<b><math>\text{g.mol}^{-1}</math></b>
PVP-1	40.000
PVP-2	235.000
PVP-3	450.000
PVP-4	625.000

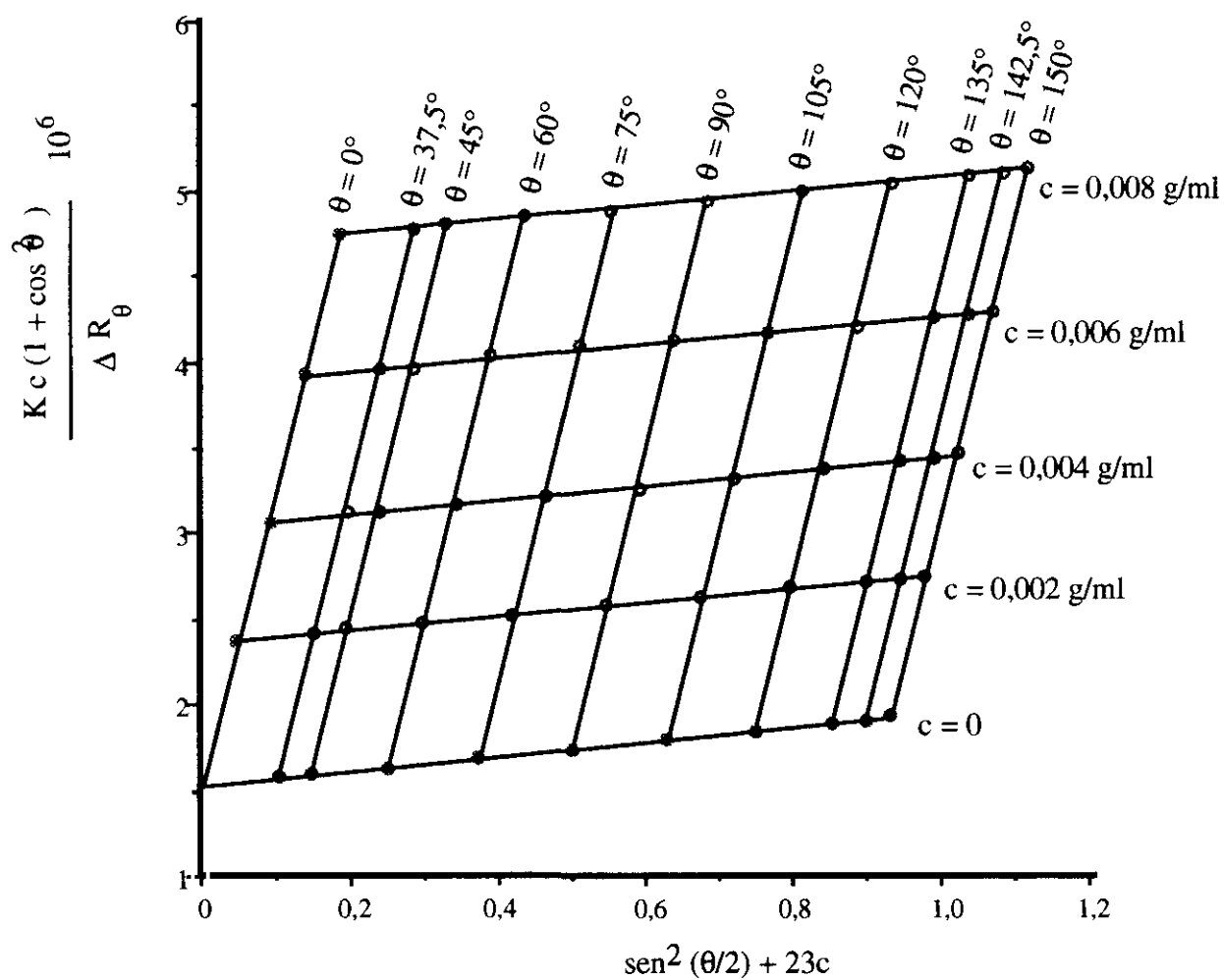


Figura 4.1. Representación de Zimm para la determinación del peso molecular de una de las muestras de PVP obtenida por difusión de luz a láser.

## 4.2. Viscosimetría

En las tablas 4.2 a 4.7 se muestran algunos de los resultados obtenidos para los sistemas PVP/agua/Pb<sup>2+</sup> y PVP/agua/Cs<sup>+</sup>, utilizando la viscosimetría como técnica experimental en la realización de esta Memoria.

Tabla 4.2. Viscosidades intrínsecas,  $[\eta]$ , (dl.g<sup>-1</sup>), para las distintas muestras de PVP en agua a diferentes composiciones de Pb<sup>2+</sup>, a 298 K.

[Pb <sup>2+</sup> ] %	[ $\eta$ ]			
	PVP-1 dl/g	PVP-2 dl/g	PVP-3 dl/g	PVP-4 dl/g
0	0,214	0,763	1,156	1,556
5,0	0,242	0,723	1,178	1,481
10,0	0,240	0,705	1,100	1,404
15,0	0,235	0,684	1,119	1,376
20,0	0,236	0,700	1,115	1,306
25,0	0,248	0,750	1,190	1,469
30,0	0,224	0,681	1,140	1,310
35,0	0,222	0,660	1,015	1,271
40,0	0,214	0,653	1,063	1,320
45,0	0,210	0,634	1,007	1,242
50,0	0,217	0,660	1,000	1,260

Tabla 4.3. Viscosidades intrínsecas de las distintas muestras de PVP en agua, a diferentes composiciones de  $Pb^{2+}$ , a 303 K.

[Pb <sup>2+</sup> ] %	[η]			
	PVP-1 dl/g	PVP-2 dl/g	PVP-3 dl/g	PVP-4 dl/g
0	0,209	0,709	1,03	1,298
5,0	0,191	0,607	0,990	1,219
10,0	0,200	0,674	1,073	1,333
15,0	0,198	0,692	1,077	1,471
20,0	0,190	0,644	1,009	1,219
25,0	0,238	0,670	1,025	1,304
30,0	0,228	0,648	1,029	1,264
35,0	0,207	0,578	0,839	1,002
40,0	0,219	0,552	0,996	1,300
45,0	0,208	0,642	0,938	1,187
50,0	0,200	0,540	0,809	0,990

Tabla 4. 4. Viscosidades intrínsecas de las distintas muestras de PVP en agua, a diferentes concentraciones de  $Pb^{2+}$  a 310 K.

[ $\eta$ ]				
[ $Pb^{2+}$ ]	PVP-1	PVP-2	PVP-3	PVP-4
%	dl/g	dl/g	dl/g	dl/g
0	0,181	0,658	0,804	1,411
5,0	0,210	0,620	0,998	1,258
10,0	0,200	0,600	0,949	1,227
15,0	0,180	0,537	0,940	1,186
20,0	0,198	0,634	0,879	1,269
25,0	0,202	0,526	0,830	1,258
30,0	0,208	0,610	0,900	1,059
35,0	0,194	0,561	0,908	1,212
40,0	0,222	0,579	1,130	1,272
45,0	0,211	0,620	0,970	1,180
50,0	0,212	0,633	0,939	1,209

Tabla 4.5. Viscosidades intrínsecas de las distintas muestras de PVP en agua a diferentes composiciones de Cs<sup>+</sup>, 298 K.

[Cs <sup>+</sup> ] %	[η]			
	PVP-1 dl/g	PVP-2 dl/g	PVP-3 dl/g	PVP-4 dl/g
0	0,214	0,763	1,161	1,540
5,0	0,232	0,629	1,168	1,611
10,0	0,225	0,762	1,236	1,735
15,0	0,216	0,752	1,202	1,679
20,0	0,223	0,700	1,213	1,583
25,0	0,228	0,720	1,214	1,684
30,0	0,201	0,771	1,123	1,909
35,0	0,228	0,731	1,185	1,651
40,0	0,230	0,713	1,201	1,606
45,0	0,199	0,760	1,182	1,739
50,0	0,201	0,730	1,180	1,663

Tabla 4.6. Viscosidades intrínsecas de las distintas muestras de PVP en agua a diferentes composiciones de Cs<sup>+</sup>, a 303 K.

[Cs <sup>+</sup> ] %	[η]			
	PVP-1 dl/g	PVP-2 dl/g	PVP-3 dl/g	PVP-4 dl/g
0	0,214	0,709	0,731	1,298
5,0	0,179	0,644	1,064	1,203
10,0	0,240	0,718	1,112	1,154
15,0	0,193	0,621	1,107	1,023
20,0	0,210	0,578	1,030	1,209
25,0	0,073	0,639	0,932	1,295
30,0	0,185	0,579	1,115	1,275
35,0	0,221	0,658	1,143	1,182
40,0	0,240	0,733	1,150	1,267
45,0	0,228	0,735	1,041	1,363
50,0	0,209	0,762	0,956	1,319

Tabla 4.7. Viscosidades intrínsecas de las distintas muestras de PVP en agua a diferentes concentraciones de Cs<sup>+</sup>, a 310 K.

[Cs <sup>+</sup> ] %	[η]			
	PVP-1 dl/g	PVP-2 dl/g	PVP-3 dl/g	PVP-4 dl/g
0	0,221	0,658	1,050	1,400
5,0	0,212	0,620	1,001	1,325
10,0	0,200	0,600	0,948	1,346
15,0	0,202	0,583	0,943	1,330
20,0	0,198	0,632	0,880	1,172
25,0	0,207	0,700	0,849	1,323
30,0	0,178	0,670	0,777	1,243
35,0	0,178	0,660	0,716	1,324
40,0	0,202	0,700	0,814	1,365
45,0	0,189	0,700	0,831	1,260
50,0	0,169	0,663	0,915	1,212

## 4.2. Refractometría diferencial

A continuación se dan algunos de los resultados obtenidos por refractometría diferencial. En el apartado de la discusión de los resultados experimentales complementaremos esta información.

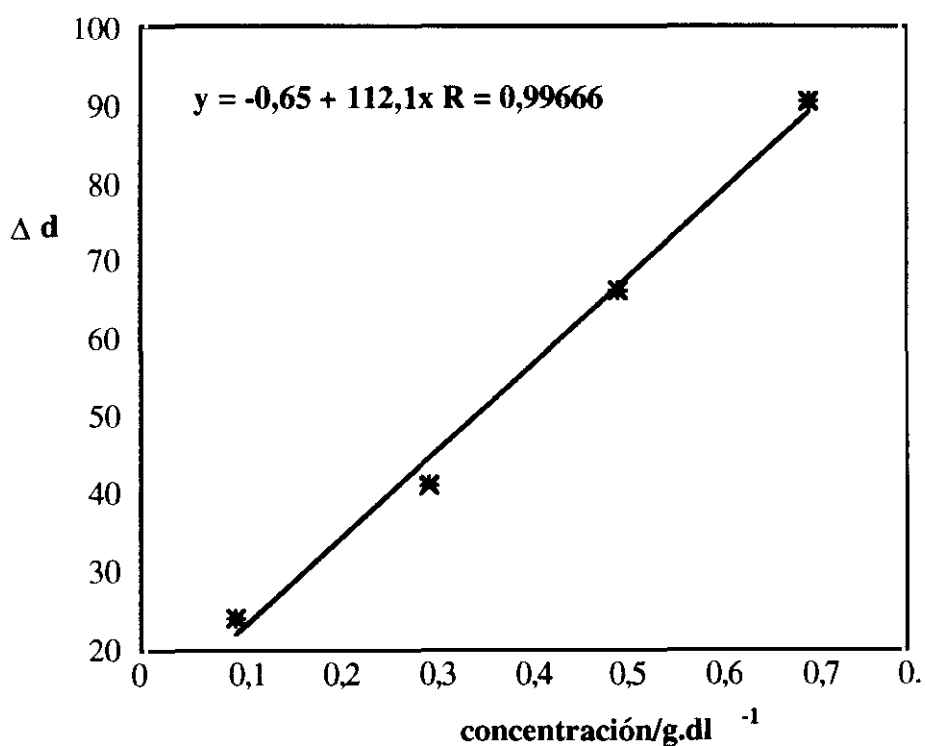


Figura 4.2. Calibrado del refractómetro diferencial Brice-Phoenix a 25,0°C.

Tabla 4.8. Valores de  $\bar{d}_{i1}/d_c$  de la muestra de PVP-4 en la mezcla binaria agua/metal, a las temperaturas empleadas, para cada una de las concentraciones, (en %), de los correspondientes metales.

[Metal] %	Pb <sup>2+</sup> 302 K	Pb <sup>2+</sup> 309 K	Cs <sup>+</sup> 298 K	Cs <sup>+</sup> 310 K
0	0,164	0,162	0,155	0,157
5,0	0,152	0,140	0,149	0,155
10,0	0,158	0,151	0,157	0,150
15,0	0,148	0,145	0,162	0,152
20,0	0,149	0,131	0,154	0,150
25,0	0,146	0,135	0,163	0,148
30,0	0,139	0,146	0,160	0,123
35,0	0,120	0,138	0,152	0,150
40,0	0,148	0,140	0,154	0,154
45,0	0,167	0,139	0,136	0,162
50,0	0,123	0,123	0,154	0,148

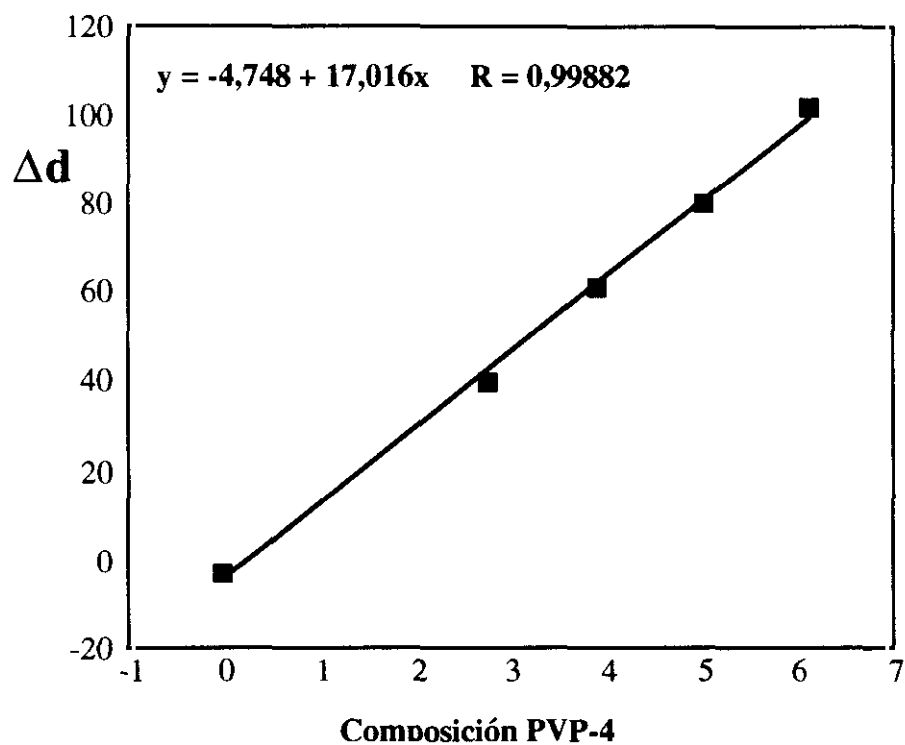


Figura4.3. Ejemplo de ajuste lineal al diagrama (composición de la muestra de PVP-4 en función de la variación de su índice de refracción) para el catión  $Pb^{2+}$  a 309 K.

## **5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES**

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Con el fin de sistematizar la discusión de los resultados obtenidos, se van a dividir en función del metal empleado en este estudio. Una vez discutidos por separado los resultados experimentales obtenidos para el Cesio y el Plomo, se compararán entre sí con el fin de determinar si siguen un comportamiento similar.

A continuación se va a iniciar la discusión de los resultados experimentales obtenidos con el catión plomo,  $Pb^{2+}$ .

En primer lugar, se estudia el comportamiento de la viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , para las distintas muestras de polivinilpirrolidona (PVP) con la composición del catión  $Pb^{2+}$  a las distintas temperaturas a las que se ha realizado este estudio: 25,0 30,0 y 37,0°C. Como puede verse en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3, el

comportamiento viscosimétrico en función de la composición del catión  $\text{Pb}^{2+}$ , a todas las temperaturas, no es el que prevee la teoría, ya que sobre todo, para las muestras de pesos moleculares más elevados, se observan máximos y mínimos en las curvas viscosidad intrínseca-% composición  $\text{Pb}^{2+}$ . Este comportamiento ya se había observado en otros polímeros (*Katime et al.* 1974) y probablemente se debe a la existencia de una transición conformacional en la polivinilpirrolidona inducida por la presencia del catión metálico  $\text{Pb}^{2+}$ . Sin embargo, a partir de los resultados viscosimétricos primarios no es posible establecer con certeza la existencia o no de una transición conformacional en la PVP. Además, si esto último fuese posible, se plantearía la dificultad de determinar con exactitud a qué composición exacta del catión  $\text{Pb}^{2+}$  aparece la misma, ya que, como puede observarse en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3, los máximos y mínimos de la curva viscosimétrica no aparecen a la misma composición de  $\text{Pb}^{2+}$  para los diferentes pesos moleculares de PVP estudiados en esta Memoria.

Por otra parte, la explicación de las anomalías en el comportamiento viscosimétrico de las diferentes muestras de PVP se debe al hecho de que el coeficiente de expansión lineal viscosimétrico de la PVP depende, entre otros factores, del peso molecular (*Katime et al.* 1975) Por este motivo, es necesario determinar con más precisión primero si efectivamente ha tenido lugar un cambio conformacional en la PVP y segundo a qué composición exacta del catión  $\text{Pb}^{2+}$  aparece esta transición. Se ha

comprobado, teórica y experimentalmente, que un cambio conformacional en la cadena polimérica provoca una modificación de las fuerzas que establecen las secuencias ordenadas a lo largo de la cadena macromolecular, adoptando, de súbito, una conformación estadística caracterizada por una mayor flexibilidad y, por lo tanto, sus dimensiones moleculares también se verán igualmente afectadas. En la Memoria se ha realizado una evaluación de estas interacciones de corto y largo alcance y sus consecuencias en la rigidez de la cadena macromolecular.

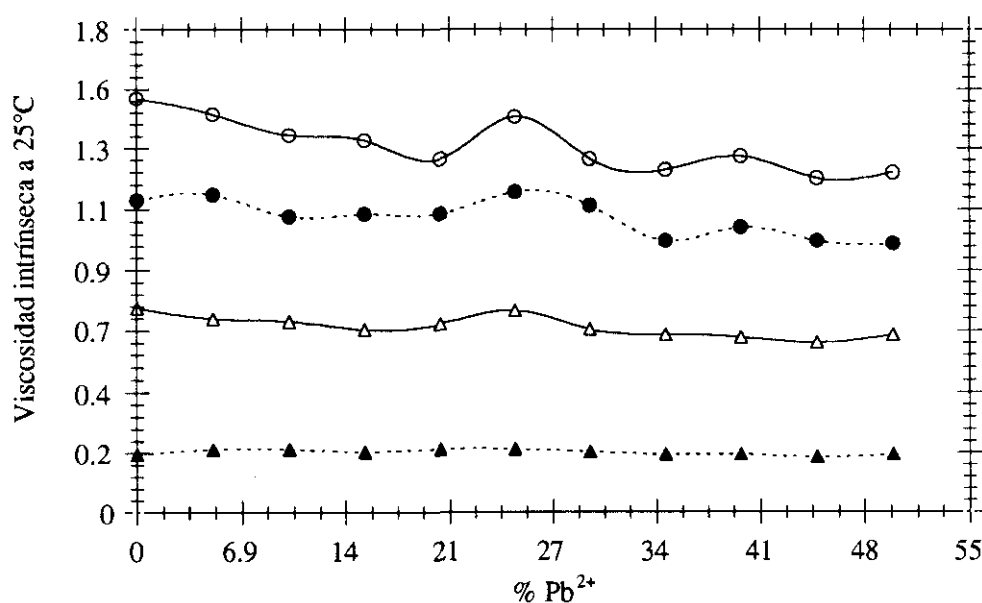


Figura 5.1. Variación de la viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , de diferentes muestras de PVP en función de la concentración de  $Pb^{2+}$ , a 25,0°C.

Un criterio cuantitativo para determinar la existencia de anomalías en el comportamiento hidrodinámico de la PVP es determinar cuánto valen las constantes  $a$  y  $k$  de la ecuación de *Mark-*

Houwink-Sakurada con la composición de  $Pb^{2+}$  a las diferentes temperaturas estudiadas.

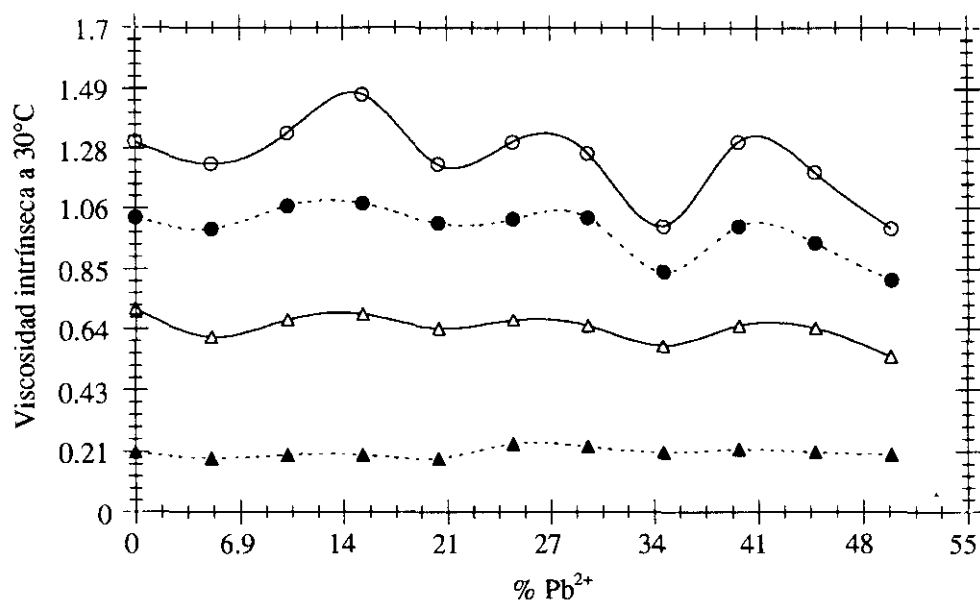


Figura 5.2. Variación de la viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , de diferentes muestras de PVP en función de la concentración de  $Pb^{2+}$ , a 30,0°C.

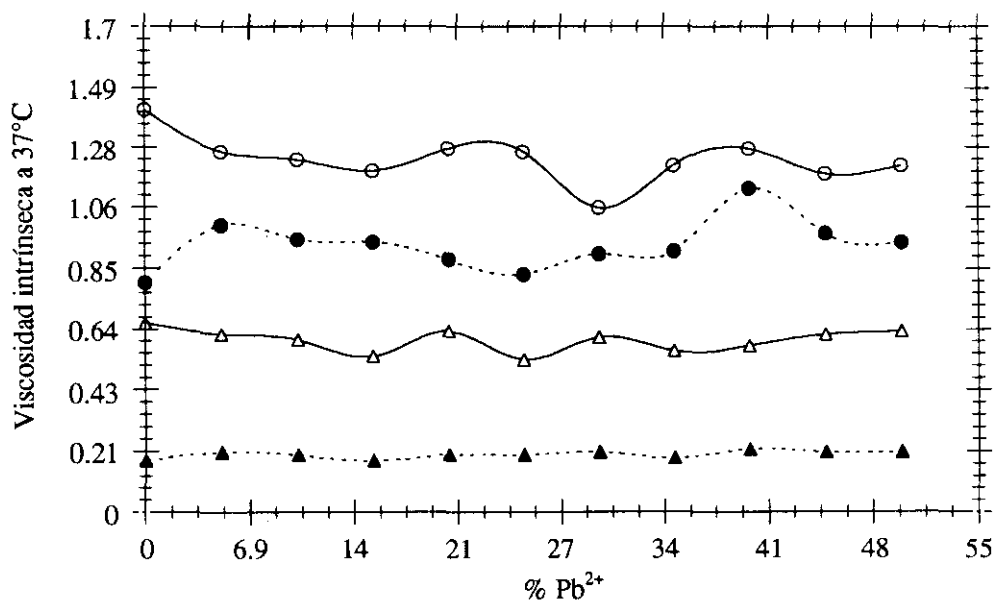


Figura 5.3. Variación de la viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , de diferentes muestras de PVP en función de la concentración de  $Pb^{2+}$ , a 37,0°C.

Como se ha explicado anteriormente, la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* viene definida mediante la expresión:

$$[\eta] = k.M^a$$

donde  $k$  y  $a$  son dos constantes que dependen del polímero, el disolvente y la temperatura a la que se realicen las determinaciones viscosimétricas. En las figuras 5.4 a 5.9 se muestra la variación del exponente  $a$  y el parámetro  $k$ , de la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* a las temperaturas de 25,0, 30,0 y 37,0°C. Como puede observarse, a 25,0°C el exponente  $a$  aumenta hasta alcanzar la composición del 10% de  $Pb^{2+}$ , estabilizándose entre el 10 y el 25% de  $Pb^{2+}$ , para disminuir posteriormente. A 30,0°C se observa un comportamiento diferente, ya que inicialmente el parámetro  $a$  disminuye, alcanzándose el mínimo entre el 15 y el 20% de  $Pb^{2+}$ , para posteriormente aumentar hasta el 27%  $Pb^{2+}$ , estabilizándose a partir del 35% de  $Pb^{2+}$ . Finalmente, a 37,0°C, se observa una suave disminución del exponente  $a$  de *Mark-Houwink-Sakurada*, alcanzándose el mínimo aproximadamente al 30% de  $Pb^{2+}$ ; a partir de esta composición el parámetro  $a$  comienza a aumentar de forma continuada. En teoría lo que se debería observar sería una variación monótona de este parámetro al hacerlo la calidad termodinámica del disolvente. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran altibajos notables que indican claramente que entre el catión  $Pb^{2+}$  y la PVP, las interacciones atractivas y repulsivas varían fuertemente

dependiendo de la concentración de  $Pb^{2+}$  del medio y de la temperatura.

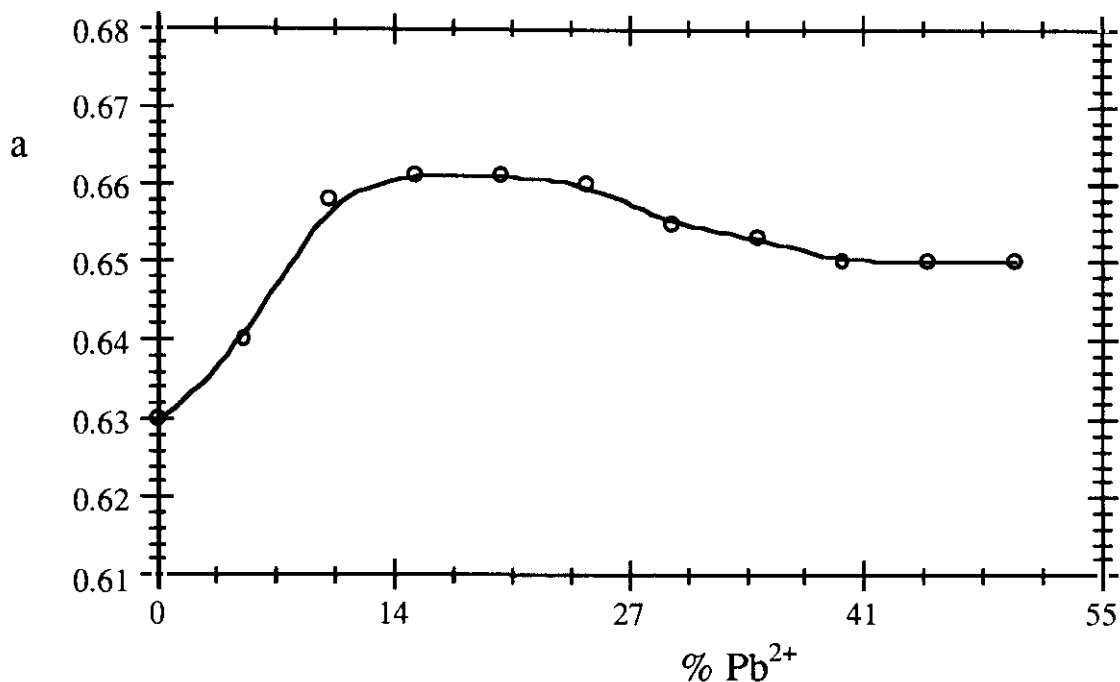


Figura 5.4. Variación del exponente  $a$  de la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* para el sistema PVP/agua/ $Pb^{2+}$ , a 25,0°C.

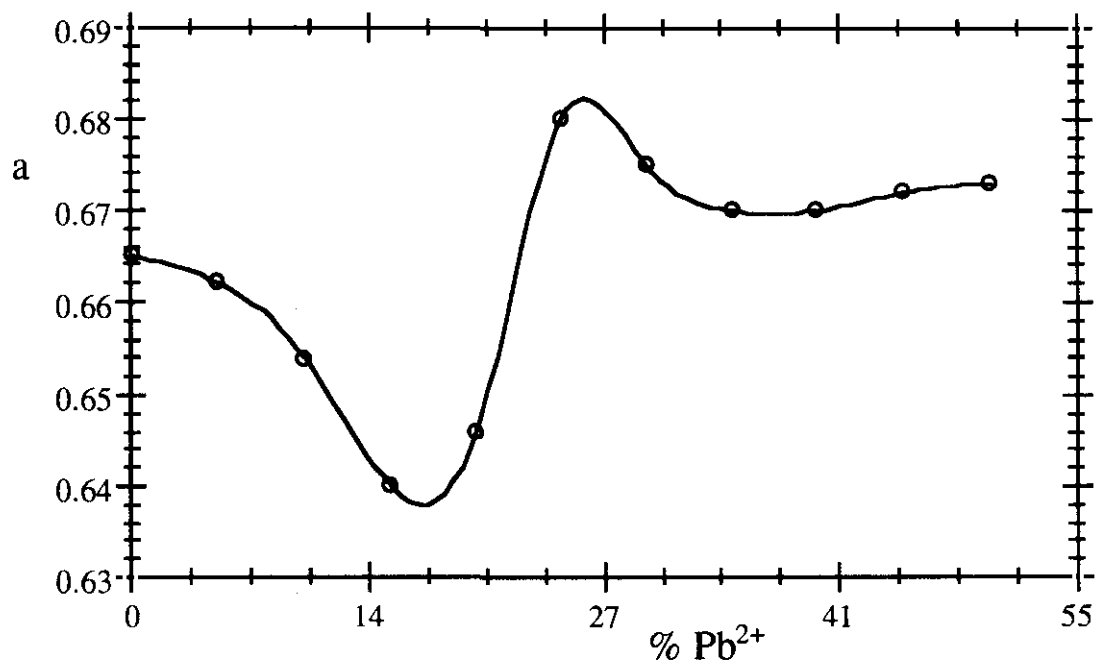


Figura 5.5. Variación del exponente  $a$  de la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* para el sistema PVP/agua/ $Pb^{2+}$ , a 30,0°C.

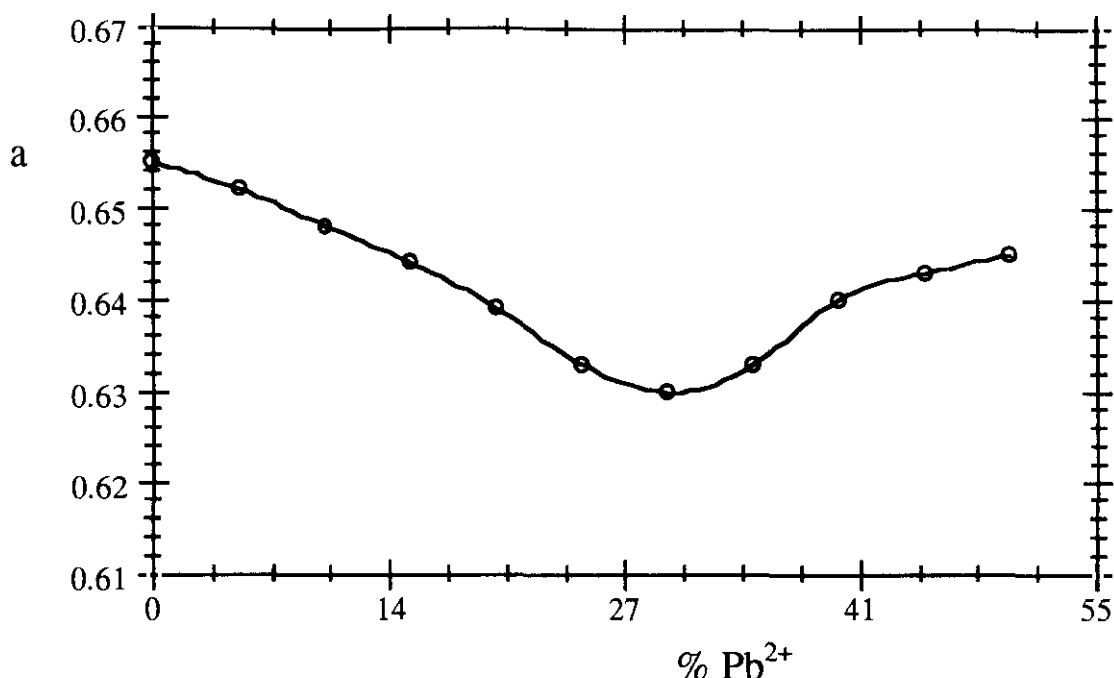


Figura 5.6. Variación del exponente *a* de la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* para el sistema PVP/agua/Pb<sup>2+</sup>, a 37,0°C.

Más adelante se verá que el comportamiento del exponente *a* de *Mark-Houwink-Sakurada* puede explicarse teniendo en cuenta el parámetro de las dimensiones no-perturbadas de la polivinil pirrolidona,  $K_0$ . El parámetro *k* proporciona poca información tanto estructural como termodinámica, a menos que se hagan las determinaciones en condiciones “*theta*”, lo cual no es posible en este caso. No obstante, se observa su variación con la concentración de cation Pb<sup>2+</sup> y la temperatura, se ve que existen anomalías claramente marcadas que indican que el sistema no se está comportando de la forma que predice la teoría de las disoluciones poliméricas, sino que existe en el mismo algún fenómeno no habitual. Así, por ejemplo, claramente las figuras 5.7 a 5.9 muestran que en ningún caso se obtienen variaciones monótonas de este

parámetro, sino que dependiendo de la temperatura, aparecen mínimos y máximos a determinadas concentraciones del catión  $Pb^{2+}$ .

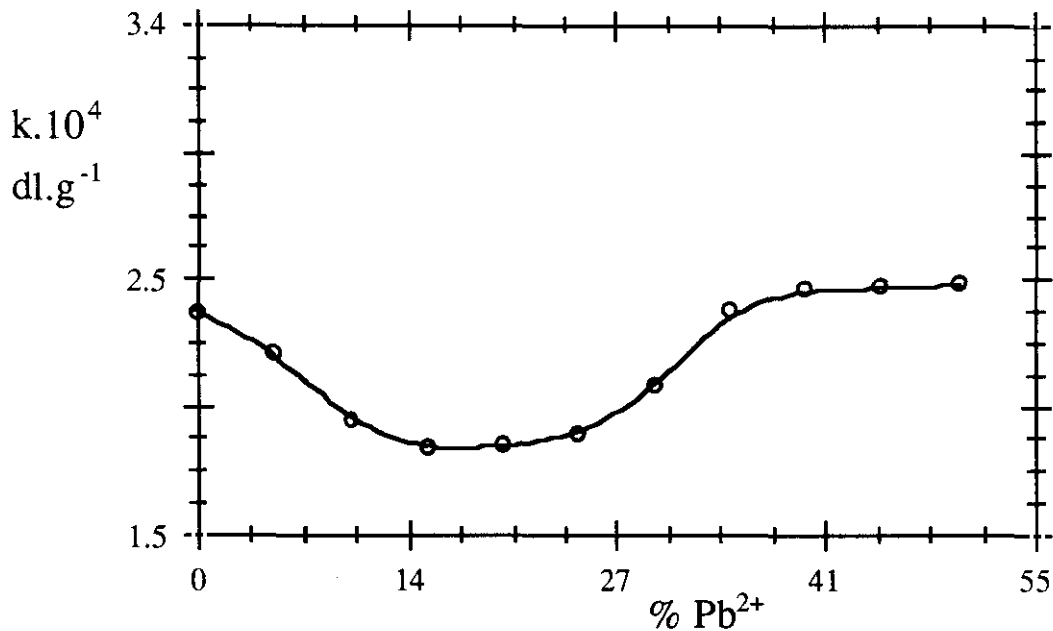


Figura 5.7. Variación del parámetro  $k$  de la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* para el sistema PVP/agua/ $Pb^{2+}$ , a  $25,0^\circ C$ .

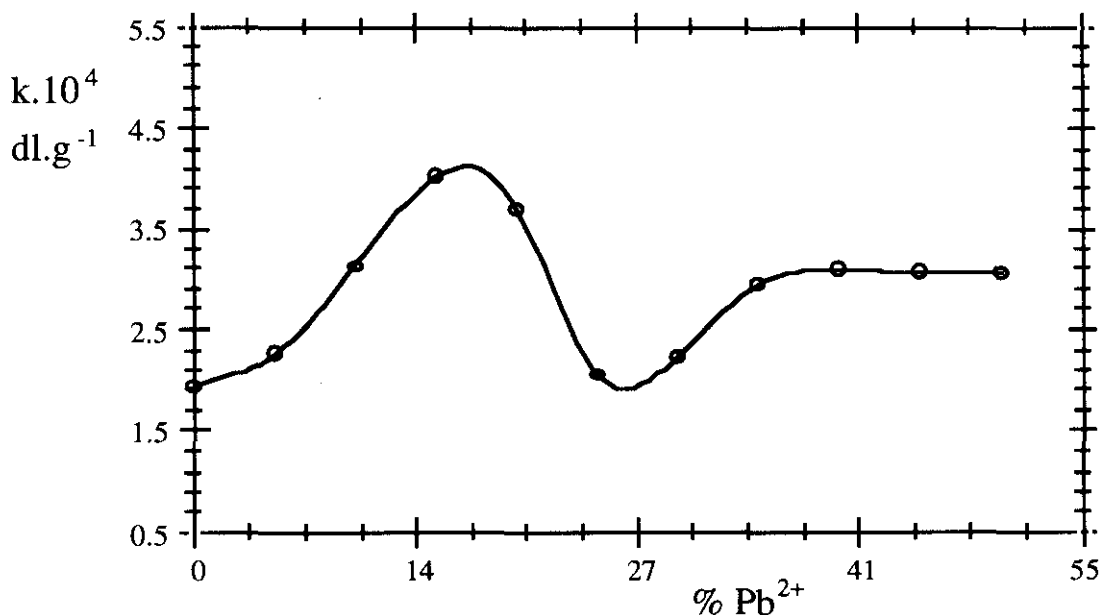


Figura 5.8. Variación del parámetro  $k$  de la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* para el sistema PVP/agua/ $Pb^{2+}$ , a  $30,0^\circ C$ .

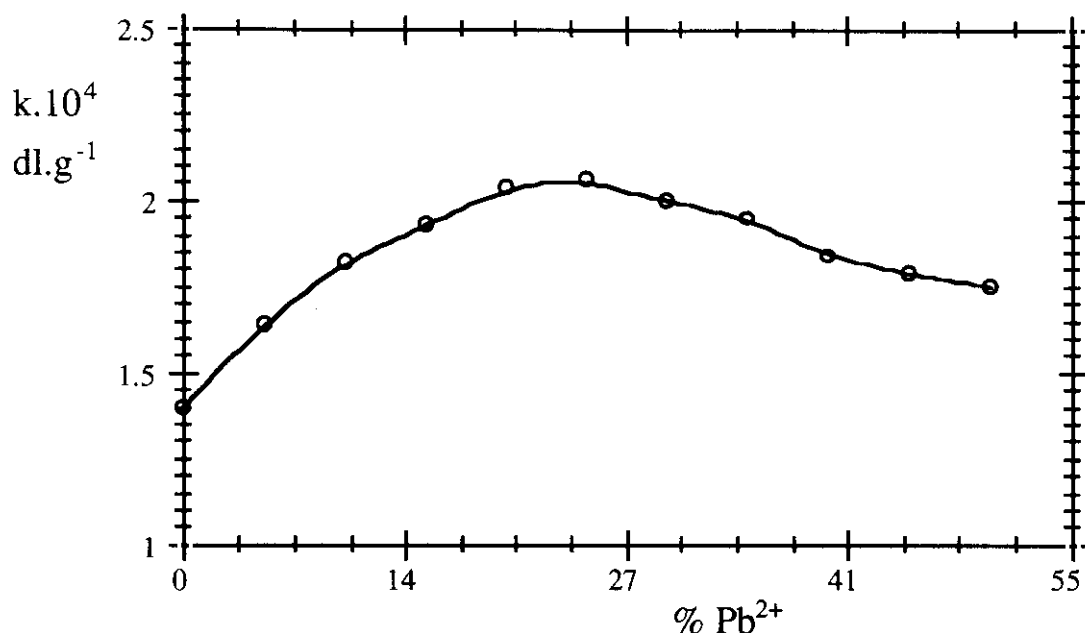


Figura 5.9. Variación del parámetro  $k$  de la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* para el sistema PVP/agua/ $Pb^{2+}$ , a  $37,0^{\circ}C$ .

Si se estudia la dependencia de la temperatura del parámetro  $a$  de *Mark-Houwink-Sakurada*, que es el que da información acerca de las interacciones originadas en el sistema, se distinguen dos tipos de comportamientos diferentes que se muestran en las figuras 5.10 y 5.11. Así, se pueden discriminar dos intervalos de concentraciones del catión  $Pb^{2+}$  diferentes, uno que va de 0 al 20% (veáse Figura 5.10) y el otro localizado entre 25 y 55% (veáse Figura 5.11). En el primero se observa que siempre se obtiene un máximo a  $30,0^{\circ}C$  o más mientras que en el segundo, a partir del 25%  $Pb^{2+}$ , existe un mínimo localizado también a  $30,0^{\circ}C$ .

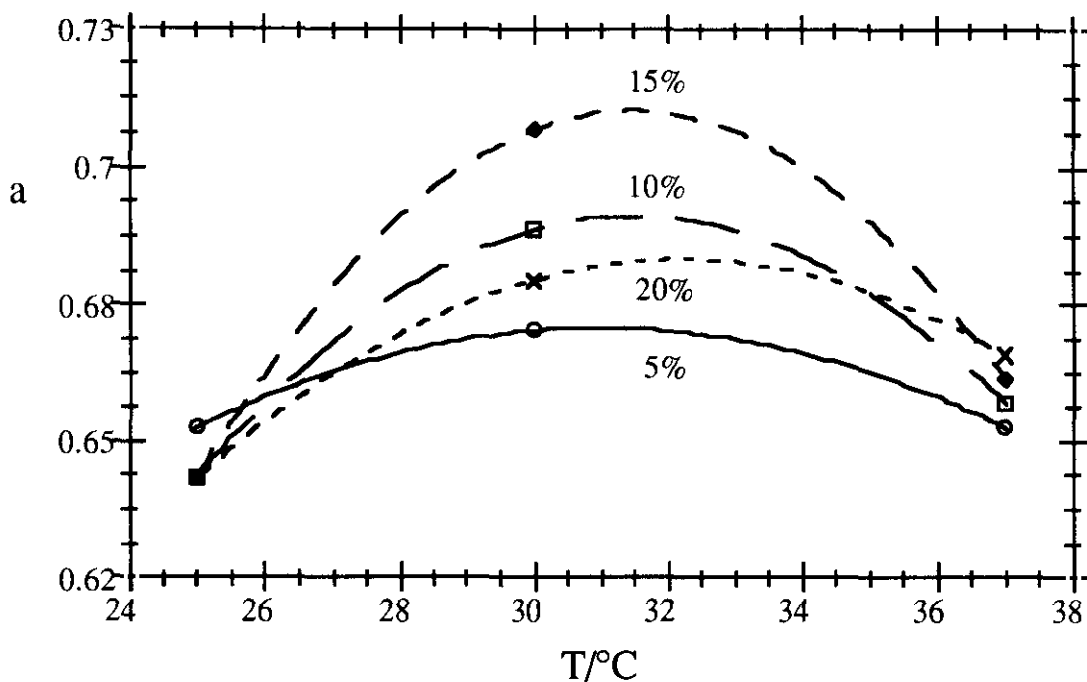


Figura 5.10. Variación del exponente *a* de *Mark-Houwink-Sakurada* en función de la temperatura entre el 5 al 25% de catione  $Pb^{2+}$ .

Este comportamiento parece estar indicando que en el primer intervalo de composición del catione  $Pb^{2+}$  las interacciones atractivas entre el  $Pb^{2+}$  y la PVP son máximas, mientras que si se sigue aumentando la concentración en ión  $Pb^{2+}$  ocurre todo lo contrario. Una posible explicación a este comportamiento sería suponer que inicialmente la PVP tiene tendencia a interactuar con el catione  $Pb^{2+}$ , debido a que el polímero posee en su estructura molecular numerosos centros cargados negativamente, pero cuando existe un cierto número de estos cationes en el interior de la estructura macromolecular de la PVP (recuérdese que los polímeros no adoptan estructuras lineales en disolución sino la conformación de ovillos estadísticos) comienza a establecerse además de las

interacciones atractivas entre el catión y la PVP otras de tipo repulsivo que provienen de los diferentes cationes  $Pb^{2+}$  adsorbidos dentro del ovillo macromolecular. Como el parámetro  $a$  mide el balance total de las todas las interacciones que se establecen en el sistema (atractivas y repulsivas) sucede que a determinadas composiciones se observa una disminución del exponente  $a$ . Como puede observarse en la figura 5.11 esto ocurre a partir del 25% de  $Pb^{2+}$ .

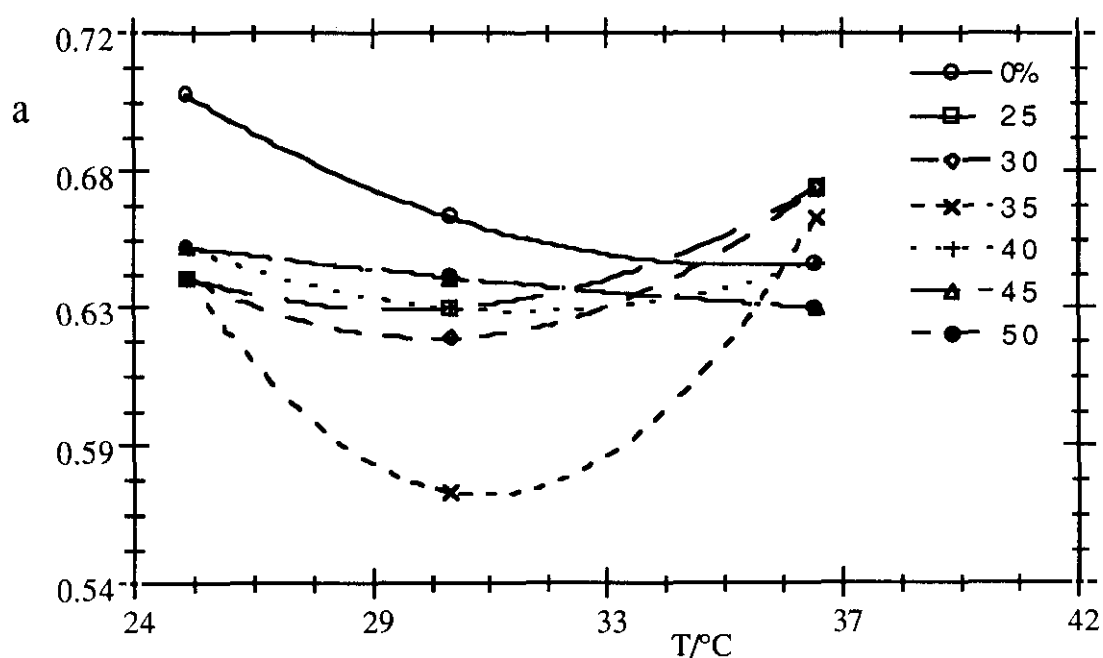


Figura 5.11. Variación del exponente  $a$  de *Mark-Houwink-Sakurada* en función de la temperatura entre el 25 al 50% de catión  $Pb^{2+}$ .

Aunque, como puede verse en las figuras 5.4 a 5.9, los parámetros de la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* indican claramente la existencia de una transición conformacional en la PVP, es necesario cuantificar a nivel molecular que efectos tiene la

aparición de este fenómeno en las interacciones inter e intramoleculares del polímero. Estas interacciones son las que determinan el tamaño y forma de la macromolécula en disolución. En principio, para poder determinar las interacciones intramoleculares del sistema es necesario medir en condiciones ideales. Sin embargo, en este caso, el examen de los valores de  $a$  y  $k$  de la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* indica claramente que se está muy lejos de esta situación termodinámica ideal, por lo que para acceder a este estado ideal sería necesario disminuir drásticamente la temperatura, lo cual no siempre es posible y además esto llevaría a unas condiciones experimentales muy alejadas de los 37,0°C (fisiológica) que es la que interesa, particularmente debido a sus aplicaciones potenciales en el organismo humano. Además, en los sistemas estudiados en esta Memoria, es bastante probable que una disminución de la temperatura del sistema origine una precipitación parcial o total de la sal de plomo que se empleaba, lo que conllevaría probablemente a la desaparición del fenómeno que se está estudiando. Sin embargo, existe una solución alternativa, que es emplear alguna de las teorías del volumen excluido. En la parte teórica de esta Memoria se explicó brevemente algunos de los diversos modelos que existen actualmente y que intentan a partir de condiciones "perturbadas" obtener por extrapolación las condiciones ideales o " $\theta$ " del sistema. De entre todas las teorías reseñadas, las que proporcionan mejores resultados son las de *Kurata, Stockmayer y Roig* (KSR) y la de *Burchard, Stockmayer y Fixman* (BSF). Antes de

decidir la utilización de alguna de ellas vamos se determina cuál es la que proporciona, en este caso, los mejores resultados. Matemáticamente la ecuación que representa el modelo de *Burchard-Stockmayer-Fixman* es la siguiente:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_{\theta} + 0,51\Phi_0 B\sqrt{M}$$

de forma que representando el cociente  $[\eta]/\sqrt{M}$  en función de la raíz cuadrada del peso molecular; la ordenada en el origen de la recta obtenida es igual al parámetro intramolecular  $K_{\theta}$  y la pendiente, que es igual a  $0,51\cdot\Phi_0 B$ , permite calcular el parámetro de interacción intermolecular  $B$  entre la PVP y el catión  $Pb^{2+}$ . En realidad es más conveniente calcular el parámetro de interacción  $\chi_{12}$  que está directamente relacionado con el valor de  $B$ , obtenido de la ecuación de *Burchard-Stockmayer-Fixman*, mediante la expresión

$$B = \frac{2v^2}{V_1 N_A} \left( \frac{1}{2} - \chi_{12} \right)$$

Por otra parte, el parámetro de interacción intermolecular  $B$  está, según *Flory*, relacionado con la temperatura mediante la ecuación:

$$B = B_0 \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right)$$

donde  $\theta$  es la temperatura theta del sistema,  $B_0$  es una constante independiente de la temperatura y que puede determinarse, por ejemplo a partir del segundo coeficiente del virial,  $A_2$ , o bien de los valores de  $B$  obtenidos a las diferentes composiciones o temperaturas estudiadas.

En la figura 5.12 se muestra un ejemplo de la representación *Burchard-Stockmayer-Fixman* para uno de los sistemas investigados en esta Memoria.

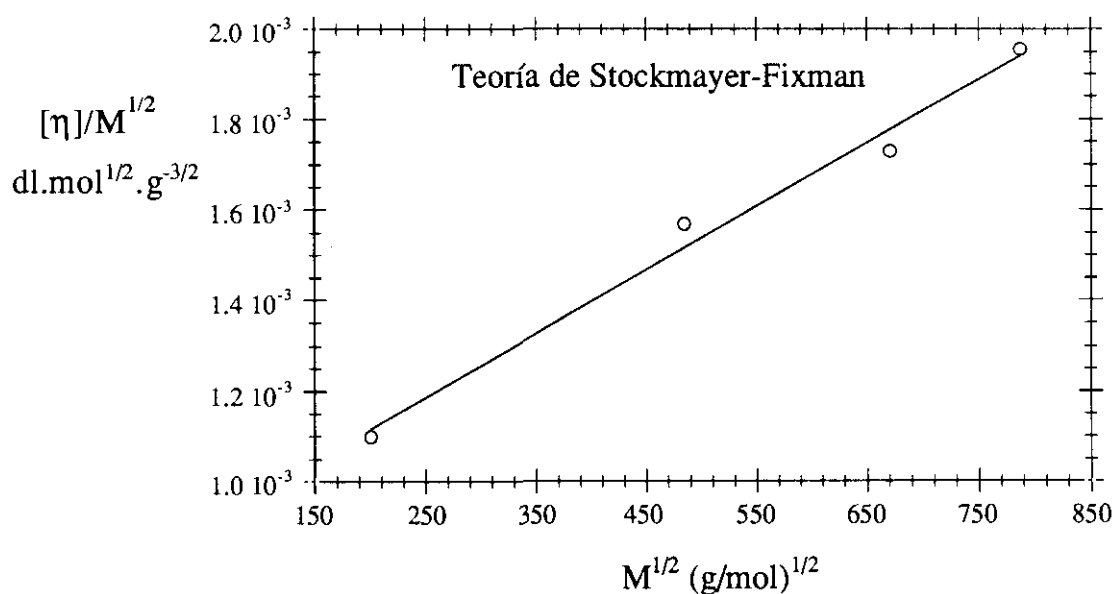


Figura 5.12. Representación de la ecuación de *Burchard-Stockmayer-Fixman* para la PVP en agua pura, a 25,0°C.

El modelo de *Kurata-Stockmayer-Roig*, que consiste en suponer que existe una distribución uniforme de segmentos dentro de un elipsoide de revolución, conduce a la ecuación:

$$\frac{[\eta]^{2/3}}{M^{1/3}} = K_{\theta}^{2/3} + 0,363 \cdot \Phi_0 B \cdot g(\alpha_{\eta}) \frac{M^{2/3}}{[\eta]^{1/3}}$$

en donde

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

Dada la forma de esta ecuación, para poder emplear el modelo de *Kurata-Stockmayer-Roig* es necesario emplear un procedimiento iterativo, ya que inicialmente no conocemos cuanto vale la función  $g(\alpha_{\eta})$ . Por lo tanto, es necesario suponer inicialmente que la función  $g(\alpha_{\eta})$  vale la unidad, lo cual no es cierto, y representar también, en principio,  $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$  en función de  $M^{2/3}/[\eta]^{1/3}$ . De esta forma se determina para la ordenada en el origen un primer valor aproximado del parámetro de las dimensiones  $K_{\theta}$  y de la pendiente el parámetro de interacción intermolecular  $B$ . Con este primer valor calculado de  $K_{\theta}$  se calcula el coeficiente de expansión lineal viscosimétrico  $\alpha_{\eta}$  ya que

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} \cdot M^{1/2}$$

y

$$\alpha_{\theta}^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}}$$

y de ahí es posible hacer una primera evaluación de la función  $g(\alpha_\eta)$ . En la figura 5.13 se muestra la primera evaluación de las dimensiones no-perturbadas de la PVP empleando la ecuación de *Kurata-Stockmayer-Roig*.

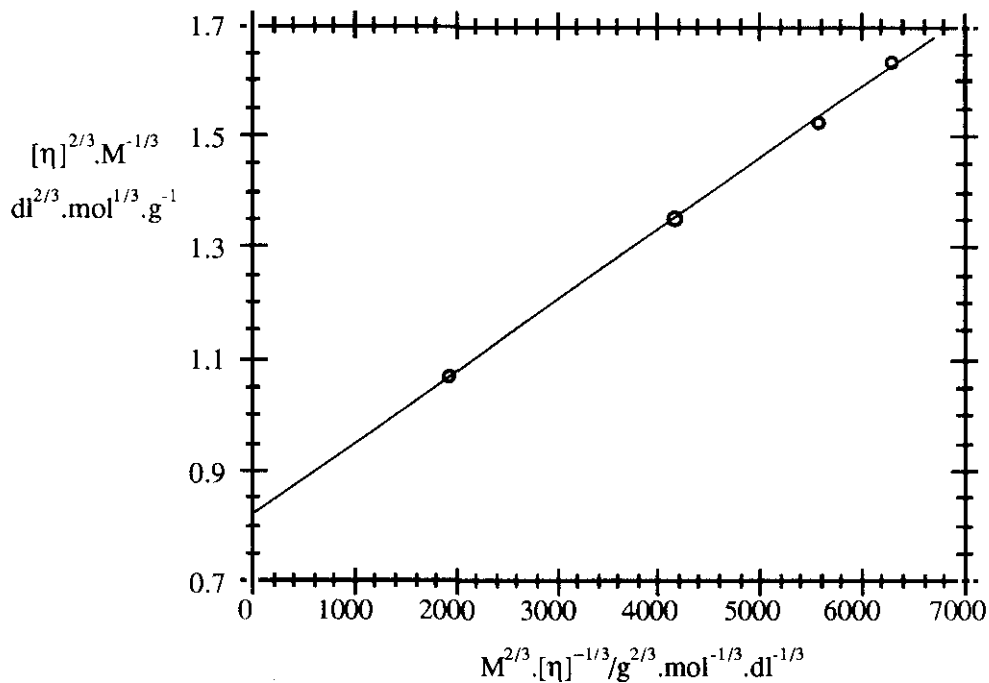


Figura 5.13. Primera aproximación para la obtención de las dimensiones no-perturbadas de la PVP, en agua pura a 25,0°C, empleando la ecuación de *Kurata-Stockmayer-Roig*.

En una segunda etapa se representa  $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$  ahora en función de  $g(\alpha_\eta) \cdot M^{2/3}/[\eta]^{1/3}$ , obteniéndose de la ordenada en el origen un nuevo valor de  $K_\theta$ , que no es necesariamente el verdadero valor de las dimensiones no-perturbadas del polímero. Estas iteraciones se repiten hasta que se obtenga un valor constante del parámetro  $K_\theta$ ; afortunadamente no es necesario realizar muchas interacciones ya que la función converge muy de prisa. En la figura

5.14 se muestra para el mismo sistema anterior el resultado final de aplicar la teoría de *Kurata-Stockmayer-Roig*.

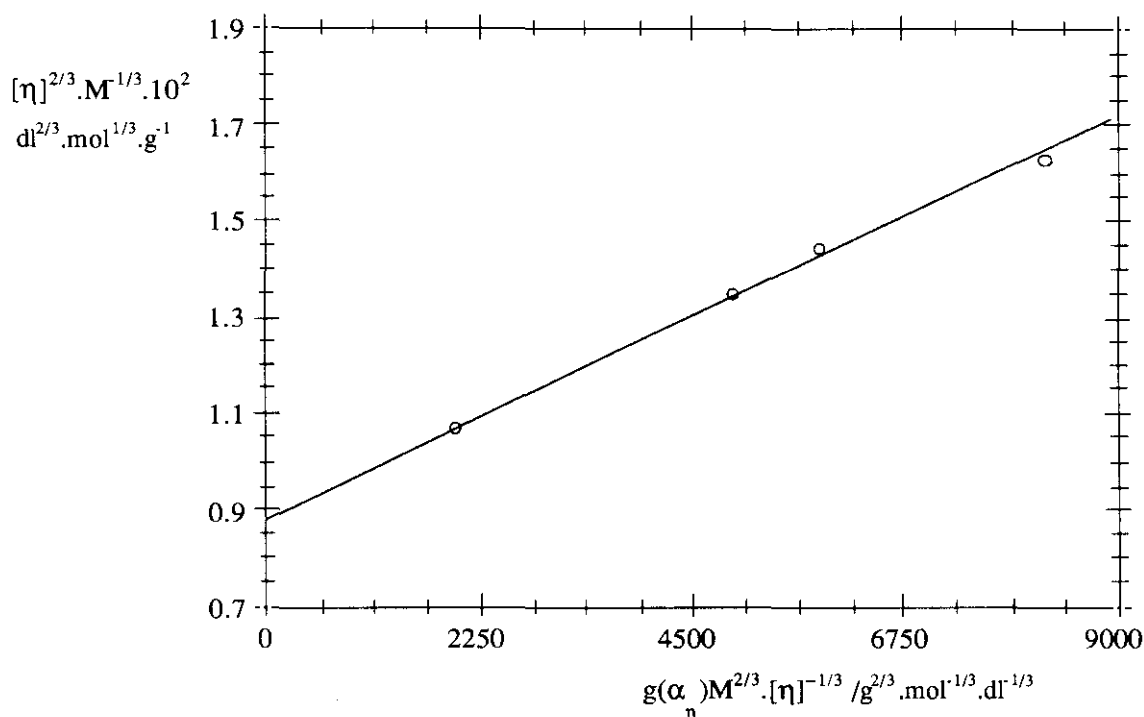


Figura 5.14. Representación de la última iteración de la ecuación de *Kurata-Stockmayer-Roig* para la PVP en agua pura, a 25,0°C.

De las representaciones de las figuras 5.12 y 5.14 se han obtenido los siguientes valores de las dimensiones no-perturbadas  $K_{\theta}$  y del parámetro de interacción intermolecular B:

	Burchard-Stockmayer-Fixman	Kurata-Stockmayer-Roig
$K_{\theta}$	$8,36 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$	$8,87 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$
B	$0,11 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{g}^{-2}$	$0,13 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{g}^{-2}$

Como puede verse, aunque las dos teorías parten de modelos totalmente diferentes, la concordancia numérica de ambas teorías es excelente para los valores de las dimensiones no-perturbadas,  $K_{\theta}$ , y el parámetro de interacción intermolecular,  $B$ . Sin embargo, la de *Burchard-Stockmayer-Fixman* tiene la ventaja adicional de su mayor sencillez de tratamiento matemático y es, por este motivo, la que se utiliza a partir de ahora en esta Memoria.

Por lo tanto, aplicando la teoría de *Burchard-Stockmayer-Fixman* se puede determinar tanto el parámetro intramolecular, que es proporcional a las dimensiones no-perturbadas,  $K_{\theta}$ , como el parámetro intermolecular  $B$ , a cada composición de  $Pb^{2+}$ , así como la correspondiente para el agua pura, para las tres temperaturas estudiadas. En principio, el parámetro de las dimensiones,  $K_{\theta}$ , debe permanecer prácticamente constante o variar ligeramente con la composición. Sin embargo, en este caso no ocurre así sino que a las tres temperaturas estudiadas se observan variaciones bruscas de este parámetro. Estas variaciones bruscas de  $K_{\theta}$  puede asimilarse a variaciones en la flexibilidad de la cadena macromolecular, debido a una modificación en la libertad de giro de los átomos de carbono de la cadena principal sobre sus respectivos conos de valencia, tal y como se muestra en la figura 2.1.

Por otra parte, al analizar la figura 5.15 se ve que a medida que aumenta el porcentaje de catión  $Pb^{2+}$  en la disolución también aumenta la rigidez de la cadena hasta que se alcanza la composición

del 10% de  $\text{Pb}^{2+}$ . A partir de esta composición y hasta el 25%  $\text{Pb}^{2+}$ , las dimensiones no-perturbadas,  $K_{\theta}$ , de la PVP se mantienen constantes, para nuevamente disminuir. Este comportamiento indica, nuevamente, una ganancia de flexibilidad. Este comportamiento, a  $25,0^{\circ}\text{C}$ , puede deberse probablemente a que inicialmente la PVP absorbe preferencialmente cationes  $\text{Pb}^{2+}$  provocando un aumento en la rigidez de la cadena. Este hecho debería traducirse en una disminución en la viscosidad intrínseca, lo que efectivamente puede verse en la figura 5.1. Al seguir aumentando la concentración de  $\text{Pb}^{2+}$  en la disolución el número de cationes por molécula también se incrementa; esto obliga a los átomos de carbono de la cadena principal de la macromolécula a modificar sus ángulos de rotación interna para dar cabida a los mismos, y confiere al polímero una mayor flexibilidad ya que disminuyen el impedimento de rotación interna. Esta hipótesis de mecanismo debe, en principio, hacer más flexible a la macromolécula y, por lo tanto, se deben obtener valores del  $K_{\theta}$  menores que antes de la transición; esto se observa, aunque no muy claramente, en la Figura 5.1.

Cuando aumenta la temperatura ( $30,0^{\circ}\text{C}$ ), manteniendo constantes las composiciones de  $\text{Pb}^{2+}$  vemos que el comportamiento inicial es claramente diferente (Figura 5.16), respecto al obtenido a temperatura inferior ( $25,0^{\circ}\text{C}$ ).

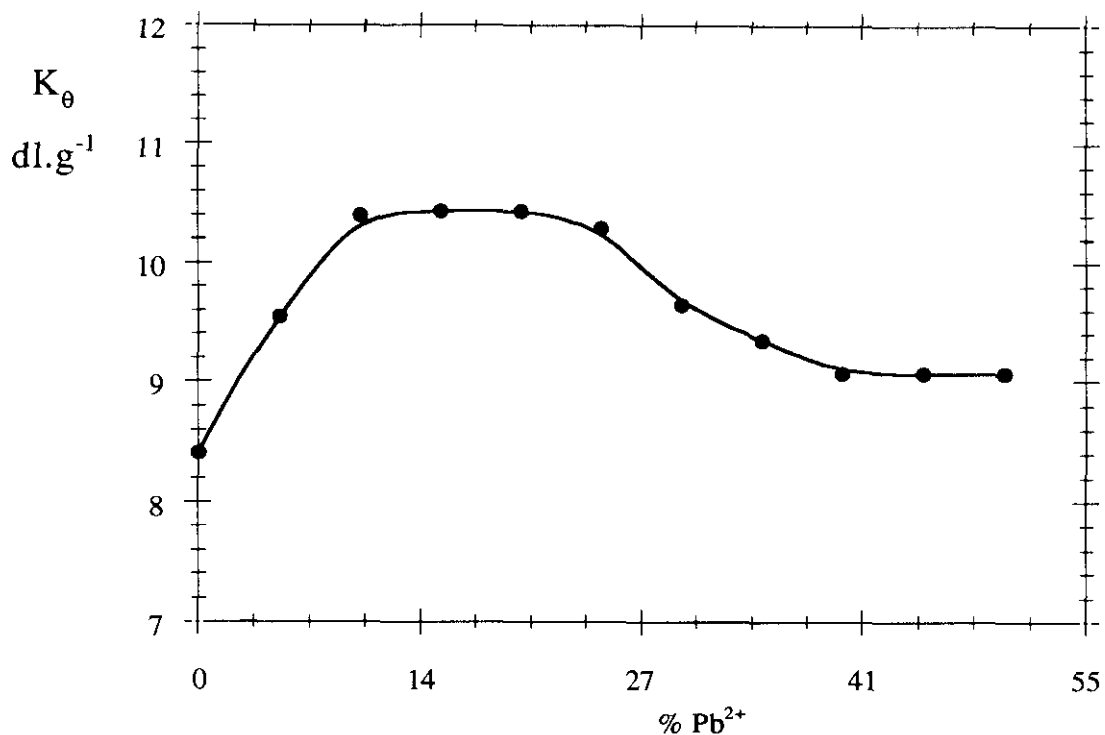


Figura 5.15. Variación del parámetro de las dimensiones no-perturbadas de la PVP,  $K_{\theta}$ , en el sistema agua/ $Pb^{2+}$ , a 25,0°C.

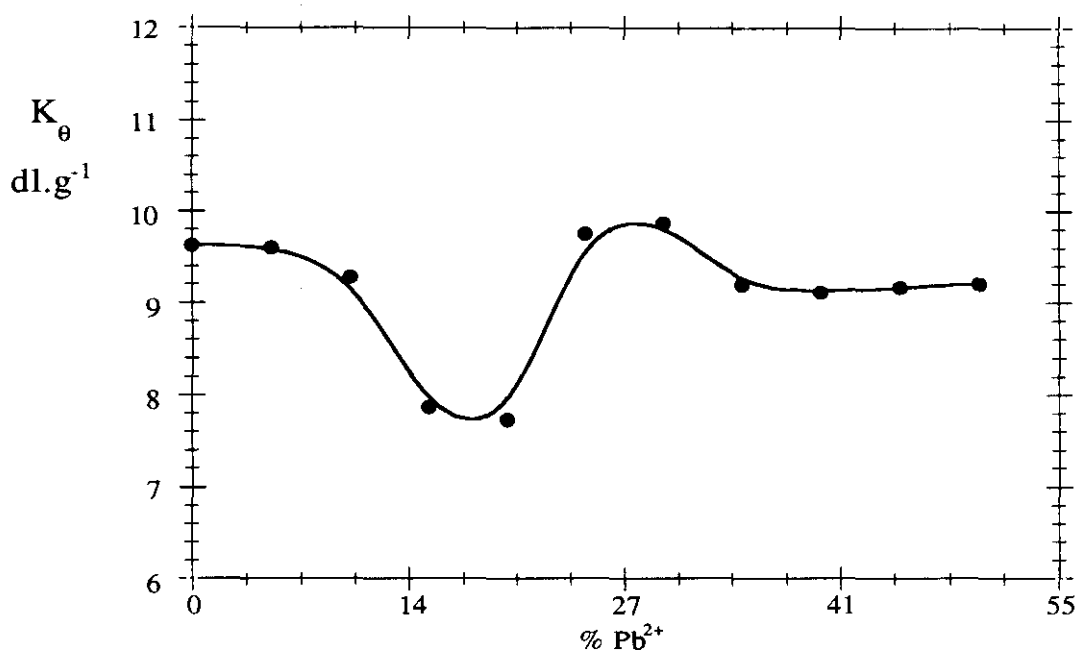


Figura 5.16. Variación del parámetro de las dimensiones no-perturbadas de la PVP,  $K_{\theta}$ , en el sistema agua/ $Pb^{2+}$ , a 30,0°C.

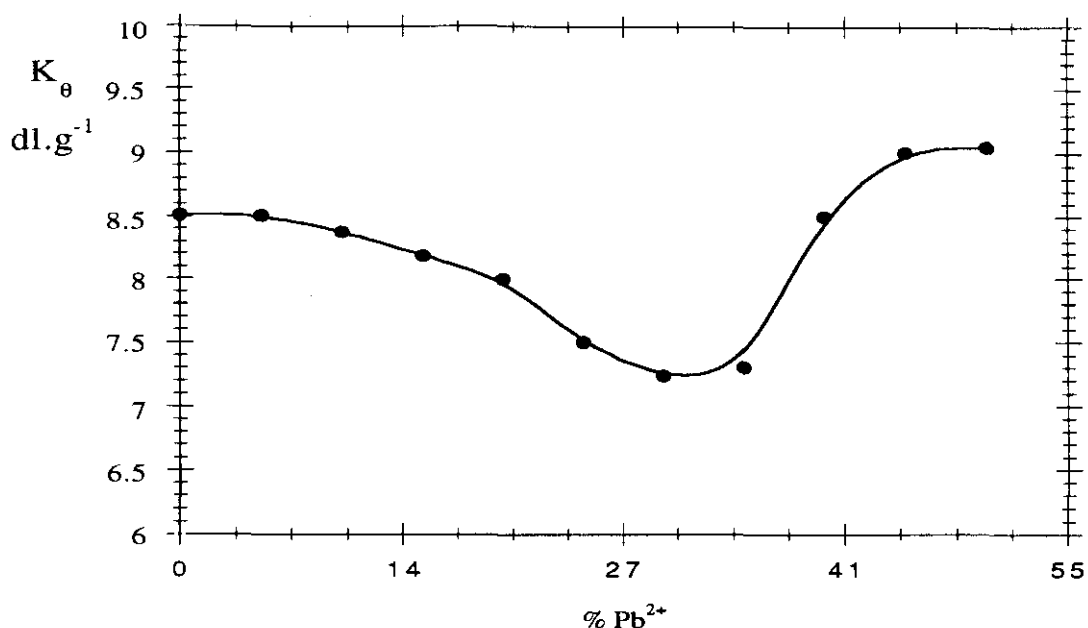


Figura 5.17. Variación del parámetro de las dimensiones no-perturbadas de la PVP,  $K_{\theta}$ , en el sistema PVP/agua/ $Pb^{2+}$ , a 37,0°C.

Inicialmente se observa una disminución de la flexibilidad de la PVP hasta aproximadamente el 17%  $Pb^{2+}$ ; a partir de esta composición se detecta un aumento en la rigidez de la cadena y finalmente al 35%  $Pb^{2+}$ , las dimensiones no perturbadas permanecen constante y con valores muy parecidos a los de la PVP en ausencia de catión  $Pb^{2+}$ . Este comportamiento está claramente asociado al aumento de temperatura del sistema. En una primera aproximación podría indicar que los efectos combinados del aumento de temperatura y la entrada de cationes  $Pb^{2+}$  en la estructura de la PVP favorece el cambio conformacional. Este hecho debería afectar también al parámetro de interacción intermolecular B. En la figura 5.18 se muestra como varía este parámetro con la composición de  $Pb^{2+}$  en el sistema. Como puede verse en ella el parámetro de interacción B inicialmente aumenta (en el intervalo 0-

15%  $\text{Pb}^{2+}$ ), lo que indica claramente que entre el catión  $\text{Pb}^{2+}$  y la macromolécula se establecen interacciones atractivas. A partir del 15%  $\text{Pb}^{2+}$  se observa una disminución del parámetro B, para nuevamente, en el mismo intervalo en el que se produce un incremento en las dimensiones no-perturbadas de la PVP, volver a aumentar. A partir del 30% en  $\text{Pb}^{2+}$  el hábito de la curva es el esperado de acuerdo con los valores del parámetro  $K_{\theta}$ .

La variación del parámetro de interacción para las otras dos temperaturas está en concordancia con los resultados obtenidos para el parámetro de las dimensiones y el exponente  $a$  de Mark-Houwink-Sakurada. Así, a  $30,0^{\circ}\text{C}$  disminuye B alcanzándose un mínimo al 15% de  $\text{Pb}^{2+}$ . Este mínimo coincide con el obtenido para el parámetro  $K_{\theta}$  a esa temperatura. A composiciones de  $\text{Pb}^{2+}$  mayores se observa un incremento en el valor de B que coincide con un aumento en la rigidez de la cadena de la PVP.

Por último, a  $37,0^{\circ}\text{C}$  se observan variaciones suaves tanto de  $K_{\theta}$  como del parámetro B, que indican que a esta temperatura el catión  $\text{Pb}^{2+}$  interacciona de forma muy diferente con la PVP que a  $25,0$  y  $30,0^{\circ}\text{C}$ . Explicar este comportamiento es muy difícil, aunque a la vista de los resultados obtenidos parece evidente que también a  $37,0^{\circ}\text{C}$  se produce una transición conformacional en el polímero. Si se analizan las composiciones de  $\text{Pb}^{2+}$  a la que se obtiene un mínimo en los valores de  $K_{\theta}$ , se ve que este se desplaza a composiciones mayores a medida que la temperatura aumenta. Esto, a primer

vista, parece indicar que también la temperatura juega un papel importante en la aparición del fenómeno.

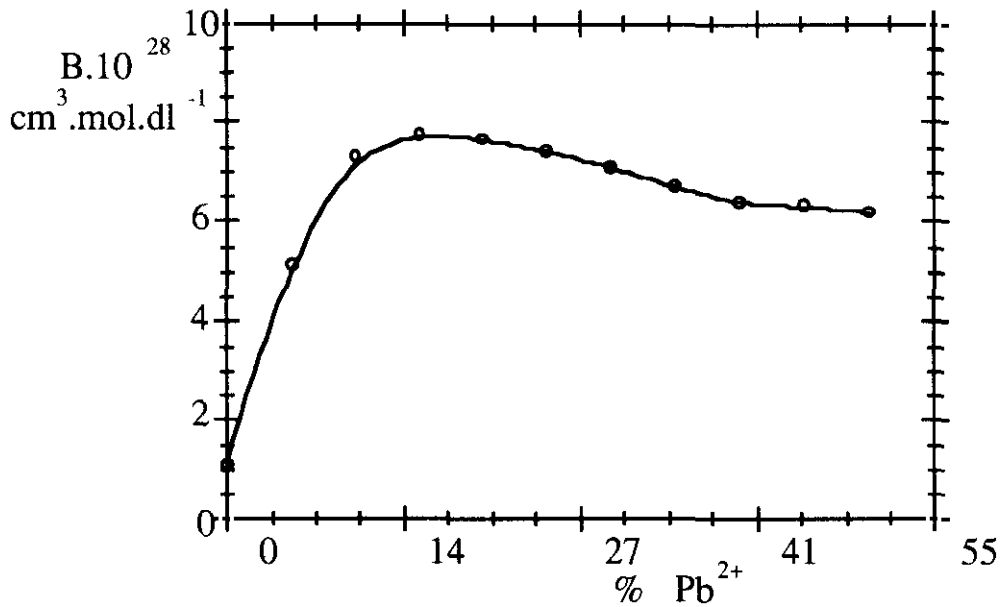


Figura 5.18. Variación del parámetro intermolecular B para el sistema PVP/agua/ $\text{Pb}^{2+}$ , a 25,0°C.

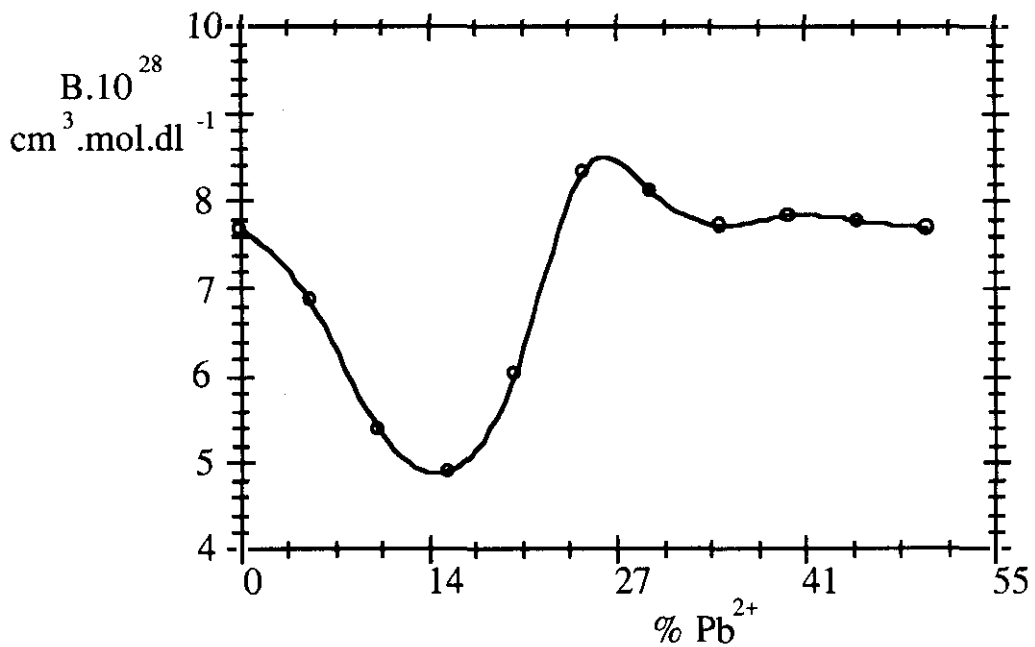


Figura 5.19. Variación del parámetro intermolecular B para el sistema PVP/agua/ $\text{Pb}^{2+}$ , a 30,0°C.

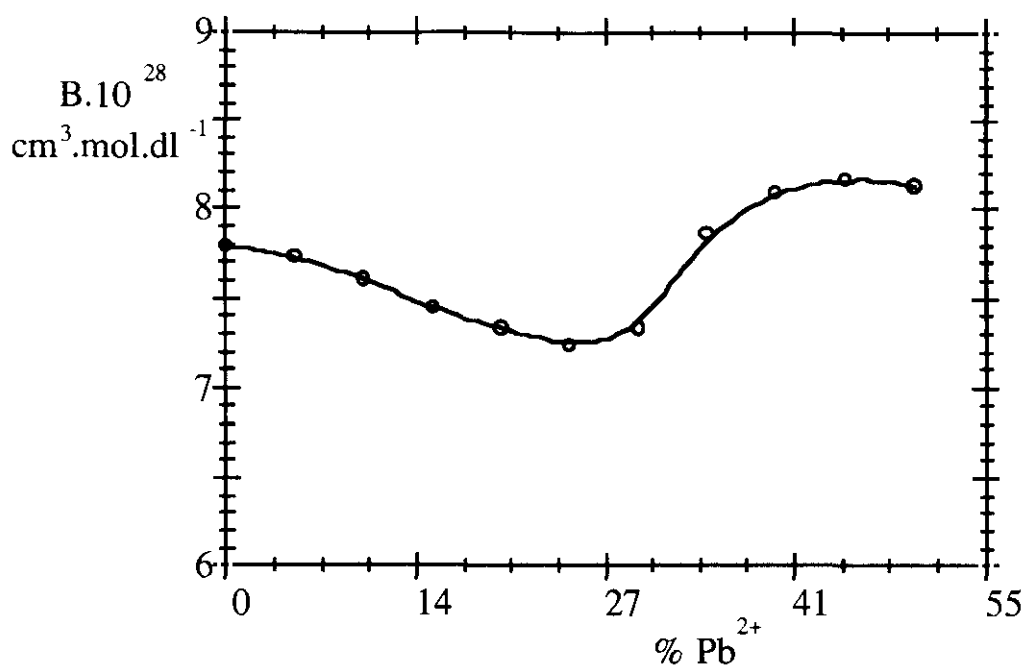


Figura 5.20. Variación del parámetro intermolecular B para el sistema PVP/agua/Pb<sup>2+</sup>, a 37,0°C.

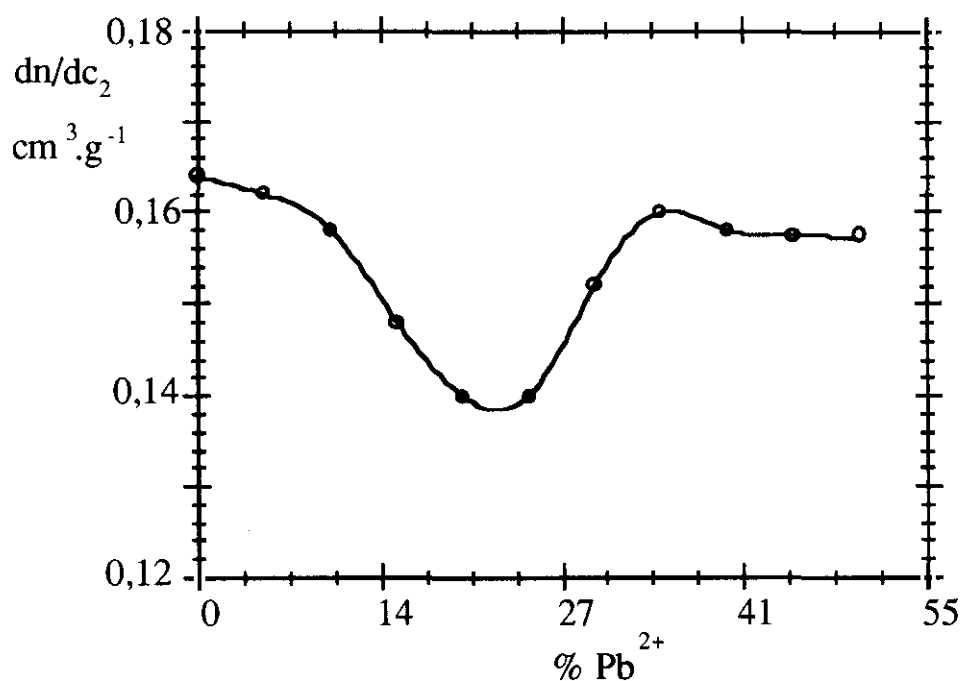


Figura 5.21. Variación del índice de refracción con la concentración de PVP en función de la composición de Pb<sup>2+</sup>, a 30,0°C.

La existencia de una transición conformacional se confirma empleando medidas de las propiedades ópticas del sistema. En la figura 5.21 se muestra la variación del incremento específico del índice de refracción con la composición de  $Pb^{2+}$  en el sistema. Como puede observarse existe una discontinuidad en el  $dn/dc_2$  al 20% de  $Pb^{2+}$ .

Existen diversas teorías (Batsanov, 1961; Candau et al., 1976; Lorimer, 1972) que relacionan el  $dn/dc_2$  con el volumen específico del polímero. La teoría utilizada en esta Memoria ha sido la de *Lorenz-Lorentz* cuya validez ha sido exhaustivamente comprobada (Candau et al. 1976; Heller, 1965; Huglin, 1965) y que matemáticamente puede expresarse de la forma:

$$R_{2LL} = \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} v_2 + \frac{6n_o}{(n_o^2 + 2)^2} \left( \frac{dn}{dc_2} \right)$$

donde  $R_2$  es la refractividad específica de la PVP,  $n_o$  el índice de refracción del disolvente,  $v_2$  el volumen específico del polímero y  $dn/dc_2$  el incremento específico del índice de refracción de la disolución. Por otra parte, la refractividad específica del polímero,  $R_2$ , viene dada por

$$R_{2LL} = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} v_2$$

que a su vez está relacionada con la polarizabilidad molecular del polímero. La refractividad específica es una característica del polímero y no debe variar ni con el disolvente empleado ni con la temperatura a la que se realice su determinación. Únicamente se observaran variaciones de esta magnitud si varía la polarizabilidad del polímero durante la transición conformacional.

También es posible escribir la variación del índice de refracción con la concentración de la forma:

$$\left(\frac{dn}{dc_2}\right)_{c_2 \rightarrow 0} = R - (n_0 - 1)v_2$$

Esta ecuación, denominada de *Gladstone-Dale*, indica que si la refractividad molecular,  $R$ , permanece constante, entonces cualquier variación del  $dn/dc_2$  será debida a alteraciones del volumen específico parcial,  $v_2$ , de la PVP. Por otra parte, el volumen específico parcial es el inverso de la densidad del polímero, con lo que es posible relacionar las variaciones del  $dn/dc_2$  con la variaciones de densidad del ovillo macromolecular. Volviendo a la figura 5.21, se ve que cuando el polímero experimenta el cambio conformacional el  $dn/dc_2$  disminuye lo que equivale a un aumento en la densidad de la PVP. Esto está indicando que es la entrada del catión  $Pb^{2+}$  en el interior del ovillo macromolecular el responsable de los cambios tanto en las dimensiones no-perturbadas del polímero como en el parámetro de interacción intermolecular,  $B$ . Finalmente, también

hay un ligero desplazamiento de la aparición de la transición conformacional hacia composiciones de  $\text{Pb}^{2+}$  mayores. La explicación de esto hay que buscarla en el hecho de que se comparan propiedades muy diferentes; así, la viscosidad es una propiedad de flujo, mientras que la refractometría diferencial es una propiedad de equilibrio. Por lo tanto, parece plausible que la macromolécula esté más excitada cuando se realizan medidas de viscosimetría que de refractometría; esta diferencia de energía se traduce probablemente en el ligero desplazamiento reseñado.

El aumento en la flexibilidad de la cadena macromolecular que se ha puesto de manifiesto en la discusión anterior, queda directamente reflejada en la variación que experimentan los valores del coeficiente de rigidez de cadena,  $\sigma$ . Este coeficiente se define de la forma siguiente:

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

donde  $\langle r^2 \rangle_o$  y  $\langle r^2 \rangle_{of}$  son, respectivamente, la distancia extremo-extremo media no-perturbado y con rotación libre. A partir de los valores de  $K_\theta$  y sabiendo que para el polímero  $\langle r \rangle_{of}/\sqrt{M} = 292 \cdot 10^{-4}$  nm, se han podido evaluar los valores del coeficiente de rigidez que se muestran en las figuras 5.22 a 5.24.

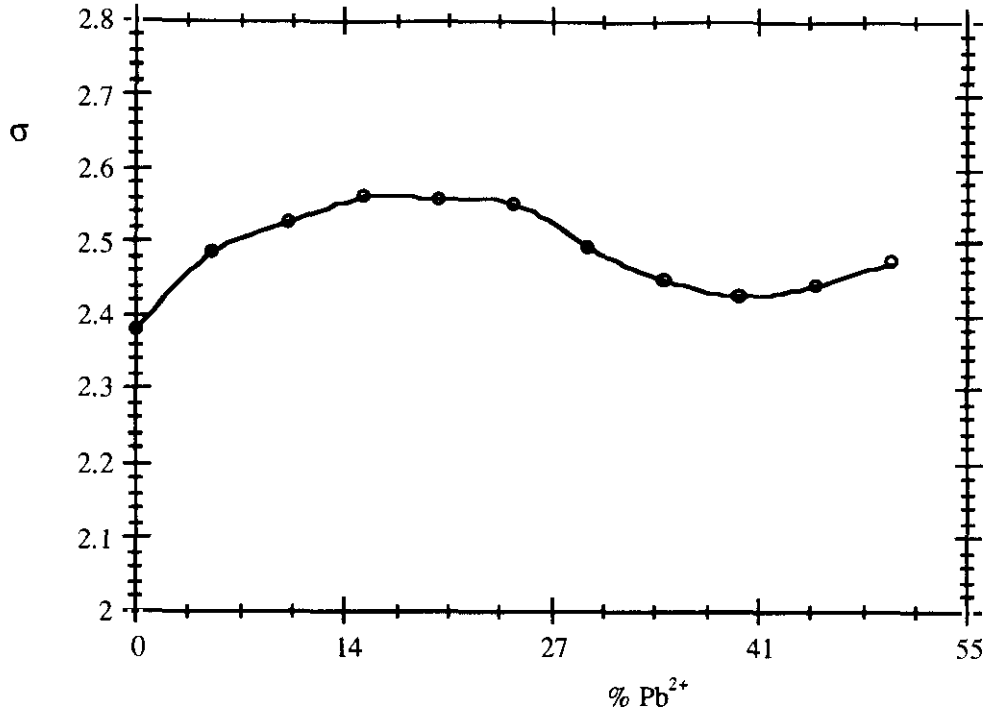


Figura 5.22. Variación del coeficiente de rigidez de la PVP en función de la concentración de catión  $Pb^{2+}$ , a 25,0°C.

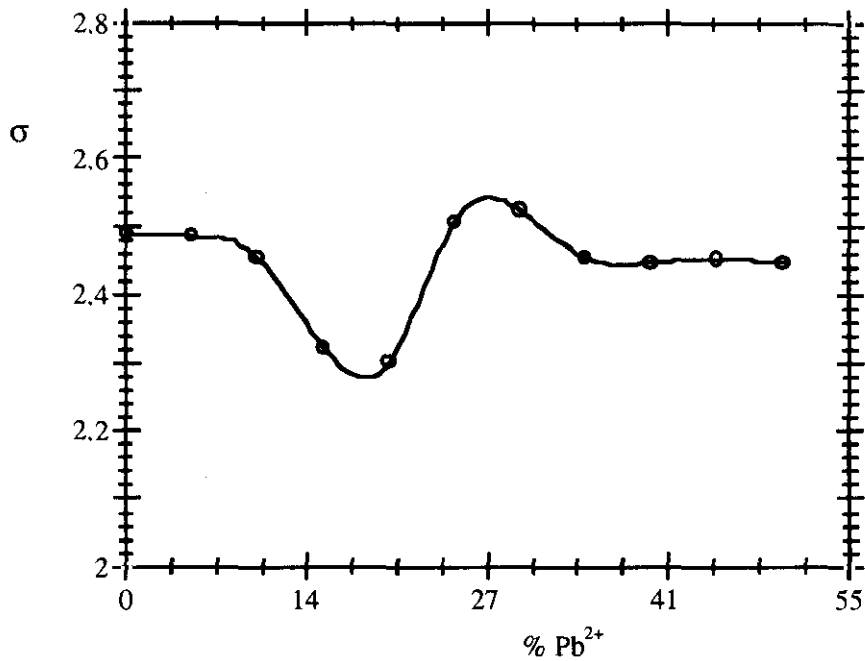


Figura 5.23. Variación del coeficiente de rigidez de la PVP en función de la concentración de catión  $Pb^{2+}$ , a 30,0°C.

Como puede verse en las figuras 5.22 a 5.24, el parámetro que da información sobre la rigidez de la cadena varía de forma muy parecida a como lo hace el parámetro de las dimensiones no-perturbadas,  $K_{\theta}$ .

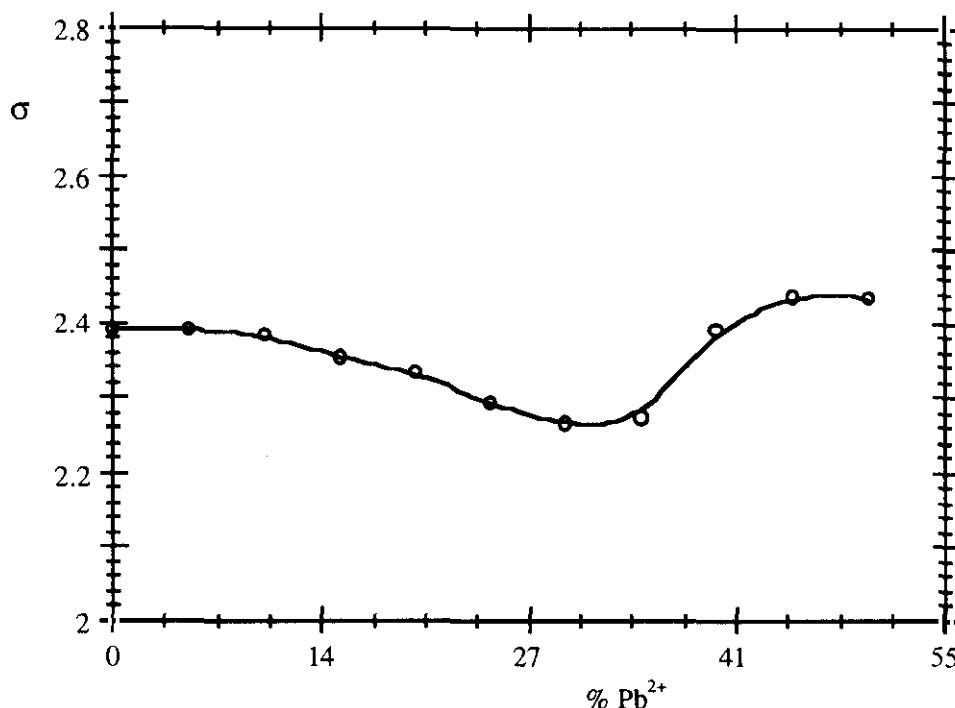


Figura 5.24. Variación del coeficiente de rigidez de la PVP en función de la concentración de cationes  $Pb^{2+}$ , a  $37,0^{\circ}C$ .

A  $25,0^{\circ}C$  se produce muy poca variación en la rigidez de la cadena (del orden del 7%), mientras que a  $30,0^{\circ}C$  la variación es un poco mayor (del orden del 9%), aunque a esta temperatura sí aparecen claramente marcado un mínimo en la curva. Finalmente, a  $37^{\circ}C$ , el mínimo que aparecía a la temperatura anterior se ha suavizado considerablemente, desplazándose a concentraciones mayores del catione  $Pb^{2+}$ . El comportamiento de este parámetro así

como la de los discutidos anteriormente indican que el fenómeno aparece con más nitidez a 25,0°C, probablemente porque a esa temperatura el balance total de las interacciones atractivas y repulsivas del sistema son las más favorables.

Algunos autores (*Kamide et al.* 1971; *Munk y Halbrook*, 1976) han sugerido que las constantes  $a$  y  $k$  de Mark-Houwink-Sakurada no son dos parámetros independientes entre sí y han propuesto una dependencia lineal entre el  $\log k$  y  $a$  o bien una función de  $a$ . Además, consideran esta expresión como un método alternativo para el cálculo del parámetro intermolecular  $K_\theta$ , junto con las teorías del volumen excluido, que se tratarán más adelante. Sin embargo, encuentran una dependencia con el disolvente en aquellos sistemas en los que las dimensiones no-perturbadas  $K_\theta$  varían con éste.

Todos los sistemas estudiados en esta Memoria muestran variaciones muy grandes en el parámetro intramolecular, debido probablemente a los cambios conformacionales que experimenta la PVP, como consecuencia a su interacción con el catión  $\text{Pb}^{2+}$ . Sin embargo, es posible eliminar el efecto de la conformación del polímero. Así, representando  $\log (k/K_\theta)$  en función de  $(a - 0,5)$  para los sistemas empleados, se ve que, independientemente de la composición de  $\text{Pb}^{2+}$  y de la temperatura se obtiene, como puede verse en la Figura 5.25, una recta única.

La importancia de obtener una relación semiempírica de este tipo es evidente, ya que una vez establecida esta ecuación, el simple conocimiento de las constantes de *Mark-Houwink-Sakurada* a una determinada temperatura y composición, permite conocer el parámetro intramolecular,  $K_{\theta}$ , en esas condiciones experimentales, que es uno de los parámetros intrínsecos de cualquier macromolécula tanto sintética como biológica.

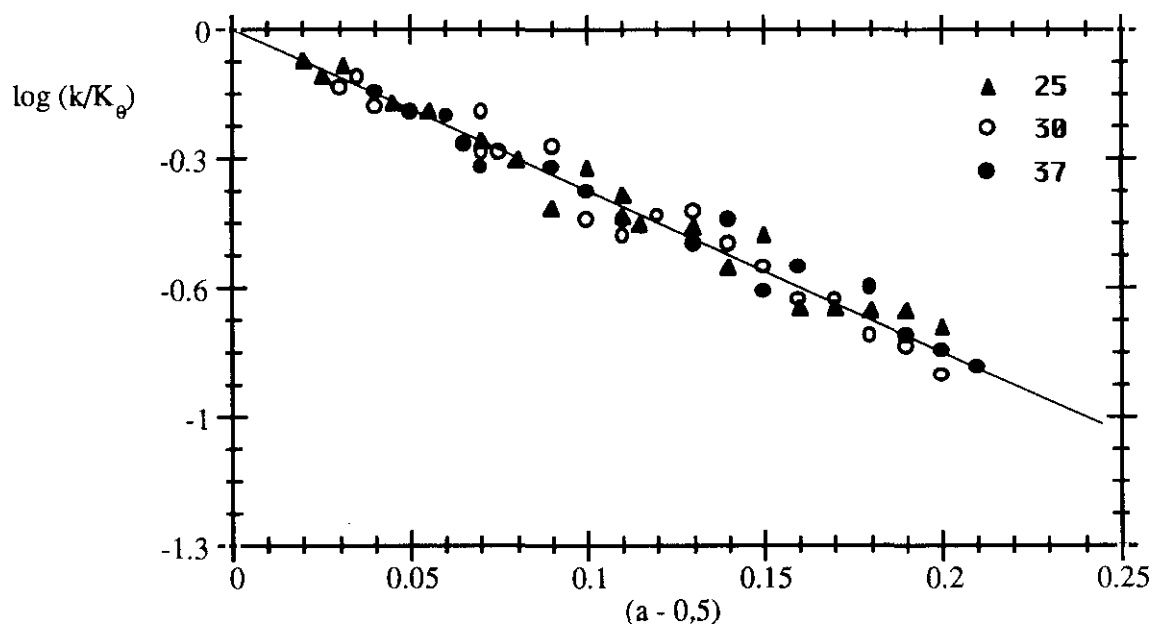


Figura 5.25. Correlación entre las constantes de *Mark-Houwink-Sakurada* y las dimensiones no-perturbadas de la PVP en la mezcla binaria agua/ $\text{Pb}^{2+}$  a las temperaturas de 25,0, 30,0 y 37,0°C.

Por otra parte, también se han analizado los resultados obtenidos para la constante de *Huggins*,  $k_H$ , que se calculan a partir de la pendiente de la representación de  $\eta_{sp}/c_2$  en función de la concentración según la expresión semiempírica de *Huggins*. Los intentos de buscar una relación entre esta constante y la calidad

termodinámica del disolvente han sido numerosos. Así, *Imai* (1969) ha deducido la siguiente expresión:

$$k_H = \frac{k_{H\theta}}{\alpha_\eta} + \frac{C_0 z}{\alpha_\eta}$$

siendo  $z$  el parámetro del volumen excluido,  $k_H$  la constante de *Huggins*,  $k_{H\theta}$  esta misma constante en condiciones ideales y  $\alpha_\eta$  el coeficiente de expansión lineal viscosimétrico de la cadena macromolecular. Esta expresión puede escribirse de la siguiente forma:

$$k_H \alpha_\eta^4 = k_{H\theta} + \frac{C_0 z}{\alpha_\eta}$$

*Abdel-Azim* et al (1981) han propuesto la siguiente expresión, obtenida comparando el valor de  $z$  con la pendiente,  $S$ , de la representación de *Burchard-Stockmayer-Fixman*:

$$k_H \alpha_\eta^4 = k_{H\theta} + \frac{C_2 S \sqrt{M}}{\alpha_\eta}$$

siendo  $S = 0,51 \cdot \Phi_0 B$  y, por tanto  $z = C_1 S \sqrt{M} / K_\theta$ . El parámetro  $C_2$  incluye las dimensiones no-perturbadas de la PVP, supuesto constante.

Posteriormente, *Katime* et al. (1985) dado que se produce una modificación del parámetro  $K_\theta$  debido a la existencia de una transi-

ción conformacional, modificaron la anterior ecuación de la siguiente forma:

$$k_H \alpha_\eta^4 = k_{H\theta} + \frac{CBN_A \sqrt{M}}{K_\theta \alpha_\eta}$$

De acuerdo con esta ecuación, la representación de  $k_H \alpha_\eta^4$  en función de  $BN_A \sqrt{M}/K_\theta \alpha_\eta$  debe dar una línea recta en cualquier condición termodinámica en la que se encuentre el sistema. En la Figura 5.26 se muestran los valores para el sistema PVP/agua/ $Pb^{2+}$  a las tres temperaturas estudiadas.

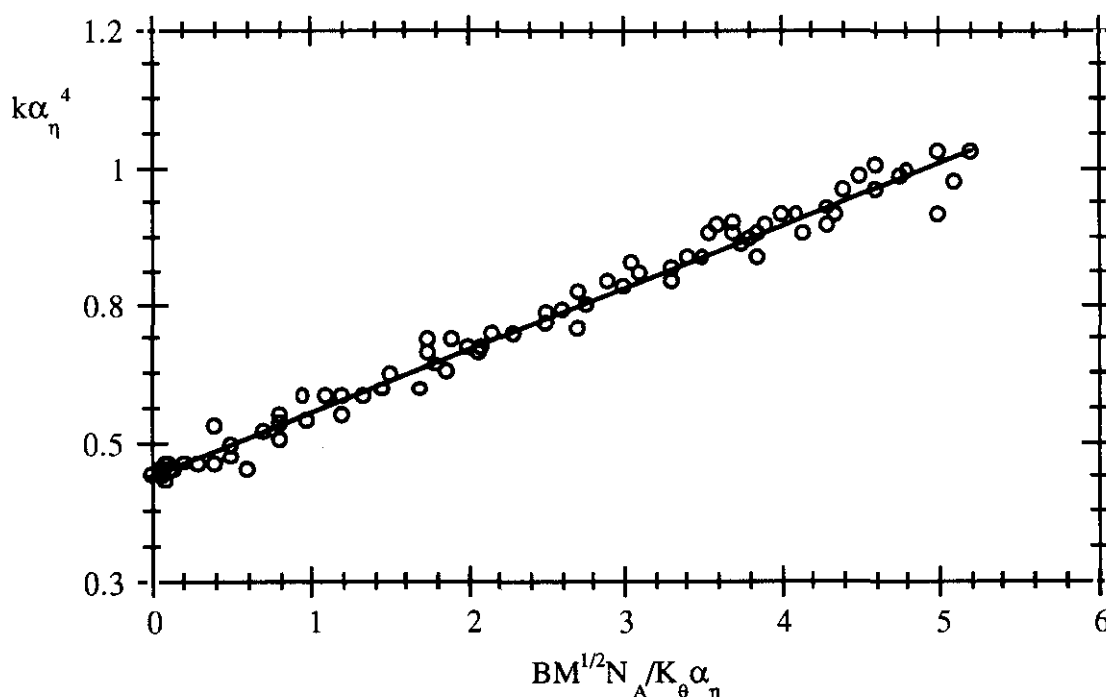


Figura 5.26. Representación de la ecuación de *Katime* et al. para el sistema PVP/agua/ $Pb^{2+}$ , en el intervalo de temperatura 25,0-37,0°C.

Como puede verse todos los puntos experimentales se ajustan a una recta única, obteniéndose una linealidad razonable. El valor extrapolado a  $B\sqrt{MN}_A/K_\theta\alpha_\eta \rightarrow 0$ ,  $k_{H\theta} = 0,470$ , es idéntico al obtenido por *Katime y Garai* (1983) para y por *Abdel-Azim y Huglin* (1981) para el poliestireno en diferentes mezclas binarias. La importancia de este resultado se basa en el hecho de que confirma la fiabilidad de las medidas realizadas ya que, si se supone que el parámetro  $K_\theta$  no varía o que varía muy poco con la composición de  $Pb^{2+}$  de la mezcla y con la temperatura, no se obtendría una recta única y la dispersión de los puntos experimentales sería mucho mayor. Los resultados experimentales permiten concluir que, aún cuando en la PVP ocurra una transición conformacional, su comportamiento hidrodinámico sigue las leyes límites de las disoluciones poliméricas, siempre y cuando se tenga en cuenta la conformación actual de la macromolécula.

### **Sistema PVP/agua/ $Cs^+$ .**

El otro metal estudiado en esta Memoria fue el cesio. Para él se realiza un estudio paralelo al explicado para el catión  $Pb^{2+}$ , con el propósito de determinar si se observaban diferencias en el comportamiento de la PVP frente a otros metales. En primer lugar, se ve que el exponente  $a$  de Mark-Houwink-Sakurada varía de forma muy diferente que en el caso del catión  $Pb^{2+}$ . A todas las temperaturas estudiadas se observa, como puede verse en las figuras 5.27 a 5.29, la presencia de dos máximos. Este

comportamiento está sugiriendo la existencia de dos cambios conformacionales en la PVP.

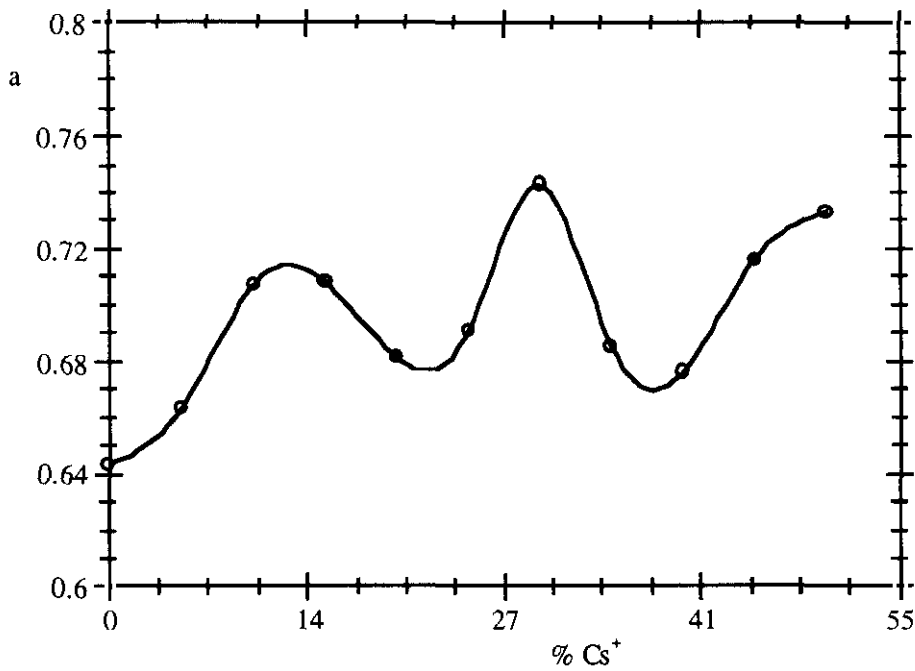


Figura 5.27. Variación el exponente  $a$  de Mark-Houwink-Sakurada con la composición de  $\text{Cs}^+$ , a  $25,0^\circ\text{C}$ .

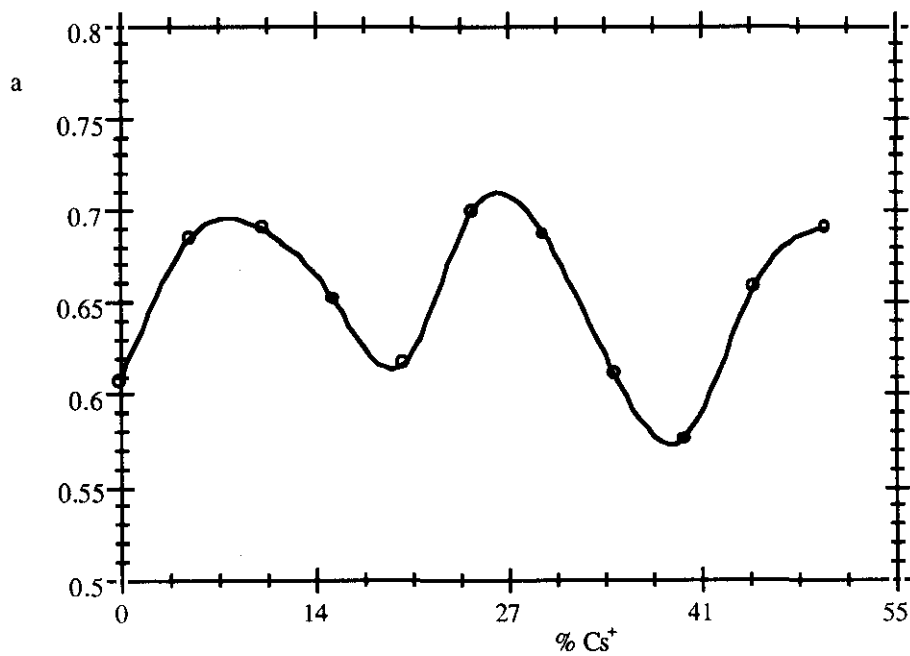


Figura 5.28. Variación el exponente  $a$  de Mark-Houwink-Sakurada con la composición de  $\text{Cs}^+$ , a  $30,0^\circ\text{C}$ .

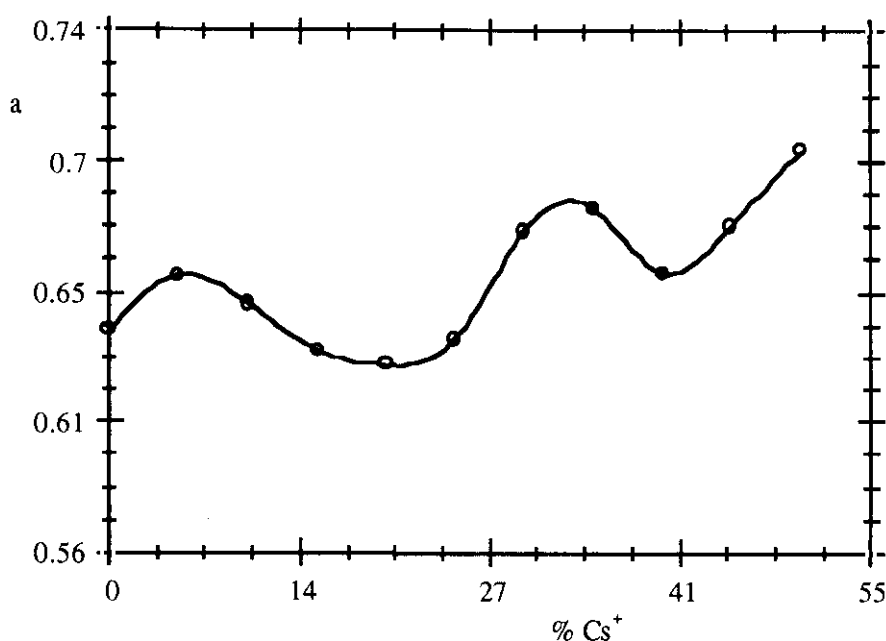


Figura 5.29. Variación el exponente  $a$  de Mark-Houwink-Sakurada con la composición de  $\text{Cs}^+$ , a  $37,0^\circ\text{C}$ .

Es importante señalar que los máximos observados en la curvas  $a$ - $\% \text{Cs}^+$  no aparecen a la misma composición. El primer máximo se va desplazando a composiciones del catión  $\text{Cs}^+$  cada vez menores a medida que aumenta la temperatura. Un comportamiento similar se obtiene también con el segundo máximo. Por otra parte, si se calcula el parámetro de las dimensiones no-perturbadas de la PVP se ve que la situación es muy parecida a la producida para el parámetro  $a$  de *Mark-Houwink-Sakurada*, y que se pasa a comentar a continuación.

A  $25,0^\circ\text{C}$  inicialmente, el parámetro  $K_0$  aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo a la composición del 5% de  $\text{Cs}^+$ ; seguidamente hay una incremento en la flexibilidad del ovillo

macromolecular que continua aproximadamente hasta el 15% de  $\text{Cs}^+$ . Si se sigue aumentando el contenido de  $\text{Cs}^+$  en la disolución se detecta un incremento en la rigidez de la cadena, alcanzándose un nuevo máximo cuando la concentración de  $\text{Cs}^+$  es del 22,5%. A valores más elevados de la concentración de  $\text{Cs}^+$ , de nuevo la PVP vuelve a experimentar un aumento en la flexibilidad de la cadena macromolecular hasta que se alcanza el 30% de  $\text{Cs}^+$ . Finalmente, a partir de esta última composición la rigidez de la PVP aumenta monótonamente.

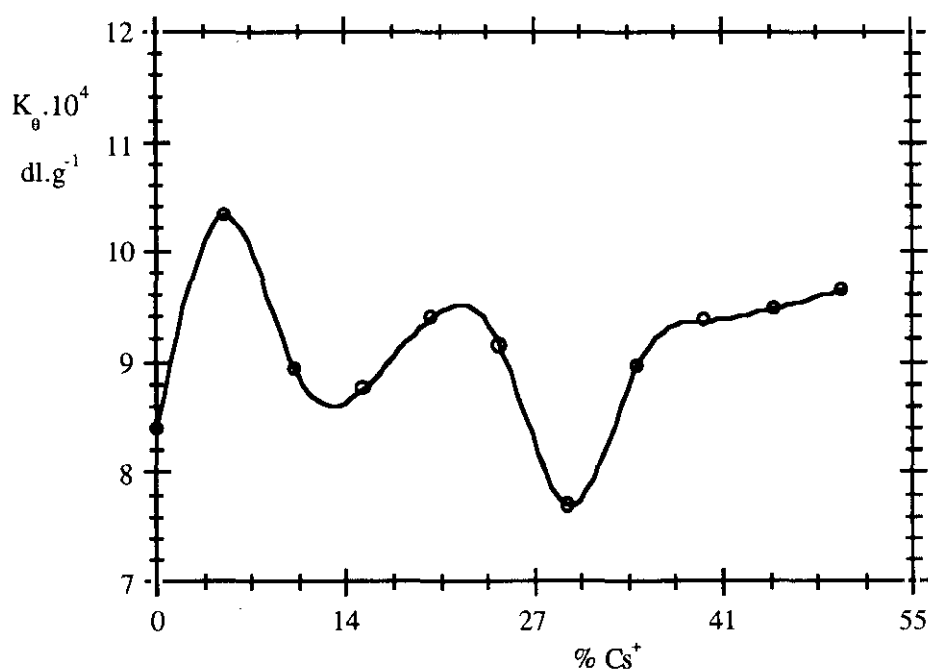


Figura 5.30. Variación del parámetro de las dimensiones no perturbadas de la PVP,  $K_{\theta}$ , en el sistema agua/ $\text{Cs}^+$ , a  $25,0^{\circ}\text{C}$ .

A la temperatura de  $30,0^{\circ}\text{C}$ , se observa un comportamiento parecido, ya que se obtienen dos máximos claramente diferenciados, aunque a composiciones más elevadas de  $\text{Cs}^+$ .

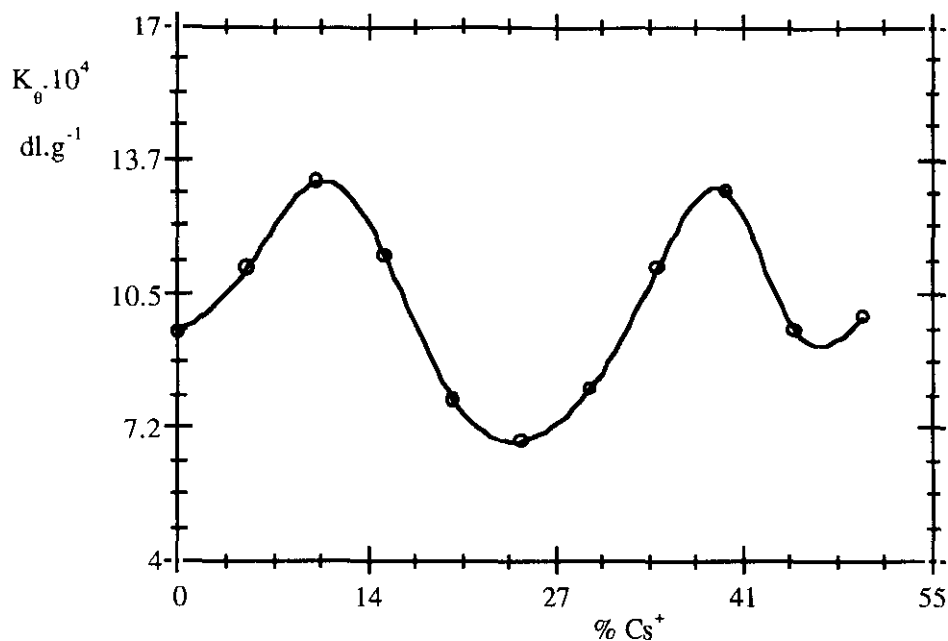


Figura 5.31. Variación del parámetro de las dimensiones no-pertubadas de la PVP,  $K_\theta$ , en el sistema agua/ $\text{Cs}^+$ , a 30,0°C.

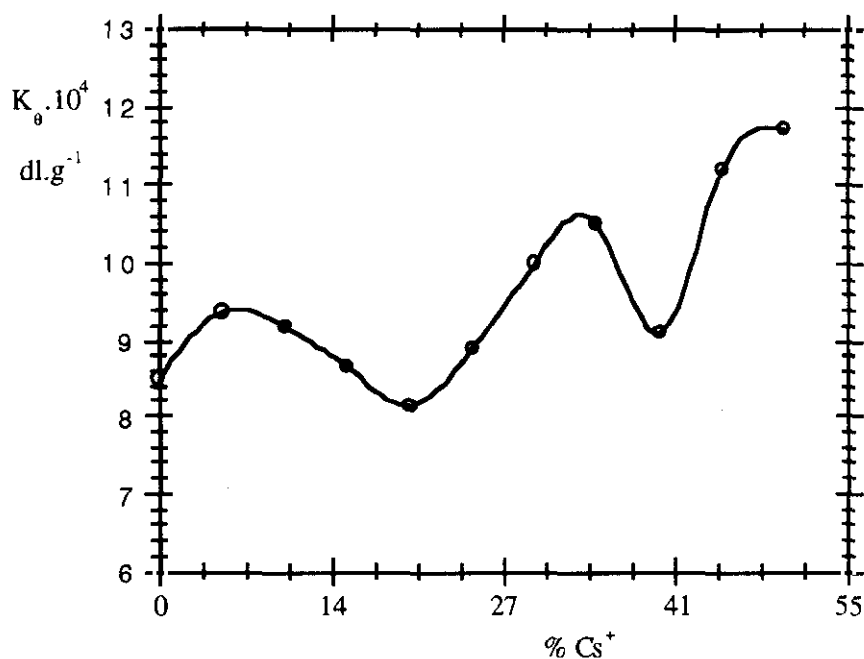


Figura 5.32. Variación del parámetro de las dimensiones no-pertubadas de la PVP,  $K_\theta$ , en el sistema agua/ $\text{Cs}^+$ , a 37,0°C.

Finalmente, a 37,0°C el comportamiento del sistema es muy parecido al de las temperatura más bajas, si bien las variaciones que experimenta el parámetro  $K_{\theta}$  son más acusadas en valor absoluto. Sin lugar a dudas, el responsable de este comportamiento es la forma como se absorbe preferencialmente el catión  $\text{Cs}^+$  por la PVP. Hubiera sido muy clarificador poder determinar como varía el coeficiente de adsorción preferencial empleando la difusión de luz a laser. Sin embargo, debido a la presencia del agua, un líquido altamente polar que captura con mucha facilidad las partículas de polvo del medio ambiente y que su posterior eliminación por ultracentrifugación o filtrado es realmente muy difícil de llevar a cabo, no han permitido, a pesar de haberse realizado múltiples intentos, obtener información acerca de la solvatación preferencial del  $\text{Cs}^+$  en la PVP. Sin embargo, la variación de la viscosidades intrínseca, dimensiones no-perturbadas y coeficiente de interacción indican claramente que en el sistema se produce una adsorción y desorción de cationes  $\text{Cs}^+$  en función de la composición de metal del medio.

Las mayores fluctuaciones del parámetro  $K_{\theta}$  cuando se emplea el catión  $\text{Cs}^+$  respecto al  $\text{Pb}^{2+}$ , pueden ser debidos al hecho de que los dos cationes estudiados poseen cargas distintas. Es probable que cada catión  $\text{Pb}^{2+}$  establezca el complejo polímero-metal en dos puntos diferentes de la cadena macromolecular haciendo más compacto el ovillo macromolecular. Esta hipótesis se puede comprobar comparando las viscosidades intrínsecas para un determinado peso molecular y a las mismas composiciones de  $\text{Pb}^{2+}$

y  $\text{Cs}^+$ . En la figura 5.33 se muestra para la PVP de mayor peso molecular como varía la viscosidad intrínseca en cada caso. Como puede verse en esa figura, cuando se emplea catión  $\text{Cs}^+$  siempre la viscosidad intrínseca de la PVP es mayor que cuando se encuentra en presencia del catión  $\text{Pb}^{2+}$ , indicando una mayor expansión del ovillo macromolecular en el caso del  $\text{Cs}^+$ .

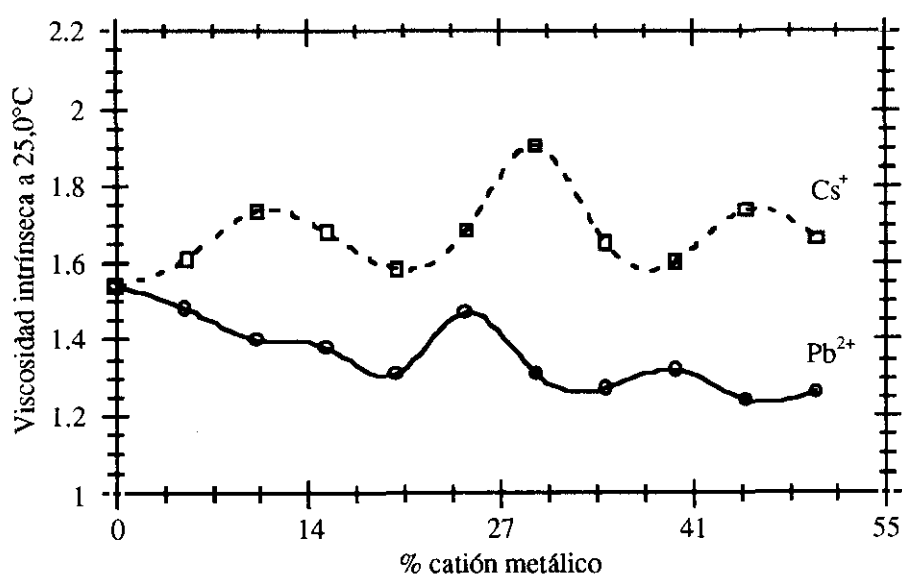


Figura 5.33. Variación de la viscosidad intrínseca de una muestra de PVP de peso molecular  $625.000 \text{ g.mol}^{-1}$  con la composición de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cs}^+$ , respectivamente, a  $25,0^\circ\text{C}$ .

El efecto de la temperatura en el caso del catión  $\text{Cs}^+$  puede verse claramente en las figuras 5.34 y 5.35. A medida que aumenta la temperatura las viscosidades intrínsecas de la PVP tiende a igualarse indicando que la conformación que adopta la

macromolécula es parecida y que el efecto del metal sobre la misma es parecido.

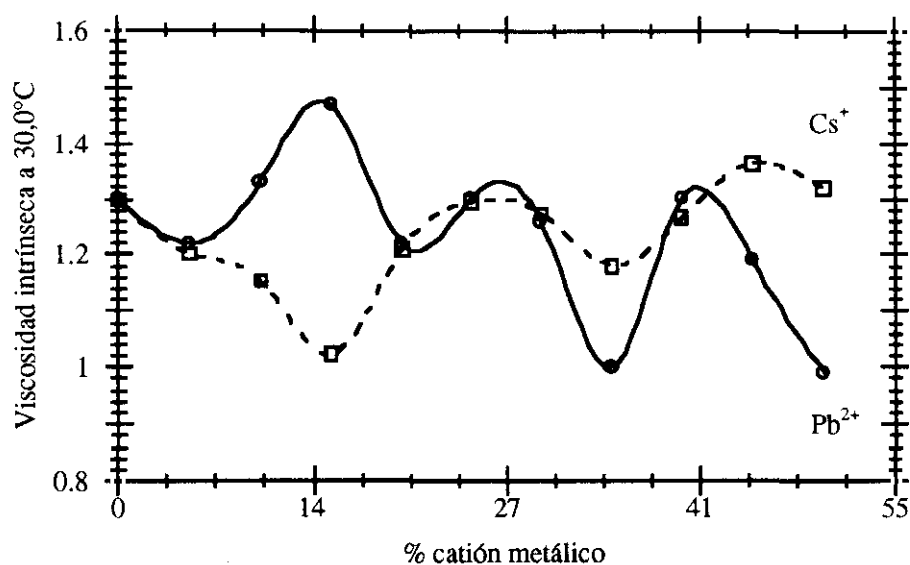


Figura 5.34. Variación de la viscosidad intrínseca de una muestra de PVP de peso molecular  $625.000 \text{ g.mol}^{-1}$  con la composición de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cs}^+$ , respectivamente, a  $30,0^\circ\text{C}$ .

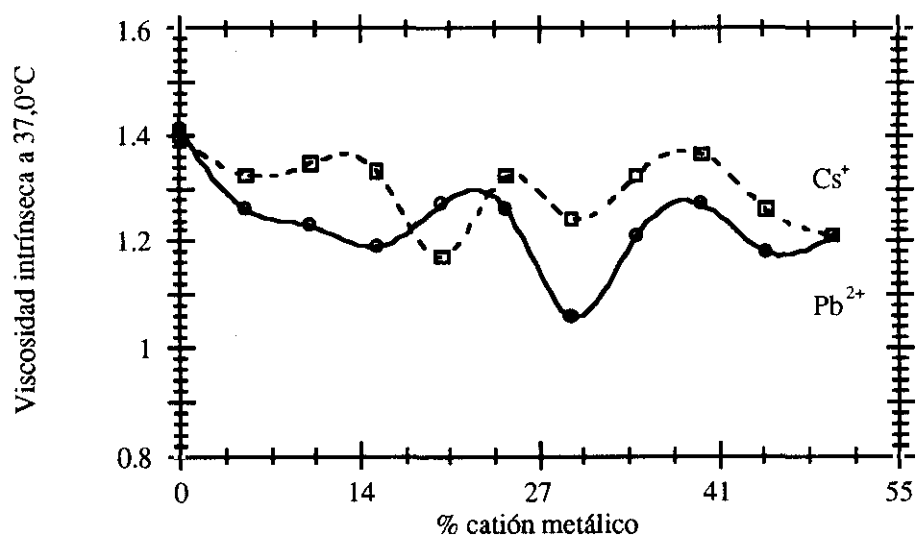


Figura 5.35. Variación de la viscosidad intrínseca de una muestra de PVP de peso molecular  $625.000 \text{ g.mol}^{-1}$  con la composición de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cs}^+$ , respectivamente, a  $37,0^\circ\text{C}$ .

Como puede observarse en las figuras 5.36 a 5.38, parámetro de interacción B también se ve fuertemente afectado por la presencia del catión  $\text{Cs}^+$ . Su variación es similar a la del parámetro de las dimensiones no-perturbadas,  $K_\theta$ . Por otra parte, la dependencia térmica del parámetro de interacción,  $\text{dB}/\text{dT}$ , en este sistema también confirma de alguna manera el comportamiento que hemos comentado anteriormente para la viscosidad intrínseca; es decir, a medida que aumenta la temperatura las fluctuaciones que se observan en el parámetro B se suavizan notablemente. Así, por ejemplo, a  $25,0^\circ\text{C}$  se detectan fluctuaciones de hasta el 120% (vease figura 5.36), mientras que a  $37,0^\circ\text{C}$  son cercanas al 50% (vease figura 5.38).

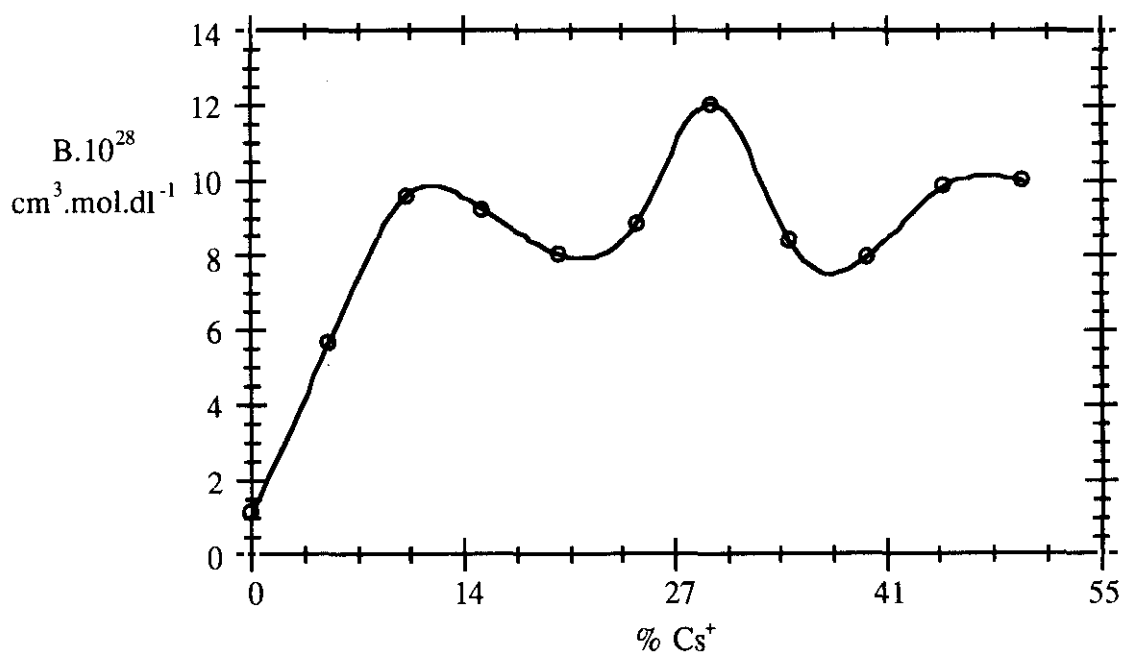


Figura 5.36. Variación del parámetro intermolecular B para el sistema PVP/agua/ $\text{Cs}^+$ , a  $25,0^\circ\text{C}$ .

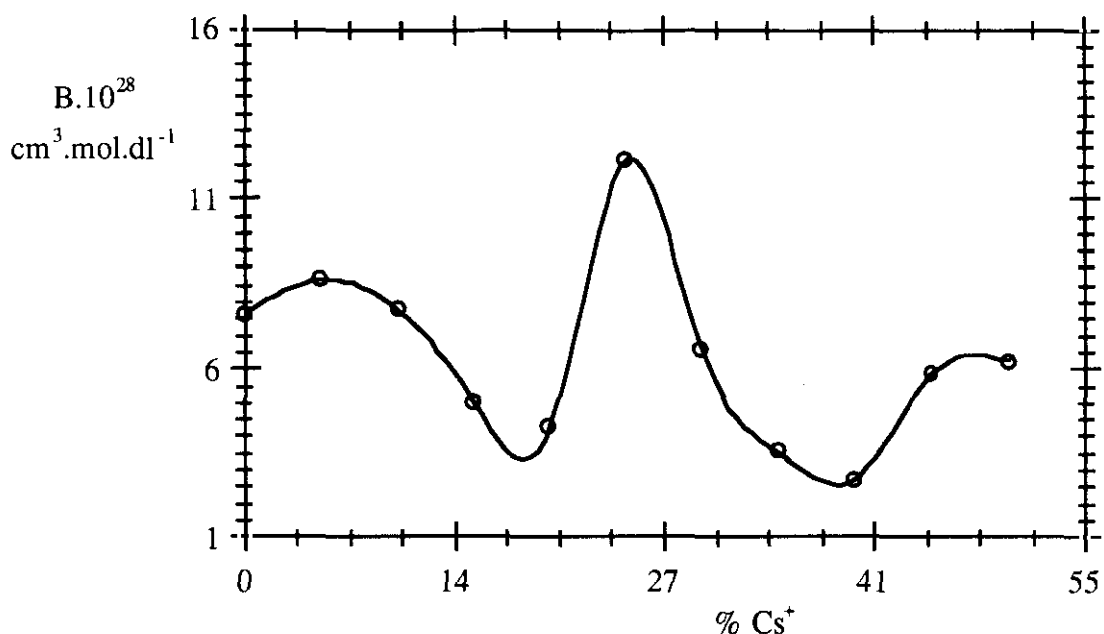


Figura 5.37. Variación del parámetro intermolecular B para el sistema PVP/agua/Cs<sup>+</sup>, a 30,0°C.

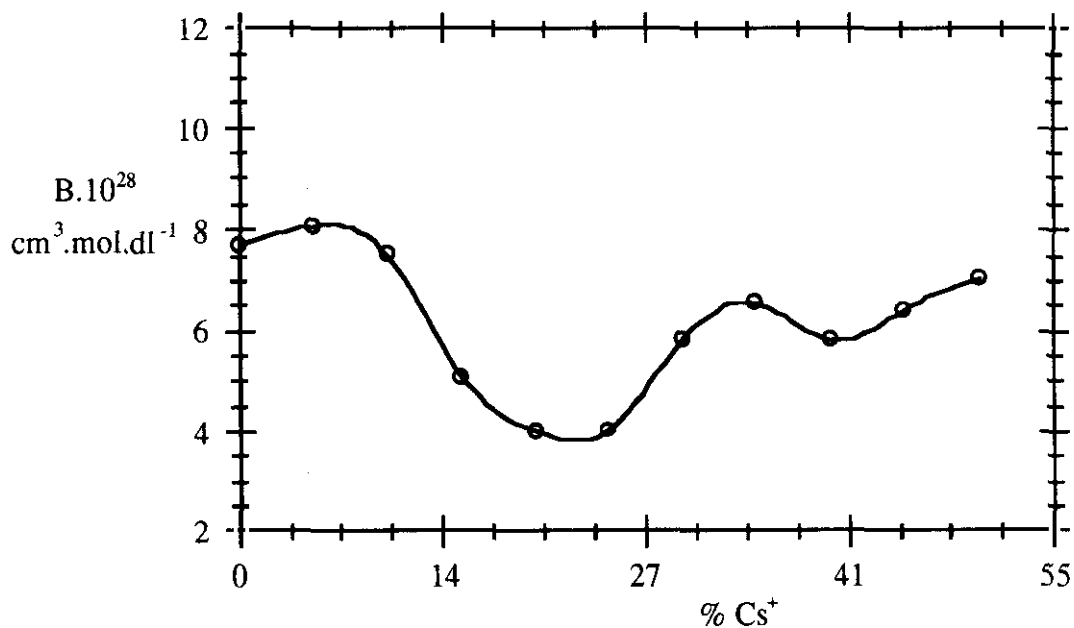


Figura 5.38. Variación del parámetro intermolecular B para el sistema PVP/agua/Cs<sup>+</sup>, a 37,0°C.

De la misma forma que se hizo en el  $\text{Pb}^{2+}$ , es también posible para el  $\text{Cs}^+$  eliminar el efecto de la conformación del polímero. En la figura 5.39 se muestra el resultado que se obtiene cuando se representa  $\log(k/K_\theta)$  en función de  $(a - 0,5)$ ; es decir se obtiene una recta única independientemente de la composición de  $\text{Cs}^+$  y de la temperatura a la que se ha determinado las propiedades hidrodinámicas de la PVP. Al representar todos los valores obtenidos para el catión  $\text{Pb}^{2+}$  y el  $\text{Cs}^+$  puede verse en la figura 5.40 que se sigue obteniendo una recta única. Esto indica claramente que los parámetros  $a$ ,  $k$  y  $K_\theta$  no son independientes entre sí, lo cuál es muy importante ya que esto permite obtener las dimensiones no-perturbadas del polímero si se conocen las constantes de *Mark-Houwink-Sakurada* para una temperatura y disolvente dado.

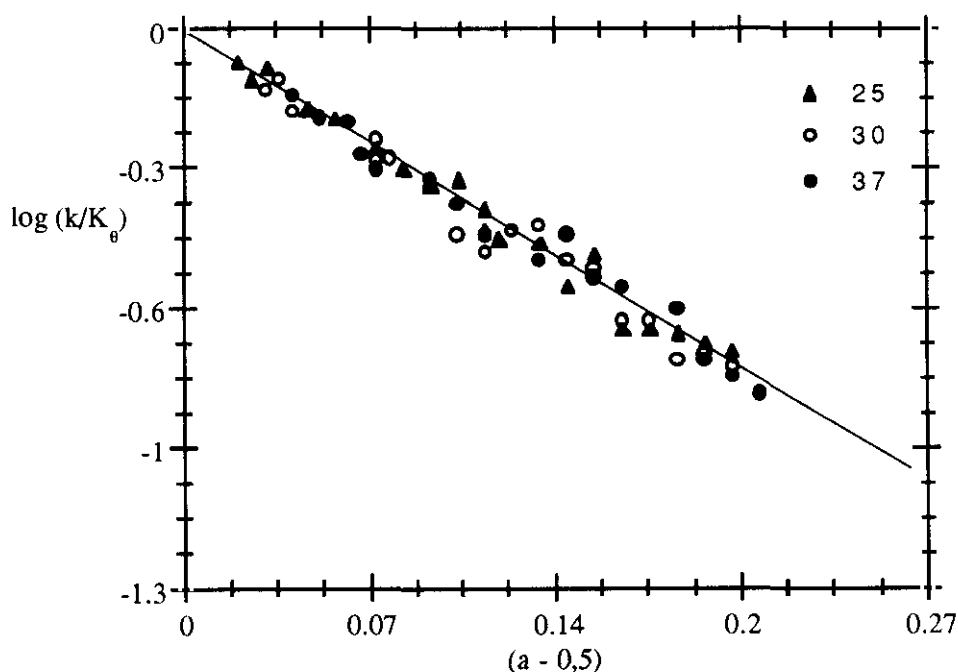


Figura 5.39. Correlación entre  $\log(k/K_\theta)$  y  $(a - 0,5)$  para la PVP en la mezcla binaria agua/ $\text{Cs}^+$  a las temperaturas de 25,0, 30,0 y 37,0°C.

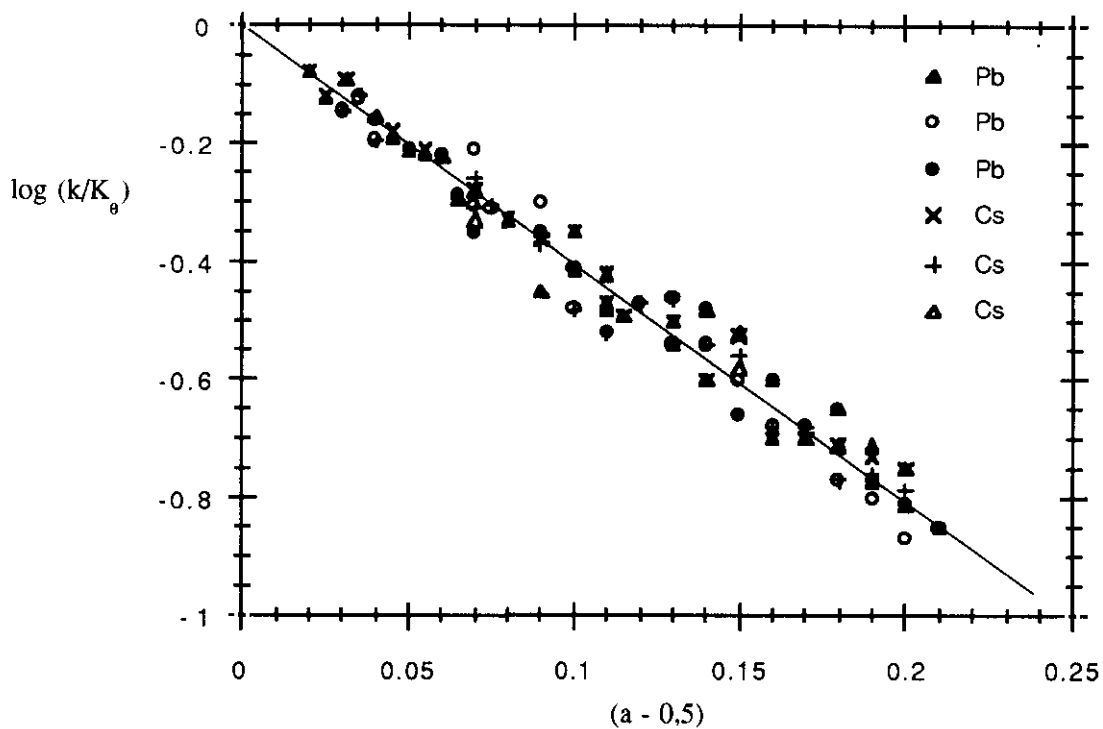


Figura 5.40. Correlación entre  $\log(k/K_0)$  y  $(a - 0,5)$  para la PVP en las mezclas binaria agua/ $\text{Cs}^+$  y agua/ $\text{Pb}^{2+}$  a las temperaturas de 25,0, 30,0 y 37,0°C.

La aplicación de la ecuación de *Katime* et al. a los resultados obtenidos en agua/ $\text{Cs}^+$  da el resultado que se muestra en la figura 5.41. Es decir, se obtiene una recta única, independientemente de la temperatura. El valor extrapolado a  $B\sqrt{MN}_A/K_0\alpha_\eta \rightarrow 0$  permite obtener el valor de la constante de Huggins en condiciones ideales. El valor de  $k_{H0} = 0,470$  es exactamente igual al calculado para el sistema PVP/agua/ $\text{Pb}^{2+}$ , lo que confirma el supuesto de que todas las macromoléculas siguen las leyes límites de las disoluciones poliméricas siempre que se tenga en cuenta su conformación.

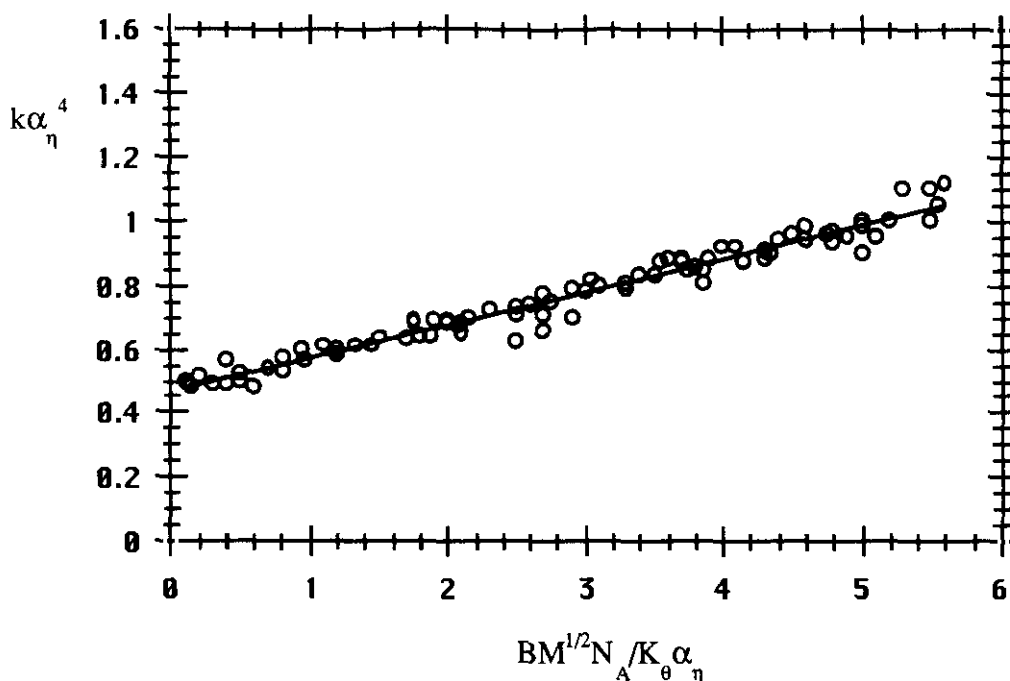


Figura 5.41. Representación de la ecuación de *Katime* et al. para el sistema PVP/agua/ $\text{Cs}^+$ , en el intervalo de temperatura 25,0-37,0°C.

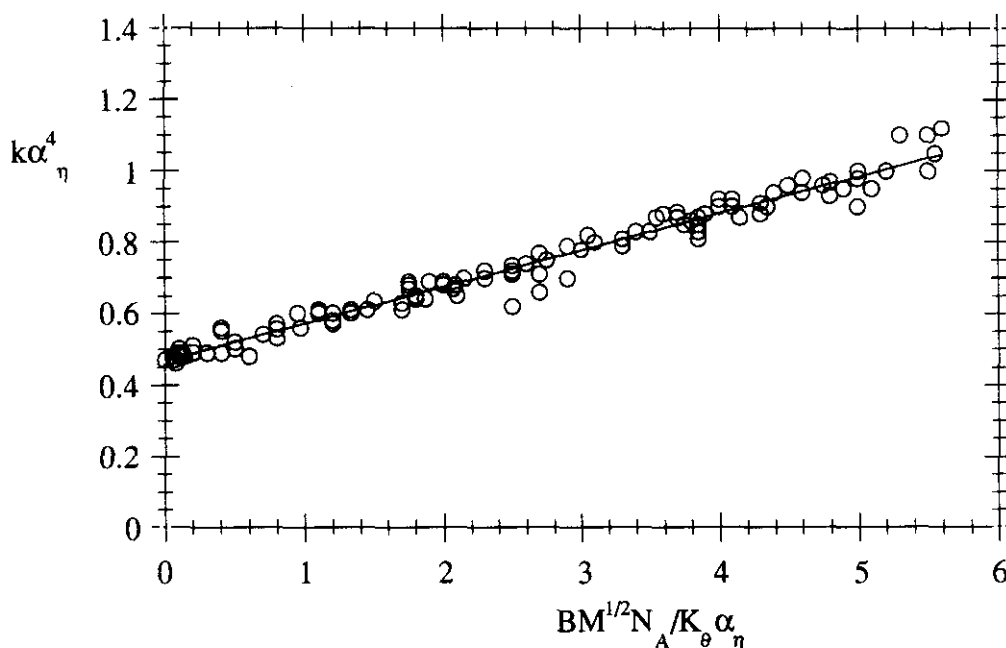


Figura 5.42. Representación de la ecuación de *Katime* et al. para la PVP en agua/ $\text{Pb}^{2+}$  y agua/ $\text{Cs}^+$ , en el intervalo de temperatura 25,0-37,0°C.

Lo dicho anteriormente se confirma simplemente representando  $k\alpha_{\eta}^4$  en función de  $B\sqrt{MN_A}/K_{\theta}\alpha_{\eta}$  para todos los datos obtenidos para ambos sistemas a todas las temperaturas. El resultado se muestra en la figura 5.42, en donde puede verse que se obtiene una recta única y un valor de  $k_{H\theta}$  coincidentes con los reseñados anteriormente.

Para concluir, añadir que se ha prescindido de incluir en los resultados las tablas con los datos correspondientes a los cálculos estadísticos efectuados por estimarse que no aportaban significado alguno a la discusión subsiguiente y que su empleo se ha centrado, fundamentalmente, en la validación de las técnicas instrumentales empleadas.

## **6. RESUMEN Y CONCLUSIONES**

## 6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El objetivo de esta Memoria ha sido estudiar el comportamiento termodinámico de la polivinilpirrolidona en las mezclas agua/ $\text{Pb}^{2+}$  y agua/ $\text{Cs}^+$  en función de la composición del catión metálico, a las temperaturas estudiadas, siendo más significativas para las muestras de más alto peso molecular, como se observa al analizar los diferentes máximos y mínimos que presentan las representaciones de la viscosidad intrínseca frente a las composiciones de los cationes metálicos.

Las técnicas experimentales utilizadas en esta Memoria han sido la viscosimetría, refractometría diferencial y en menor medida la difusión de luz a laser, las cuales han permitido llegar a las siguientes conclusiones:

1. Las determinaciones viscosimétricas y su variación con la composición del catión metálico ha permitido poner en evidencia la existencia de transiciones conformacionales en la polivinilpirrolidona.

2. La aplicación de las teorías de *Burchard-Stockmayer-Fixman* (BSF) y *Kurata-Stockmayer-Roig* (KSR) permite cuantificar la magnitud del fenómeno así como su localización, resultando la primera de ellas más sencilla de tratamiento matemático y de resultados similares a la segunda. Facilitan el cálculo del parámetro  $K_{\theta}$ , proporcional a las dimensiones no-perturbadas del polímero y la del parámetro intermolecular B.

3. De las variaciones del exponente  $a$  y del coeficiente  $k$  de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada, con la composición de los iones metálicos emplados, pueden deducirse que las interacciones atractivas y repulsivas entre la PVP y el disolvente (agua más sal metálica), oscilan asociadas a la concentración del metal del medio y a la temperatura (máximo de interacciones para las composiciones bajas de  $Pb^{2+}$  a  $30,0^{\circ}C$ , constancia de los dos máximos de  $a$  para composiciones de  $Cs^{+}$ , etc.)

4. El parámetro intermolecular, B, muestra asimismo variaciones que son debidas al cambio conformacional, ya que están provocadas por las interacciones con los iones metálicos (atracción a partir de la composición 15% del  $Pb^{2+}$  a  $25,0^{\circ}C$  y del  $Cs^{+}$  a  $30,0^{\circ}C$ ), las cuales inducen que el ovillo macromolecular modifique su conformación, en concordancia con variaciones de  $K_{\theta}$  y  $a$  para todas las temperaturas.

5. Los parámetros viscosimétricos,  $K_\theta$ ,  $B$ ,  $a$  y  $k$ , varían con la composición de la mezcla binaria y la temperatura (variaciones bruscas de  $K_\theta$  y desplazamiento de estas a composiciones mayores), para todos los sistemas estudiados. Variaciones que se deben al cambio conformacional.

6. Que la ecuación de *Katime* et al. se aplica perfectamente a nuestros resultados experimentales, tanto para el  $Pb^{2+}$  como para el  $Cs^+$ , en todo el intervalo de composición estudiado y para las temperaturas 25,0, 30,0 y 37,0°C, permitiendo la obtención de la constante de Huggins,  $k_{H\theta}$ , que resulta ser 0,470, tanto para el  $Pb^{2+}$  como para el  $Cs^+$ . Valor idéntico al obtenido para otros polímeros y autores, confirmando la fiabilidad de las medidas efectuadas.

7. Existe una relación lineal única entre  $\log(k/K_\theta)$  y  $(a - 0,5)$ , si se emplean los valores actuales de  $K_\theta$ , independiente de la PVP, de la temperatura y de la composición de la mezcla binaria.

8. El análisis de la variación del coeficiente de rigidez,  $\sigma$ , con la composición del ión, confirma las conclusiones obtenidas por la del parámetro de las dimensiones no-perturbadas,  $K_\theta$ , indicando, por ejemplo, que el fenómeno aparece con mayor nitidez a 25,0°C, para el  $Pb^{2+}$ , debido, posiblemente, a que es la temperatura más próxima a las condiciones "*theta*".

9. Se ha encontrado que existe una relación lineal única entre distintos parámetros termodinámicos ( $k_{H_\theta}$ ,  $\alpha_\eta$ ,  $B$ ,  $K_\theta$ ), para la PVP, tanto en el disolvente puro como en las distintas mezclas binarias y a todas las temperaturas de trabajo, lo cual indica que el comportamiento hidrodinámico de estos sistemas macromoleculares siguen las leyes límite de las soluciones poliméricas siempre y cuando se tenga en cuenta la conformación actual de la macromolécula.

10. La refractometría diferencial permite detectar la existencia de transiciones conformacionales en polímeros en disolución en sistemas binarios. Viéndose que en el sistema  $Pb^{2+}$ , a la composición 20% del mismo, se produce un aumento de la densidad del polímero, debido a la entrada del metal en el ovillo macromolecular.

## **7. BIBLIOGRAFIA**

## 7. BIBLIOGRAFIA

Abdel-Azim, A.A. y Huglin, M.B., *Polymer*, **23**, 1859(1982).

Agnew, N.H., *J. Polym. Sci., A-1*, **14**, 2819(1976).

Barton, J.K., Goldberg, J.M., Kumar, C.V. y Turro, N.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2081(1986).

Benoit, H., Grubisic, Z., Rempp, P., Decker, D. y Zilliox, J.C., *J. Chem. Phys.*, **63**, 1507(1966).

Billmeyer, F., "*Ciencia de los Polímeros*", Editorial Reverté, Barcelona, 1975.

Birshtein, T.M. y Ptitsyn, O.B., "*Conformations of Macromolecules*". Interscience, New York, 1966.

Borque, L.A., "Tesis de Licenciatura", Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1976.

Brice, B.A. y Halver, M., *J. Opt. Soc. Am.*, **41**, 1033(1951).

Cassassa, E.F. y Eisenberg, H., *J. Phys. Chem.*, **64**, 753(1960).

Cerf, R., "*Cooperative Conformational Kinetics of Synthetic and Biological Chain Molecules*", *Adv. Chem. Phys.*, **33**, 73(1975).

Champetier, G., y Monnerie, L., "*Introducción a la Química Macromolecular*", Editorial Espasa-Calpe. Madrid, 1973.

Cochran, W.G. y Cox, G.M., "*Diseños experimentales*", Editorial Trillas, México D.F., 1987.

Cowie, J.M.G. y Bywater, S., *J. Makromol. Sci.*, **13**, 581(1966).

Cowie, J.M.G. y McEwen, L.J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **25**, 1501 (1987).

Cowie, J.M.G., Mohsin, M.A. y McEwen, L.J., *Polymer*, **28**, 1569 (1987).

Curie, M., *Comptes Rendus (París)*, **158**, 1676(1914).

Díaz, E., "Tesis Doctoral", Facultad de Ciencias. Universidad del País Vasco. Bilbao, 1991.

Dondos, A. y Benoit, H., *Comptes Rendus (París)*, **C271**, 1055(1970).

Dondos, A., Havedraki, V. y Mitsou, A., *Makromol. Chem.*, **176**, 1481(1975).

Dondos, A., *Makromol. Chem.*, **135**, 181(1970).

Dondos, A., *Makromol. Chem.*, **162**, 113(1972).

Dondos, A., Remp, P. y Benoit, H., *Makromol. Chem.*, **171**, 135 (1973).

Ehl, J., Loucheux, C., Reiss, C. y Benoit, H., Makromol. Chem., 75, 35 (1964).

Eliás, H.G., "Macromolecules", Wiley and Sons, New York, 1977. Dos volúmenes.

Evans, J.M., Huglin, M.B. y Stepto, R.F.T., Makromol. Chem., 146, 91 (1971).

Ewart, R.H., Roe, C.P., Debye, P. y McCartney, J.R., J. Chem. Phys., 14, 687(1946).

Farhan, W., "Tesis Doctoral", Facultad de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid, 1984.

Farrigton, D. y Alberty, R.A., "Physical Chemistry", John Willey & Sons Inc., New York, (1974), 4ª Edición.

Fixman, M., J. Chem. Phys., 23, 1656(1955).

Fixman, M., J. Chem. Phys., 69, 1527(1978).

Flory, P.J. y Fox, T.G., J. Am. Chem. Soc., 73, 1904(1951).

Flory, P.J., J. Chem. Phys., 17, 303(1949).

Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, Segunda edición 1953.

Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, Tercera edición 1975.

Flory, P.J., "Statistical Mechanics of Chains Molecules", Interscience, New York, (1969).

- Gallagher, E.K., J. Chem. Phys., **41**, 3061(1964).
- Gargallo, L., Radic, D. y Katime, I., Eur. Polym. J., **16**, 383(1980).
- Gargallo, L., Radic, D. y Katime, I., Eur. Polym. J., **17**, 439(1981).
- Goldsmith, J.R., "*Effects of Air Pollution on Human Health*", Vol 1. Academic Press Inc., New York 1967.
- Gyorgyi, S. y Harris, E.J., Acta Biochem. et Bioph. Acad. Hung., **10**, 57(1975).
- Harrison, A., Wintrobe, B. y Thorn, C., "*Medicina Interna*", Editorial Interamericana. Madrid, 1989.
- Hartel, M., Kossmehl, G. Manecke, G., Wille, N., Worhel, J. y Zerpner, D., Angew. Makromol. Chem., **29**, 30, 307(1973).
- Helfand, E. y Skolnick, J., J. Chem. Phys., **77**, 5714(1982).
- Helfand, E., J. Chem. Phys., **69**, 1010(1978).
- Helfand, E., Wasserman, Z.R. y Weber, T.A., J. Chem. Phys., **70**, 2016 (1979).
- Hock, A., Demmel, U., Schicha, H., Kasperek, K. y Feinendegen, L.E., Brain, **98**, 49(1975).
- Hojo, N. y Shirai, H., Kogyo Kagaku Zasshi, **73**, 1862(1970).
- Hojo, N. y Shirai, H., Nippon Kagaku Kaishi, **73**, 1316(1972).
- Honigschmidt, O. y Horovitz, S., Compt. Rend., **158**, 1796(1914).

Hopfinger, A.J., "*Conformational Properties of Macromolecules*", A.P., New York, 1973.

Horta, A. y Fernández-Piérrola, I., *Macromolecules*, **14**, 1519(1981).

Horta, A., *Macromolecules*, **18**, 1979(1985).

Huggins, M.L., *Chem. Rews.*, **32**, 195(1943).

Karayannidis, P. y Dondos, A., *Makromol. Chem.*, **147**, 135(1970).

Katime, I., Garro, P. y Teijón, J.M., *Eur. Polym. J.*, **11**, 881(1975).

Katime, I., "*Química-Física Macromolecular*", Editorial del Castillo, Madrid, 1979.

Katime, I., Valenciano, R. y Teijón, J.M., *Eur. Polym. J.*, **15**, 261 (1979).

Katime, I. y Aguilar, F., *An. Quím.*, **78**, 246(1982).

Katime, I. y Garai, M., *British Polymer J.*, **15**, 117(1983).

Katime, I., Garai, M. y François, J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **81**, 705(1985).

Katime, I., Ochoa, J.R. y Teijón, J.M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **81**, 783(1985).

Katime, I., Juanes García, F.J. y Sasía, P.M., *Eur. Polym. J.*, **24**, 557(1988).

Katime, I., Huglin, M.B. y Eguía, B., *Eur. Polym. J.*, **24**, 1159(1988).

Katon, J.E., "*Organic Semiconducting Polymers*", Editorial Marcel Dekker, New York, 1970.

Khun, H., J. Chem. Phys., **15**, 843(1947).

Kraemer, E.O., Ind. Eng. Chem., **30**, 1200(1938)

Kratky, O y Porod, G., Recl. Trav. Chim. Pays Bas., **68**, 1106(1949).

Krigbaum, W.R. y Carpenter, D.K., J. Polym. Sci., **14**, 241(1954).

Kruis, A., Z. Physic. Chem., B **34**, 13(1936).

Kumar, C.V., Barton, J.K. y Turro, N.J., J. Am. Chem. Soc., **107**, 5518 (1985).

Kurata, M. y Stockmayer, W.H., Adv. Polymer. Sci., **3**, 196(1963).

Kurata, M., Stockmayer, H. y Roig, A., J. Chem. Phys., **33**, 151 (1960).

Kurimura, Y., Tsuchida, E. y Kaneko, M., J. Polym. Sci., A-1, **9**, 3511 (1971).

Kurimura, Y., Yamada, K., Tsuchida, E. y Kaneko, M., J. Polym. Sci., A-1, **9**, 3521(1971).

Mei, H.J. y Barton, J.K., J. Am. Chem. Soc., **108**, 7414(1986).

Martín, A. y Luna del Castillo, J.D., "*Bioestadística para las Ciencias de la Salud*", Editorial Norma, Granada,1989.

Messiha, F.S., Am. J. Pharma., **145**, 17(1973).

Messiha, F.S., Arch. Int. Pharmacodyn. Ther., **219**, 87(1976).

- Messiha, F.S., Br. Pharmacol., **64**, 9(1978).
- Messiha, F.S., Finnish Found. Alcohol. Estad., **24**, 101(1975).
- Messiha, F.S., J. Phar. Pharmac., **27**, 873(1975).
- Messiha, F.S., Pharmacology, **14**, 153(1976).
- Millaud, B. y Strazielle, C., Makromol. Chem., **180**, 441(1979).
- Nannelli, P. Gillman, H.D. y Block, B.P., J. Polym. Sci., A-1, **13**, 2849 (1975).
- Nannelli, P., Gillman, H.D., Monsimer, H.G. y Advani, S.B., J. Polym. Sci., A-1, **12**, 2525(1974).
- Nannelli, P., Gillman, H.D., Monsimer, H.G. y Advani, S.B., Makromol. Chem., **177**, 2607(1976).
- Nekrasov, B.V., "*Química General*", Editorial Mir, Moscú, 1981.
- Noel, R., Patterson, D. y Somcynsky, T.J., J. Polym. Sci., **42**, 561 (1960).
- Patterson, D. y Delmas, G., Discuss. Faraday Soc., **49**, 98(1970).
- Pavlinec, I., Jergusova, M. y Florian, S., Eur. Polym. J., **18**, 279 (1982).
- Pittman, J.R. et al, Macromolecules, **3**, 105(1970).
- Pouchly, J., Zivny, A. y Solc, K., J. Polym. Sci., **23 C**, 245(1968).
- Ptitsyn, O.B., Viskomol. Soedin, **3**, 1673(1961).

- Ptitsyn, O.B. y Eizner, E., Trans. from Zh., *TecK. Fiz.*, **29**, 1117(1959).
- Reiss, C. y Benoit, H., *Comptes Rendus*, **253**, 268(1961).
- Reiss, C. y Benoit, H., *J. Polym. Sci.*, **C 16**, 3079(1968).
- Reiss, C., *J. Chem. Phys.*, **10**, 1299, 1307(1966).
- Reiss, C., *J. Chem. Phys.*, **10**, 1299, 1319(1966).
- Richards, T.W. y Lemberg, M.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1329(1914).
- Roig, A., Katime, I. y García-Blanco, F., *An. Quím.*, **66**, 757(1970).
- Rollman, L.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2132(1975).
- Samuels, G.J. y Meyer, T.J., *J. Am. Soc.*, **103**, 307(1981).
- Sasia, P.M., "Tesis Doctoral", Facultad de Ciencias. Universidad del País Vasco. Bilbao, 1987.
- Sato, M., Inaki, I. y Takemoto, K., *J. Polym. Sci.*, **15**, 2059(1977).
- Schultz, A.R. y Flory, P.J., *J. Polym. Sci.*, **15**, 231(1955).
- Scott, R.L., *J. Chem. Phys.*, **17**, 268(1949).
- Shambhu, N.B., Theodorakis, M.C. y Digenis, G., *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **15**, 525(1977).
- Skolnick, J. y Helfand, E., *J. Chem. Phys.*, **72**, 5489(1980).
- Soddy, F., "*Chemistry of Radioactive Elements*", Longmans, Green & Co., Londres, 1911.

Sokal, R.R. and Rohlf, F.J., "Biometry", W.H. Freeman & Co., New York, 1981.

Spychaj, T., Lath, D. y Bere, K.D., *Polymer*, **20**, 437(1979).

Stockmayer, W.H. y Fixman, M., *J. Polym. Sci.*, **C1**, 137(1963).

Taylor, W.J., *J. Chem. Phys.*, **16**, 257(1948).

Teijón, J.M., "Tesis Doctoral", Facultad de Ciencias. Universidad Complutense de Madrid, 1977.

Tsuchida, E. y Kaneko, M., *Macromol. Rew.*, **16**, 3975(1981).

Tsuchida, E. y Nishide, H., *Adv. Polym. Sci.*, **24**, 1(1977).

Tsuchida, E., Nishide, H. y Takeshita, M., *Makromol. Chem.*, **175**, 2293(1974).

Tsuetkov, V.N., Eskin, V.E. y Frenkel, S.Y., "*Structure of Macromolecules in Solution*", National Lending Libr. for Science and Tech., Londres, 1971.

Vengerova, N.A., Sukashira, N.N., Kirsh, Y.E. y Kabanov, V.A., *Vyskomol. Soedin. Ser. A*, **15**, 773(1973).

Vira, F., Viras, K., Aroni, F. y Dondos, A., *Eur. Polym. J.*, **10**, 891 (1974).

Volkenstein, M.V., "*Conformational Statistics of Polymeric Chains*", Editorial Interscience, New York, 1963.

Weiner, J.H. y Pear, M.R., *Macromolecules*, **10**, 317(1977).

Yamakawa, H. y Tanaka, G., J. Chem. Phys., **47**, 3991(1967).

Yamakawa, H., "*Modern Theory of Polymer Solutions*", Editorial Harper and Row, New York, 1971.

Yang, J.T., Advan. Protein. Chem., **16**, 323(1961).

Zeller, H.R. y Beck, A., J. Phys. Chem. Solids, **35**, 77(1974).

Zinvy, A., Pouchly, J. y Solc, K., Coll. Czech. Chem., Commun., **32**, 2753(1967).