

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS DOCTORAL

**Propiedades en disoluciones diluidas en poli N-vinil-3,6-  
dibromo carbasol**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Pedro Antonio Galera Gómez**

Madrid, 2015

**PROPIEDADES EN DISOLUCIONES DILUIDAS DE  
POLI N-VINIL-3,6-DIBROMO CARBAZOL**

**MEMORIA**

que presenta

**PEDRO ANTONIO GALERA GOMEZ**

para optar al grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

**de Físicoquímica  
Farmacia  
Complutense. Madrid.**

**Instituto de Plásticos y Caucho  
C. S. I. C.  
Madrid**

**MADRID, MARZO 1977**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

(Madrid)



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



531032665X

FACULTAD DE QUÍMICAS

T1  
544  
GAL

X-53-287495-0

PROPIEDADES EN DISOLUCIONES DILUIDAS DE POLI

N-VINIL-3,6-DIBROMO CARBAZOL

MEMORIA

que presenta

PEDRO ANTONIO GALERA GOMEZ

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

Nº Registro ..... 23721 .....

Departamento de Físicoquímica  
Facultad de Farmacia  
Universidad Complutense. Madrid.

Instituto de Plásticos y Caucho  
C.S.I.C.  
Madrid

Los trabajos correspondientes a esta Memoria han sido realizados en la Sección de Análisis y Control de Polímeros del Instituto de Plásticos y Caucho del C.S.I.C. y en el Departamento de Físico-química de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid durante los años 1973-1976, bajo la dirección conjunta de los Drs. D. JOSE MANUEL BARRALES-RIENDA, Investigador Científico, D. ENRIQUE OTERO AENLLE, Catedrático de Universidad y D. JOSE GONZALEZ RAMOS, Profesor de Investigación, a quienes expreso mi mas sincero agradecimiento por su constante ayuda y permanente magisterio.

Agradezco asimismo a la Dirección del Instituto de Plásticos y Caucho del C.S.I.C. las facilidades concedidas durante la realización del mismo.

Y a todas aquellas personas que de alguna forma han prestado su ayuda, y sin cuya colaboración no habría sido posible la realización del presente trabajo.



INDICE

	<u>página</u>
<u>I. INTRODUCCION</u> .....	1
<u>II. OBTENCION Y CARACTERIZACION DEL POLI N-VINIL-3,6-DIBRO CARBAZOL</u> .....	6
<u>i. Preparación del poli N-vinil carbazol</u> .....	7
a. Purificación del monómero .....	7
b. Purificación del disolvente .....	7
c. Purificación del iniciador .....	8
d. Polimerización del N-vinil carbazol .....	8
<u>ii. Caracterización del poli N-vinil carbazol</u> .....	9
<u>iii. Preparación del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol</u>	12
a. Técnica experimental .....	17
b. Caracterización del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol .....	19
<u>III. FRACCIONAMIENTO DEL POLI N-VINIL-3,6-DIBROMO CARBAZOL</u>	21
<u>i. Precipitación fraccionada</u> .....	21
a. Técnica experimental .....	23
b. Resultados del fraccionamiento .....	24
<u>ii. Cromatografía por exclusión de geles (GPC)</u> .....	28
a. Introducción .....	28
b. Técnica experimental .....	34
c. Resultados experimentales y análisis de datos	34
<u>IV. INCOMPATIBILIDAD EN EL SISTEMA POLIESTIRENO-POLI N- VINIL-3,6-DIBROMO CARBAZOL-TETRAHIDROFURANO</u> .....	52
a. Técnica experimental .....	52
b. Discusión de resultados .....	53

	<u>página</u>
<u>IV. MEDIDA DE PARÁMETROS MOLECULARES</u> .....	57
<u>i. Medidas viscosimétricas</u> .....	57
a. Técnica experimental y resultados .....	57
b. Resultados .....	60
<u>ii. Determinación del peso molecular promedio en número</u> .....	69
a. Parte experimental .....	72
b. Resultados .....	76
<u>iii. Determinación del peso molecular promedio en peso</u> .....	79
a. Medida del gradiente del índice de refracción específico ( $dn/dc$ ); fundamento y descripción del aparato de medida .....	79
b. Calibrado del refractómetro. Técnica de medida .....	80
c. Medidas de ( $dn/dc$ ) para el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol. Influencia del disolvente y la temperatura .....	82
<u>iv. Medida de parámetros moleculares mediante dispersión de luz</u> .....	87
a. Introducción .....	87
b. Breve descripción del aparato .....	88
c. Técnica de medida .....	88
d. Calibrado del fotogoniodifusómetro .....	90
e. Preparación y clarificación de las disoluciones .....	92
f. Análisis de los datos de la dispersión de luz. Representación de Zimm. ....	94
g. Comprobación del dispositivo experimental ...	102
<u>v. Función angular de dispersión</u> .....	104
a. Disolución del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-dietilacetamida .....	104
b. Análisis de la dispersión de luz a altos ángulos. Sistemas conteniendo estructuras supermoleculares .....	110

c. Análisis de los datos de dispersión de la luz en o-diclorobenceno .....	115
d. Interpretaciones cualitativas y consideraciones teóricas .....	117
<u>V. DIAGRAMAS DE TRANSICIÓN DE FASES .....</u>	124
<u>i. Diagrama de transición de fases en moléculas rígidas</u> .....	124
a. Parte experimental .....	126
b. Resultados y discusión .....	127
<u>ii. Determinación de la temperatura de Flory</u> .....	137
a. Determinación experimental .....	138
b. Resultados experimentales .....	140
<u>VI. ECUACIONES VISCOSIMÉTRICAS DE MARK-HOUWINK .....</u>	146
<u>i. Resultados</u> .....	146
<u>ii. Relaciones entre los parámetros de la ecuación de         Mark-Houwink</u> .....	155
<u>VII. APLICACION DE LA TEORIAS DEL VOLUMEN EXCLUIDO .....</u>	158
<u>i. Dimensiones no-perturbadas</u> .....	158
a. Tratamiento de Flory-Fox.Schaeffgen .....	165
b. Tratamiento de Kurata-Stockmayer-Roig .....	166
c. Tratamiento de Kuhn -Burchard-Stockmayer- Fixman .....	168
d. Discusión de los resultados obtenidos .....	170
<u>VIII. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES .....</u>	182
<u>IX. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....</u>	190
<u>X. BIBLIOGRAFIA .....</u>	199

## I. INTRODUCCION

El poli N-vinil carbazol es uno de los polímeros termoplásticos que han alcanzado en el momento actual un gran desarrollo por su gran campo de aplicaciones dentro de la electrónica, fotografía, etc. Su interés reside, por una parte en que posee una considerable estabilidad térmica y por otra en que es un polímero de tipo vinílico que tiene como sustituyentes unos voluminosos grupos aromáticos. Posiblemente su campo de aplicación mas específico reside en el considerable interés como sistema de fotoconducción comercial en potencia. No cabe duda de que este hecho ha llevado a un rápido y cada vez mas creciente interés por el conocimiento de su estructura, comportamiento y propiedades en estado sólido y en disolución por la influencia que tiene tanto su estructura química como física sobre las propiedades eléctricas.

De sobra es conocido que las propiedades de un polímero pueden modificarse en el sentido mas conveniente, según convenga a nuevas aplicaciones, mediante la intruducción de algunos átomos o grupos funcionales, y en muchos casos agrupaciones específicas tanto en la cadena como en los sustituyentes, cuando aquellas presentan cadenas laterales, como es el caso de los polímeros de tipo vinílico. En general uno de los métodos que mas se suelen emplear consiste en la introducción, tanto en una como en otra parte de las señaladas, de átomos de halógenos, como pueden ser el cloro o el bromo.

En la bibliografía existente, se han descrito las modificaciones de este polímero, poli N-vinil carbazol, fotoconductor, mediante la copolimerización del N-vinil carbazol monómero, con otros monómeros de tipo vinílico o con compuestos análogos al N-vinil carbazol o sus derivados (1). Son ejemplos característicos de estos tipos de copolímeros los del N-vinil carbazol y el 9-vinil antraceno (2) y el poli vinil butiral injertado con N-vinil carbazol. También se han estudiado, de una forma muy amplia, los derivados sustituidos del N-vinil carbazol existiendo algunas patentes que cubren los homopolímeros que contienen N-vinil-3,6-dibromo carbazol (3) (4) (5).

Los sustituyentes constituidos por átomos de bromo en las posiciones 3 y 6 se pueden introducir en el monómero, o en un polímero previamente preparado, de acuerdo con los dos procedimientos siguientes.

Uno, mediante la preparación del N-vinil-3,6-dibromo carbazol monómero (6) y su posterior polimerización (7) (8). No obstante, con este procedimiento (7) se ha encontrado que el N-vinil-3,6-dibromo carbazol, monómero, puede polimerizarse fácilmente en estado cristalino, sin fundir, lo que conduce a un polímero de peso molecular bajo, que es soluble en clorobenceno, dioxano y N,N-dimetilformamida. A pesar de todo, la viscosidad intrínseca de este polímero, medida en DMF a 30 °C, es demasiado baja.

El otro camino posible es el de llevar a cabo la sustitución,

mediante una reacción de modificación química en las posiciones 3 y 6, a partir del polímero homólogo poli N-vinil carbazol. La reacción sobre el polímero es muchísimo más útil, tanto desde el punto de vista de la aplicación en problemas básicos de investigación, como por sus enormes posibilidades dentro de preparaciones en gran escala industrial, sobre todo si se tiene en cuenta que tanto la producción de N-vinil carbazol monómero, como su polimerización están ampliamente resueltas. Por ello la reacción sobre el poli N-vinil carbazol, es mucho más práctica que la polimerización del monómero modificado. Además de lo indicado, podemos decir que la preparación de derivados monoméricos del N-vinil carbazol no suele resultar en general nada fácil y además tampoco suele ser muy eficaz.

Se sabe que el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol presenta una fotoconductividad mucho mayor que la del propio polímero de partida (9) (10). El método de bromación ha sido patentado (11) (12). El proceso de bromación del N-vinil carbazol, empleando una solución de bromato-bromuro, transcurre de tal forma, que se obtiene un compuesto bromado con tres átomos de bromo en la molécula (13). Esta reacción es cuantitativa y se ha utilizado como base del desarrollo de un método bromatómico para la determinación del N-vinil carbazol monómero (14). Sin embargo, si se realiza el proceso de bromación de la misma forma y en las mismas condiciones sobre el poli N-vinil carbazol, es decir, con una solución de bromato-bromuro en presencia de ácido sulfúrico del 20%, se obtiene un nuevo polímero que contiene dos átomos de bromo por cada unidad mo

nomérica (15).

Desde el punto de vista estructural, si se compara, tanto el poli N-vinil carbazol como el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol, con polímeros convencionales de tipo vinílico, de estructura mucho más sencilla y menos impedida, aquellos dos, y sobre todo el segundo, tienen un grupo lateral que es enormemente voluminoso y por tanto ha de conferir a la cadena principal muy poca flexibilidad. Por tanto, es de esperar que en una estructura como la del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol se presenten grandes impedimentos estéricos a las rotaciones libres internas. Por todas estas razones, y otras que veremos más adelante, se considera que la de terminación de las propiedades en disolución, del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol y en especial sus dimensiones sin perturbar, son necesarias para llegar a conocer, de una forma precisa, el efecto de estos dos átomos de bromo, situados en las posiciones 3,6, en la rotación alrededor de los enlaces sencillos de la cadena principal.

Los estudios llevados a cabo sobre las propiedades en solución del poli N-vinil carbazol, análogo macromolecular del polímero objeto de nuestro trabajo, han sido sin embargo, mas bien restringidos, centrandose fundamentalmente sobre las propiedades más básicas.

Ueberreiter y Springer (16), han realizado una investigación de las propiedades del poli N-vinil carbazol disuelto en benceno a 25 °C, con fracciones que cubren el intervalo de pesos moleculares entre  $1 \times 10^4$  y  $3 \times 10^6$ . Asimismo han determinado el tamaño

molecular en función de la temperatura, encontrando diferencias en el mismo de hasta un 10% en el rango de 25 y 45 °C.

Naghizadeh y Springer (17) han estudiado mediante las técnicas de dispersión de luz, viscosimetría, sedimentación y presiones osmóticas, las propiedades en solución de una serie de fracciones de poli N-vinil carbazol en benceno y tolueno. A partir de estos datos, calcularon las constantes configuracionales e hidrodinámicas de la macromolécula. La conclusión mas importante, alcanzada por estos autores, se refiere a que las desviaciones de comportamiento, con respecto a los valores empíricos, solo pueden ser explicadas teniendo en cuenta la gran rigidez de la cadena polimérica.

Kuwahara et al. (18), también han llevado a cabo medidas sobre disoluciones diluidas de poli N-vinil carbazol en tolueno, dioxano y benceno, utilizando las técnicas de presiones osmóticas, viscosidad y dispersión de luz, y han encontrado que el tolueno es un disolvente theta a  $37 \pm 1$  °C. Los valores de las relaciones características  $(\langle L^2 \rangle_0 / M)^{\frac{1}{2}}$  y  $\sigma = (\langle L^2 \rangle_0 / \langle L^2 \rangle_{r1})^{\frac{1}{2}}$  resultaron ser  $633 \times 10^{-11} \text{ (cm/mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{g}^{\frac{1}{2}})$  y 2,85 respectivamente. Según los mismos autores, parece que el elevado valor encontrado para  $\sigma$  es debido, fundamentalmente, a la repulsión estérica de los grandes grupos laterales.

Por último, Sitaramaiah y Jacobs (19) también han estudiado las propiedades de este compuesto en diversas soluciones diluidas, llegando a resultados similares a los encontrados por otros autores, que ya hemos mencionado anteriormente (16) (17) (18).

## II. OBTENCION Y CARACTERIZACION DEL POLI N-VINIL-3,6-DIBROMO CARBAZOL

Un primer paso para poder realizar el trabajo que nos habíamos propuesto, consiste en la preparación del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol. De las dos vías posibles de síntesis que existen y están a nuestro alcance, se ha elegido, por las razones expuestas en la introducción, la que utiliza la bromación directa del poli N-vinil carbazol, lo cual hace necesario preparar previamente este polímero.

La polimerización del N-vinil carbazol ha sido llevada a cabo por diversos procedimientos. Térmicamente en el estado fundido sin iniciador (20). La polimerización radical, con iniciadores, conduce a altos pesos moleculares si el N-vinil carbazol está libre de impurezas (21), en especial de compuestos que contengan azufre (22). Ellinger (23) ha puesto de manifiesto que todas las impurezas pueden ser prácticamente eliminadas, o rebajadas hasta límites muy bajos, si la recristalización del monómero se lleva a cabo en metanol. Se pueden usar como iniciadores los peróxidos o el AIBN. Con este último catalizador, se pueden obtener polímeros de alto peso molecular, incluso empleando, tan solo, trazas del mismo.

## 1. Preparación del poli N-vinil carbazol

### a. Purificación del monómero

Para llevar a cabo la polimerización del N-vinil carbazol se ha utilizado un N-vinil carbazol que fue recristalizado tres veces en metanol (24), utilizando una atmosfera de nitrógeno, y se guardó en vacío al amparo de la luz. Su P. de F. fue determinado mediante la técnica de calorimetría diferencial programada, utilizando un equipo Du Pont 900 (Wilmington, Delaware) a 10 °C/minuto. P.F. = 64,5 °C, que coincide con el reseñado en la literatura para este mismo compuesto (24) (25).

### b. Purificación del disolvente (26)

El disolvente, benceno (Merck, A.G.), se mantuvo en agitación durante una semana con ácido sulfúrico concentrado con objeto de eliminar el tiofeno. Después de una decantación cuidadosa del ácido sulfúrico, se lavo repetidas veces con una disolución diluida de hidróxido sódico y posteriormente con agua destilada; el extracto orgánico se secó primero con cloruro cálcico y después con sodio metálico, y se destiló sobre sodio en una columna de destilación de 150 cm de longitud rellena de hélices de vidrio con colector automático. La fracción media, cuando se iba a emplear, se destilaba dos veces en línea de alto vacío sobre hidruro cálcico (Merck, A.G.), considerando entonces el benceno apto para introducirlo en la ampolla de polimerización. Su pureza fue compro

bada por cromatografía gas-liquido, resultando ser muy superior al 99 %.

### c. Purificación del iniciador (27)

El iniciador 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), (Fluka, A. G.), se purificó por cristalización fraccionada. La cristalización se realizaba en un aparato que consta de dos matraces provistos de un sistema para la introducción de disolvente y producto, y separados por una placa de vidrio poroso. Su manejo ha sido descrito con anterioridad (27). El iniciador purificado se guardó a baja temperatura en un frasco topacio. Debido a que el AIBN comienza a descomponerse a 60 °C, su punto de fusión se midió por DSC a 10 °C/minuto, siendo de  $104 \pm 1$  °C.

### d. Polimerización del N-vinil carbazol

En una ampolla con tapón esmerilado, se introdujeron 100 gr de N-vinil carbazol purificado, al cual se le agregan 0,3 gr de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN). El interior de la ampolla fue desgasificado en línea de alto vacío a  $10^{-5}$  mm de Hg durante 4 horas. Desde un matraz se destilaron sobre hidruro cálcico y en la misma línea,  $300 \text{ cm}^3$  de benceno, empleandose una mezcla frigorífica de nieve carbónica y acetona. La mezcla congelada de monómero, iniciador y disolvente, se separó de la línea de alto vacío cerrando la ampolla mediante un soplete. Una vez fundida la mezcla, a temperatura ambiente, se introdujo en un termostato después de

homogenizada y se mantuvo durante 24 horas, a 80 °C.

El polímero fue aislado mediante precipitación utilizando metanol en caliente, ya que este disuelve tanto al monómero como a los restos de iniciador o de sus fragmentos. Se lavó repetidas veces con fracciones de metanol en caliente, después de haber sido separado por filtración. Se secó en una estufa a vacío a 40 °C durante 24 horas. El producto resultante tenía un color blanco y un aspecto pulverulento. Se obtuvieron 83,3 gr, que corresponde a un rendimiento de 83,3 %

#### ii. Caracterización del poli N-vinil carbazol (PVK)

El espectro de absorción de infrarrojo que se muestra en la Figura 1a corresponde al N-vinil carbazol monómero, se aprecian las siguientes bandas de absorción, que de acuerdo con Ellinger (29) pueden atribuirse al grupo vinilo, así una banda de 1640  $\text{cm}^{-1}$  y el doblete que aparece a 1625  $\text{cm}^{-1}$  se deben a la frecuencia de estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{C}$ ; la que aparece a 963  $\text{cm}^{-1}$  a un modo de deformación del enlace  $-\text{C}-\text{H}$  en el grupo  $\text{CH}_2=\text{CH}$  y finalmente la de 866  $\text{cm}^{-1}$  a una deformación fuera del plano de los hidrógenos del grupo  $=\text{CH}_2$ .

Por otra parte (30) (31) en el cristal del carbazol se observan unas fuertes absorciones fuera del plano a 438, 570, 720, 742 y 924  $\text{cm}^{-1}$ ; por otra parte, en el polímero, poli N-vinil carbazol que ha sido orientado por estiramiento y templado las únicas ban-

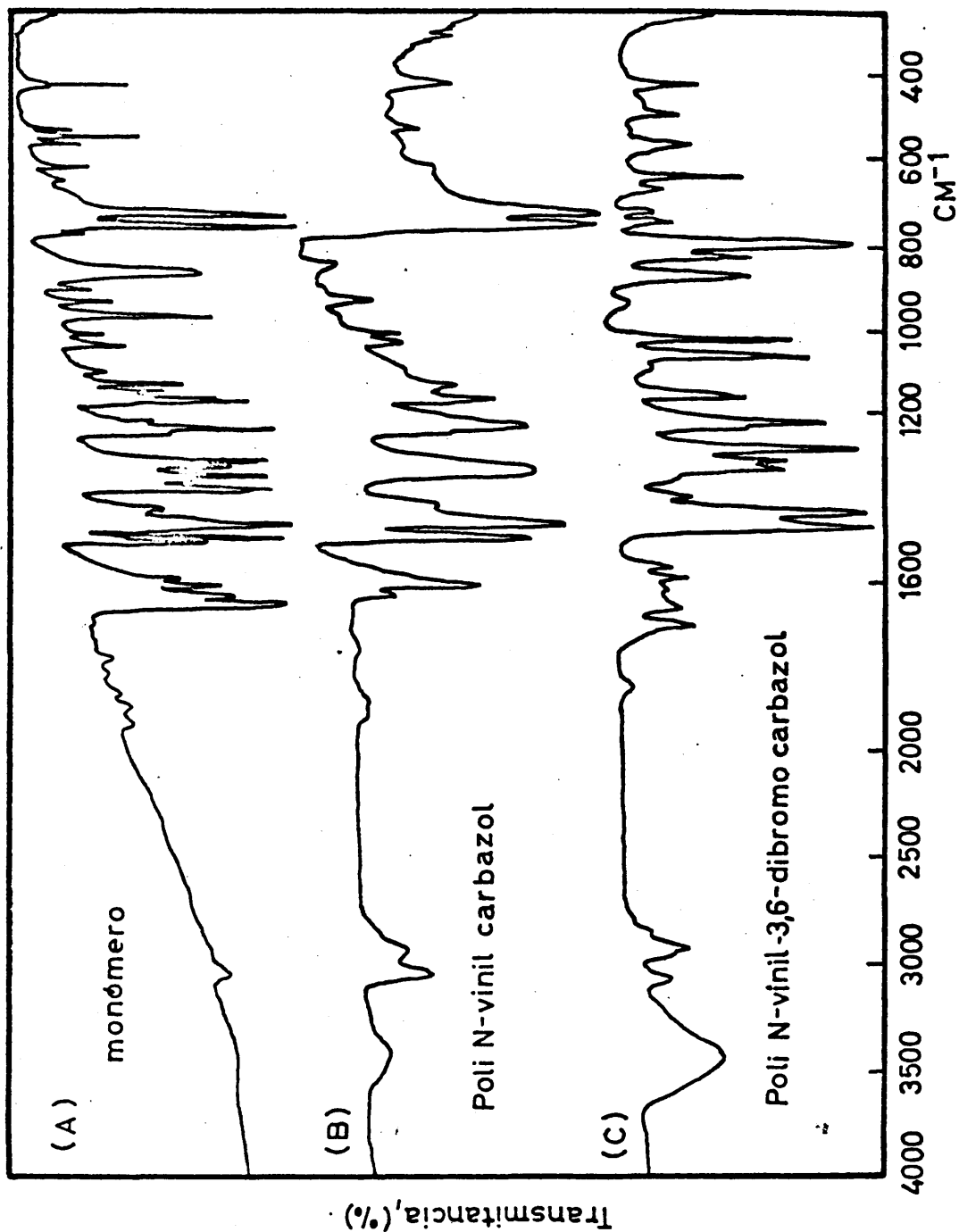


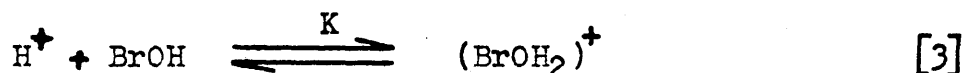
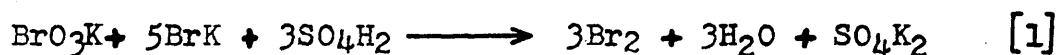
Figura 1. Espectros de absorción de infrarrojo realizados mediante la técnica de pastillas de  $\text{KBr}$ . (a) N-vinil carbazol monómero. (b) Poli N-vinil Carbazol y (c) Poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol.

das que están polarizadas horizontalmente se observan a 425, 725, 746 y 925  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 924  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a una flexión simétrica del anillo del carbazol fuera del plano. Las de 746 y 720  $\text{cm}^{-1}$  se deben posiblemente a las vibraciones  $\gamma$  de los átomos de hidrógeno de los anillos aromáticos que están sustituidos en las posiciones 1,2.

El espectro del PVK que se indica en la Figura 1b presenta las bandas características del grupo carbazol más aquellas otras que se deben a las agrupaciones alifáticas  $-\text{CH}-$  y  $-\text{CH}_2-$ . A 2910  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda característica de la cadena polimetilénica sustituida que no se aprecia ni en el carbazol, ni en el espectro por ejemplo del isopropil carbazol (28). Este espectro es idéntico al de otros poli N-vinil carbazoles preparados mediante otros procesos de polimerización. Además también se puede observar fácilmente la ausencia de bandas correspondientes al doble enlace vinílico que presentaba el N-vinil carbazol monómero, como se ha señalado anteriormente. Al mismo tiempo también existe una ausencia total de las bandas N-H, lo que demuestra que durante la polimerización del N-vinil carbazol no se ha producido ningún tipo de reagrupamiento en el que participase el grupo N-carbazol, como ocurre en algunos otros tipos de polimerización del mismo. (32).

iii. Preparación del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol

El poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol ha sido obtenido por Pielichowski (33) mediante la bromación del poli N-vinil carbazol disuelto en benceno, con una solución de bromuro-bromato, a temperatura ambiente, en presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 20 %. Se aprovecha así la capacidad reactiva que tiene el bromo-catión  $\text{Br}^+$  en las reacciones de sustitución en nucleos aromáticos. Para ello se utiliza el hecho de que el bromuro-bromato en medio ácido origina bromo libre  $\text{Br}_2$  al mismo tiempo que se forma bromo-catión  $\text{Br}^+$  según el esquema siguiente (34) (35):



La constante de equilibrio en la hidrólisis del bromo tiene un valor relativamente bajo,  $4,7 \times 10^{-9}$  a temperatura ambiente. El grado de hidrólisis  $\alpha$  de una disolución de bromo de concentración  $C$  en un medio de acidez de concentración  $[\text{H}^+]$ , viene dada por la relación:

$$\alpha^2 \cdot C^2 \cdot [\text{H}^+] / C \cdot (1 - \alpha) = 4,7 \times 10^{-9} \quad [4]$$

siendo:  $[\text{BrOH}_2^+] = [\text{H}^+][\text{BrOH}] / K$  [5]

y considerando que  $\alpha$  es pequeño en disoluciones ácidas, se obtiene:

$$[\text{BrOH}_2^+] = \alpha \cdot c \cdot [\text{H}^+] / K \approx 7 \times 10^{-5} \cdot c^{1/2} \cdot [\text{H}^+]^{1/2} / K$$
 [6]

para la disolución equivalente de ácido hipobromoso se tiene:

$$[\text{BrOH}_2^+] = c \cdot [\text{H}^+] / K$$
 [7]

de donde se deduce que la concentración de bromo es tanto mayor, cuanto mayor sea la acidez del medio. Razón por la cual es de suma importancia el control de la acidez del mismo.

El examen de la densidad electrónica  $\pi$  del N-vinil carbazol monómero que se muestra en la Figura 1d, calculado por Rembeun et al. (227) mediante el método de HMO, explica en primer lugar la alta reactividad del grupo vinílico hacia los reactivos electrofílicos y la ausencia de iniciación aniónica que es bien característica y conocida en este monómero.

Estos cálculos se realizaron empleando las integrales coulombianas del átomo de nitrógeno  $\alpha_c + \beta$  y las integrales para los enlaces carbono-nitrógeno,  $\beta_{2,3} = \beta_{3,4} = \beta_{3,15} = 0,9\beta$ . Unos parámetros parecidos se han empleado por Pullman (228) para la molécula del carbazol, conduciendo a unos valores muy altos para la densidad electrónica de los protones 3, 6, 1 y 8 y sobre todo existe una evidencia de tipo químico (229) con la que no existe ningún tipo de duda de que estas cuatro posiciones son las mas reactivas, siendo preferentes las 3 y 6.

Igual tipo de cálculos también ha sido realizado por Longuet-Higgins y Coulson (230) alcanzando las mismas conclusiones.

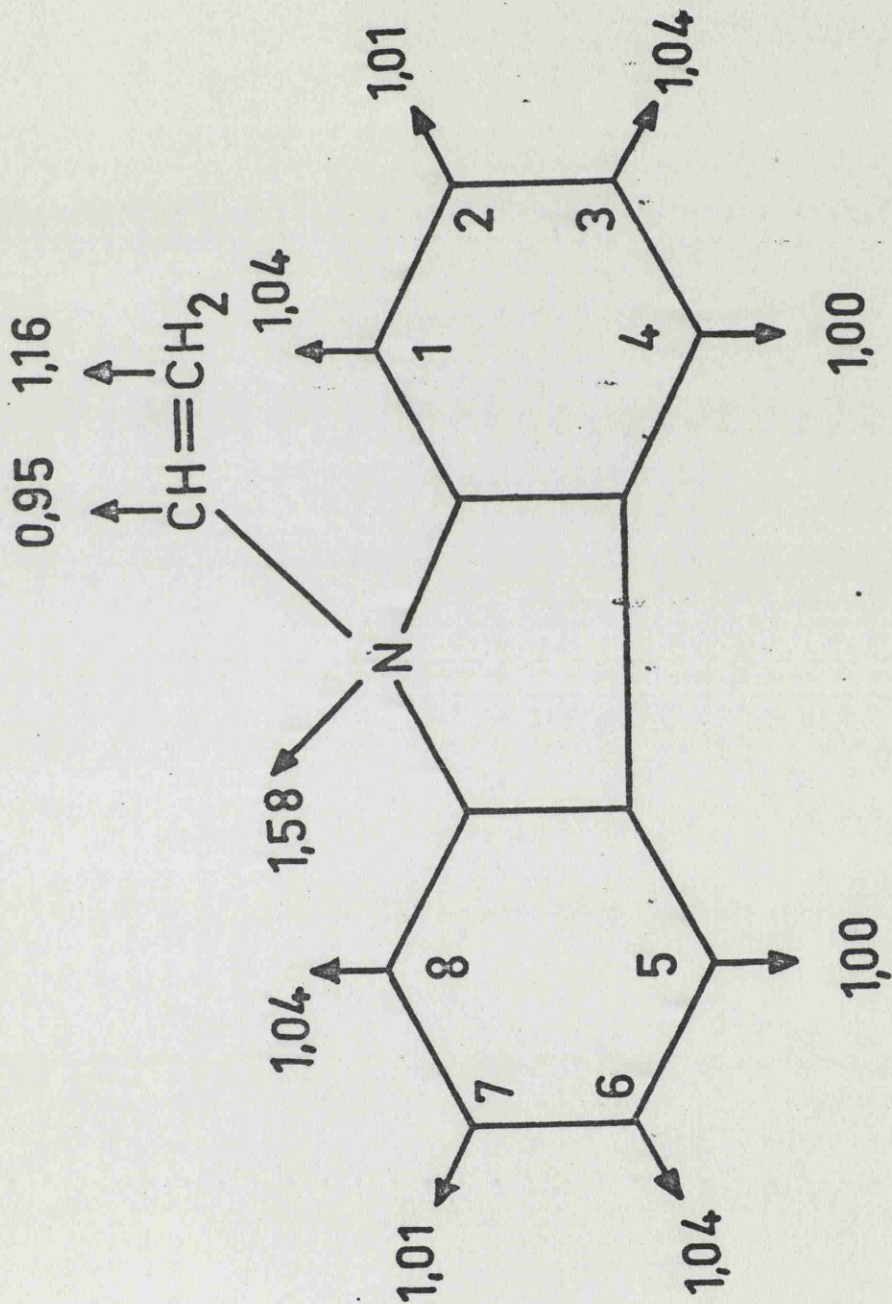


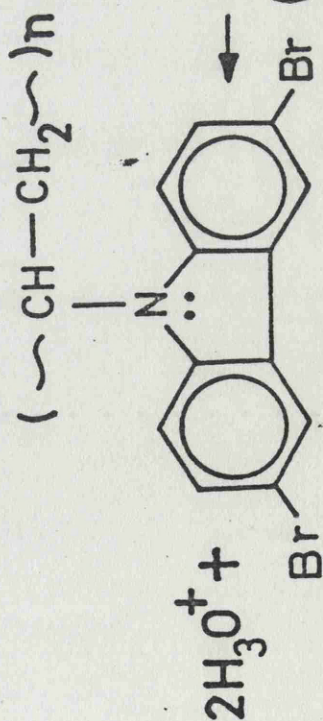
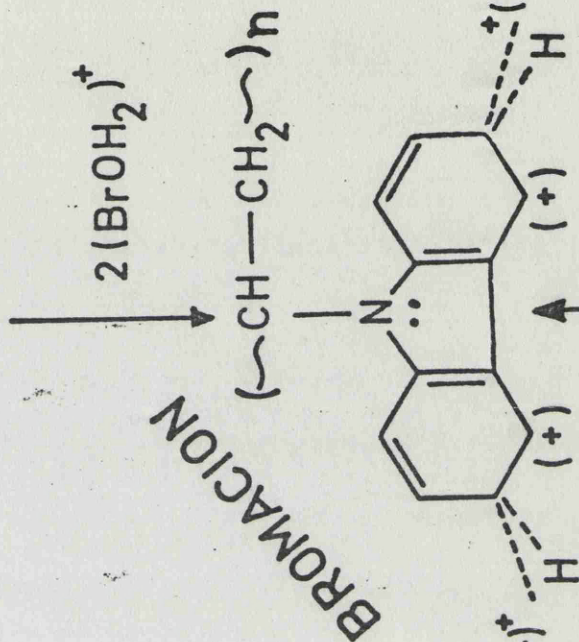
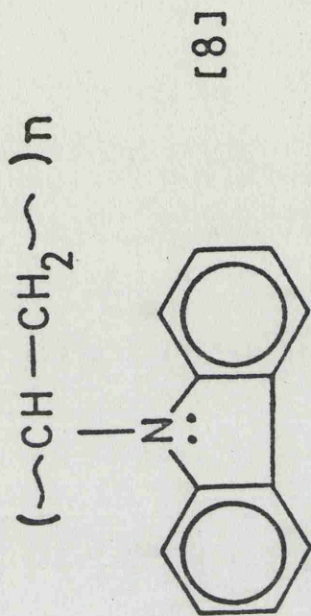
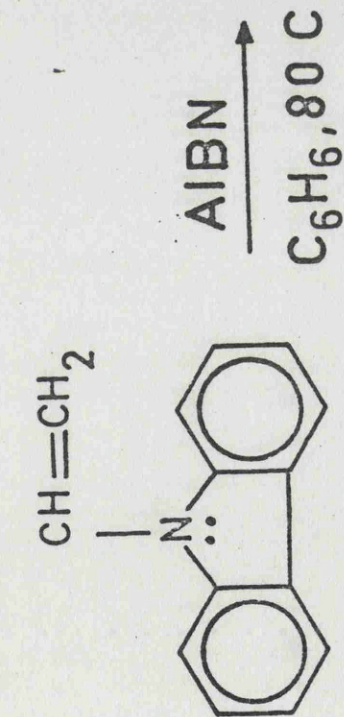
Figura 1 d. Diagrama de distribución de densidad electrónica- $\pi$  del N-vinil carbazol monómero.

cuando se compara la densidad de los electrones  $\pi$  del carbazol con la de los correspondientes del N-vinil carbazol se puede apreciar una pequeña reducción de la carga negativa de los átomos del anillo en la presencia del doble enlace y la alta densidad electrónica del carbono vinílico y del N hacen que el grupo vinílico sea muy reactivo hacia especies cargadas positivamente. Mediante el mismo razonamiento, un ataque nucleofílico está desfavorecido desde el punto de vista energético.

Los anillos bencénicos del carbazol, N-vinil carbazol monómero y del poli N-vinil carbazol deben de contribuir a esta alta densidad electrónica.

Por tanto desde un punto de vista mecanístico se puede prever y así ocurre en la realidad, que las posiciones posibles de bromación son las 3 y 6 y las 2 y 8. Sin embargo en el caso del poli N-vinil carbazol es posible excluir de antemano las dos posiciones 2 y 8 debido fundamentalmente a que están completamente desfavorecidas por los impedimentos estéricos causados por la rotación alrededor de la cadena polimetilénica y los grupos N-carbazol y sobre todo por el gran volumen que estos representan. El mecanismo global de la reacción de bromación de una forma muy esquemática y simplificada en este caso particular puede transcurrir como se indica a continuación en la Figura 1e.

POLIMERIZACION



(etc.)

Figura 1a. Esquemas de la polimerización del N-vinil carbazol y de la bromación del poli N-vinil carbazol para dar poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol

a. Técnica experimental

Para la reacción de bromación se tomaron 20 gr de poli N-vinil carbazol, sintetizado como se ha indicado anteriormente, los cuales se disuelven en 300 ml de benceno y se disponen en un reactor con una agitación muy vigorosa. Mediante un embudo de goteo se añadió lentamente una disolución que había sido preparada con 41,1 gr de BrK, 11,53 gr de BrO<sub>3</sub>K, en 400 ml de agua y otra disolución de 21,1 gr de ácido sulfúrico del 96% diluido cinco veces su volumen. Estas cantidades corresponden a la estequiometría adecuada para sustituir dos hidrógenos por cada unidad monomérica.

La reacción se llevó a cabo a cero grados, controlando la temperatura con un baño de hielo y agua en la oscuridad. El final de la reacción se comprueba con facilidad debido a la persistencia del típico color amarillo verdoso del bromo en agua, causado por la adición de un pequeño exceso de los reactivos.

Una vez finalizada la reacción (dos horas) el contenido del matraz se vertió sobre un filtro tipo büchner con kitasato, aprovechando la particularidad de que el nuevo producto es insoluble en benceno. El polímero quedó retenido en forma de un precipitado blanco esponjoso. Se lavó repetidas veces con metanol, con la finalidad de arrastrar el benceno; después, también varias veces, con agua destilada, para arrastrar las trazas de sales inorgánicas remanentes así como sus productos de reacción y por último con metanol caliente con objeto de preparar el precipitado para un posterior secado exhaustivo. El polímero se secó en vacío a 40 °C duran

te 24 horas. Se obtuvieron 33,58 gr, lo que representa un rendimiento del 91,8%.

La sustancia obtenida presentaba el aspecto de un polvo blanco, muy fino, que, como se verá mas adelante, y mediante técnicas analíticas y espectroscópicas, se puede identificar con el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol.

b. Caracterización del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol

La determinación de contenido en bromo del nuevo producto se ha obtenido siguiendo el método de Schöniger (36), que está basado en la determinación del contenido en bromuro mediante la ignición de la muestra y su valoración como ácido bromhídrico. El análisis elemental del polímero se realizó en un equipo Organic Elemental Analyzer Perkin-Elmer, modelo 240, dando lugar a la siguiente composición:

Carbono: 46,18 %; Hidrógeno: 2,47 % Nitrógeno: 3,42 %; y  
Bromo: 47,93 %.

La composición de acuerdo con la unidad estructural del polímero,  $C_{14}H_9NBr_2$  (P.= 353) sería:

Carbono: 47,9 %; Hidrógeno: 2,56 %; Nitrógeno: 3,99 %; y  
Bromo: 45,5 %.

Los resultados experimentales nos están señalando que los límites obtenidos entran dentro de los de la exactitud del método analítico y por tanto nos están indicando que la reacción de bromación ha transcurrido de una forma cuantitativa al menos por lo que respecta a la cantidad global de bromo, introducida por sustitución, dentro del poli N-vinil carbazol.

En el espectro de absorción de infrarrojo del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol obtenido en la Figura 1c las frecuencias de estiramiento del enlace C-Br, se encuentran en la región de 600 a

500  $\text{cm}^{-1}$  (16,7 a 20,0  $\mu$ ). Esta frecuencia se desplaza hacia una región mas alta para aquellas moléculas que tienen mas de un átomo de bromo; además también se observan dos bandas de absorción separadas. Smets et al (37) han asignado las bandas que aparecen a 1070 y 794  $\text{cm}^{-1}$  al enlace C-Br aromática. Estas dos bandas también aparecen en el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol.

### III. FRACCIONAMIENTO DEL POLI N-VINIL-3,6-DIBROMO CARBAZOL

#### 1. Precipitación fraccionada

La técnica de fraccionamiento tiene por objeto el separar en rangos limitados cada masa molecular de un polímero, que en su origen presenta un amplio intervalo de pesos moleculares, teniendo en cuenta que todas las propiedades del mismo dependen, en un grado mayor o menor, tanto de la masa molecular como de la amplitud o anchura de su distribución. Cuando se quieren efectuar estudios básicos sobre propiedades de polímeros, lo primero que hay que hacer es preparar muestras del mismo polímero con unas distribuciones de masas moleculares lo más estrechas posibles. En la mayoría de los casos también se realiza un estudio secundario pero también interesante, mediante el conocimiento de las distribuciones de pesos moleculares, bien por su relación con los fenómenos de polimerización o bien por la influencia de esta sobre las propiedades tecnológicas de los materiales.

De una forma muy general se puede decir que todos los métodos de fraccionamiento (38) están basados en alguna propiedad que es función de la masa molecular. En el método de precipitación fraccionada, que ha sido utilizado en este trabajo, se aprovecha la menor solubilidad de las especies de mayor peso molecular, cuando se **adiciona** un precipitante a la disolución del polímero, en un buen disolvente del mismo.

De una forma muy simplificada, podemos indicar que la teoría del fraccionamiento preveq después de consideraciones de tipo termodinámico, que el equilibrio de fases en estos sistemas cumple la relación siguiente:

$$\frac{\rho_1''}{\rho_1'} = R_0 e^{AX_1} \quad [10]$$

siendo  $\rho_1'$  y  $\rho_1''$  las fracciones en cada una de las fases, para un componente  $i$ , es decir,

$$\rho_1' = \frac{V' \phi_1}{V' \phi_1' + V'' \phi_1''} \quad [11]$$

$$y \quad \rho_1'' = 1 - \rho_1' \quad [12]$$

en donde las notaciones ' y '' se refieren a la fase sobrenadante y coacervado respectivamente,  $\phi_1$  es la fracción en volumen de la especie  $i$ ,  $V$  los volúmenes,  $R_0 = V'' / V'$ ,  $A$  una constante que tiene un valor positivo y finalmente  $X_1$  es el grado de polimerización de la especie  $i$ .

a. Técnica experimental

El método empleado, descrito con detalle en algunas publicaciones (39) (40), fue utilizado por nosotros en la forma siguiente. Se disolvieron 20 gr de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en 1000 ml de una mezcla de N,N-dimetil acetamida-benceno (1:1 v) que se dispusieron en un matraz de 5 litros. Como agente precipitante se ha utilizado ciclohexano (Panreac, S.A.). Se utilizó este sistema de mezcla ternaria, para el fraccionamiento, por ser mas cómoda, ya que aumenta mucho la solubilidad con el incremento de la temperatura. Al mismo tiempo porque era necesario un gran volumen, lo que se manifiesta en una gran relación del mismo entre el sobrenadante frente al coacervado. Este es uno de los requisitos básicos para aumentar la eficacia del fraccionamiento (41) y por tanto para obtener unas fracciones con una distribución más estrecha.

A la disolución de polímero, se agrega paulatinamente y con vigorosa agitación el precipitante, hasta que aparece una turbidez permanente a la temperatura a la que se quiere llevar la experiencia, en nuestro caso de 25 °C, regulada mediante un baño termostático en el que dispone el matraz de fraccionamiento. El volumen inicial de ciclohexano para la aparición de la primera turbidez fue de 1800 ml. En principio la cantidad de turbidez solamente puede ser observada de forma visual y su cantidad de idéntica forma. En este punto se redisuelve la fase separada por calentamiento y agitación, hasta completa transparencia, después de lo cual se regula el baño a la temperatura de fraccionamiento (25 °C), dejando que

esta se alcance lentamente. La disminución de la temperatura del baño ha de ser lenta para que el proceso de separación de fases sea lo más reversible. Mediante esta técnica, y trabajando en condiciones normales, se puede llegar a obtener en el mejor de los casos, una fracción cada 24 horas. Una vez separadas ambas fases y estabilizada la temperatura a 25 °C, se decanta el sobrenadante en otro matraz de idéntico volumen. El coacervado se recoge mediante solución y redisolución y se precipita con metanol caliente. Finalmente se separa mediante filtración en un büchner y se lava repetidas veces con metanol en caliente. Se seca en vacío a 40 °C durante 24 horas. Se repiten las mismas etapas hasta obtener doce fracciones.

#### b. Resultados del fraccionamiento

Los resultados del fraccionamiento se han recopilado en la Tabla 1. En la segunda columna se indican las masas para cada una de las fracciones obtenidas; en la tercera el tanto por ciento correspondiente a cada una de ellas y en la cuarta se han representado los acumulados, según el método de Schulz (42), para la distribución integral, que se representa en la Figura 2.

En este método se supone que la mitad de la fracción consiste o está formada por moléculas que tienen unos pesos moleculares por debajo del promedio del peso molecular, determinado para la fracción, y que la otra mitad lo tiene por encima. La fracción en peso acumulada  $C(M_1)$ , para la fracción  $i$ , se calcula entonces su

Tabla 1. Resultados del fraccionamiento mediante precipitación fraccionada a 25 °C de una muestra bruta de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol empleando el sistema N,N-dimetil acetamida-benceno (1:1)/ciclohexano.

Fracción	w <sub>1</sub> (g)	w <sub>1</sub> (%)	C (M <sub>1</sub> )
1	1,4902	7,9885	92,0116
2	1,6787	8,9989	87,5121
3	1,8532	9,9344	78,0454
4	1,4755	7,9097	69,1234
5	1,5800	8,4699	60,9336
6	1,3026	6,9828	53,2072
7	1,2983	6,9598	46,2359
8	1,7879	9,5843	37,9639
9	1,8459	10,1633	28,0900
10	1,9688	10,5540	17,7314
11	1,2976	6,9560	8,9764
12	<u>1,0257</u>	<u>5,4984</u>	2,7429
	18,6544 g	100,00 %	

Rendimiento del fraccionamiento = 93,28 %

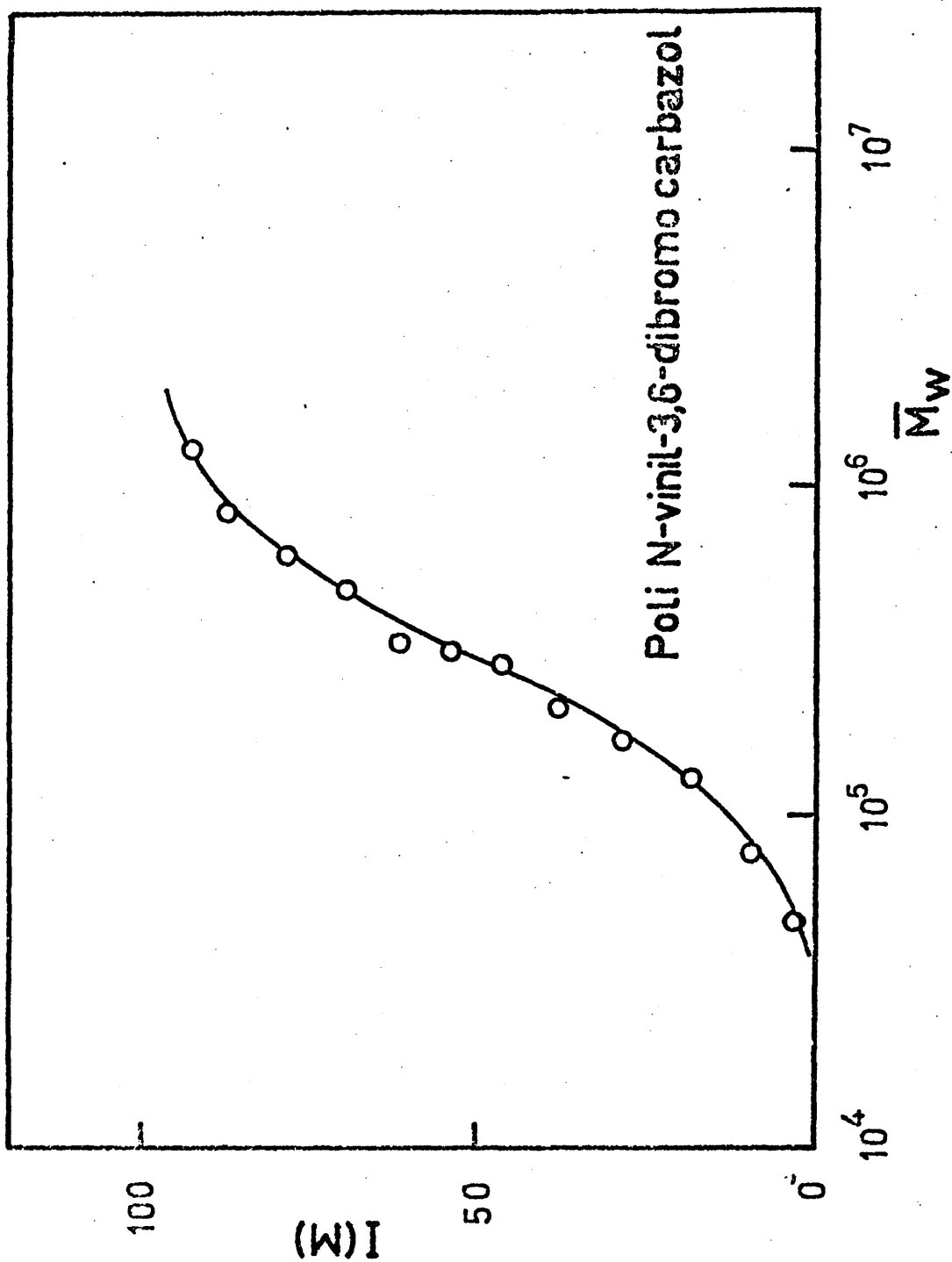


Figura 2. Curva de la distribución integral calculada según el método de Schulz (42) para el caso de una muestra de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol.

mando la mitad de su fracción en peso  $w_1$ , al peso de todas las fracciones anteriores, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C(M_1) = \frac{1}{2} w_1 + \sum_{j=1}^{i-1} w_j \quad [13]$$

La curva de la distribución integral se obtiene a partir de la representación de  $C(M_1)$  frente a  $M_1$ . La diferenciación gráfica de esta curva nos lleva a la curva de distribución diferencial de la muestra. Posteriormente se hará un análisis detallado de la misma, usando métodos estadísticos (43).

## ii. Cromatografía por exclusión de geles (GPC)

### a. Introducción

La cromatografía en fase líquida mediante la exclusión en geles es una técnica químico-física muy reciente (44), que permite fraccionar con rapidez las sustancias macromoleculares y obtener sus pesos moleculares promedio en número y peso, su polidispersidad y sobre todo su distribución. El calibrado universal (45) (46) y el acoplamiento de la técnica viscosimétrica (47) (48) han hecho aumentar de una forma insospechada las posibilidades experimentales de esta técnica. Las dos permiten la caracterización de todo polímero, independientemente de la naturaleza química y de su estructura.

Cuando no se disponen de fracciones bien caracterizadas, se puede utilizar una curva de calibrado siempre que el tamaño del soluto sea el factor que controla la separación, de acuerdo con el mecanismo de la misma. Mediante estudios realizados con viscosidades de disoluciones diluidas de polímeros, se ha puesto de manifiesto que las macromoléculas en solución pueden describirse como una esfera hidrodinámica equivalente (49). De acuerdo con este principio, el volumen hidrodinámico,  $V$ , de la esfera, se define mediante la ley de viscosidad de Einstein,

$$[\eta] = K(V/M) \quad [14]$$

en donde  $[\eta]$  es el índice de viscosidad límite,  $V$  el volumen hi-

hidrodinámico de la macromolécula,  $M$ , su peso molecular y  $K$  una constante. Esta ecuación muestra que el producto  $[\eta]M$  es una medida directa del volumen hidrodinámico de la macromolécula y sugiere el empleo de  $\log [\eta] \cdot M$ , en lugar de  $\log M$ , en el calibrado, frente al volumen de elución, en un cromatograma de GPC. Esta representación se la conoce como curva de calibrado universal. Por tanto, si el relleno de la columna, condiciones dinámicas de la misma, disolvente, velocidad de elución y temperatura permanezcan constantes, entonces, con un volumen de elución determinado se debe de cumplir la relación siguiente:

$$\log [\eta]_P \cdot M_P = \log [\eta]_{PS} \cdot M_{PS} \quad [15]$$

En esta expresión el subíndice  $P$  se refiere al polímero que se está analizando y el  $PS$  al mismo tipo de determinación cuando se emplean patrones de poliestireno. Una conclusión evidente, e inmediata, es que los polímeros tendrán diferentes representaciones de  $\log M$  frente al volumen de elución en la curva de calibrado, al menos que tengan la misma relación entre  $[\eta]$  y  $M$ .

También la ecuación [15] se puede transformar en una relación entre  $M_{PS}$  y  $M_P$  empleando las ecuaciones de Mark-Houwink para el poliestireno y el polímero que se está analizando (50)(51). Sustituyendo las respectivas ecuaciones de Mark-Houwink para los dos polímeros en la ecuación [15] y ordenando se obtiene:

Tabla 3. Características de la muestra de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol obtenidas por medidas directa de GPC.

Muestra	Ve	$[\eta]_{GPC}$	Mn	Mw	Mn*	Mw*	Mpico	$[\eta] \times Mpico$
7	33,0	29,2	271.400	3.715.000	1.000.000	5.350.000	2.310.000	6,75x10 <sup>7</sup>
8	33,8	22,7	347.000	2.590.000	1.290.000	3.985.000	2.267.000	5,15x10 <sup>7</sup>
9	34,9	17,9	130.500	723.000	467.000	927.000	658.000	1,18x10 <sup>7</sup>
10	35,8	13,8	97.500	206.000	319.000	343.000	330.800	4,56x10 <sup>6</sup>
11	36,7	10,7	55.900	124.000	167.000	194.000	180.000	1,93x10 <sup>6</sup>
12	37,8	7,4	26.400	44.900	61.200	62.500	61.800	4,58x10 <sup>5</sup>

(\* ) Despues de corregidos de la dispersión axial.

$$\log M_p = \frac{1}{1 + \alpha_p} \times \log \frac{K_{PS}}{K_p} + \frac{1 + \alpha_{PS}}{1 + \alpha_p} \log M_{PS} \quad [16]$$

donde  $K_{PS}$ ,  $\alpha_{PS}$  y  $K_p$   $\alpha_p$  son las constantes de Mark-Houwink para el poliestireno y el polímero que se está investigando

$$[\eta]_p = K_p \cdot M^{\alpha_p} \quad [17]$$

$$[\eta]_{PS} = K_{PS} \cdot M^{\alpha_{PS}} \quad [18]$$

Sin embargo las constantes de la ecuación de Mark-Houwink no se suelen conocer para el polímero, en el disolvente que se está empleando en GPC; no obstante, también es posible emplear una relación tan simple como la ecuación del calibrado universal [16].

Si cuando la separación depende solamente del tamaño del soluto, y los disolventes que se emplean en los experimentos de GPC son muy buenos para el poliestireno, hinchando muy bien el gel de esta substancia que rellena las columnas y además el disolvente es también bueno para el poliestireno utilizado como patrón y el polímero que es objeto de caracterización y además ambos tienen unas interacciones similares polímero-disolvente, es decir,  $\alpha_{PS} \approx \alpha_p$ , entonces la raíz cuadrada de la distancia extremo-extremo sin perturbar  $[\langle L^2 \rangle_0]^{\frac{1}{2}}$ , puede suponer que es un parámetro de calibrado universal (52). La ecuación [14] ha sido generalizada por Flory-Fox (53) a;

$$[\eta] \cdot M = \phi \alpha^3 [\langle L_0^2 \rangle]^{3/2} \quad [19]$$

en donde  $\phi$  es una constante universal que a menudo se denomina constante de Flory y  $\alpha$  el coeficiente de expansión de la macromolécula a causa de las interacciones polímero-disolvente. Cuando dos polímeros tienen similares interacciones polímero-disolvente, sus valores de  $\alpha^3$  son muy similares y es evidente de acuerdo con la ecuación [19] que  $[\eta] \cdot M$  y  $[\langle L^2 \rangle]^{3/2}$ , serán ambos parámetros de calibrado universal (52) (54) (55). Los pesos moleculares  $M_{PS}$  y  $M_P$  se relacionan entonces por la siguiente expresión:

$$\log M_P = \log M_{PS} + \log [\langle L_0^2 \rangle / M]_{PS} \cdot [M / \langle L_0^2 \rangle]_P \quad [20]$$

en donde  $[\langle L_0^2 \rangle / M]^{1/2}$  es una constante para el polímero, independiente del peso molecular y del volumen de elución. Para un disolvente de theta cuando  $\alpha = 1$  y  $\underline{a}$  es 0,5, la ecuación [17] se reduce a la de Mark-Houwink,

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} \cdot M^{1/2} \quad [21]$$

en donde  $K_{\theta}$  es una constante que es igual a  $\phi [\langle L_0^2 \rangle / M]^{3/2}$ .

La ecuación [20] es además equivalente a

$$\log M_P = \log M_{PS} + (2/3) \cdot \log (K_{\theta,PS} / K_{\theta,P}), \quad [22]$$

que puede ser considerada como un caso particular de la ecuación [16] .

La interpretación de los resultados de cromatografía de exclusión en geles (GPC) del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol, preparado por bromación selectiva de su análogo el poli N-vinil carbazol, es bastante más complicada que en el caso de otros polímeros vinílicos lineales. Esto puede ser debido a que el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol está compuesto de unidades estructurales que tienen no solamente unos voluminosos grupos laterales que le confieren una cierta rigidez de la cadena, sino que al mismo tiempo, estos sustituyentes también serán muy polares debido a los dos átomos de bromo situados en las posiciones 3,6 del N-carbazol. Mientras que la presencia de grupos sustituyentes voluminosos en los polímeros vinílicos (19) (56) (57) no parece ser que tenga un efecto muy marcado en la cromatografía de exclusión en geles, su polaridad si puede afectarla en forma apreciable. Así, por ejemplo, Ouano et al. (58) han sugerido que los valores usualmente bajos de la retención de la poli bicicloheptano sulfona (PBCHS), en relación a su verdadero peso molecular, determinado por dispersión de luz, puede explicarse a causa de que la PBCHS se asocia fuertemente con el  $\text{CHCl}_3$ , probablemente a través de puentes de hidrógeno. El incremento en el índice de polidispersidad aparente y las colas de las fracciones de bajo peso molecular, pueden también ser explicadas por el mismo fenómeno, es decir, por una fuerte interacción del disolvente que puede conducir a una permeabilidad mucho menor en la fase estacionaria, conduciendo por lo tanto, a unos volúmenes de retención muchos mas bajos.

### b. Técnica experimental

Los resultados de GPC se han obtenido con un cromatógrafo de exclusión en geles Waters Associates Modelo 200, a 25 °C, utilizando tetrahidrofurano como eluyente y con una velocidad de flujo de 1 ml/minuto nominal. Durante las experiencias de trabajo se empleó como cámara termostática para todo el equipo, una habitación termostaticada a  $25 \pm 0,5$  °C. Un esquema simplificado del dispositivo experimental se muestra en la Figura 3.

Los patrones de poliestireno, utilizados como referencia, en el calibrado, presentan una distribución muy estrecha y han sido descritos en una reciente publicación (59). Estos valores no coinciden, en términos exactos con los datos suministrados por Pressure Chemical Co., pero son razonablemente aceptables en relación con los obtenidos a partir de medidas directas de  $\bar{M}_w$  y  $\bar{M}_n$ . Sus características, así como las obtenidas con la técnica de reciclado, se dan en las Tablas 2a y 2b.

En las muestras utilizadas, la concentración de polímero inyectado fue del orden de 2-3 mg/ml. El volumen de elución,  $V_e$ , se calcula a intervalos de 5 ml (cuenta), partiendo del punto inicial de inyección hasta la aparición del pico correspondiente.

### c. Resultados experimentales y análisis de datos

En primer lugar se ha aplicado el tratamiento del calibrado universal (45) (46), utilizando los datos que suministra el cromat-

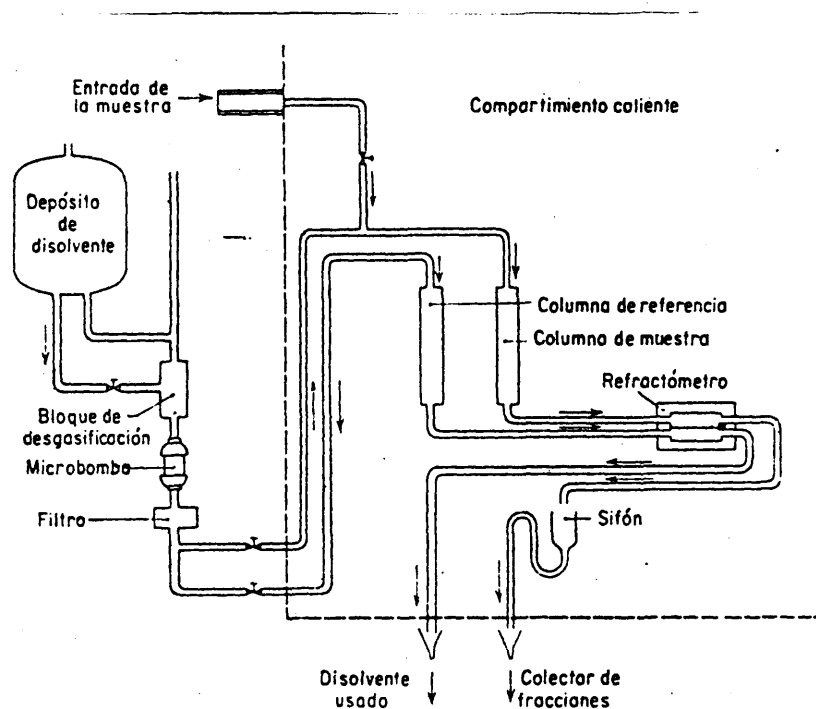


Figura 3. Esquema de un aparato de cromatografía por exclusión en geles Waters-Associates, Modelo 200.

Tabla 2a. Características de los poliestirenos patrones empleados en las experiencias de GPC a 25 °C con tetrahidrofurano como eluyente.

Muestra	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_{pico}$	$[\eta].M$
5.000	5.000	4.600	5.000	$2,52 \times 10^4$
51.000	51.000	49.000	50.000	$1,5 \times 10^6$
97.000	98.200	96.200	97.000	$4,53 \times 10^6$
411.000	411.000	392.000	402.000	$5,13 \times 10^7$
860.000	867.000	773.000	830.000	$1,85 \times 10^8$

Tabla 2b. Características de los poliestirenos patrones (59)

Muestra	$\bar{N}_w/\bar{N}_n^{**}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ (reciclado)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ (60)	$\sigma_{ap}$
51.000	1,041	1,027	1,022	0,73
98.200	1,021	1,008	1,006	0,65
411.000	1,048	1,007	1,005	0,75
867.000	1,120	1,006	1,008	1,04

(\*\*) Determinado por Fressure Chemical Co.

tógrafo en la forma usual. La interpretación de los resultados es fácil en tanto en cuanto no se tenga en cuenta la dispersión axial. Sin embargo, varios autores han sugerido una serie de métodos de corrección basados en la técnica de desconvolución. No obstante estos métodos son difíciles de manipular desde el punto de vista matemático y de cálculo largo y tendioso. Recientemente Marais et al. (59a) han propuesto un método en que se puede evaluar la polidispersidad de una fracción eluida a un determinado volumen de elución, como una función de la distribución del peso molecular de la muestra y la dispersión axial.

Los resultados obtenidos en algunas de las fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol a 25 °C en tetrahidrofurano se han incluido en la Tabla 3. En la Figura 4 se representan algunos valores

En la segunda columna se dan los valores del  $V_e$  medidos en el pico de los cromatogramas, en la tercera las viscosidades intrínsecas obtenidas a partir de los datos que suministra el viscosímetro automático que se emplea como detector, en la cuarta y quinta se dan los promedios calculados sin tener en cuenta la dispersión axial y en la sexta y séptima los correspondientes después de ser corregidos.

Para el cálculo de la masa molecular en el pico se ha supuesto que cada una de las fracciones tiene una distribución del tipo logarítmica normal, con lo que el máximo del pico de la misma se puede calcular a partir de las dos expresiones que se indican a con

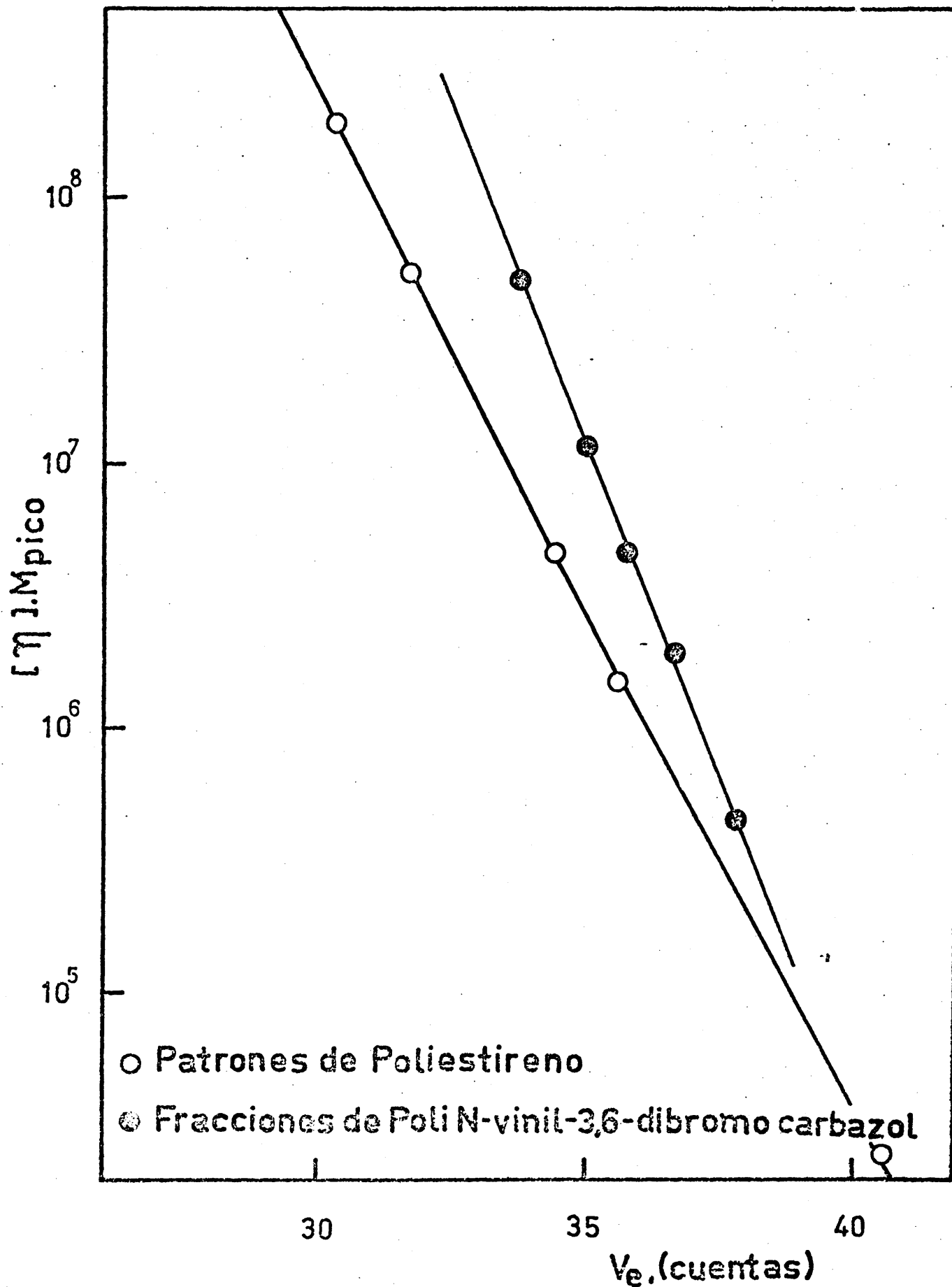


Figura 4. Representación del volumen hidrodinámico  $[\eta] \cdot M_{pico}$  frente al volumen de elución  $V_e$  para una serie de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol.

tinuación (61);

$$\bar{M}_w = M_{\text{pico}} e^{\beta^2/4} \quad [22 \text{ a}]$$

$$\bar{M}_n = M_{\text{pico}} e^{-\beta^2/4} \quad [23 \text{ b}]$$

Esta aproximación de suponer una distribución logarítmica normal es correcta haciendo la hipótesis de que las fracciones tienen el mismo tipo de distribución que la muestra de donde proceden, es bastante plausible y ha sido plenamente demostrada. El que la mezcla bruta obedezca a este tipo de distribución, será considerado posteriormente al analizar los datos de distribución de pesos moleculares mediante métodos estadísticos. En la columna octava de la Tabla 3 se incluyen los valores del peso molecular en el pico del cromatograma  $M_{\text{pico}}$  y en la novena los del producto  $[\eta] \times M_{\text{pico}}$  que a su vez han sido representados gráficamente en la Figura 4. En primer lugar podemos observar que los valores correspondientes a las muestras de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol no caen sobre la línea de calibrado universal obtenida con muestras bien caracterizadas de poliestireno.

De todo lo que antecede podemos concluir que la aplicación del calibrado universal, en cualquiera de sus aproximaciones, no es adecuado para explicar los datos experimentales obtenidos con el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol, a 25 °C, empleando THF como eluyente.

Por este motivo se han utilizado las medidas directas que nos suministra el acoplamiento de las técnicas de GPC y la viscosimetría automática. Las viscosidades intrínsecas de cada uno de los volúmenes eluidos, correspondiente a cada fracción, se han obtenido con la ayuda de un viscosímetro automático FICa, que da un error en las medidas de los tiempos menor de 1/1000 de segundo.

La medida de la viscosidad intrínseca de cada una de las subfracciones, de cada fracción, nos ha permitido con el empleo de la ecuación viscosimétrica en THF, a 25 °C, obtenida como se indicará mas adelante;

$$[\eta] = 1.25 \times 10^{-3} M^{0.80} \quad [23]$$

Determinar los valores del peso molecular correspondientes a cada una de las subfracciones. En la Tabla 5 se han incluido los datos correspondientes, obtenidos en cada experiencia, empleando las técnicas acopladas de cromatografía de exclusión en geles-viscosimetría automática. A título de ejemplo en la Tabla 4 se describe el protocolo de una de las medidas realizadas con la fracción F-8. En la primera fila se dan los valores de cada una de las áreas de las 12 subfracciones. A partir de estas áreas, de la concentración inicial del polímero y otras constantes del aparato, se calculan las concen

tracciones porcentuales para cada una de las subfracciones. La viscosidad intrínseca para cada una de ellas se ha calculado como se indica a continuación (47). Si se define la viscosidad específica como  $\eta_{sp} = (t - t_0)/t_0$  y se suponen que no existen correcciones de energía cinética, podemos obtener la viscosidad reducida si conocemos la concentración  $C_1$  de polímero en cada cuenta del sifón. Este dato se puede obtener a partir de la señal del refractómetro diferencial, que en cada momento, da una indicación que es proporcional a la concentración de polímero que pasa por el mismo. De esta forma, el área del cromatograma es directamente proporcional a la cantidad de polímero inyectado. Por ello el área correspondiente a cada sifonada es proporcional a la cantidad  $m_1$  de polímero en la subfracción; por tanto  $m_1/m = S_1/S$ . Puesto que se conoce el volumen del sifón,  $v$ , la expresión anterior puede escribirse como:

$$C_1 = (S_1/S) \cdot (m/v) \quad [24]$$

y por tanto la viscosidad específica viene dada por la siguiente expresión:

$$\eta_{sp}^i / C_1 = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \cdot \frac{l}{C_1} = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \cdot \frac{S}{S_1} \cdot \frac{v}{m} \quad [25]$$

Es necesario también tener en cuenta la corrección debida al volumen muerto que existe entre el refractómetro y el sifón, con objeto de obtener el valor real de  $S_1$ , que corresponde a la viscosidad que se ha medido y por tanto al valor real de  $C_1$ . Normalmente para la determinación de la viscosidad intrínseca se recurre a la re-

presentación de  $\eta_{sp}/C$  frente a  $C$ . Esta representación no es posible en nuestro caso. Sin embargo a las concentraciones tan bajas en que se trabaja a la salida del cromatógrafo, las diferencias que existen entre la viscosidad reducida y los valores extrapolados que darían lugar a la viscosidad intrínseca, según la ecuación de Huggins (71), introducen errores mucho menores de un 2 %.

A partir de la ecuación [25] se obtienen los valores de las viscosidades intrínsecas correspondientes a cada una de las subfracciones, en la cuarta columna de la Tabla 4 figuran los valores de las mismas. Por otra parte, mediante la ecuación [23] es posible determinar los pesos moleculares correspondientes, en la quinta columna de esta Tabla se recopilan los pesos moleculares.

En la Figura 5 se representa el cromatograma de exclusión de geles (GPC) de la Fracción F- 8 y las viscosidades intrínsecas correspondientes a cada subfracción.

Además es posible comprobar la validez del razonamiento expuesto aplicando la ecuación siguiente;

$$[\eta] = \frac{\sum [\eta]_i C_i}{\sum C_i} \quad [26]$$

Esta ecuación para el caso de disoluciones muy diluidas cumplirá con que la viscosidad reducida de una fracción  $\eta_{sp}/c_1$  es igual a la viscosidad intrínseca  $[\eta]_1$ , de donde se puede escribir que,

$$[\eta] = \left[ \sum (t_1 - t_0) / t_0 \right] \cdot V/m \quad [27]$$

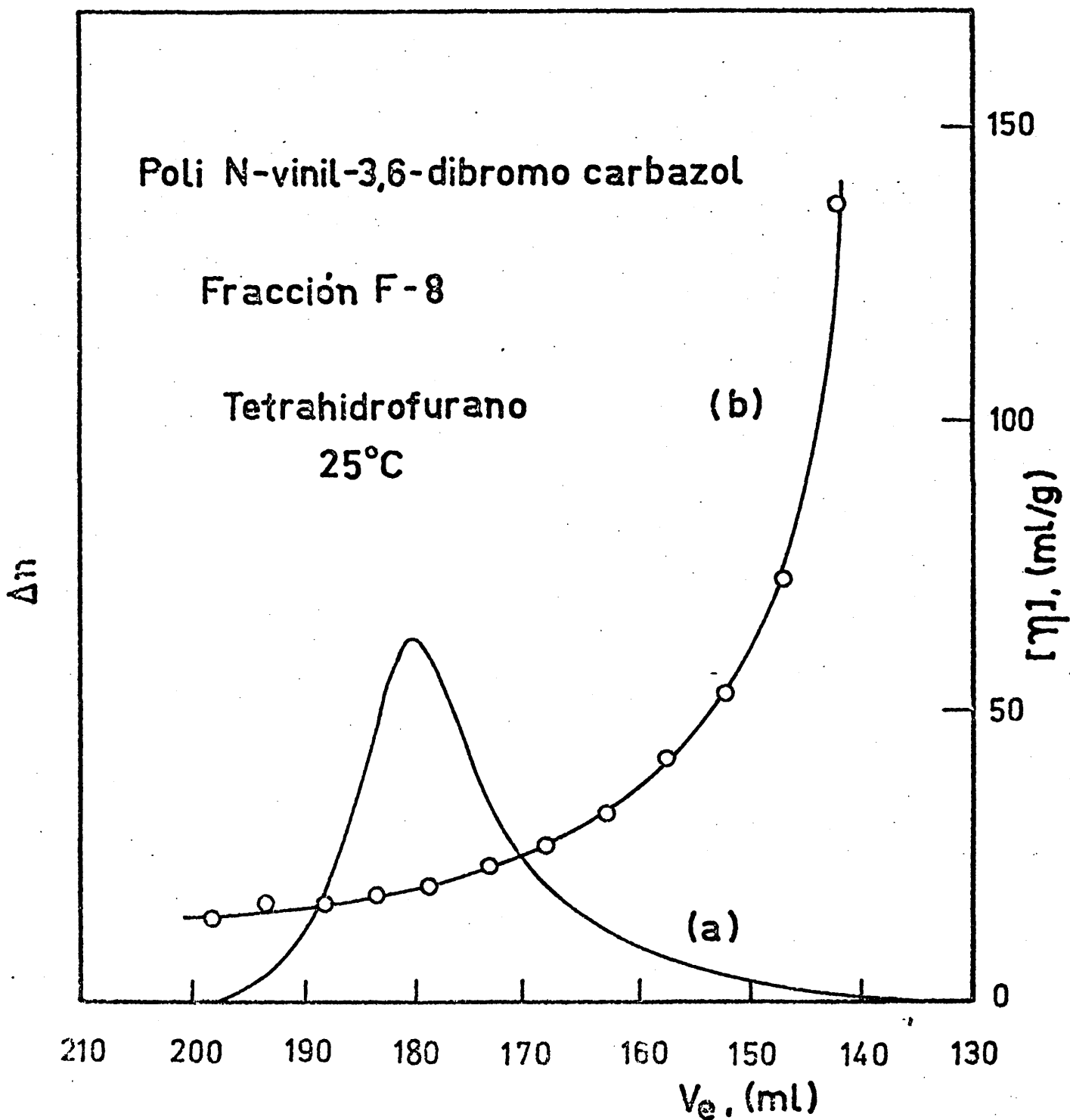


Figura 5. Cromatograma de GPC de la fracción de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol F-8 en THF a 25°C, (a). Representación de las viscosidades intrínsecas frente al volumen de elución  $V_e$ ; obtenido con la misma fracción (b).

Por tanto el valor de la viscosidad intrínseca se puede calcular, fácilmente, a partir de los valores conocidos de  $m$ ,  $V$  y los valores de  $t_1$  y  $t_0$ . Esta ecuación nos indica que en el intervalo de concentración utilizado los valores de  $[\eta]$  son independientes de la concentración  $C_1$ . En otras palabras, el valor de  $[\eta]$  no depende de los resultados dados por el refractómetro y la medida de las áreas del cromatograma.

Un hecho muy importante de resaltar y de tener en cuenta, tanto para la comprobación del método como para la contrastación del polímero, así como si alguna de sus propiedades ha sido modificada a su paso por la columna, es que el valor de  $[\eta]$  calculado según la expresión anterior y el determinado directamente sobre la muestra total deben de coincidir.

En la Tabla 5 se incluyen los resultados correspondientes a una serie de fracciones empleando la técnica acoplada de cromatografía de exclusión en geles-viscosimetría automática y se comparan a su vez con los resultados obtenidos empleando las técnicas de dispersión de luz y viscosimetría y se puede concluir que existe una buena concordancia de los resultados según las diferentes técnicas.

Tabla 4. Características obtenidas de un diagrama de GPC de la fracción F-8 de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en tetrahydrofurano a 25 °C.

	$S_1(I)$	$C_1(\%)$	$[\eta]_1$	$M_1$
1	0,800	0,39	137,2	1.998.000
2	2,000	0,98	72,5	900.000
3	3,500	1,71	53,2	611.000
4	5,750	2,82	41,9	453.000
5	9,500	4,65	32,6	331.000
6	16,125	7,90	26,7	258.000
7	26,375	12,92	23,7	222.000
8	48,900	23,96	19,6	175.000
9	55,713	27,30	18,2	160.000
10	26,400	12,93	17,7	154.500
11	7,500	3,67	17,5	152.000
12	1,550	0,76	13,9	114.000
	<u>204,11</u>	<u>99,99</u>		

$$[\eta] = \sum C_1 \cdot [\eta]_1 / \sum C_1 = 22,7 \quad [\eta]_{\text{Ubbelohde}} = 22,6 \text{ cm}^3/\text{g.}$$

$$\overline{M}_w = 216.000 \quad \overline{M}_w, \text{ dispersión de luz} = 208.000$$

$$\overline{M}_n = 187.000 \quad \overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.16$$

Por otra parte el análisis de estos resultados teniendo en cuenta el calibrado universal se muestran en la Figura 6. Hay que señalar que las cargas elevadas en GPC conducen normalmente a una eficiencia relativa a causa de los gradientes de viscosidad abruptos que se crean. Una gran diferencia de densidad entre la solución y el disolvente, también puede dar lugar a un excesivo aumento de la anchura de los cromatogramas. Dos mecanismos se han propuesto para explicar estos fenómenos: el primero de ellos es la exclusión secundaria que se origina por la obstrucción de los poros a las moléculas más grandes por las moléculas más pequeñas, que difunden más rápidamente. En situaciones normales esto tiene lugar en los poros más pequeños con moléculas de peso molecular menor de 2000. La incompatibilidad se produce por las fuerzas de interacción de tipo repulsivo entre las moléculas de soluto y el gel de poliestireno. Se observa sobre todo con solutos que son muy diferentes del poliestireno, como puede ser el poliacetato de vinilo. Altgelt (62) (63) ha descrito a su vez el denominado fenómeno de exclusión secundaria.

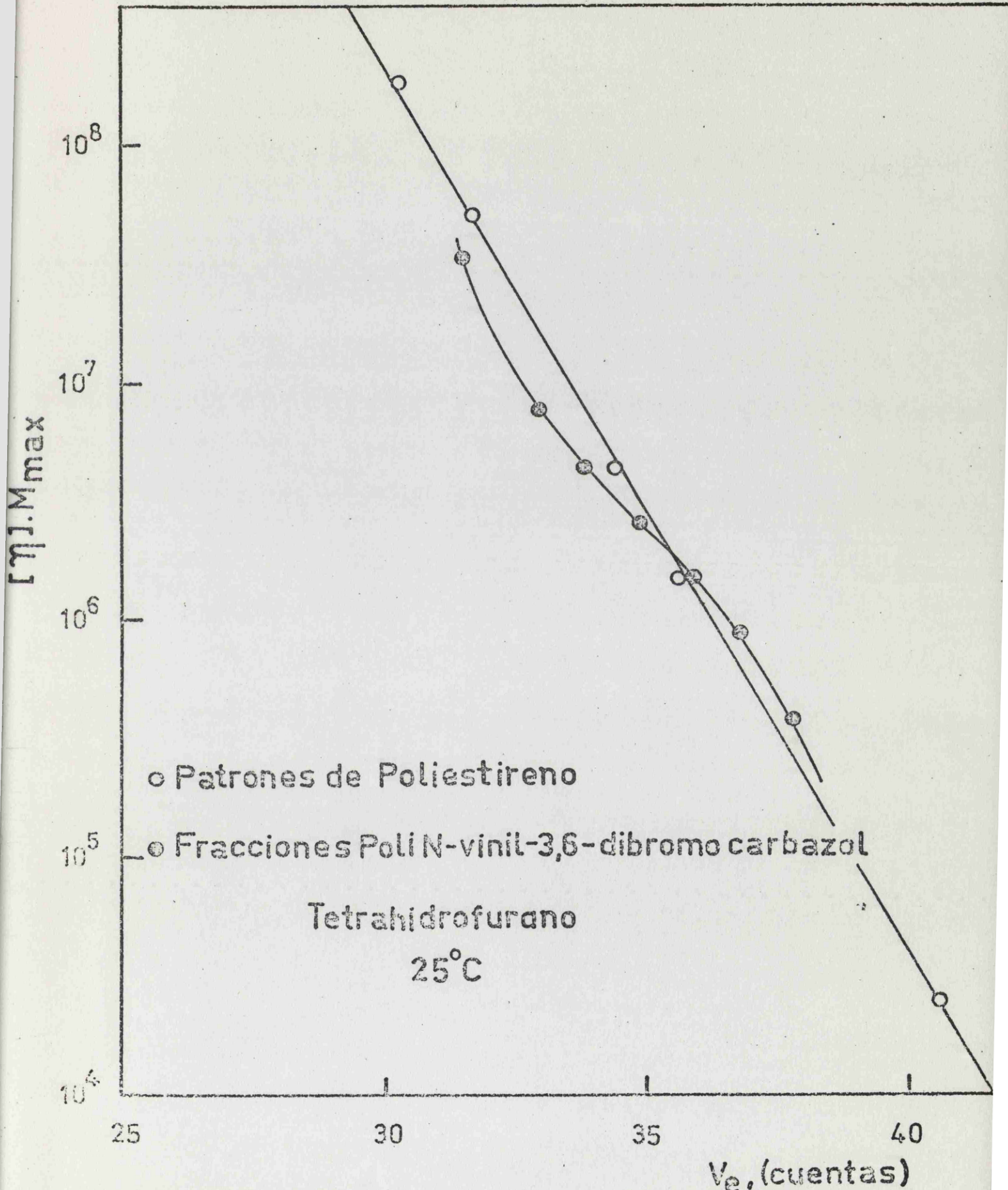


Figura 6. Curva de calibrado universal establecida sobre muestras de poliestireno patrones y de muestras fraccionadas de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en THF y 25°C según las condiciones experimentales indicadas en el texto.

Otro efecto que se puede encontrar bajo condiciones de carga elevada es una exclusión adicional debida a la incompatibilidad entre la muestra y el gel. Incompatibilidad de dos tipos diferentes de polímeros ha sido ya descrita, en la literatura, por algunos autores (64) (65) (66) (67) (68). Este efecto está causado por una baja entropía de mezcla entre las diferentes macromoléculas, que no puede superarse, aun, incluso, con calores de mezcla que sean relativamente positivos y que, de esta forma, conducen a energías libres de mezclas también positivas. En consecuencia, no tiene lugar la mezcla, es decir, se produce una separación de fases a concentraciones de polímero suficientemente altas. La separación de las fases depende tan solo de la estructura tamaño y concentración de los dos polímeros y no viene afectada por el disolvente. La aparición de fases debida a incompatibilidad tiene lugar tanto en buenos como en malos disolventes.

En GPC un polímero es el gel, el otro es la muestra. En este sentido la separación de fases supone la exclusión completa. Sin embargo, la exclusión completa sería un caso extremo y no es nada fácil que se pueda encontrar en la práctica. No obstante la exclusión parcial debida a incompatibilidad tiene lugar y puede ser demostrada (69) (70). Como ha señalado Altgelt (63), el desplazamiento que se produce en la curva del calibrado universal de  $[\eta].M$  frente a  $V_e$ , no puede ser debido a hinchamiento ni a rigidez de la cadena.

Tampoco puede ser explicado mediante una exclusión secundaria

y solo se puede atribuir a un efecto que provenga de una interacción repulsiva entre el soluto y el gel, es decir a una incompatibilidad

Desde otro punto de vista, el efecto de la incompatibilidad está restringido a un juego limitado de las condiciones experimentales. Mientras el peso molecular de la muestra debe de ser suficientemente bajo como para permitir cargas altas, desde otra consideración, ha de ser bastante elevado como para rebajar lo suficiente la entropía de mezcla y así compensar el término entálpico en la ecuación termodinámica:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad [27 a]$$

A medida que disminuye el peso molecular el efecto de incompatibilidad puede hacerse muy bajo llegando a ser inapreciable para valores de masas moleculares muy bajas, dependiendo naturalmente de la pareja polímero-disolvente.

De una forma general se puede decir que la exclusión secundaria se presenta en el intervalo de bajos pesos moleculares, mientras que la incompatibilidad predomina cuando se trata de masas moleculares elevadas.

Este razonamiento explica los resultados correspondientes a la Figura 6 donde se puede apreciar que la masas moleculares mayores se excluyen más rápidamente por predominar la incompatibilidad

parte superior de la curva, mientras que en las masas moleculares mas pequeñas predomina la exclusión secundaria.

Tabla 5. Características de una serie de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol obtenidas mediante diversas técnicas y procedimientos.

Fracción	$[\eta]$	$[\eta]_{\text{GPC}}$	$\overline{M}_w$ (GPC)	$\overline{M}_n$ (GPC)	$M_{\text{máx}}$	$\overline{M}_w$ (LS)
3	57,2	57,8	698.000	591.000	642.000	602.000
7	28,6	29,2	295.000	262.000	278.000	285.000
8	22,6	22,7	216.000	187.000	201.000	208.000
9	17,4	17,9	158.000	150.000	154.000	166.000
10	13,8	13,5	112.000	103.000	107.000	129.000
11	10,7	10,7	83.000	77.500	80.200	78.000
12	6,8	7,4	52.000	47.800	49.900	48.800

#### IV. INCOMPATIBILIDAD EN EL SISTEMA POLIESTIRENO-POLI N-VINIL-3,6-DIBROMO CARBAZOL-TETRAHIDROFURANO.

La compatibilidad de dos polímeros disueltos en un mismo disolvente requiere que su entalpía libre de mezcla sea negativa. En la mayoría de los casos esto no ocurre y la incompatibilidad es casi una regla general, siendo para el caso de polímeros que no sean polielectrolitos, independiente del disolvente (64) (65) (66).

La incompatibilidad en estos sistemas ternarios viene determinada por la exclusión mutua de las dos especies macromoleculares, que se separan en dos fases, cada una de las cuales es más rica en uno de los constituyentes. Para un sistema polímero (1), polímero (2), disolvente, con el primero de masa molecular constante, el máximo de la curva binodal correspondiente será tanto mayor cuanto mayor sea la masa molecular del segundo componente. Es decir el máximo de la curva se desplaza a concentraciones más diluidas.

##### a. Técnica experimental

Para determinar el diagrama de fases ternario del sistema poliestireno-poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol-tetrahidrofurano, se dispuso la mezcla de los dos primeros componentes en distintas proporciones en diez tubos de 15 ml, provistos de sus respectivos agitadores de vidrio; el poliestireno utilizado procedía de Dow Unquinesa, S.A., siendo su peso molecular promedio en peso, determinado

en este trabajo mediante la técnica de dispersión de luz de  $\overline{M}_w = 334.000$  y su viscosidad intrínseca determinada en tolueno a  $25^\circ\text{C}$  de  $[\eta] = 98,8$  ml/g que corresponde a  $\overline{M}_v = 273.000$  (70 a). Como muestra de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol se ha empleado el product  
bruto obtenido en el presente trabajo y cuyos promedios de peso molecular son, como se verá en el apartado correspondiente a distribuciones de pesos moleculares, de  $\overline{M}_w = 422.000$  y  $\overline{M}_n = 188.000$  y  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.24$ .

En cada uno de los tubos se agregó la cantidad correspondiente de tetrahidrofurano con el fin de que el polímero se hinchara, manteniendo para ello el conjunto de los componentes, en contacto durante nueve horas. Posteriormente se dispusieron dichos tubos en un baño a  $25^\circ\text{C}$ , y se añadían cantidades crecientes de tetrahidrofurano hasta que se apreciaba una nítida transparencia. Los tubos se mantenían abiertos al ambiente y se apreciaba la presencia de dos fases cuando, a causa de la vaporización del disolvente, la disolución adquiría una cierta opalescencia; así como por la aparición de burbujas en el seno de la misma, las cuales se podían apreciar con la ayuda de una lupa. En este momento se pesaba la cantidad de disolvente por diferencia.

#### b. Discusión de resultados

En la Tabla 6 se recopilan las fracciones en peso de poliestireno, poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol y tetrahidrofurano correspondientes a la curva binodal de la Figura 7, de donde es fácil com

probar que, para este sistema, hay una amplia zona bifásica que cubre gran parte de la superficie del diagrama, lo que se debe a la fuerte interacción de ambos polímeros (65). Dado que los dos polímeros por separado presentan buena solubilidad en tetrahidrofurano, las interacciones polímero-disolvente tendrán poca importancia frente a la interacción poliestireno-poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol que es la causa determinante de la separación de fases conforme se demuestra en las disoluciones para el sistema formado por dos especies **poliméricas** y disolvente (65).

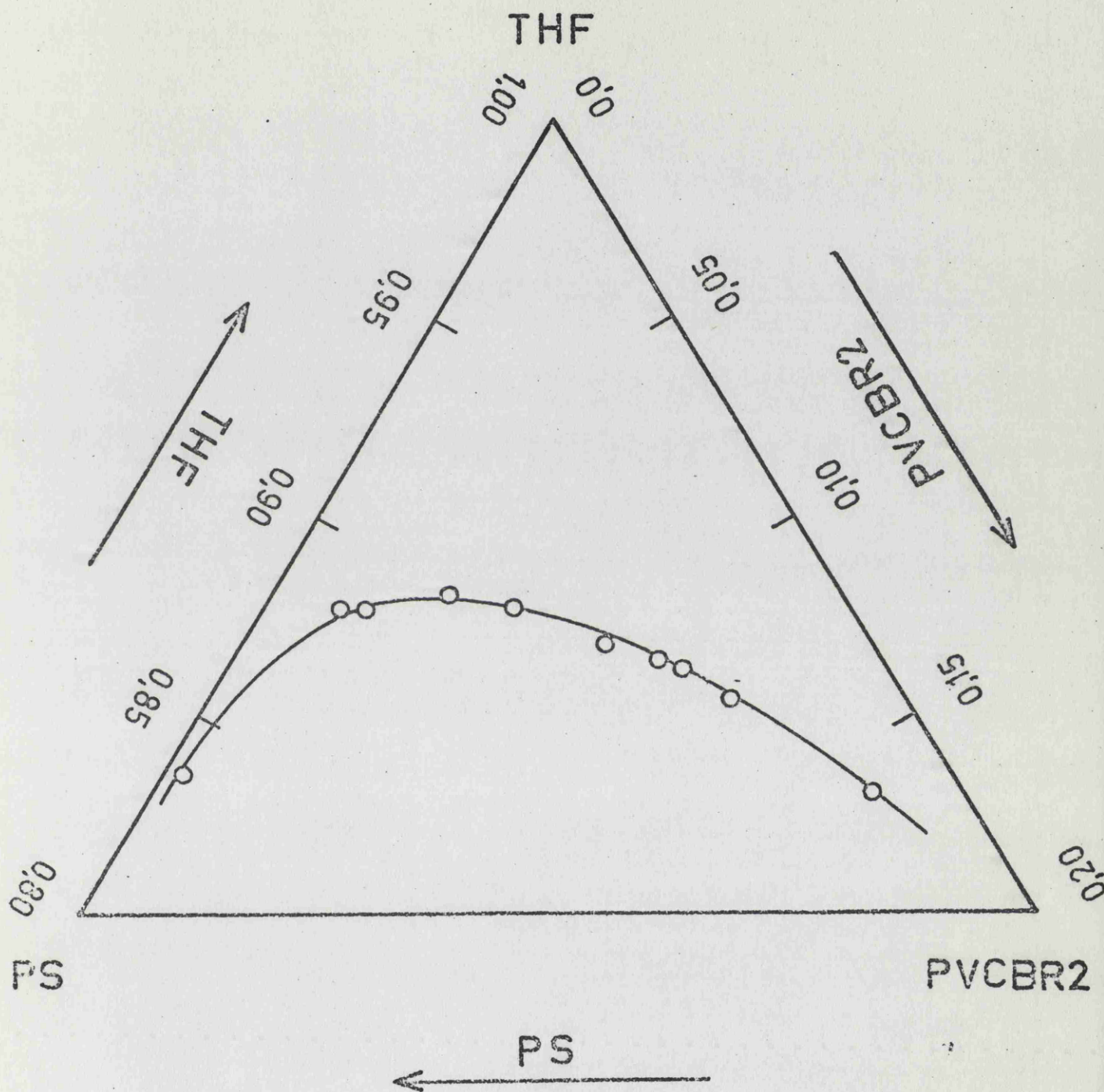


Figura 7. Diagrama de fases ternario del sistema poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol-poliestireno-tetrahidrofurano.  
PVCBR2 = poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol.  
PS = poliestireno.  
THF = Tetrahidrofurano.

El diagrama fue realizado a una temperatura constante de 25 °C.

Tabla 6. Datos de composición obtenidos para el trazado del diagrama de fases ternario formado por poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol-poliestireno-tetrahidrofurano a 25 °C.

Muestra	Poliestireno %	PNVCBR <sub>2</sub> %	THF %
1	3,4	11,0	85,5
2	3,8	9,5	86,6
3	1,6	15,2	83,2
4	4,6	9,0	86,4
5	5,0	7,8	86,8
6	7,4	5,4	87,2
7	8,2	3,7	88,1
8	10,3	2,1	87,7
9	16,2	0,3	83,5
10	10,7	1,6	87,7

#### IV. MEDIDA DE PARAMETROS MOLECULARES

##### 1. Medidas viscosimétricas

###### a. Técnica experimental y resultados

Las determinaciones viscosimétricas se realizaron utilizando un viscosímetro tipo Ubbelohde de nivel suspendido, modificado para realizar diluciones sucesivas. El viscosímetro fue construido con un capilar de vidrio Pyrex de 0,40 mm de diámetro interno y 12 cm de longitud, diseñado de tal forma, que la corrección debida a la energía cinética fuese despreciable. Las principales características del mismo se consignan en la Tabla 7. Como se trabajó con disoluciones muy diluidas, menos del 1 % no se tuvo en cuenta el cambio de densidad con la concentración.

La forma de operar con este viscosímetro se describe a continuación:

En primer lugar el disolvente, previamente filtrado a través de una placa de vidrio poroso, se introduce en el bulbo del viscosímetro, mediante una pipeta; el tubo del centro se cierra mediante una goma de caucho de silicona, que lleva acoplada en su extremo una varilla de vidrio maciza. El líquido se hace ascender por el tubo capilar mediante vacío, practicado con ayuda de una jeringa. Una vez que el líquido ha alcanzado un nivel conveniente, se separa la jeringa y se deja escapar el aire, retirando la varilla maciza, con lo que inmediatamente se rompe el nivel del líquido en

la base del capilar. Este último detalle es imprescindible considerarlo en el diseño de este tipo de viscosímetros. Se forma de esta manera un nivel suspendido. Se mide el tiempo de caída del disolvente o de la disolución entre dos marcas. Para la medida de los tiempos se ha empleado un cronómetro que aprecia décimas de segundo. Igualmente se hace para las sucesivas disoluciones:

Para lo cual se añade en el viscosímetro un volumen determinado de disolución, que previamente se ha filtrado con cuidado ya que la presencia de pequeñas partículas pueden aumentar el tiempo de caída al obstruir parcialmente el capilar. Las sucesivas diluciones se efectúan añadiendo en el viscosímetro 3 ml de disolvente para cada una de ellas. Antes de efectuar estas medidas se burbujea aire una y otra vez hasta que se considere que la disolución sea completamente homogénea.

Todas las medidas se efectuaron, disponiendo el viscosímetro en un baño termostático a la correspondiente temperatura, siendo en cada caso las fluctuaciones de la misma de  $\pm 0,1$  °C.

La concentración inicial se determina mediante pesada del polímero en matraces previamente contrastados. Puesto que estas soluciones también son filtradas y su concentración puede cambiar, tanto a causa de pérdidas de materia insoluble como por volatilización de disolvente, es necesario hallar la nueva concentración de la disolución mediante evaporación del disolvente tomando 3 ml de la disolución madre. La concentración de las sucesivas disoluciones, se calcula a partir de la relación de dilución.

Tabla 7. Características del viscosímetro tipo Ubbelohde de nivel suspendido empleado en la determinación de las viscosidades intrínsecas.

Longitud total	32,5 cm
Longitud del capilar	12,0 cm
Diámetro del capilar	0,40 mm
Altura promediada	13,5 cm
Volúmen entre marcas	1,5 cm <sup>3</sup>
Constante del viscosímetro	A = 0,005
Constantes de corrección de energía cinética	B = 0,000
Tiempo de caída para el agua a 20°C t = 200,6 segundos	

### b. Resultados

Los resultados de las viscosidades intrínsecas en los diversos disolventes y a diversas temperaturas se han reunido en las Tablas, 8a, 8b, 8c y 8d.

Se han calculado empleando la ecuación de Huggins (71)

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} = \eta_{sp}/c = [\eta] + k [\eta]^2 \cdot c \quad [29]$$

Donde  $\eta$  y  $\eta_0$  son las viscosidades de las disoluciones y el disolvente respectivamente,  $c$  la concentración,  $\eta_{sp}$  la viscosidad específica,  $[\eta]$  la viscosidad intrínseca y  $k$  la constante de Huggins, cuyo valor para una temperatura dada, depende del sistema polímero-disolvente (72) (73) (74) (75), siendo tanto mayor cuanto peor es la calidad de este último. Esta constante depende también de la masa molecular. Mediante la representación gráfica de  $\eta_{sp}/c$  frente a  $c$ , se obtiene a partir de la ordenada en el origen, el valor de la viscosidad intrínseca. En la Figura 8 se ha hecho una representación de la ecuación de Huggins para una serie de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-dimetilacetamida a 25 °C.

Igualmente se puede obtener el valor de la viscosidad intrínseca, extrapolando a dilución infinita, el valor de  $(1/c) \log (\eta / \eta_0)$  frente a la concentración. La expresión matemática correspondiente que se conoce como ecuación de Kraemer (76), tiene la for-

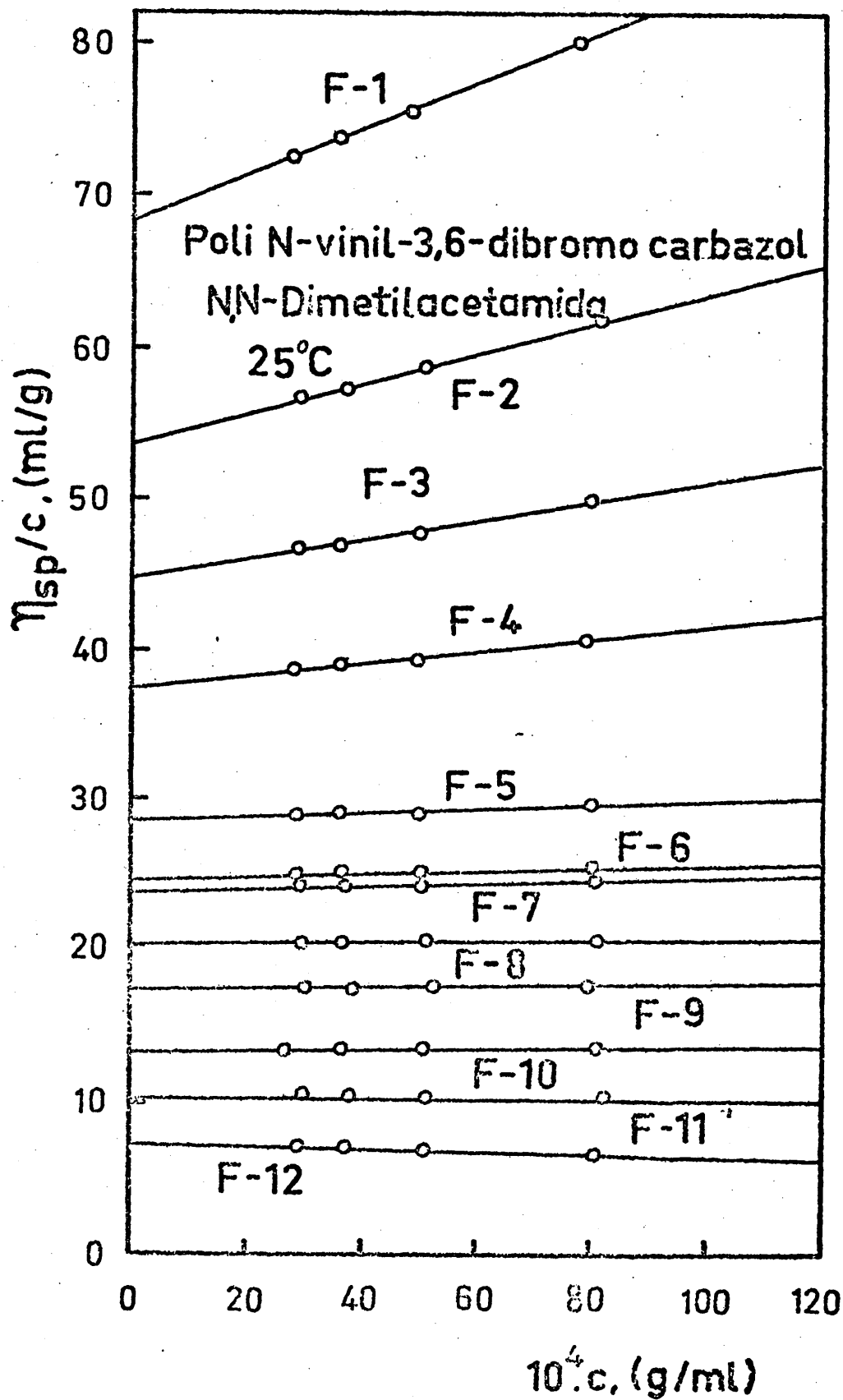


Figura 8. Viscosidades intrínsecas de las fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-dimetil acetamida a 25°C según la ecuación de Huggins (71).

ma siguiente:

$$\frac{1}{c} \log (\eta / \eta_0) = [\eta] - k'' [\eta]^2 \cdot c \quad [30]$$

donde  $k''$  es una constante que depende del sistema polímero disolvente y la temperatura. Las dos representaciones que corresponden a las ecuaciones [29] [30] conducen a un mismo valor de la ordenada en el origen.

En las ya mencionadas Tablas 8a, 8b y 8c también se incluyen dichas ordenadas en el origen  $[\eta]_{SB}$ , así como las magnitudes  $k_{SB}$  obtenidas de las pendientes correspondientes, utilizando la ecuación de Schulz-Blaschke (77).

$$[\eta]_{sp/c} = [\eta]_{SB} + k_{SB} \cdot [\eta]_{SB} \cdot \eta_{sp} \quad [31]$$

Como en el caso de otra molécula rígida el poliacenaftileno (39), las constantes deducidas de la ecuación de Schulz-Blaschke para el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol se ajustan con regularidad a los datos experimentales. No obstante para los pesos moleculares mas altos las diferencias con las constantes de Huggins son algo mayores que los errores debidos a la propia técnica. Estas diferencias, no tienen sin embargo, un efecto significativo sobre los valores de los parámetros de la ecuación de Mark-Houwink, que se obtendrán posteriormente en relación con el peso molecular. Por consiguiente en los razonamientos posteriores no se tendran en cuenta mas que los obtenidos a partir de la ecuación de Huggins (71).

Tabla 8a. Datos de viscosidades intrínsecas (ml/g) y constantes características de las ecuaciones de Huggins, Kraemer-Mead-Fuoss y Schulz-Blaske del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-dimetil acetamida a 25 °C.

Fracción	$[\eta]_H$	$K_H$	$[\eta]_{KMF}$	$K_{KMF}$	$[\eta]_{SB}$	$K_{SB}$
1	68,6	0,31	68,6	0,18	69,0	0,25
2	53,6	0,35	53,6	0,15	54,0	0,28
3	44,8	0,31	44,8	0,19	44,8	0,28
4	37,4	0,29	37,4	0,20	38,0	0,21
5	28,4	0,15	28,4	0,39	28,4	0,16
6	24,6	0,17	24,6	0,33	24,8	0,11
7	23,8	0,18	23,8	0,29	24,0	0,14
8	20,3	0,12	20,3	0,33	20,3	0,11
9	17,6	0,10	17,6	0,40	17,6	--
10	13,2	--	13,2	--	13,2	--
11	10,2	--	10,2	--	10,2	--
12	7,0	--	7,0	--	7,0	--

Tabla 8b. Datos de viscosidades (ml/g) intrínsecas y constantes características de las ecuaciones de Huggins, Kraemer-Mead-Fuoss y Schulz-Blaske del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en o-diclorobenceno a 25 °C.

Fracción	$[\eta]_H$	$K_H$	$[\eta]_{KMF}$	$K_{KMF}$	$[\eta]_{SB}$	$K_{SB}$
1	54,3	0,33	54,3	0,18	55,0	0,23
2	42,0	0,33	42,0	0,18	42,0	0,28
3	36,0	0,43	36,0	0,10	35,8	0,40
4	28,6	0,61	28,6	0,00	28,8	0,49
5	22,2	0,60	22,2	0,00	22,4	0,50
6	20,0	0,75	20,0	0,00	20,2	0,62
7	18,9	0,60	18,9	0,00	19,0	0,50
8	16,6	0,81	16,6	0,00	16,6	0,70
9	14,1	0,49	14,1	0,00	14,1	0,45
10	11,5	--	11,5	--	11,4	0,80
11	8,4	--	8,4	--	8,4	--
12	6,6	--	6,6	--	6,6	--

Tabla 8c. Datos de viscosidades intrínsecas (ml/g) y constantes características de las ecuaciones de Huggins, Kraemer-Mead-Fuoss y Schulz-Blaske del poli N-vinil-3,6-ditromo carbazol en tetrahidrofurano a 25 °C.

Fracción	$[\eta]_H$	$K_H$	$[\eta]_{KMF}$	$K_{KMF}$	$[\eta]_{SB}$	$K_{SB}$
1	86,2	0,37	86,2	0,15	88,0	0,25
2	62,6	0,37	62,6	0,14	63,4	0,28
3	57,2	0,34	57,2	0,16	57,2	0,28
4	47,0	0,32	47,0	0,17	47,2	0,27
5	32,0	0,32	32,0	0,19	32,0	0,29
6	28,4	0,43	28,4	0,06	28,6	0,37
7	28,6	0,38	28,6	0,26	28,2	0,28
8	22,6	0,49	22,6	--	22,6	0,40
9	17,4	0,50	17,4	--	17,4	0,45
10	13,8	0,33	13,8	--	13,8	0,29
11	10,7	--	10,7	--	10,7	--
12	6,8	--	6,8	--	6,8	--

Tabla 8d. Resultados de las viscosidades intrínsecas (ml/g) del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol segun la ecuación de Huggins en diferentes disolventes y a diferentes temperaturas.

Fracción	$[\eta]_H$		$[\eta]_H$		$[\eta]_H$	
	o-diclorobenceno 50 °C	o-clorofenol 50 °C	o-clorofenol 60 °C	P-cloro-m-cresol 112 °C	o-clorofenol 60 °C	P-cloro-m-cresol 112 °C
1	56,4	30,4	32,0	35,0	32,0	35,0
2	--	--	26,2	--	26,2	--
3	38,0	21,7	--	24,0	--	24,0
4	30,0	19,1	20,2	--	20,2	--
5	20,4	16,8	16,2	17,0	16,2	17,0
6	--	--	--	--	--	--
7	20,0	--	14,8	16,2	14,8	16,2
8	--	12,4	12,0	--	12,0	--
9	13,4	--	--	12,0	--	12,0
10	--	9,0	8,8	10,5	8,8	10,5
11	7,7	7,3	--	--	--	--
12	5,5	5,7	5,8	6,2	5,8	6,2

Las viscosidades intrínsecas ofrecen la oportunidad de realizar una comprobación tanto del grado de bondad del fraccionamiento así como la exactitud y precisión tanto de las propias viscosidades intrínsecas como la determinada sobre la muestra original. Existen afortunadamente, dos criterios que se deben usar en todos los casos para establecer si un determinado fraccionamiento se ha llevado a cabo con éxito. Primero, la suma de los pesos de las fracciones debe ser igual al peso del polímero original. Esta condición casi nunca se cumple, ya que no es muy usual, que incluso trabajando con una técnica muy refinada y cuidadosa, se pueda llegar a recuperar el 100 % de la muestra original. Normalmente un buen fraccionamiento puede ser considerado como tal si se recupera entre el 94 al 98 % del polímero original.

En segundo lugar, tenemos quizás el criterio más interesante, puesto que pueden tener lugar durante el fraccionamiento, degradaciones, oxidaciones, y sobre todo entrecruzamiento durante el fraccionamiento. Estos procesos evidentemente, si tienen lugar son muy peligrosos. Entonces si no tienen lugar la viscosidad intrínseca promedio en peso de las fracciones debe de ser igual a la del polímero sin fraccionar, es decir,

$$[\eta] = \sum_i w_i [\eta]_i \quad [31 a]$$

en donde  $w_i$  es la fracción en peso de la fracción  $i$ , que tiene una viscosidad intrínseca  $[\eta]_i$ . Al menos que estos dos criterios se cumplan el fraccionamiento no podrá ser considerado como bueno. En el caso que nos ocupa tenemos los resultados de las medidas de las viscosidades intrínsecas en *o*-diclorobenceno a 25 °C de la Tabla 8b que junto con los datos de composición de la Tabla 1 conducen a un valor de

$[\eta] = 23,7$  ml/g que concuerda muy bien con el medido directamente en o-diclorobenceno a  $25^{\circ}\text{C}$ , que es de  $23,6$  ml/g. Esta misma comprobación también se puede llevar a cabo con los resultados de las viscosidades intrínsecas medidas en Tetahidrofurano (THF) a  $25^{\circ}\text{C}$  que se indican en la Tabla 8c y los de composición de la ya mencionada Tabla 1. Los cálculos después de aplicar la expresión [31 a] conducen a un valor de la viscosidad intrínseca en THF a  $25^{\circ}\text{C}$  de  $[\eta] = 35,1$  ml/g, mientras que el determinado directamente sobre la muestra sin fraccionar es de  $35,6$  ml/g. Como se puede observar fácilmente la concordancia en ambos casos es muy buena y si se tiene en cuenta, según se ha visto anteriormente, que el resultado del fraccionamiento por lo que respecta al rendimiento del mismo ha sido del  $93,28\%$ , según se muestra en la Tabla 1, podemos considerar que el fraccionamiento se ha llevado a cabo adecuadamente y sobre todo y tal vez en este caso sea lo más interesante no han tenido lugar procesos de degradación, oxidación ni entrecruzamiento o ramificación.

## ii. Determinación del peso molecular promedio en número

En general el fraccionamiento de un polímero se lleva a cabo o bien para reducir su polidispersidad, evaluar el grado de la misma o para la preparación de muestras que tengan una polidispersidad lo mas estrecha posible. Si un polímero es idealmente monodisperso, la relación  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  es igual a la unidad. Esta relación que aumenta su valor absoluto a medida que la polidispersidad es mayor, se emplea a menudo como una medida de la polidispersidad de un polímero, tanto si es una muestra obtenida en su forma bruta o como si son muestras fraccionadas. De hecho, para un valor determinado de  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  puede haber un gran número de diferentes tipos de distribuciones. Los métodos basados en la determinación de una propiedad coligativa (78) dan el número de moléculas en una masa o en un volumen dado, y conducen al promedio en número  $\overline{M}_n$  que se define como:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum x_1 M_1}{\sum (w_1/M_1)} \quad [32]$$

en donde  $x_1$  es la fracción molar de cada especie, y  $w_1$  la fracción en peso de cada una de las especies. En el presente trabajo se han llevado a cabo medidas de presiones osmóticas para la determinación del peso molecular promedio en número.

En las experiencias de presiones osmóticas, para la determinación del peso molecular promedio en número, el disolvente y la disolución están separadas por una membrana que es solamente imper-

meable al soluto; el potencial químico  $\mu_1$  del disolvente en el compartimento de la disolución, es mucho mas bajo que el del disolvente puro debido a la presencia de las moléculas del soluto. Sin embargo este potencial se puede incrementar aplicando una presión determinada a la solución. Termodinámicamente se puede identificar que el cambio del potencial  $\mu_1$  respecto a la presión, es el volumen molar parcial del disolvente. Para disoluciones diluidas, es aproximadamente igual al volumen molar del disolvente  $V_1$  y no depende de la presión, en el intervalo de presiones osmóticas determinadas experimentalmente.

De esta forma se puede escribir la diferencia de potenciales químicos a través de la membrana como:

$$- \Delta \mu_1 = \pi V_1 = -RT \ln a \quad [33]$$

en donde  $\pi$  es la presión osmótica. Para disoluciones diluidas, la aplicación de la ley de Raoult permite reemplazar la actividad por la fracción molar del disolvente  $n_1$ , y mediante un desarrollo en forma logaritmica se tiene:

$$- \ln n_1 \simeq 1 - n_1 = n_2 = c V_1/M \quad [34]$$

A dilución infinita todas las aproximaciones hechas resultan rigurosas y la ecuación de Van't Hoft resulta:

$$(\pi/c)_0 = RT/M \quad [35]$$

La dependencia con la concentración de la ecuación anterior se puede escribir en forma virial como:

$$\pi = RT(A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots) \quad [36]$$

en donde los coeficientes A son los conocidos coeficientes del virial:  $A_1 = 1/M$ . Puesto que hemos utilizado la medida de una propiedad coligativa,  $M = \bar{M}_n$ , o sea que el peso molecular medido se puede identificar con el peso molecular promedio en número  $M_n$ . Muy a menudo  $A_3$ , y otros miembros superiores de la ecuación en forma virial son demasiado pequeños y por tanto no se tienen en cuenta, con lo que la ecuación [36] se reduce a la expresión siguiente:

$$\pi / RT c = 1/M_n + A_2c \quad [37]$$

El segundo coeficiente del virial,  $A_2$ , se nos presenta como una medida de las interacciones polímero-disolvente y puede relacionarse con otros parámetros termodinámicos como por ejemplo (80):

$$A_2 = (\rho_1/M_1 \rho_2^2) (1/2 - X_1) \quad [38]$$

en donde  $X_1$  es el parámetro de Flory. Por tanto, con los valores experimentales se puede predecir la bondad termodinámica del disolvente para un polímero determinado a una temperatura dada.

a. Parte experimental

Para la medida de las presiones osmóticas se ha empleado un osmómetro de membrana "Mechrolab Model 501" de Hewlett Packard, F & M Scientific División (Avondale, Pennsylvania) cuya descripción y manejo ya han sido descritos en otras publicaciones (79).

Normalmente los resultados experimentales de la medida de las presiones osmóticas vienen expresadas en forma de alturas en cm del disolvente que se emplea en las medidas. En la Tabla 9 se indican los datos obtenidos para una muestra fraccionada de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol, concretamente la fracción F-10. Para utilizar estos resultados se hace una representación de  $\pi/C$  frente a C, obteniendo la ordenada en el origen  $(\pi/C)_0$ , a partir de diferentes valores de  $\pi$  y C. Entonces  $\bar{M}_n$ , viene determinado por la relación:

$$\bar{M}_n = RT / (\pi / C)_0 \quad [39]$$

El valor de R se toma en las unidades adecuadas:  $R = 0,08205 \text{ atm} \times \text{litro/mol} \text{ K}$  siendo  $1 \text{ atm} = 1033 \text{ cm de H}_2\text{O}$  y  $0,8892 \text{ g/ml}$  la densidad del tetrahidrofurano a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . La columna manométrica de un osmómetro como el que se ha empleado en este estudio, suele estar a una temperatura distinta del bloque de medida; sin embargo, en nuestro caso, tanto el bloque de medida como la columna manométrica se encuentran a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; entonces se tiene, que para los datos de la Tabla 9, que están representados en la Figura 9 el valor de  $\bar{M}_n$ , a par

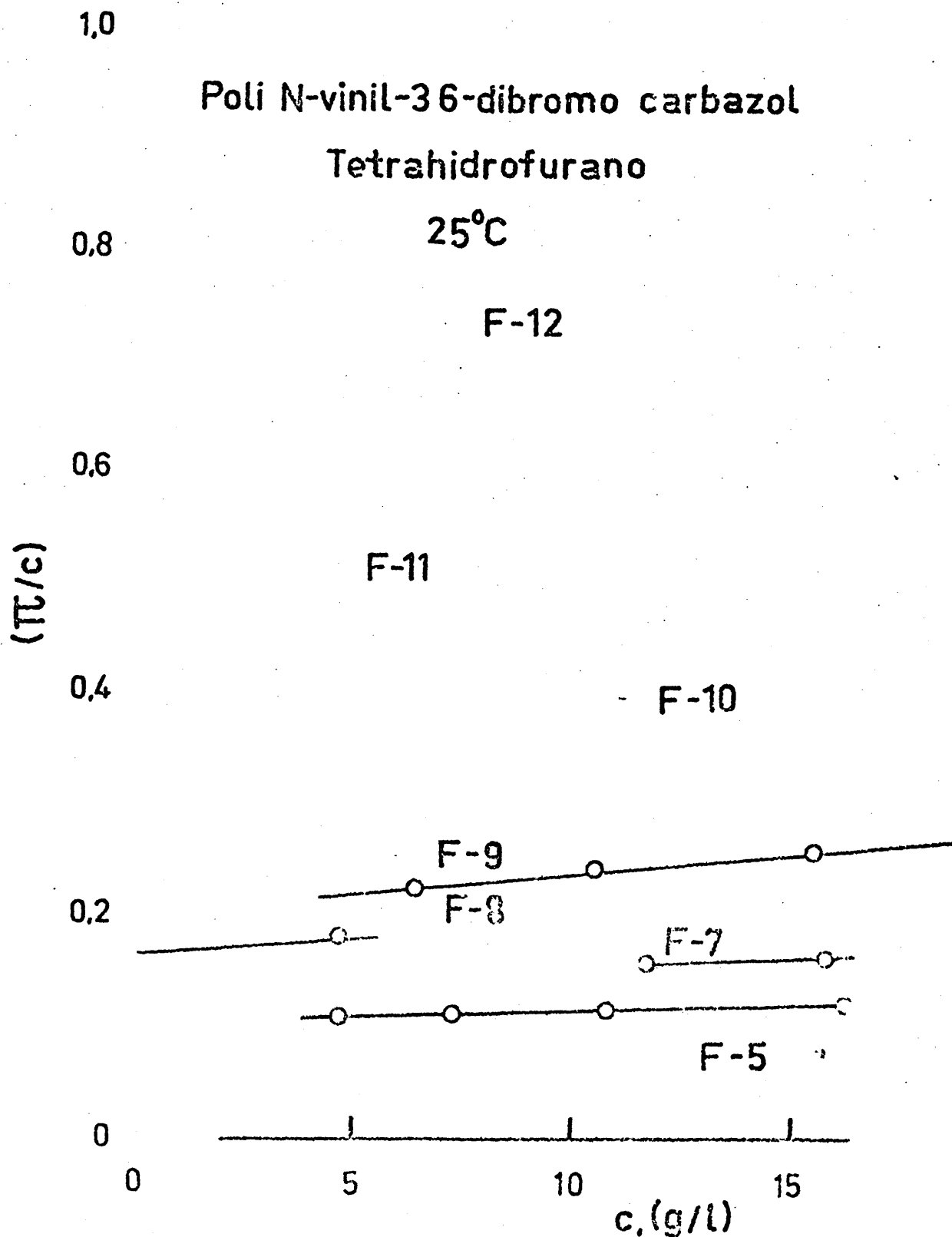


Figura 9. Representación de las presiones osmóticas reducidas frente a la concentración, para unas muestras fraccionadas de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en tetrahidrofurano (THF) a 25°C. Las medidas experimentales se han llevado a cabo con un osmómetro automático Mechrolab Modelo 501 (79).

tir de la ecuación [39] donde T corresponde a la temperatura del bloque de medida ( $273 + 25 = 298$ )K se tiene para la fracción  $F = 10$

$$M_n = (0,08208 \times 1.033/0,8892) \times 298/0,294 = 96.600 \quad [40]$$

Tabla 9. Lecturas obtenidas con el osmómetro automático para la fracción F-10 de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en tetrahidrofurano a 25 °C.

Disolución	(1)	(2)	(3)	(4)
Concentración C (g/l)	6,39	10,17	15,72	18,83
Presión del disolvente P <sub>0</sub>	1613	1613	1613	1603
" " "	1617	1617	1611	1611
" " "	1622	1618	1617	1617
" " "	1622	1621	1617	1617
Valor de P <sub>0</sub>	1622	1621	1617	1617
Presión de la disolución (P)	1832	1978	2210	2354
" " "	1831	1977	2210	2354
" " "	1831	1977	2210	2353
" " "	1831	1977	2210	2353
" " "	1831	1977	2210	2354
Valor de P	1831	1977	2210	2354
$\pi = P - P_0$	2,09	3,56	5,93	7,37
$\pi/C$	0,3271	0,3500	0,3772	0,3914

Ordenada en el origen según la Figura 9,  $(\pi/C)_0 = 0,294$

b. Resultados

Los valores de  $\overline{M}_n$  para las diversas fracciones medidas se encuentran en la Tabla 10. Identica serie de cálculos se puede llevar a cabo con la forma cuadrática de la ecuación en forma virial, llegando a obtener, en estos casos, resultados idénticos para cada peso molecular.

De estas medidas también se puede deducir cierta información acerca de la interacción molecular, como ya hemos señalado. El segundo coeficiente del virial se puede calcular a partir de los valores de  $\pi / C$  a dos concentraciones diferentes:

$$A_2 = \left( \frac{\pi}{C} \right)_{C_2} - \left( \frac{\pi}{C} \right)_{C_1} / RT (C_2 - C_1) \quad [41]$$

o lo que es equivalente  $A_2 = \text{pendiente} / RT$

Para el caso de la fracción F-10 tenemos, por tanto, que:

$$A_2 = 0,078 / 2,8415 \times 10^4 \times 15 = 1,83 \times 10^{-7} \text{ litros mol/g}^2 = 1,83 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol/g}^2$$

En la Figura 10 se ha hecho una representación doble logarítmica del segundo coeficiente del virial obtenido en Tetrahidrofurano a 25°C en función del peso molecular promedio en número. Como se puede apreciar la dependencia es muy parecida a la encontrada entre los valores de los parámetros obtenidos en N,N-Dimetilacetamida a 25°C mediante medidas de dispersión de luz, como posteriormente se verá en el correspondiente apartado.

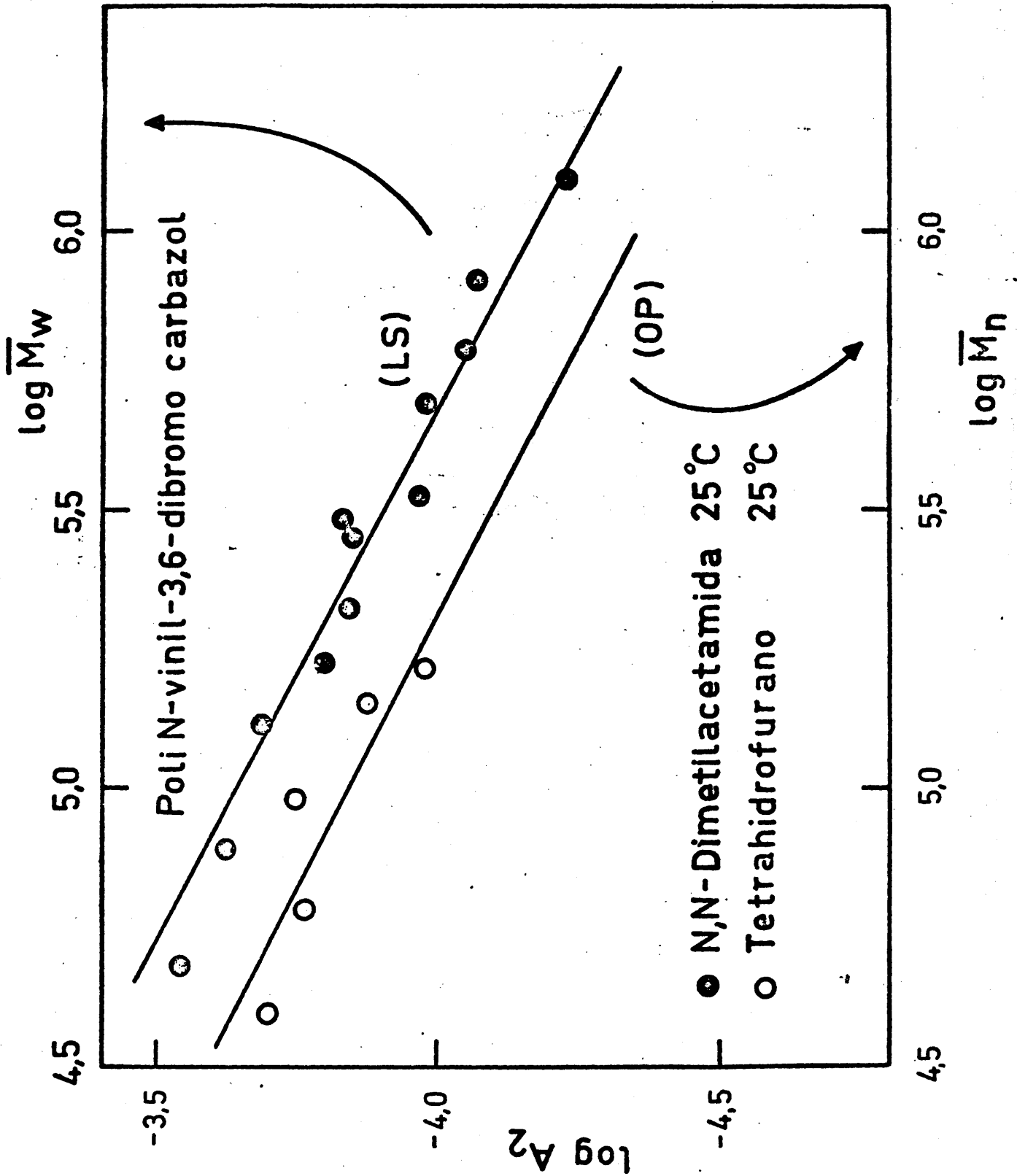


Figura 10. Dependencia entre el segundo coeficiente del virial y el peso molecular de una serie de muestras fraccionadas de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol.

Tabla 10. Valores de los pesos moleculares promedio en número, y del segundo coeficiente del virial osmótico, de una serie de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en THF a 25 °C.

Fracción	$\overline{M}_n$	$10^4 \times A_2$ (mol x cm <sup>3</sup> /g <sup>2</sup> )
5	284.000	---
6		
7	203.000	---
8	175.000	1,06
9	142.000	1,32
10	96.600	1,83
11	63.000	1,70
12	39.500	1,97

### iii. Determinación del peso molecular promedio en peso

- a. Medida del gradiente del índice de refracción específico ( $dn/dc$ ); fundamento y descripción del aparato de medida (81).

El gradiente del índice de refracción específico, es un dato indispensable para la determinación de pesos moleculares mediante la técnica de dispersión de luz. Para determinarlo se ha utilizado un refractómetro diferencial Brice-Phoenix, que ha sido diseñado, por la casa constructora para la medida directa de diferencias en el índice de refracción de la disolución y el disolvente. El límite de sensibilidad de este aparato es aproximadamente  $\pm 3 \times 10^{-6}$  y puede medir diferencias hasta de 0,01.

El dispositivo experimental propiamente dicho consta de una fuente de iluminación, formada por una lámpara de vapor de mercurio tipo AH-3 y está equipado con un sistema de filtros para seleccionar las longitudes de onda a 546,1 y 436 nm.

La célula de medida es de forma prismática y está dividida en dos compartimento mediante un plano diagonal. En cada uno de ellos se coloca respectivamente la disolución y el disolvente. Esta célula va montada sobre un soporte giratorio, que está accionado mediante un eje perpendicular al banco óptico, lo que hace posible su desplazamiento a posiciones extremas de 0 y 180 °. Las medidas se hacen en ambas posiciones. Una cuba de dobles paredes cilíndri-

cas hace de cámara termostática, mediante la circulación de un líquido a temperatura apropiada. Como dispositivo de lectura se utiliza una lente que proyecta la imagen de una rendija sobre el plano focal de un microscópio óptico, que va soportado mediante un tornillo micrométrico con el fin de medir los desplazamientos relativos del haz luminoso que atraviesa la cubeta de medida. Las lecturas se llevan a cabo moviendo una línea de referencia hasta hacerla coincidir con la imagen del rayo luminoso.

b. Calibrado del refractómetro. Técnica de medida

En el calibrado del aparato se han empleado disoluciones acuosas de sacarosa (ANALAR, BDH, Chemicals, Poole, England) de índices de refracción conocidos a 5461 nm(82). Para ello se introduce primero en los dos compartimentos de la célula agua destilada y se miden los respectivos desplazamientos a las posiciones 0 y 180 °C, ya mencionados,  $d_1$  y  $d_2$ . Posteriormente se coloca en uno de los compartimentos de la célula una disolución de concentración conocida y se miden los desplazamientos indicados en ambas posiciones del eje de rotación. El mismo tipo de medidas se realiza con otras disoluciones de concentración conocida con los valores respectivos de  $\Delta n$  y los desplazamientos, aplicando la expresión:

$$\Delta n = K (d_2 - d_1)_{\text{solución}} - (d_2 - d_1)_{\text{disolvente}} = K \cdot \Delta d \quad [42]$$

se obtiene la gráfica que se representa en la Figura 11, donde la pendiente, corresponde a la constante de calibrado K. En este caso

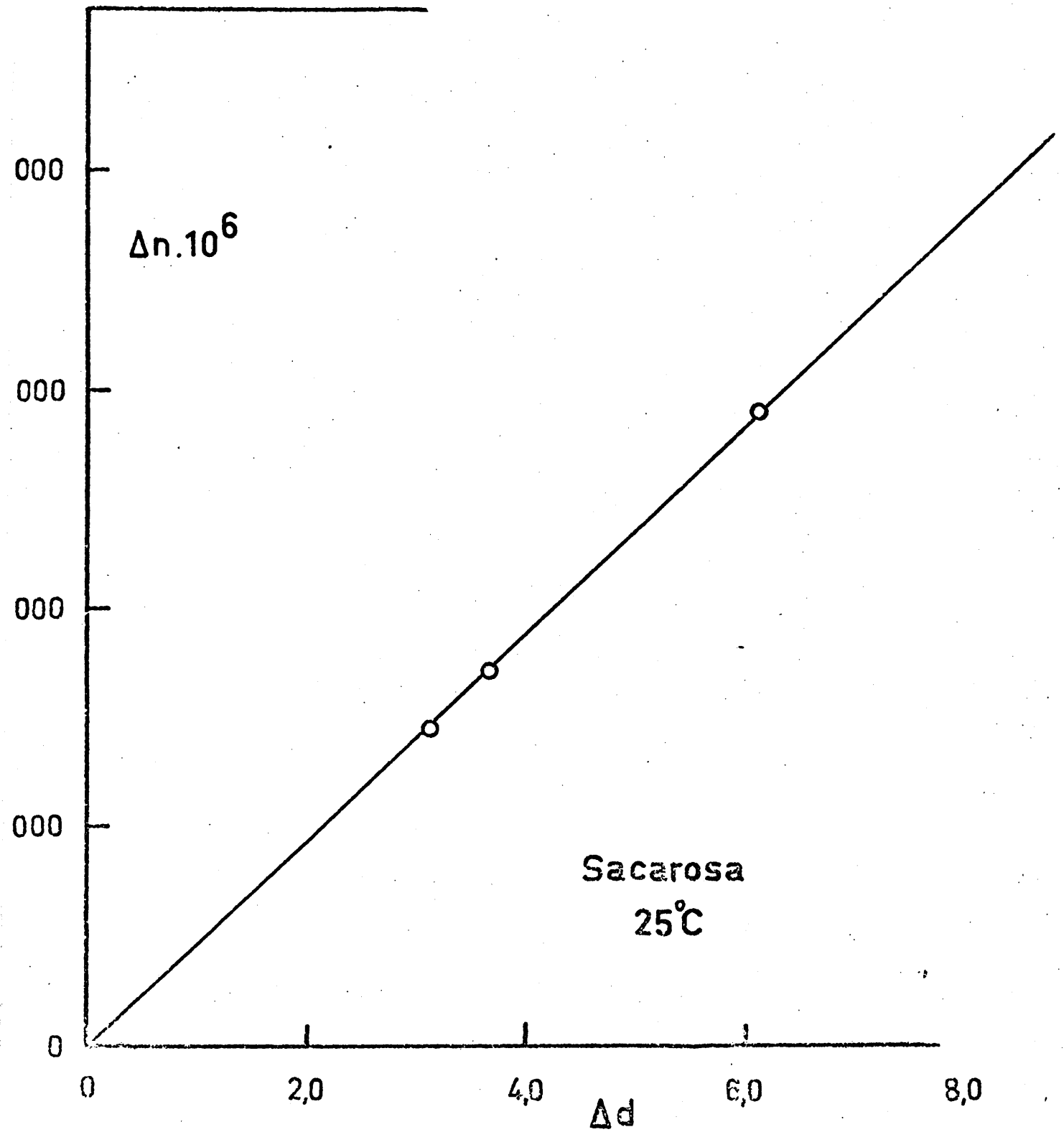


Figura 11. Obtención de la constante de calibrado del refractómetro diferencial con sacarosa en agua destilada a 25°C, empleando luz de longitud de onda de 546,1 nm.

el calibrado se ha realizado a 25 °C y 546,1nm, siendo el valor de K en estas condiciones  $946,5 \times 10^{-6}$  ml/g.

c. Medidas de  $(dn/dc)$  para el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol. Influencia del disolvente y la temperatura.

Una vez conocida la constante de calibrado del aparato, se determinaron los diversos gradientes,  $dn/dc$ , en una serie de disolventes, como una función de la temperatura, para la luz de longitud de onda de 546,1 nm. Una representación gráfica de los valores de  $\Delta n$  en función de la concentración se ha realizado en las Figuras 12 y 13. De las pendientes de estas rectas se han obtenido los respectivos valores de  $(dn/dc)$ , que se han representado a su vez, en función de la temperatura, en la Figura 14. Los valores absolutos de los mismos se consignan en la Tabla (10 a).

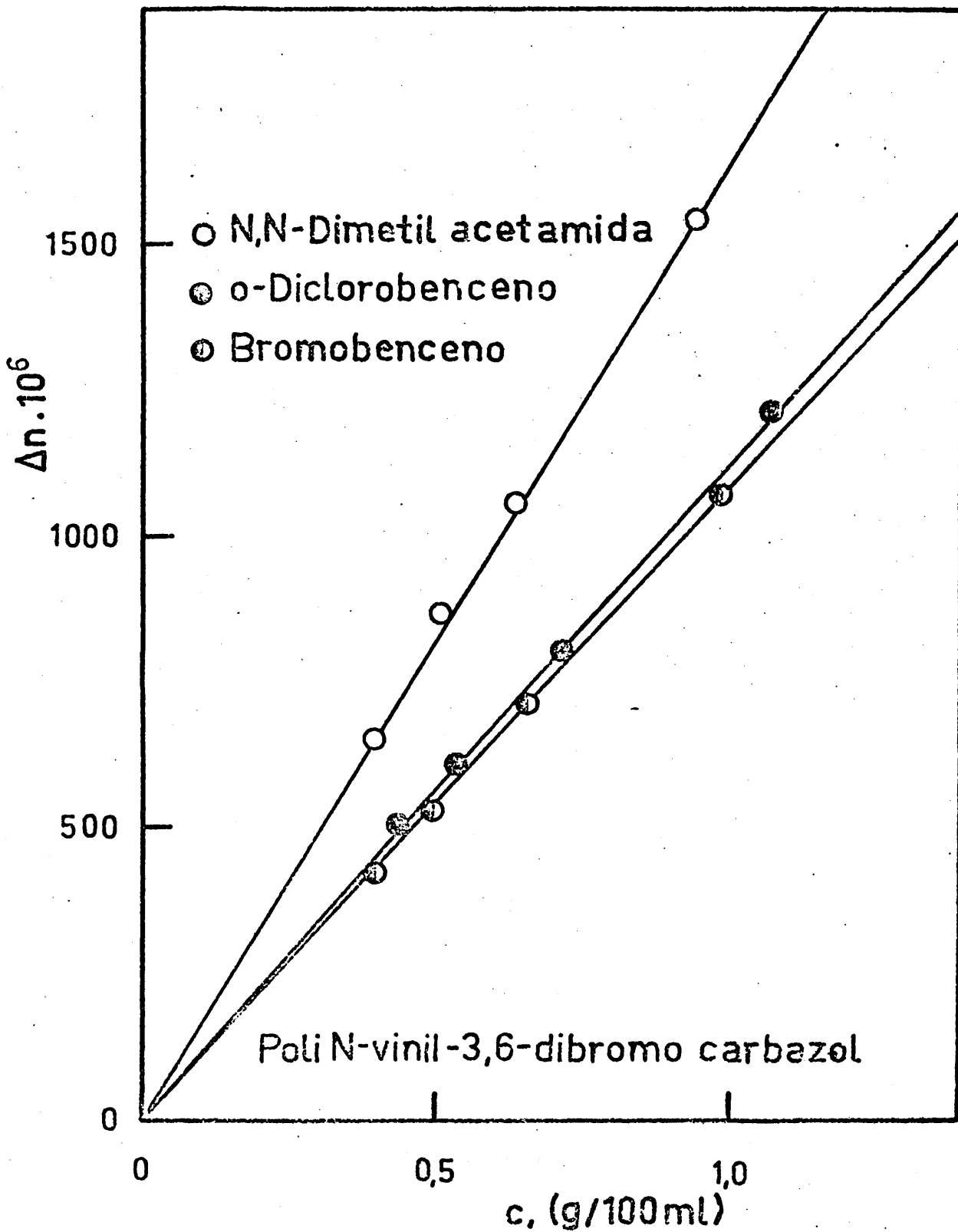


Figura 12. Dependencia del incremento del índice de refracción con la concentración a 25°C y 546,1 nm para el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol.

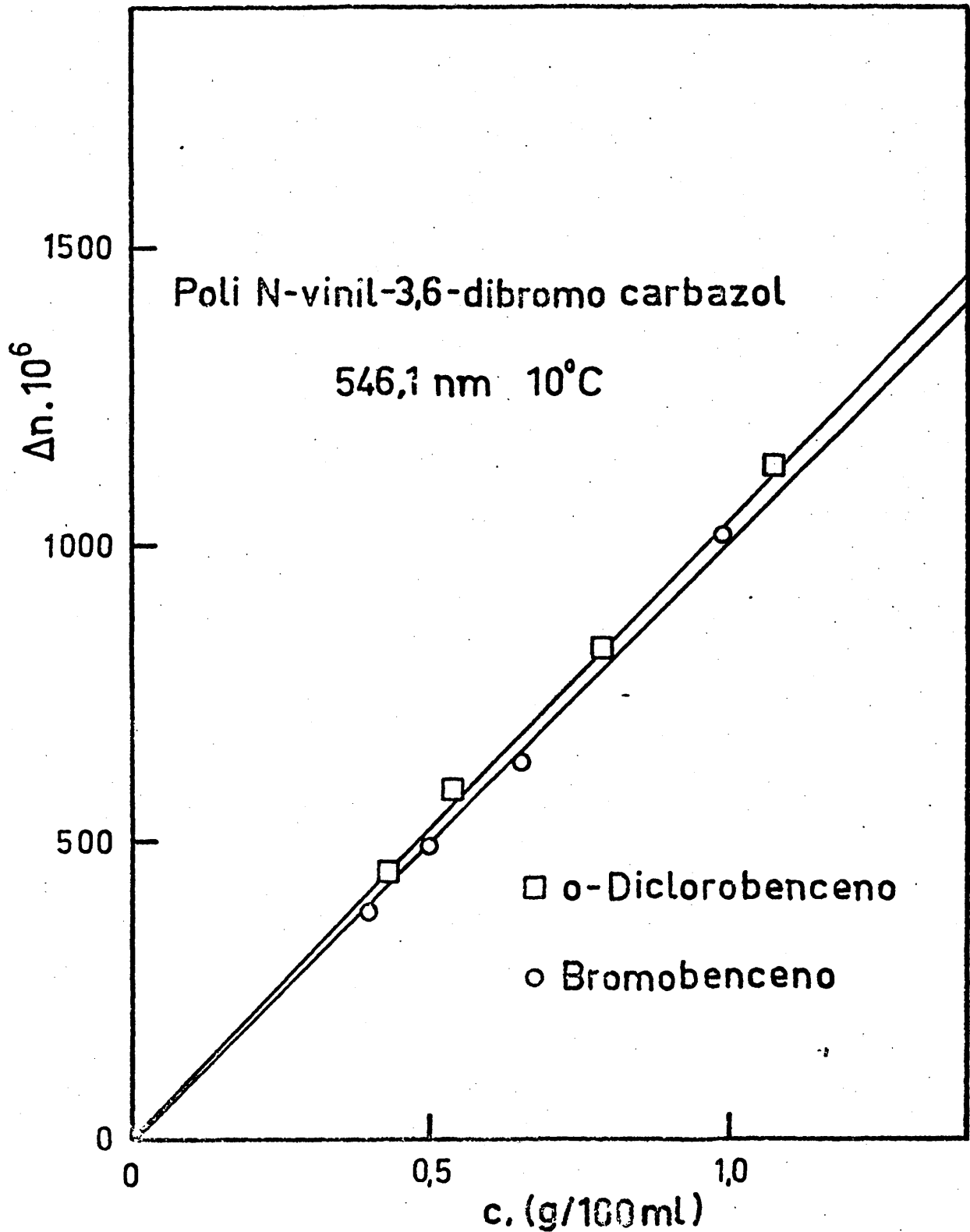


Figura 13. Dependencia del incremento del índice de refracción con la concentración a 10°C y 546,1 nm para el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol.

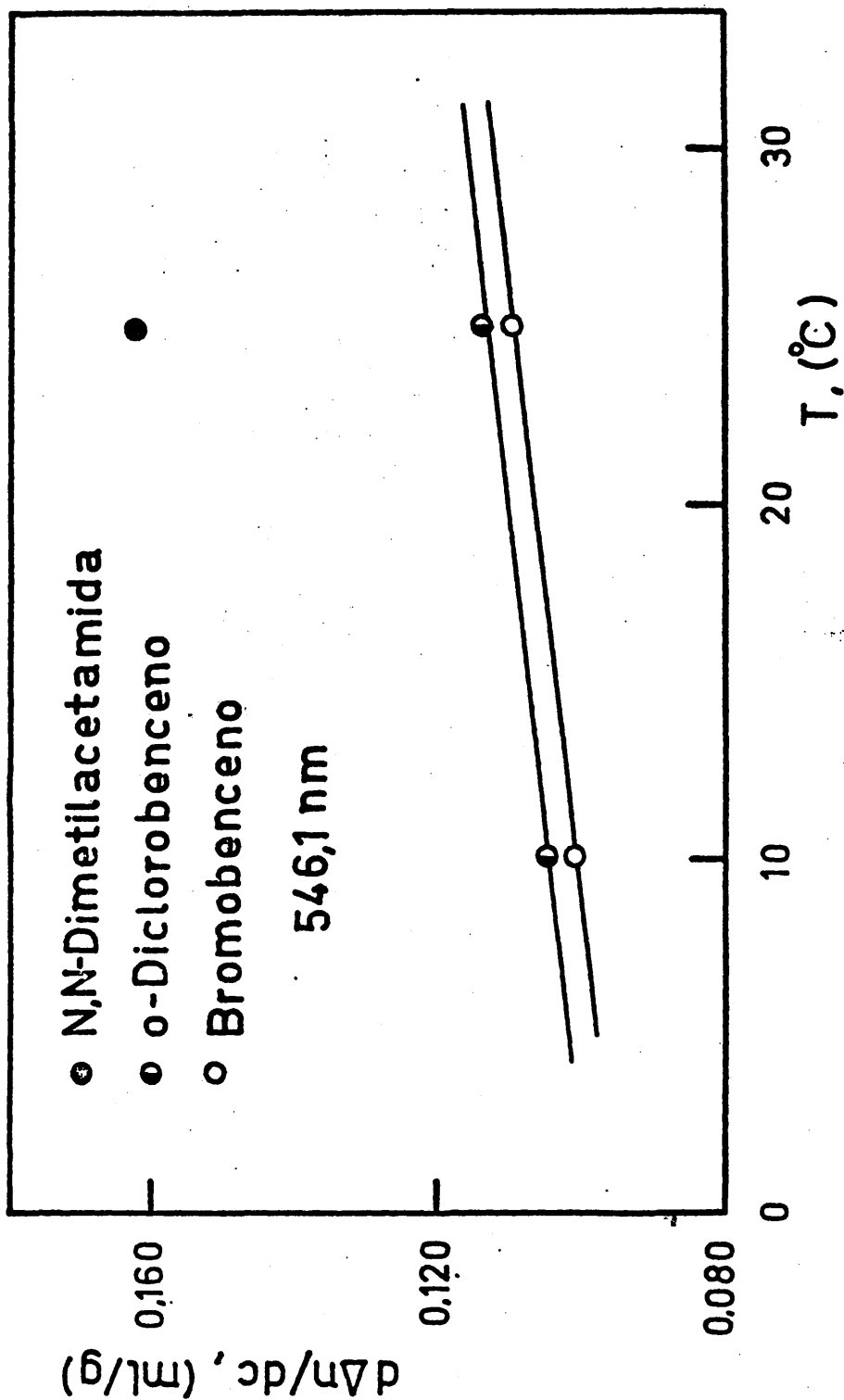


Figura 14. Gradiente del incremento de índice de refracción específico de las soluciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol a 546,1 nm en función de la temperatura.

Tabla 10a. Resumen de los resultados del incremento del índice de refracción específico ( $dn/dc$ ) del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol a 546,1 nm en diversos disolventes y a dos temperaturas.

$dn/dc$ , (ml/g)		
Disolvente	10 °C	25 °C
N,N-dimetilacetamida	---	0,162 <sub>0</sub>
o-Diclorobenceno	0,104 <sub>5</sub>	0,113 <sub>0</sub>
Bromobenceno	0,101 <sub>5</sub>	0,109 <sub>5</sub>

#### iv. Medida de parámetros moleculares mediante dispersión de luz

##### a. Introducción

Cuando una radiación de longitud de onda apropiada atraviesa un medio transparente a la misma, la mayor parte pasa a su través, solo una pequeña fracción se refleja en las interfases y otra se dispersa en todas direcciones. La teoría por la que está regido este último fenómeno la establecieron casi simultáneamente, a primeros del presente siglo Smolowchousky y Einstein (83) (84), haciendo intervenir para ello las fluctuaciones locales de la densidad y del índice de refracción del medio, bajo el efecto de la agitación térmica.

Cuando se trata de disoluciones, las fluctuaciones locales de densidad del disolvente se suman a las fluctuaciones locales de concentración del soluto, con lo que se provoca una mayor dispersión. En el caso de disoluciones de sustancias macromoleculares este efecto aumenta de modo considerable a causa de las fluctuaciones suplementarias debidas a los cambios de forma de la molécula por efecto de la temperatura.

La dispersión de luzes por consiguiente, una técnica que se emplea con amplitud en el campo de investigación de los polímeros, ya que mediante ella se determina la masa molecular promedio en peso, dimensiones y formas de las macromoléculas, así como sus interacciones con el disolvente. Por otra parte numerosos autores la han utilizado para estudiar fenómenos de asociación.

### b. Breve descripción del aparato

En el presente trabajo se ha utilizado un fotogoniodifusómetro diseñado por Wippler y Sheibling (85) y posteriormente construido y comercializado por la Sociedad Francesa de Instrumentos de Control y Análisis (FICA).

En la Figura 15 se presenta un esquema del modelo 42.000 de este aparato. La célula de medida es cilíndrica y va sumergida en un líquido termostatzado cuyo índice de refracción es muy parecido al del vidrio, con el fin de eliminar las reflexiones en la interfase (86) (87) (88).

Las medidas se realizan a distintos ángulos, mediante la rotación alrededor del eje de la célula del bloque metálico que contiene los prismas de reflexión y el fototubo de medida. La fuente de iluminación es una lámpara de vapor de mercurio de alta presión, que está refrigerada con agua y presenta en su espectro de emisión dos máximos a 4358 y 5461 Å. El instrumento también dispone de un amortiguador electrónico, para compensar las fluctuaciones de la fuente de iluminación. La termostatzación de la célula de medida se efectúa con un baño de circulación exterior al aparato.

### c. Técnica de medida.

Las células para la realización de las medidas se han limpiado cuidadosamente de la siguiente manera. En primer lugar mediante una disolución ácida de permanganato potásico, con el objeto de

eliminar mediante oxidación todos los restos de materia orgánica adheridos a las paredes de las mismas. A continuación y con el fin de eliminar los residuos de óxidos de manganeso formados se lavan repetidas veces con disoluciones ácidas de agua oxigenada diluida con agua destilada y después con agua destilada para arrastrar tanto los últimos residuos de agua oxigenada que pudieran quedar como las trazas de ácido sulfúrico. Una vez secas todas las células por medio de alcohol y acetona destilados, se introdujeron en un aparato similar al descrito en (89) con el fin de llevar a cabo la última etapa de la limpieza de las mismas. En los periodos de tiempo que transcurren entre la limpieza y la utilización de las células se guardan en un desecador provisto de desecante y exento de polvo. Las pipetas, matraces aforados, así como todo el material auxiliar se trata de una forma similar para conseguir su perfecta limpieza.

Todas las medidas se han efectuado con luz natural de  $5461 \text{ \AA}$  de longitud de onda. Se ha utilizado la misma célula a lo largo de todo el trabajo, después de una selección previa de acuerdo con los datos obtenidos en la observación de la dispersión de la luz en benceno. En todas las determinaciones se situó la célula en la misma posición, con respecto al haz de luz incidente, mediante una señal colocada sobre la base del soporte de la misma.

En todos los casos se hicieron primero medidas con el disolvente y en series sucesivas las determinaciones con las disoluciones siguiendo la misma sistemática y para los mismos ángulos de medida. La concentración de cada una de las soluciones se determinaron

después de la medida definitiva, mediante evaporación a vacío del disolvente.

#### d. Calibrado del fotogoniodifusómetro

Para ello se ha utilizado benceno (Carlo Erba, S. p. A., Milano) reactivo para análisis, destilado sobre hidruro cálcico, despreciando abundantes cabezas y colas. Antes de cada determinación, una parte alicuota se filtró a través de membranas de filtración tipo Millipore de  $0,22 \mu$  de tamaño de poro, utilizando un montaje parecido al empleado en la filtración de las soluciones de polímero y que se describe en el apartado dedicado a clarificación de soluciones. Las medidas se realizaron en un intervalo comprendido entre  $30$  y  $150^\circ$ , seleccionándose once ángulos y utilizando luz polarizada vertical y de longitud de onda de  $5461 \text{ \AA}$ . En todos los casos se ha observado un valor constante del producto de la intensidad dispersada por el seno del ángulo correspondiente, lo que nos pone de manifiesto, tanto la eficacia del procedimiento de clarificar las soluciones, como la perfecta alineación del sistema óptico de medida (90) (91). Este tipo de calibrado se realizaba de tiempo en tiempo. Para calibrados diarios las intensidades dispersadas por el benceno, se referían a un patrón cilíndrico de vidrio que se suministra en el aparato y que aproximadamente dispersa la misma intensidad que el benceno. La relación de intensidades dispersadas entre uno y otro, a un ángulo de  $90^\circ$ , es igual a 1,140.

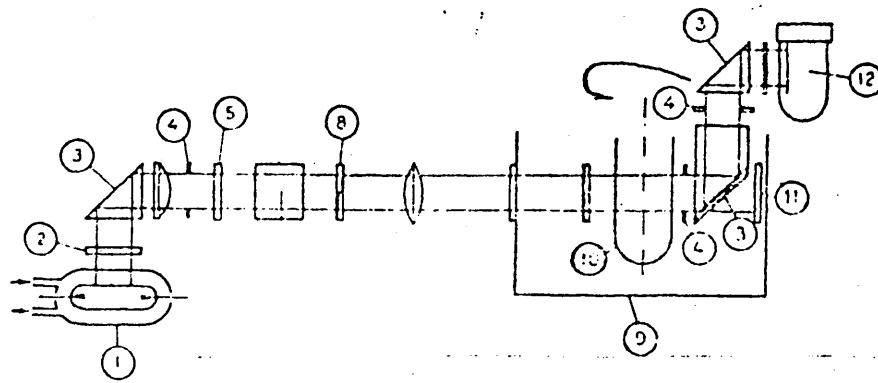


Figura 15. Esquema de un fotogoniodifusómetro FICA. 1) Lámpara de mercurio. 2) Vidrio anticalórico. 3) Prisma. 4) Diafragma. 5) Filtro. 8) Polarizador. 9) Cubeta. 10) Célula de medida. 11) Trampa para la luz parásita. 12) Fotomultiplicador.

### e. Preparación y clarificado de las disoluciones

Cuando se realizan experiencias de difusión de la luz con disoluciones de polímeros, es necesario tener en cuenta dos factores fundamentales; por una parte la pureza del líquido y la humedad y por otra el polvo. Por ello es necesario emplear disolventes altamente purificados y exentos totalmente de humedad, ya que pequeñas trazas de la misma pueden crear una turbidez adicional, por incompatibilidad, con el consiguiente aumento de la turbidez total y por tanto de la intensidad dispersada. Todo esto se evita empleando buenos procedimientos químicos de purificación, buenos agentes de desecado y sobre todo muy buenas destilaciones (92) (93). Para eliminar el polvo se sigue un procedimiento de tipo mecánico, como puede ser la centrifugación o la filtración o bien ambos procesos de una forma simultánea. En el presente trabajo se han utilizado los métodos de centrifugación y filtración, tanto para separar el polvo así como otras pequeñas partículas como pueden ser los microgeles o diversos agentes extraños que causan un considerable aumento de la intensidad de la luz dispersada con resultados erróneos. En el caso concreto de los microgeles su presencia se pone de manifiesto por la marcada curvatura que se produce en la representación de la intensidad dispersada en una función del ángulo de medida sobre todo en el caso de ángulos bajos y mas que nada por la imposibilidad o dificultad de interpretar los resultados (94) (95) (96).

Para obtener buenos resultados se han combinado ambas técnicas. En primer lugar se han filtrado las disoluciones mediante una placa

de vidrio poroso de tamaño pequeño (porosidad 2), con la única finalidad de separar las partículas mayores y a continuación se centrifugaron utilizando una ultracentrífuga Beckman Modelo L-5-50 a  $40 \cdot 10^3$  revoluciones/minuto ( $80 \cdot 10^3g$ ) durante 90 minutos. Finalmente se filtraron las disoluciones sobre membranas Millipore de  $0,20 \mu$  utilizando el siguiente dispositivo.

Se dispone un montaje de filtración formado por una cámara cilíndrica de latón con una tapa que puede ser roscada con facilidad a la parte superior del cilindro y que cierra herméticamente con ayuda de una junta de goma silicona. En la parte inferior, y mediante un cierre trococónico, se acopla el cuerpo de una jeringa, cuya entrada queda situada dentro del cilindro y cuya salida va conectada al filtro y este a una aguja hipodérmica que puede ser introducida en una caja de metacrilato de metilo dentro de la cual se coloca la célula de medida, sobre la que se filtra directamente la solución que se desea clarificar. Todo el dispositivo funciona mediante la presión que suministra una botella de nitrógeno o una bomba neumática.

La clarificación de los disolventes se ha efectuada solamente por filtración, a través de un filtro de membrana Millipore de  $0,20 \mu$ . En el apartado que se refiere a la discusión de los resultados se verá la importancia e influencia de los métodos de clarificación empleados en el presente trabajo, así como el orden de los mismos.

f. Análisis de los datos de la dispersión de luz. Representación de Zimm.

Los datos experimentales de dispersión de luz se han analizado mediante el método gráfico de Zimm (97). Para la aplicación de este método es necesario hacer medidas a distintos ángulos y a diversas concentraciones, como ya hemos indicado en la parte experimental.

Este método se emplea por lo general en disoluciones de polímeros, cuando las dimensiones de las macromoléculas son superiores a 1/20 de la longitud de onda empleada, ya que en este caso suceden fenómenos de interferencias internas al tener las moléculas muchas zonas de dispersión, lo que se traduce en la disminución de la intensidad dispersada conforme aumenta el ángulo de medida.

El proceso de la dispersión de luz, por ser un fenómeno muy conocido y del que existe una amplia información en la literatura especializada (98), no se describirá en forma detallada.

La ecuación que se utiliza para el estudio normal de disoluciones de polímeros tiene la siguiente expresión:

$$\frac{K^* C}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} P(\theta)^{-1} + 2 A_2 C + 3 A_2 C^2 + \dots \quad [43]$$

en donde:

$\Delta R_{\theta}$  = incremento de la relación Rayleigh de la disolución

C = concentración

$\overline{M}_w$  = peso molecular promedio en peso

A<sub>2</sub> y A<sub>3</sub> = segundo y tercer coeficiente del virial

K\* = constante del sistema estudiado

$$K^* = 2 \pi^2 \cdot n_0^2 \cdot (dn/dc)^2 \cdot \lambda_0^{-4} \cdot N^{-1} \quad [44]$$

en donde  $n_0$  = índice de refracción del disolvente.

dn/dc = incremento del gradiente del índice de refracción.

$\lambda_0$  = longitud de onda en el vacío de la radiación empleada

N = número de Avogadro

P (θ) = función angular de dispersión, que viene definida como:

$$P(\theta) = \left( \Delta R_\theta / \Delta R_0 \right) \quad [45]$$

en donde  $\Delta R_\theta / \Delta R_0$  son las relaciones de Rayleigh para ángulos de observación theta y cero respectivamente.

Esta función expresa la variación angular de la luz dispersada; también se la conoce con el nombre de factor de forma, ya que la variación a altos ángulos de la misma o de su inversa  $P^{-1}(\theta)$ , depende de la forma de la partícula. Sus valores se encuentran tabulados para los modelos moleculares más frecuentes: esferas (99), varillas (100), ovillos estadísticos monodispersos (101) ovillos estadísticos polidispersos (102).

El desarrollo en serie de la función inversa de dispersión es:

$$P^{-1}(\theta) = 1 + u^2 \langle S \rangle_z^2 / 3 + \dots \quad [46]$$

$$\text{donde; } u = \frac{4\pi}{\lambda} \text{ sen } \frac{\theta}{2} ; \lambda = \frac{\lambda_0}{n_0} \quad [47]$$

y  $\langle S \rangle_z^2$  radio de giro cuadrático medio.

El incremento de la relación de Rayleigh,  $\Delta R_\theta$ , de la disolución respecto al disolvente se expresa de la forma siguiente:

$$\Delta R_\theta = \left( \frac{n_s}{n_v} \right)^2 \cdot \frac{R_b}{I_B^{90}} \cdot \frac{\text{sen } \theta}{1 + \cos^2 \theta} \cdot \Delta I_\theta \quad [48]$$

donde  $\text{sen } \theta$  es la corrección del volumen óptico detectado por el fototubo,  $n_s$  y  $n_v$  los índices de refracción de la disolución y del líquido termostático del baño respectivamente.

$R_b$  es la relación de Rayleigh para el benceno, líquido empleado para calibrar el aparato y cuyo valor es de  $16,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  para la longitud de onda de  $5461 \text{ \AA}$  (91) (103) (104) (105).  $I_B^{90}$  es la intensidad dispersada por el benceno a  $90^\circ$ .

$\text{Cos}^2 \theta$  es el factor de corrección angular de la componente horizontal de la luz dispersada, cuando se hacen las medidas con la luz natural.

Por último  $\Delta I_{\theta}$  es la diferencia entre la intensidad dispersada por la disolución y el disolvente a ángulo theta. Mediante la combinación de las ecuaciones [43] y [46] se obtiene;

$$\frac{K^*.C}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} \left[ 1 + (16 \pi^2 / 3 \lambda^2) \cdot \langle s^2 \rangle_z \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] +$$

$$2 A_2 C + 3 A_3 C^2 + \dots \quad [49]$$

La representación de Zimm es el método gráfico que normalmente se utiliza para la manipulación de los datos de dispersión de la luz; consiste en la representación del valor de  $(K^*C / \Delta R_{\theta})$  para cada concentración, frente al valor de  $\sin^2 \frac{\theta}{2} + K C$ , siendo K una constante arbitraria cuyo valor se toma de forma tal que la representación sea factible. El diagrama que se obtiene al unir los puntos de cada concentración e igual ángulo tiene la forma de un enrejado en el que se hace una doble extrapolación a concentración cero y ángulo nulo. En la Tabla 11 se recogen los valores correspondientes a las medidas de la fracción F-4 de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-dimetil acetamida a 25 °C, y en la Figura 16 se representa el diagrama de Zimm correspondiente.

Según es fácil comprobar a partir de la ecuación [49], la masa molecular se determina por el valor de la ordenada en el origen, correspondiente a la doble extrapolación a ángulo cero y concentración nula, es decir:

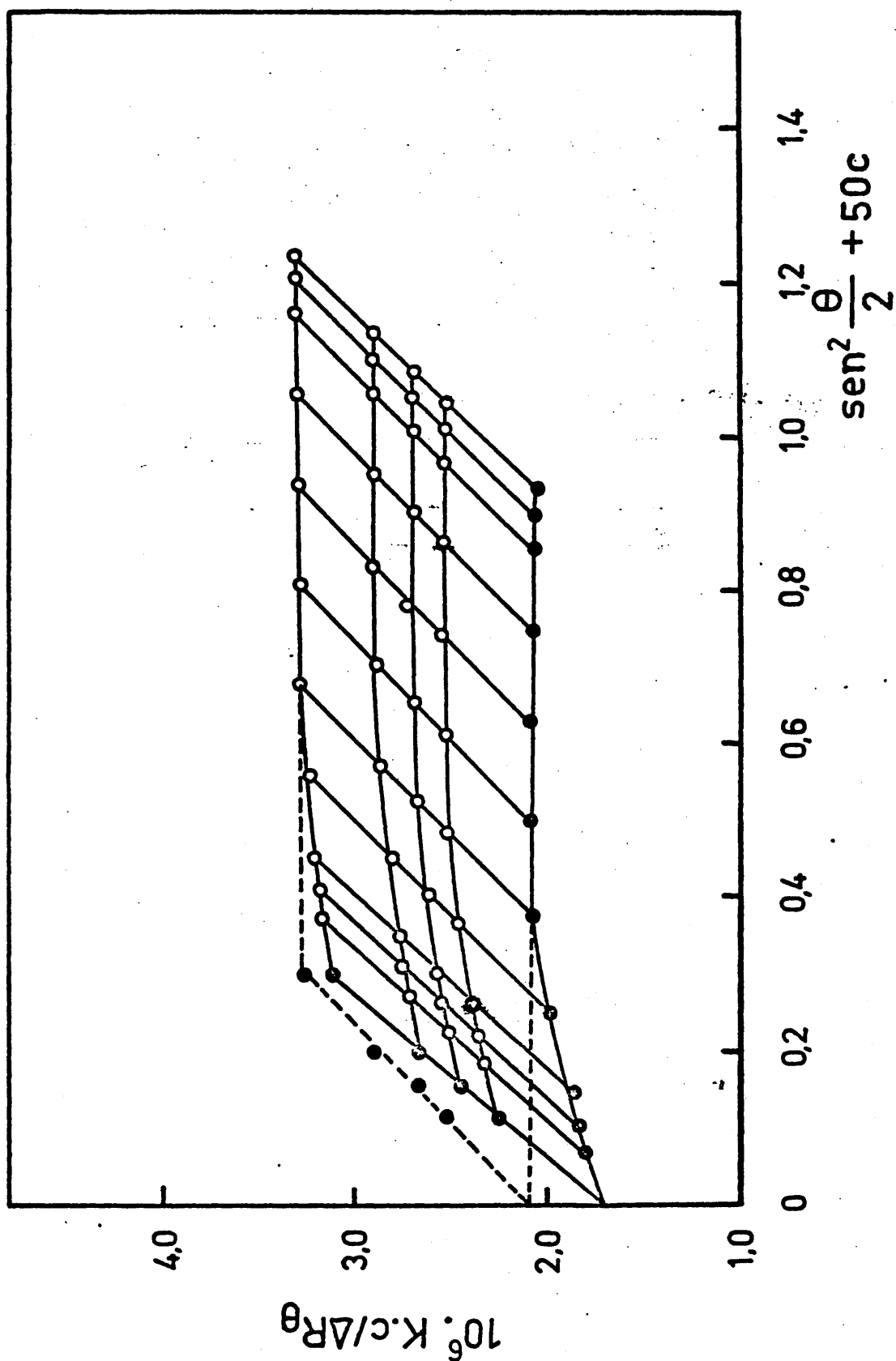


Figura 16. Diagrama de Zimm de la muestra F-4 de poli N-vini 3,6-dibromo carbazol en N,N-dimetilacetamida, se las condiciones experimentales indicadas en el apéndice correspondiente.

Tabla 11. Protocolo de una medida de dispersión de luz de la fracción F-4 de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol a 25°C en N,N-Dimetilacetamida, despues de filtrada la disolución a través de una membrana Millipore de 0,22  $\mu$ .  
 $C_1 = 610 \times 10^{-5}$  g/ml ;  $C_2 = 410 \times 10^{-5}$  g/ml ;  $C_3 = 310 \times 10^{-5}$  g/ml y  $C_4 = 230 \times 10^{-5}$  g/ml.  $n_1 = 1,4369$  ;  
 $n_2 = 1,4366$  ;  $n_3 = 1,4365$  ;  $n_4 = 1,4363$  y  $k^* = 1,994 \times 10$

Angulo	30	37,5	45	60	75	90	105	120	135	142,5	150
$\text{sen } \theta / 1 + \cos^2 \theta$	0,286	0,374	0,473	0,692	0,905	1,000	0,905	0,692	0,473	0,374	0,286
$\text{sen}^2 \theta / 2$	0,067	0,103	0,146	0,250	0,371	0,500	0,629	0,750	0,854	0,897	0,933
$I_0$	12	9	7	5	4,5	4,2	4,5	5	7	8,8	11,2
$I_p$	32,5	24,8	19,8	13,7	10,8	10,0	10,8	13,7	19,7	25	33
I	792	603	474	320	242	219	242	314	461	581	758
$C_1 \Delta I$	780	594	467	315	237,5	214,8	237,5	309	454	572,2	746,8
$10^6 \Delta R_0$	381,4	379,8	377,0	372,6	367,4	367,2	367,4	365,5	367,1	365,8	365,1
$10^6 K^*C/\Delta R_0$	3,18	3,19	3,21	3,25	3,30	3,30	3,30	3,32	3,30	3,31	3,32
I	622	472	372	250	188	169	185	242	357	450	586
$C_2 \Delta I$	610	463	365	245	183,5	164,8	180,5	237	350	441,2	574,8
$10^6 \Delta R_0$	298,1	295,9	295,0	289,7	283,8	281,6	279,1	280,2	282,9	281,9	280,9
$10^6 K^*C/\Delta R_0$	2,73	2,75	2,76	2,81	2,87	2,89	2,92	2,91	2,88	2,89	2,90
I	512	386	303	203	153	138	150	198	292	367	477
$C_3 \Delta I$	500	377	296	198	148,5	133,8	145,5	193	285	358,2	465,8
$10^6 \Delta R_0$	244,3	240,9	239,2	234,1	229,6	228,6	225,0	228,2	230,3	228,9	227,6
$10^6 K^*C/\Delta R_0$	2,52	2,56	2,57	2,63	2,68	2,69	2,74	2,70	2,68	2,69	2,71
I	412	311	245	161	121	109	120	155	231	291	388
$C_4 \Delta I$	400	302	238	156	116,5	104,8	115,5	150	224	282,2	370,8
$10^6 \Delta R_0$	195,4	192,9	192,3	184,4	180,1	179,0	178,5	177,3	180,9	180,3	181,1
$10^6 K^*C/\Delta R_0$	2,34	2,37	2,38	2,48	2,54	2,55	2,56	2,58	2,52	2,53	2,52

$$\Delta R_{\theta} = \frac{R_b}{I_b} \cdot \left[ \frac{n_{\text{solución}}}{n_{\text{baño}}} \right]^2 \cdot \frac{\text{sen } \theta}{1 + \cos^2 \theta} \cdot (I_{\theta, \text{ solución}} - I_{\theta, \text{ dis-}} \\ \text{solvente}) = \frac{16,3 \times 10^{-6} \times 1,14 \times n_{\text{solución}}^2 \text{ sen } \theta}{10 \times 1,498^2 \times (1 + \cos^2 \theta)} \times \Delta I_{\theta}$$

$$n_{\text{baño}} (5461 \text{ \AA}, \text{ Tolueno}) = 1,498$$

$$n (\text{índice de refracción del disolvente}) = 1,436$$

$$R_b (5461 \text{ \AA}) = 16,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$I_B (\text{intensidad dispersada por el benceno}) = \frac{I_p (\text{inten. disp. patrón})}{1,14}$$

$$K^* = 2 \pi^2 \times n_o^2 \cdot (dn/dc)^2 \cdot \lambda_o^{-4} \cdot N_A^{-1} = 2 \pi^2 \times 1,436^2 \times$$

$$(0,162)^2 \times (5461 \times 10^{-8})^{-4} \times (6,023 \times 10^{23})^{-1} = 1,994 \times 10^{-7}$$

$$\bar{M}_w = \frac{1}{[K^*C / \Delta R(\theta)]_{\substack{C=0 \\ \theta=0}}} = \frac{1}{2,03} \cdot 10^6 = 492.000$$

$$\bar{M}_w = 1/(K^* \cdot C / \Delta R_\theta)_{C \rightarrow 0} \quad [50]$$

$\theta \rightarrow 0$

Mediante la extrapolación de los valores de  $K^*C/R_\theta$  a ángulo también cero, y según la ecuación [49] se tiene que:

$$(K^*C/R_\theta)_{\theta=0} = 0 = 1/\bar{M}_w + 2 A_2 C + 3 A_3 C + \dots \quad [51]$$

lo que permite hallar el segundo coeficiente del virial para el caso de disolventes medianos. Para el caso de buenos disolventes será necesario tener en cuenta el tercer coeficiente del virial. Según la aproximación de Flory se puede considerar que  $A_3 = g A_2 \bar{M}_w$ ; con el valor de  $g = 1/3$  la expresión anterior se transforma en:

$$(K^*C/R_\theta)_{\theta=0}^{\frac{1}{2}} = 0 = (1/\bar{M}_w)^{\frac{1}{2}} (1 + A_2 \bar{M}_w C) \quad [52]$$

Por tanto, a partir de la pendiente que se obtiene de la extrapolación de  $(K^*C/R_\theta)^{\frac{1}{2}}$  frente a  $C$  se puede determinar el segundo coeficiente del virial.

El radio de giro cuadrático medio  $\langle S^2 \rangle_z$  se determina según la ecuación [49] a partir de la extrapolación a concentración nula.

Es decir:

$$\langle S^2 \rangle_z = (3 \lambda^2 / 16 \pi^2)_x \text{ pendiente inicial a concentración cero/ ordenada en el origen}$$

### g. Comprobación del dispositivo experimental

Es bien conocido que uno de los mayores problemas que a menudo se presentan, cuando se van a realizar determinaciones mediante la técnica de dispersión de luz, es el calibrado y comprobación del instrumento. Kratochvil et al. (106) han hecho una revisión crítica sobre este aspecto de la dispersión de luz. Normalmente el calibrado se suele hacer con algún disolvente de relación de Rayleigh conocida o bien soluciones patrones, dispersiones, etc. Sin embargo el empleo de líquidos puros ofrece por su sencillez y facilidad un medio muy seguro de comprobar la técnica experimental y sobre todo la calidad del instrumento y su estado en buenas condiciones de trabajo y su precisión. Los dos disolventes más empleados son el benceno y el tolueno.

La forma de comprobación, descrita muy breve y sencillamente se lleva a cabo utilizando líquidos y luz natural y, en definitiva tiene que cumplirse la relación siguiente:

$$\frac{I_{\theta}}{I_{90}} = \frac{1}{\text{sen } \theta} \left( 1 + \frac{1 - \rho_u}{1 + \rho_u} \cdot \cos^2 \theta \right)$$

en donde  $\theta$  es el ángulo de observación,  $\rho_u$  es la despolarización e  $I_{\theta}$  el valor de la intensidad dispersada a cada ángulo. De aquí se deduce que debe de existir una simetría de la intensidad dispersada respecto a  $90^{\circ}$ , para los ángulos suplementarios. En la Figura 18 se exponen los resultados experimentales correspondientes a di-

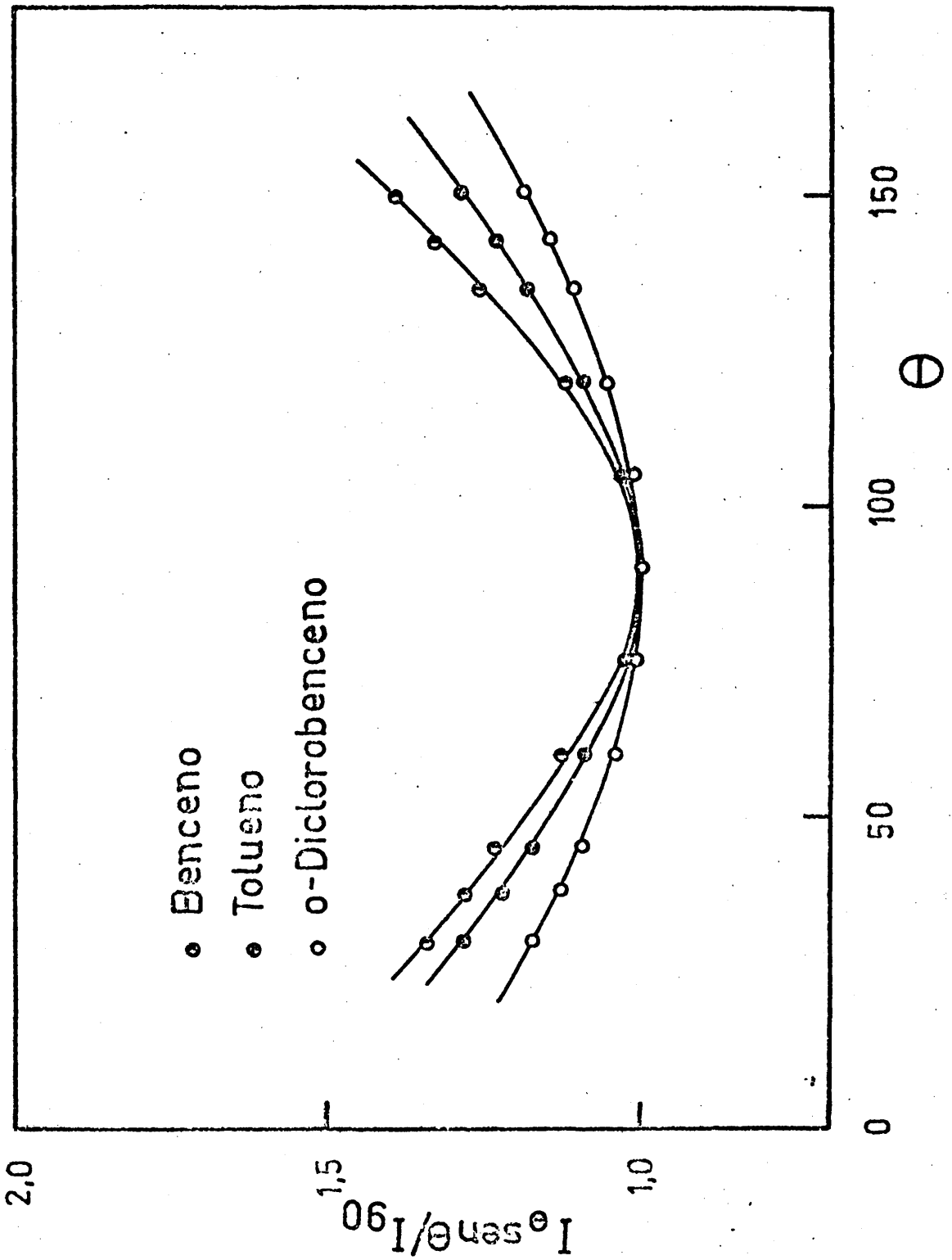


Figura 18. Sincronía de la dispersión de la luz para varios disolvente en función del ángulo de dispersión.

ferentes líquidos mostrando el producto  $I_{\theta} \sin \theta / I_{90}$  en función del ángulo de observación, de donde se deduce la simetría de la dispersión.

Otra forma de comprobar el dispositivo, consiste en hacerlo con una sustancia de peso molecular elevado, como puede ser un polímero. Para ello hemos empleado un poliestireno igual al utilizado en la determinación de los diagramas de composición ternarios indicados en capítulos anteriores; como disolvente se ha utilizado tolueno. En la Figura 19 se representa un diagrama de Zimm obtenido a 25 °C. Como se puede observar, no existen anomalías de ningún tipo y el diagrama se puede considerar por tanto, como completamente normal.

#### v. Función angular de dispersión

##### a. Disolución de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-dimetilacetamida.

La función angular de dispersión que corresponde a las disoluciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-dimetilacetamida, muestra de una forma sistemática un acusado **asintotismo** conforme aumenta el ángulo de medida, en lugar de crecer en forma lineal como correspondería a disoluciones normales de ovillos estadísticos (101) (102). Esta forma de distribución angular de la luz, no es de ninguna forma un fenómeno extraño, ya que hay muchos casos análogos en la bibliografía, por darse este mismo tipo de diagramas

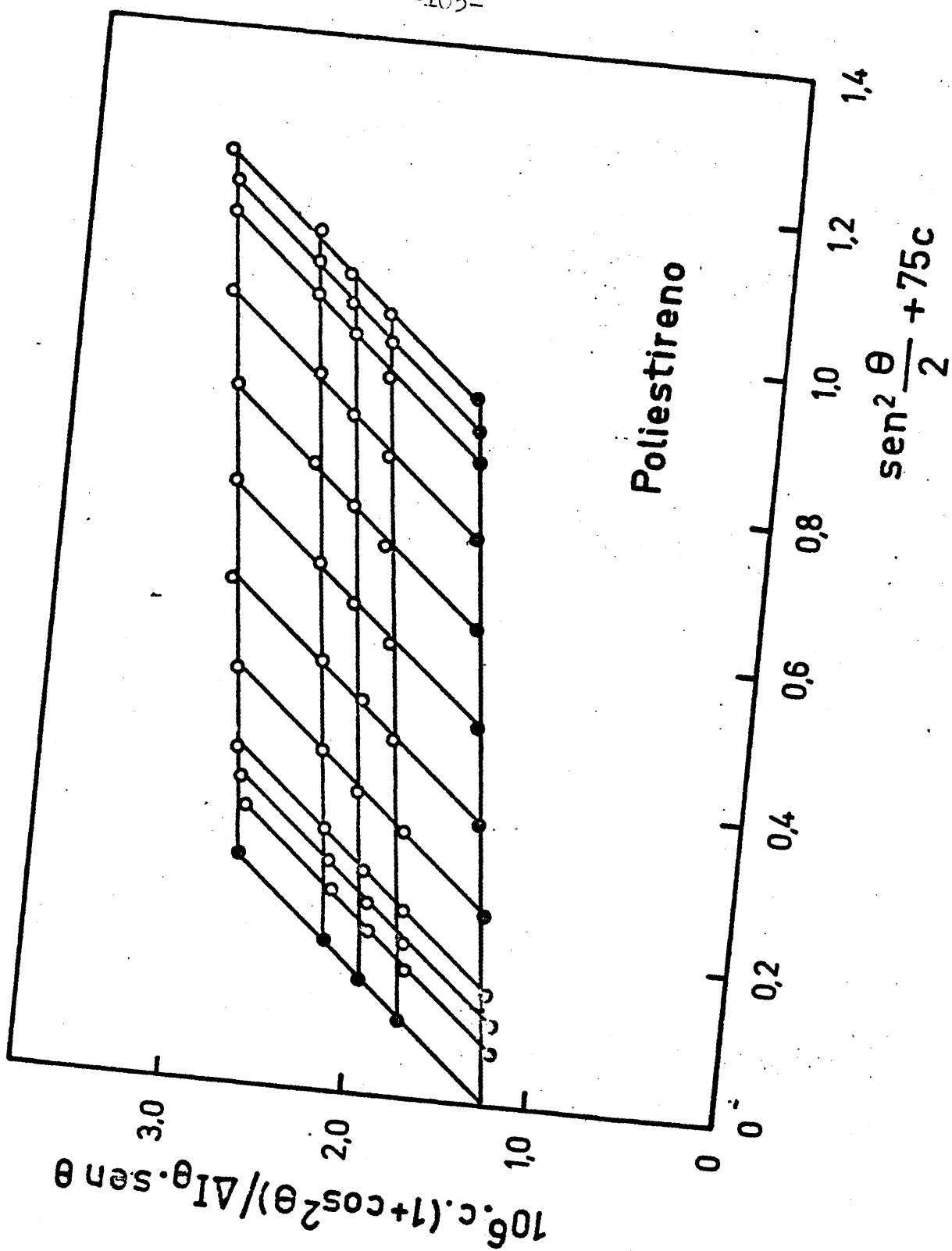


Figura 19. Diagrama de Zimm de una muestra de poliestireno en tolueno a 25°C.

en polímeros de gran interés desde el punto de vista técnico (94) (95) (96) (107-122). De lo que se puede concluir que la literatura correspondiente al tema es relativamente abundante.

Entre estas diversas causas podemos citar en primer lugar, los efectos debidos al volumen, conocidos como efectos de volumen excluido (123-130). Por otra parte hay que considerar la polidispersidad de las muestras (131-136), la rigidez de la macromolécula (137-141) y por último la presencia de estructuras supermoleculares (94) (95) (96) (119) (122) (142)(143) (144).

Para los resultados obtenidos en el presente trabajo se han tenido en cuenta todas estas posibles causas, así como los datos suministrados mediante otras técnicas; y los previsibles según las teorías termodinámicas de disoluciones, así como los resultados de dispersión de la luz obtenidos en distintos disolventes.

A pesar de todo ello un análisis exhaustivo es bastante difícil; no solo por las condiciones que habría de cumplir la función angular de dispersión, sino porque también pueden acoplarse varias de las causas señaladas anteriormente.

A su vez el margen de error en las medidas de la dispersión de la luz, hace complicada una determinación cuantitativa de estos efectos. La atribución de este tipo de distorsión a un efecto inadecuado conduciría a resultados falsos, ya que la manipulación de los datos en un sentido o en otro condicen a resultados bastante diferentes. Por otra parte es difícil de disponer de muestras que

sean útiles para determinar las propiedades asintóticas de la función  $P(\theta)^{-1}$ , por las condiciones que habra de cumplir esta (96) (135) (137) (145) (146). En el presente trabajo debido precisamente a las condiciones que debe de cumplir la función  $P(\theta)^{-1}$  es imposible analizar los resultados teniendo en cuenta las tres primeras causas citadas.

La asintoticidad de la función angular de dispersión a altos ángulos, se debe con frecuencia a que el polímero no se disuelva molecularmente y la disolución contiene moléculas adicionadas, con un peso molecular aparente superior al de las moléculas individuales. Estas estructuras supermoleculares dispersan la luz mas intensamente a bajos ángulos; mientras que a altos ángulos esta intensidad disminuirá a causa de las interferencias y sería despreciable frente a la intensidad dispersada por las moléculas individuales.

Las uniones de las moléculas individuales para dar lugar a estas superestructuras pueden ser, bien uniones de tipo químico y fuerzas de tipo físico. Cuando hay entrecruzamiento químico, que se presenta por lo general en polímeros oxidados, las uniones son persistentes y no podrán destruirse. En los polímeros estereoregulares las moléculas se pueden ordenar, de una forma muy especial, en pequeñas zonas cristalinas y dichas uniones, algunas veces son muy fuertes y no se pueden destruir prolongando el tiempo de disolución o de calentamiento. El hecho de que estas estructuras no se puedan separar de las disoluciones, obliga a que las medidas experimentales tengan que hacerse en su presencia.

Teniendo todo esto en cuenta la distribución angular de la luz dispersada va a depender de la forma en que se lleve a cabo la clarificación, y también por supuesto, del contenido relativo de las mismas y de su tamaño.

Para el caso de disoluciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-dimetilacetamida se ha podido comprobar que solo con la centrifugación de la disolución a 80.000 g, durante 1 hora y 30 minutos a 15 °C, se obtenían diagramas semejantes al de la Figura 17. Por otra parte, si las disoluciones centrifugadas se filtran posteriormente a través de membranas Millipore de 0,22  $\mu$  se disminuía en parte la inflexión a bajos ángulos, mientras que a al tos ángulos la intensidad dispersada se mantenía prácticamente cong tante.

Por otra parte estas estructuras supermoleculares no se eliminaban de la disolución prolongando el tiempo o la velocidad de centrifugación. Asimismo si las disoluciones centrifugadas y filtradas se dejaban 24 horas a temperatura ambiente no se disminuía la inflexión a bajos ángulos. Por último, se comprobó que se obtenían resultados consistentes si se mantenían las disoluciones preparadas durante nueve horas a 40 °C, y a continuación se filtraban por Millipore de 0,22  $\mu$  . Las medidas realizadas después de esta operación presentaban también inflexión a bajos ángulos como ya hemos indicado en la Figura 16.

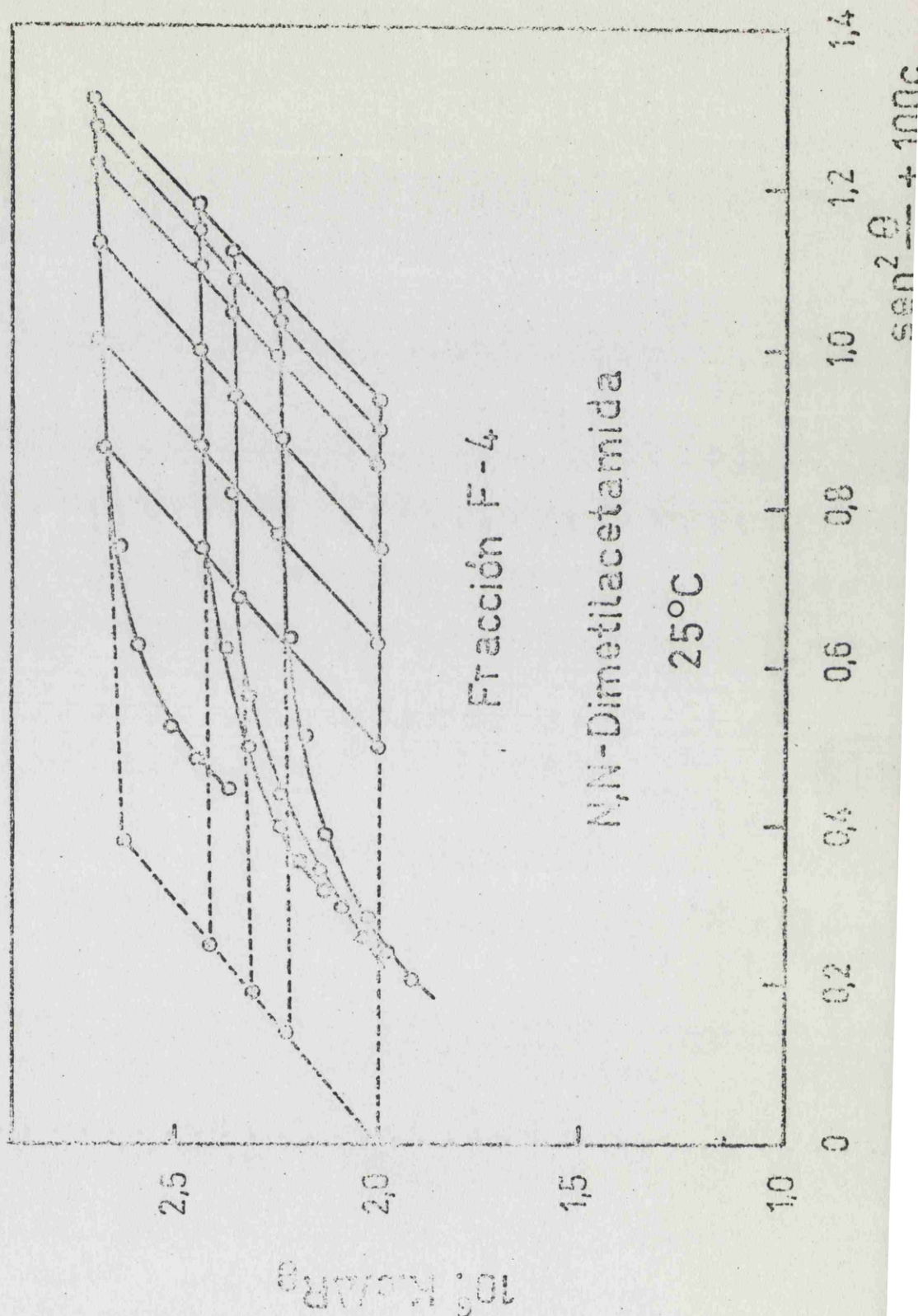


Figura 17. Diagrama de Zimm de la fracción F-4 de poli N-vinil-2,6-bromo carbazol en N,N-dimetilacetamida a 25 °C. La disolución del polímero se llevó a cabo durante 24 horas a temperatura ambiente, filtrándose posteriormente a través de una placa de vidrio poroso porosidad (2) y centrifugándose a continuación a 80.000 g durante 90 minutos a 15 °C.

b. Análisis de la dispersión de luz a altos ángulos. Sistemas  
conteniendo estructuras supermoleculares.

Si se refiere la dependencia angular de la luz dispersada a dilución infinita, se tendrá en estas condiciones, que la intensidad reducida de la luz dispersada  $R_{\theta}$ , según el ángulo, vendrá dada por la siguiente ecuación:

$$R_{\theta} = K^* C M P(\theta) \quad [56]$$

en donde todos los términos tienen el significado que ya se ha indicado anteriormente. Teniendo en cuenta que la función angular de dispersión describe como disminuye la luz dispersada por las partículas cuyo tamaño es grande frente a la longitud de onda y si se postula que la disolución está formada por una mezcla de partículas, la intensidad reducida total la podemos descomponer en la suma de las contribuciones individuales, es decir:

$$R_{\theta} = \sum R_{\theta i} = K^* \sum C_i M_i P(\theta)_i \quad [57]$$

Para distintas fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol existe una región de franca constancia del diagrama de dispersión y una por disminución a bajos ángulos, por lo que es lógico prever que h  
dos tipos fundamentales de partículas en solución; unas serían las moléculas individuales y otras las estructuras supermoleculares.

Para las partículas pequeñas  $P(\theta) \approx 1$  a todos los ángulos, mientras que para partículas cuyas dimensiones se pueden comparar a la longitud de onda se tendrá que  $P(\theta) \leq 1$  y a ángulo cero  $P(\theta) = 1$ . Por ello la intensidad reducida, para este sistema sería la siguiente:

$$R_{\theta} = K^* \left[ \sum C_i M_i + \sum C_j M_j P(\theta)_j \right] \quad [58]$$

donde el subíndice  $i$  se refiere a las moléculas individuales, y el subíndice  $j$  a las estructuras supermoleculares.

Puesto que para ciertos ángulos el valor de  $P(\theta)$  es independiente de los mismos, se podrá hacer constante la expresión [58] es decir:

$$\sum C_i M_i + \sum C_j M_j P_j(\theta) = \text{constante} \quad [59]$$

Esta afirmación se puede hacer si los cambios de valor de  $\sum C_j M_j P_j(\theta)$ , en la región de ángulos de medida, es menor que el error experimental o bien si tenemos:

$$\sum C_i M_i \gg \sum C_j M_j P_j(\theta) \quad [60]$$

o sea que la intensidad de la luz dispersada por las partículas mayores solamente tiene dependencia angular y es despreciables en comparación con la luz dispersada por las macromoléculas individuales, por lo que se tendrá que la relación  $(K^*C/R_{\theta})_{\theta=0}^{C=0}$  viene dada

por la expresión:

$$(K^*C/R_\theta)_{\theta=0}^{C=0} \quad C / \sum c_i M_i = (\sum c_i + \sum c_j) / \sum c_i M_i \quad [61]$$

y al ser el contenido en estructuras supermoleculares  $\sum c_j \ll \sum c_i$ , se tendrá que, para altos ángulos,  $(K^*C/R_\theta)_{\theta=0}^{C=0}$  es el inverso del peso molecular. Si no se cumpliera la relación  $\sum c_i \gg \sum c_j$ , el peso molecular de las partículas, calculado a partir de la concentración total del polímero, es mas bajo que el valor real.

En el presente trabajo se puede concluir que la extrapolación de  $(K^*C/R_\theta)$  a ángulos elevados da resultados en muy buena concordancia con los obtenidos en o-diclorobenceno, como se verá mas adelante donde también se ha trazado la extrapolación de los valores asintóticos a altos ángulos para diferentes concentraciones.

Tanto Strazielle (12) como Kratochvil (94) (95) (96) han calculado el posible contenido de estas estructuras supermoleculares en las disoluciones de polímeros y concluyen que un pequeño contenido de las mismas, puede conducir a una fuerte curvatura a bajos ángulos en los diagramas de Zimm. En el presente trabajo la evaluación del contenido de las mismas, entra dentro del error que se comete en la determinación de la masa molecular mediante dispersión de luz, por lo que el análisis en este sentido, no sería riguroso en ningún caso.

En la Tabla 12 se recopilan los valores de los parámetros mo-

Tabla 12. Valores de los parámetros moleculares del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-dimetilacetamida a 25 °C, obtenidos mediante dispersión de luz y teniendo en cuenta la extrapolación a altos ángulos.

Fracción	$\overline{M}_w$	$10^4 \cdot A_2 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}/\text{g}^2)$
1	1250.000	0,59
2	819.000	0,85
3	602.000	0,89
4	492.000	1,05
5	333.000	1,07
6	303.000	1,47
7	285.000	1,42
8	208.000	1,45
9	166.000	1,60
10	129.000	2,10
11	78.000	2,40
12	48.000	2,90

leculares de las fracciones que simultáneamente se han utilizado. Aplicando la extrapolación a altos ángulos, de acuerdo a lo expuesto en este apartado.

Puesto que podemos considerar que las fracciones son bastante homodispersas, se puede considerar que los valores de  $\bar{M}_w$  son iguales a  $M_i$ . Por lo que se pueden aplicar las formulas convencionales,

$$\bar{M}_n = 100 / \sum (w_i / M_i) \quad [61 a]$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i / 100 \quad [61 b]$$

De los valores de la Tabla 12 se obtienen los valores de los promedios moleculares  $\bar{M}_n = 194.000$  y  $\bar{M}_w = 400.000$ . Estos valores podrán ser comparados posteriormente con aquellos que se obtengan mediante la aplicación de las funciones de distribución.

c. Análisis de los datos de dispersión de la luz en o-diclorobenceno

Los diagramas de Zimm de algunas de las fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en o-diclorobenceno, daban sistemáticamente resultados como los representados en la Figura 20. Este tipo de diagramas de Zimm, no son frecuentes y se puede asegurar que esta distorsión no se debe a la presencia de polvo o microgeles, ni tampoco a la fluorescencia (147) (148) ni a la anisotropía óptica (147) (149), ya que los diagramas no se rectifican en sus distorsiones cuando se aplican las correcciones adecuadas a estos efectos.

Se han encontrados resultados análogos a este tipo de inflexiones a bajos ángulos en el estudio de propiedades en solución de disoluciones diluidas de poli vinil carbonilato en dietil acetona, metil etil cetona y acetona, (143). En el trabajo de Burchard (143), se atribuyen estas distorsiones a interferencias externas, debido a un cierto orden en la disolución, ya que las fases de los rayos dispersados pertenecientes a distintas macromoléculas guardarán una determinada relación. En este caso los resultados se evalúan de una forma cuantitativa mediante una fórmula debida a Fournet (150). Esta expresión se deriva de la relación de Zernicke y Prins (151), según la cual el potencial de repulsión entre las macromoléculas es efectivo e impide el solapamiento de los segmentos.

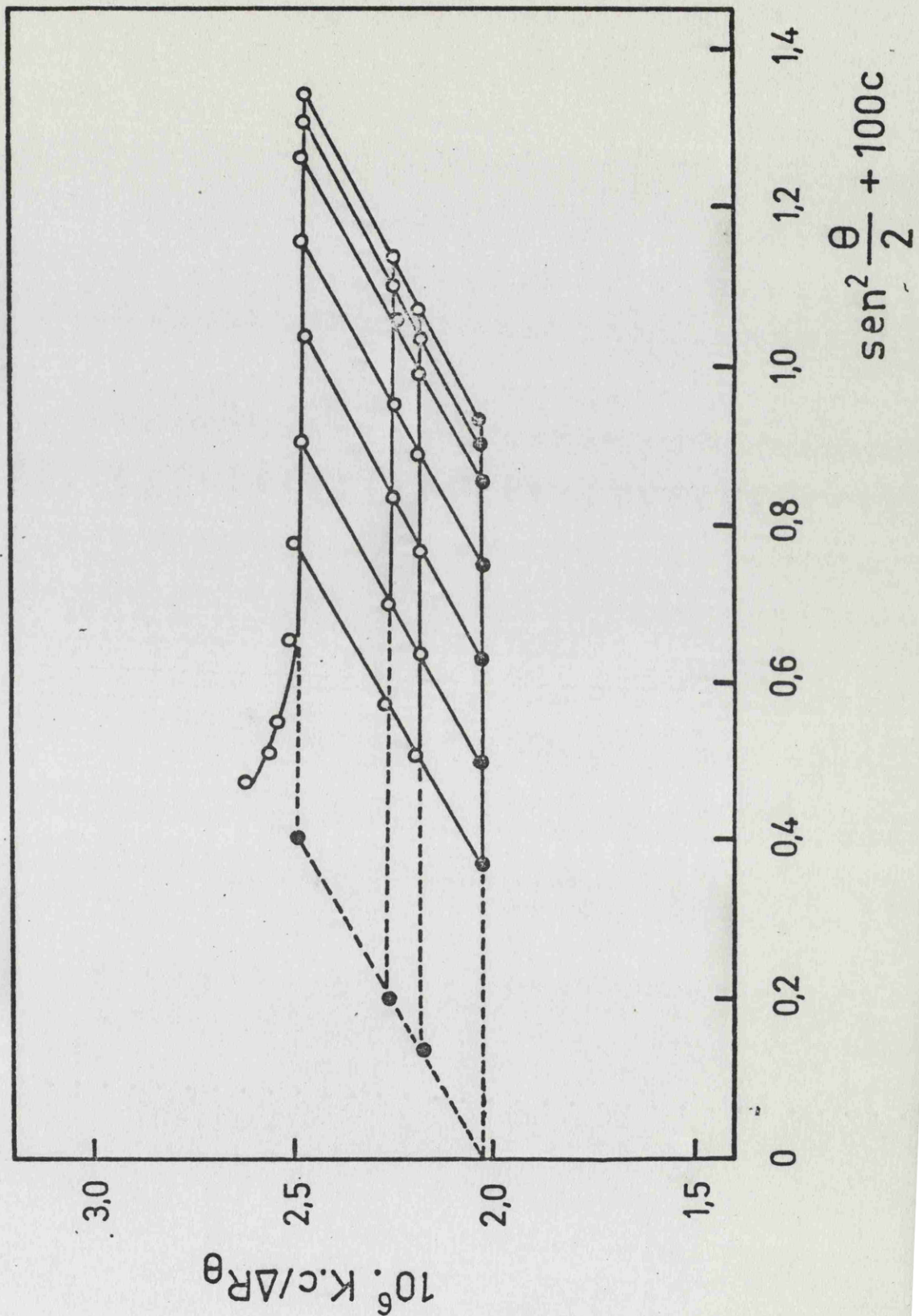


Figura 20. Diagrama de Zimm de la muestra F-4 de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en o-diclorobenceno a 25°C, según condiciones experimentales indicadas en el correspondiente apartado.

d. Interpretaciones cualitativas y consideraciones teóricas

Para el análisis de los datos de dispersión del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en o-diclorobenceno, se ha intentado utilizar el método de Zimm. Sin embargo con este sistema es difícil encontrar una explicación de las inflexiones a bajos ángulos.

Aunque esta reducción de intensidad a bajos ángulos es muy poco común para el caso de disoluciones de polímeros, ya se conocía este tipo de efecto hacía muchos años para el caso de la dispersión de rayos X. En este caso la desviación del factor de forma real, se interpretaba, atribuyendolo a las interferencias externas a causa de la dispersión interpartícula, que a su vez debía depender del orden existente dentro del sistema. Un caso extremo se dará en los cristales, en donde a causa del elevado orden se produce la reflexión de Bragg. De aquí que en disoluciones de polímeros se puede suponer que este efecto se superpone sobre el factor de forma real de la partícula individual.

Se puede concluir, introduciendo este efecto de dispersión interpartícula, que la función angular de dispersión aparente  $P'(\theta)$ , dependerá, según la relación de Zernicke y Prins (151), de la probabilidad de encontrar una molécula a una distancia  $r$  de otra dada, dentro de un elemento de volumen, por lo que se podrá expresar el factor de forma  $P'(\theta)$  mediante la siguiente expresión:

$$P'(\theta) = P(\theta) \left[ 1 - 4\pi \frac{N_A}{V} \int_0^{\infty} (1 - g(r)) \cdot r^2 \cdot \frac{\text{sen } sr}{sr} \cdot dr \right] \quad [62]$$

$P(\theta)$  describe el factor de forma real de la partícula y  $s = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ . Así como el término entre paréntesis, la dispersión interpartícula, en donde  $N$  es el número de moléculas en el volumen  $V$  y  $g(r)$  la densidad de distribución radial, o sea la que describe el orden en el sistema. Esta se puede calcular mediante el empleo de la mecánica estadística utilizando la ecuación de Born y Green (152) aplicando un desarrollo en serie. Si este se restringe a una aproximación de segundo orden, Fournet (150) ha obtenido para el factor de forma aparente, la siguiente expresión:

$$P'(\theta) = P(\theta) \left[ 1 + 4\pi C \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \int_0^{\infty} (1 - e^{-U(r)/KT}) \cdot r^2 \cdot \frac{\sin sr}{sr} dr \right]^{-1} \quad [63]$$

en donde  $M$  es el peso molecular de la partícula,  $N_A$  el número de avogadro,  $C$  la concentración del polímero y  $U(r)$  el potencial de interacción entre las partículas. Este tipo de potencial ha sido dado para tres modelos diferentes.

La formula general para el factor de forma aparente corresponde entonces a la expresión siguiente:

$$P'(\theta) = P(\theta) \left[ 1 + b \cdot C \cdot \frac{N_A}{M} \cdot (\bar{r}^2)^{3/2} \cdot \phi(s, \bar{r}^2) \right]^{-1} \quad [64]$$

donde  $b$  es una constante característica según el tipo de potencial que se emplee. Cuanto menor sea la repulsión, mas pequeña será la constante  $b$ ;  $\phi(s, \bar{r}^2)$  es una función de simetría esférica y  $\bar{r}^2$

es el radio de giro cuadrático medio. Su significado es más claro si se desarrolla en serie el seno de la ecuación [63]. Para la integral de la ecuación [63] se obtiene:

$$\int_0^{\infty} (1 - e^{-U(r)/KT}) 4\pi r^2 \frac{\text{sen } sr}{s r} dr = V_{\text{excl.}} \left( 1 - \frac{1}{6} s^2 \bar{r}^2 + \dots \right) \quad [65]$$

$$y \quad V_{\text{excl}} = \int_0^{\infty} (1 - e^{-U(r)/KT}) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \quad [66]$$

por otra parte;

$$\bar{r}^2 = \frac{\int_0^{\infty} (1 - e^{-U(r)/KT}) r^2 \cdot 4\pi r^2 dr}{\int_0^{\infty} (1 - e^{-U(r)/KT}) \cdot 4\pi r^2 dr} \quad [67]$$

A partir del valor de la constante  $b$  y el radio de giro se puede determinar el volúmen excluido,  $V_{\text{excl}}$ , por la relación:

$$V_{\text{excl}} = b \cdot (\bar{r}^2)^{3/2} \quad [68]$$

donde su valor depende del tipo de potencial de interacción.

Guinier y Fournet (153) han demostrado que el factor de forma de las partículas esféricas se ajustan aproximadamente a la expresión:

$$P(\theta) \text{ esfera} \approx \exp \left[ \frac{16 \pi^2}{3} \cdot \frac{\langle S^2 \rangle_z}{\lambda^2} \cdot \text{sen}^2 \frac{\theta}{2} \right] \quad [69]$$

donde  $\langle S^2 \rangle_z$  es el radio de giro cuadrático medio de la esfera.

Por similitud de la función  $\phi(s)$  con el factor de forma de una partícula esférica y por desarrollo en serie de la ecuación, se tiene que la extrapolación de  $\log \phi = \log [(P(\theta)/P'(\theta)-1)]$  frente a  $\text{sen}^2(\theta/2)$  (extrapolación de guinier) dará una curva con una parte inicial lineal, cuya pendiente,  $\text{tg } \alpha$  es:

$$\text{tg } \alpha = 2,303 \cdot \frac{16 \pi^2}{6} \cdot \frac{r^2}{\lambda^2} \quad [70]$$

Distorsiones análogas a las expuestas se han observado en los diagramas de Zimm de la sero albumina bovina (154) y también para polielectrolitos disueltos en medios de baja fuerza iónica (155).

En estos casos el fenómeno se debe a que los polielectrolitos están parcialmente disociados en estos medios. El fuerte potencial eléctrico impide una aproximación de estos macroiones por debajo de cierta zona, por lo que se impedirá el solapamiento de los segmentos, y el volumen de exclusión será extremadamente grande y habrá un cierto orden en la disolución. En estas condiciones la adición de una sal adecuada anula este efecto ya que la dispersión interpartícula se suprime. Al acercarse las moléculas del polielec-

trolito se solapan parcialmente sus segmentos, hasta que solo es efectivo el volumen excluido de los mismos. Al ser el volumen de estos segmentos muy pequeño comparado con la longitud de onda, el segundo término de la ecuación [64] será despreciable y se obtendrán representaciones normales de Zimm.

Para el caso de moléculas que no son polielectrolitos, como ocurre con el polivinil carbanilato estudiado por Burchard (143) o bien como el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol estudiado en esta Memoria, sucede lo mismo, es decir, se perturba el solapamiento de los segmentos debido al potencial de repulsión. En las disoluciones de polivinil carbanilato en dietil cetona (143) existe una inercia para alcanzarse un valor constante de la viscosidad reducida cuando se cambia súbitamente la temperatura, mientras que para el caso del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol esto no ocurre. En este último caso cabe pensar que debido a la gran electronegatividad que tiene el radical disustituido, ello hace posible que se formen fuertes uniones entre el mismo y los hidrógenos, ya que en los polímeros vinílicos constituidos por la unidad  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$  (156) el potencial de rotación que gobierna los estados permitidos depende de la configuración de los sucesivos átomos de carbono asimétricos que contienen el sustituyente R. Cuando el polímero es isotáctico, es decir, si los sucesivos átomos de carbono asimétricos contienen la misma configuración tetraédrica, se excluiría el estado trans por interferencia entre grupos  $-\text{R}$  vecinos. Esta dificultad se puede suprimir por rotación de un grupo sobre el

otro, de cada par de enlaces entre carbonos sucesivos sustituidos, hasta que se alcanza el estado "gauche", en el cual el -H se yustapone al grupo -R correspondiente al carbono asimétrico vecino.

En la macromolécula del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol se puede prever que exista un cierto orden interno como ocurre en su homólogo el poli N-vinil carbazol, por lo que al fijarse sus segmentos se impide el solapamiento de los mismos.

Esta idea se confirma por el hecho de que a elevada concentración de las soluciones y conforme se ha visto en el apartado referente a los diagramas de fase en o-diclorobenceno, aparece una fase tipo gel o de asociación. A bajas concentraciones pueden existir también estas interacciones entre los hidrógenos correspondientes al esqueleto polimetilénico con los radicales de las distintas cadenas, lo cual daría lugar a una estructura en parte ordenada, que retiene en su interior moléculas de disolvente inmovilizadas, o posiblemente exentas del mismo.

Por otra parte se ha podido comprobar en las medidas experimentales correspondientes, que si las disoluciones se guardaban durante largo tiempo, o bien se trataban térmicamente, la forma del diagrama cambiaba, obteniéndose representaciones con igual distribución angular de luz dispersada, como el que se representa en la Figura 16 que corresponde a una disolución de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-dimetilacetamida. Esto implicaría una transición de orden en la disolución que puede deberse a un cambio interno previo en la molécula hacia un estado menos organizado, de

una forma análoga a la prevista por la teoría de Flory para transiciones hélice-ovillo estadístico y al equilibrio de fases referente a cadenas de polímero con conformaciones ordenadas.

## V. DIAGRAMAS DE TRANSICION DE FASES

### 1. Diagrama de transición de fases en moléculas rígidas.

Así como la termodinámica de disoluciones de moléculas lineales y flexibles se ha estudiado con amplitud, la que corresponde a las que presentan cadenas rígidas, que pertenecen un grupo no demasiado grande de polímeros, pero que tienen un gran interés desde el punto de vista biológico y técnico, no se abordó hasta hace poco tiempo. Estas moléculas que pueden diferenciarse por muchos conceptos de las primeras, tendrían algunas propiedades diferentes de estas a causa de su poca flexibilidad.

Una de las propiedades mas relevantes de las moléculas rígidas, es la de organizarse en disolución cuando la concentración de polímero es suficientemente alta, dando lugar a una fase rígida o gelificada. El modelo de red de Flory, para este tipo de moléculas, prevé que cuando la interacción entre el disolvente y el polímero es desfavorable, habrá un rápido aumento del orden, y expulsión de aquel de la fase ordenada.

En las disoluciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en algunos disolventes, tales como, o-diclorobenceno, bromobenceno, y clorobenceno, se produce un enturbiamiento de las mismas cuando se disminuye la temperatura, habiendo una determinada dependencia entre la temperatura de enturbiamiento y la concentración. Resulta

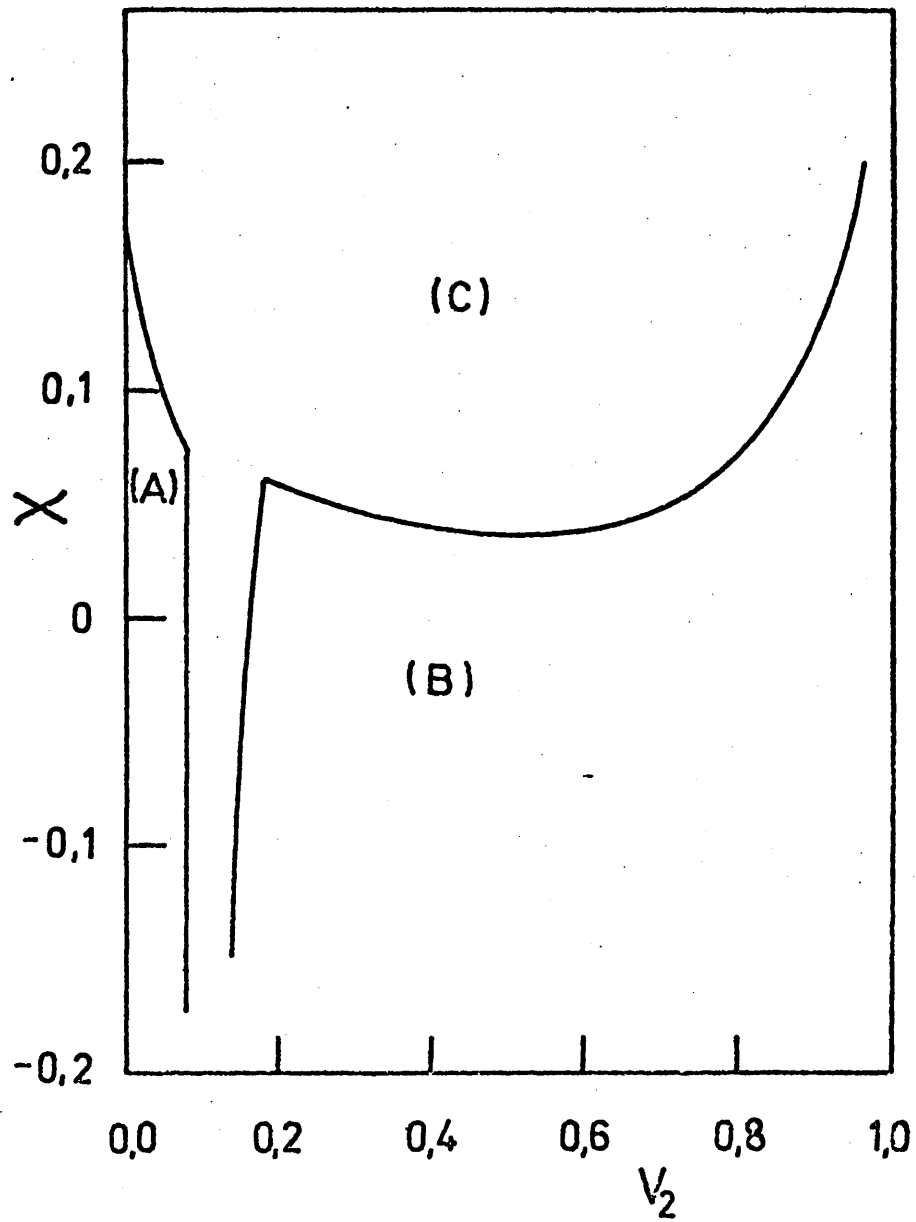


Figura 21. Diagrama de fases previsto por la teoría de Flory (162)(163) para soluciones de varillas rígidas e impenetrables. (A) región isotrópica, (B) región anisotrópica y (C) región bifásica; relación axial  $(x) = 100$ .

tados análogos se han obtenido asimismo para el caso de polipeptidos sintéticos (157) (158) (159) (160). Por lo que se refiere al poli  $\gamma$ -glutamato de L-bencilo Goebel y Miller (161) han llegado a la conclusión de que esta molécula puede adoptar las conformaciones de ovillo estadístico o de  $\alpha$ -hélice, según el disolvente. En el caso de disolventes helicogénicos, las disoluciones son isotrópicas para concentraciones diluidas y para concentraciones altas se ha comprobado que para distintos tipos de disolventes, se forma una fase anisotrópica o cristal líquido.

El tratamiento teórico de las disoluciones de macromoléculas en forma de varilla, se desarrolló suponiendo que estas son rígidas e impenetrables, siendo el más generalizado el que corresponde al modelo de red establecido por Flory (162) (163) y Di Marzio y Gibbs (164). El planteamiento de Flory, incluye las contribuciones entálpicas, introducidas en la aproximación de Van Laar, a través del parámetro de interacción,  $\chi$ , de las disoluciones de ovillos estadísticos. En la Figura 21 se representa el diagrama de fases previsto por la teoría de Flory para moléculas rígidas, donde  $v_2$  representa la fracción del soluto en volumen.

#### a. Parte experimental

Se han establecido los diagramas de fases temperatura-composición para diferentes muestras fraccionadas de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en o-diclorobenceno y bromobenceno. Estos dos disolventes fueron previamente purificados siguiendo los métodos usuales

para cada uno de ellos (165).

Las disoluciones se dispusieron en tubos de vidrio pyrex con las mismas características que los empleados en la determinación de la temperatura theta de Flory y en la determinación de diagramas ternarios. Estos tubos estaban provistos de agitador, con la finalidad de homogeneizar las disoluciones. Los tubos se introdujeron en un baño de alcohol etílico, conectado y regulado mediante un sistema de termostatación a baja temperatura. En todo momento las disoluciones estuvieron homogeneizadas gracias a la perfecta agitación en cada uno de los tubos. El baño lleva conectado otro sistema de circulación muy adecuado para variar la temperatura de una forma lenta y gradual y en un amplio margen, haciendo circular un líquido a través de un serpentín que va introducido en el baño y que a su vez está conectado a otro termostato de circulación.

La aparición de turbidez en las disoluciones se hace por observación visual. En el punto experimental de una de estas determinaciones, el tubo conteniendo la disolución se separaba del baño, se secaba adecuadamente y en condiciones idénticas, se pesaba para conocer la concentración de la misma.

A continuación se volvía a agregar una cantidad de disolvente y se calentaba con la sola finalidad de homogeneizarla y se volvía a repetir el proceso. El proceso en la forma detallada mas arriba se repetía a distintas concentraciones, por sucesivas adiciones de disolvente.

#### b. Resultados y discusión

Los diagramas de fases del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol, para algunos de las fracciones, obtenidos en la forma que se ha descrito anteriormente en la parte experimental relativa a este apartado. A partir de los datos de composición se obtuvieron re-

sultados típicos correspondientes a la Figura 22 y 23.

Estos diagramas se pueden explicar de una forma cualitativa de la siguiente manera. En la zona A del diagrama la disolución es rígida o gélida y de gran viscosidad, sobre todo a altas concentraciones; cuando la disolución se calentaba perdía viscosidad y la fase menos viscosa aumenta a espensas de la anterior.

La frontera entre la fase viscosa y fluida no es brusca, como ocurre en el caso de las sustancias parcialmente miscibles, sino que la transición se produce de una forma lenta hasta llegar al equilibrio. Todos los diagramas presentan un máximo en la línea de separación de fases, y algunos puntos caen fuera de la misma, lo cual se puede atribuir a la reminiscencia de la región bifásica que con frecuencia se observa en las disoluciones de ovillos estadísticos.

Por otra parte para disoluciones muy diluidas de polímero a concentraciones menores del 1 % aparecen gotas o burbujas en el seno de la misma, cuando se pasa de la fase gel a la fase fluida, lo cual es también indicativo de la transición de fases.

Para este tipo de disoluciones, los potenciales químicos del disolvente y del soluto, en la fase isotrópica, tiene respectivamente los valores siguientes:

$$\mu_1 - \mu_1^0 / RT = \ln(1-v_2) + (1-1/X) v_2 + X v_2^2 \quad [71]$$

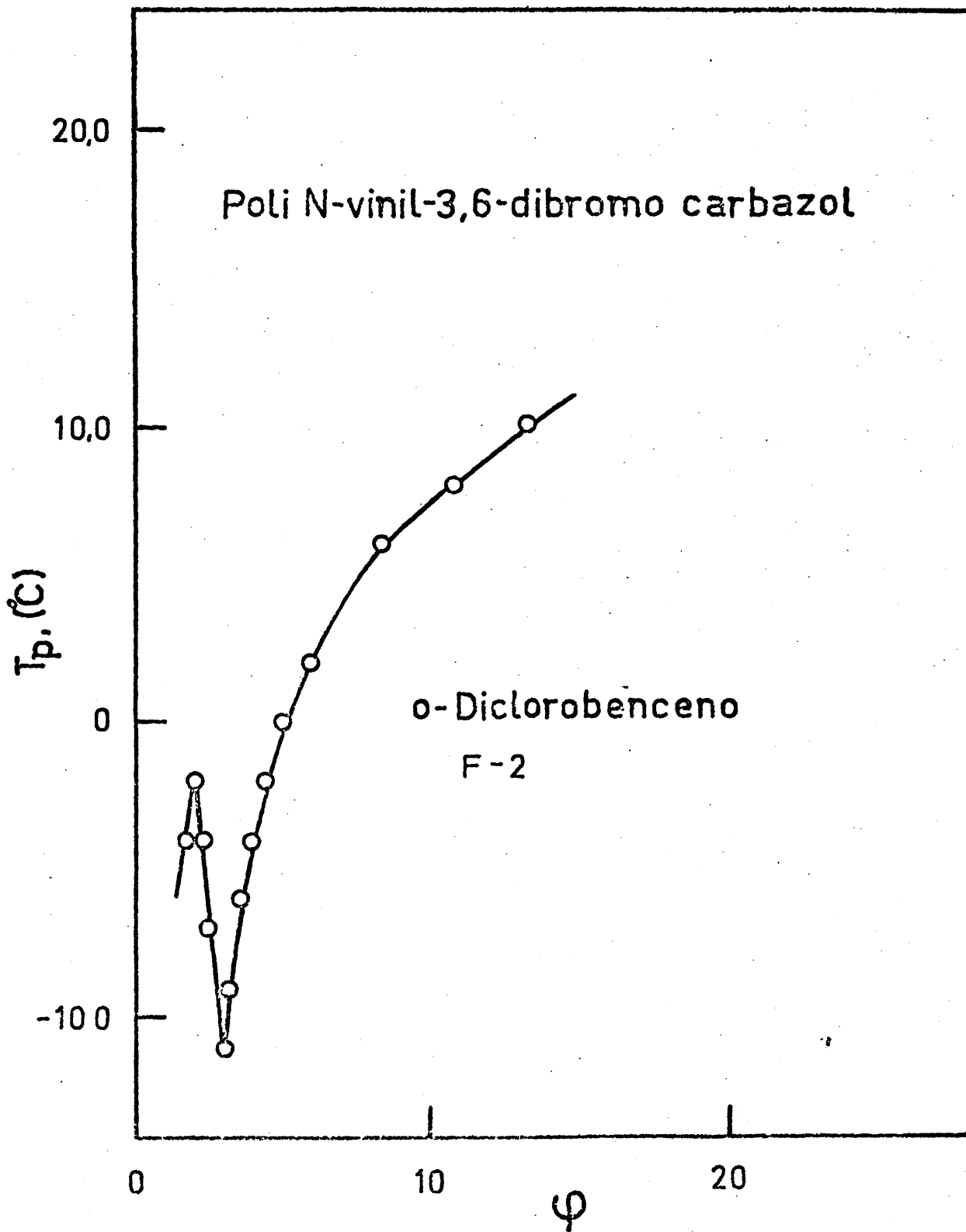


Figura 22. Diagrama de composición-temperatura para una muestra fraccionada de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol (F-2) en o-Diclorobenceno.

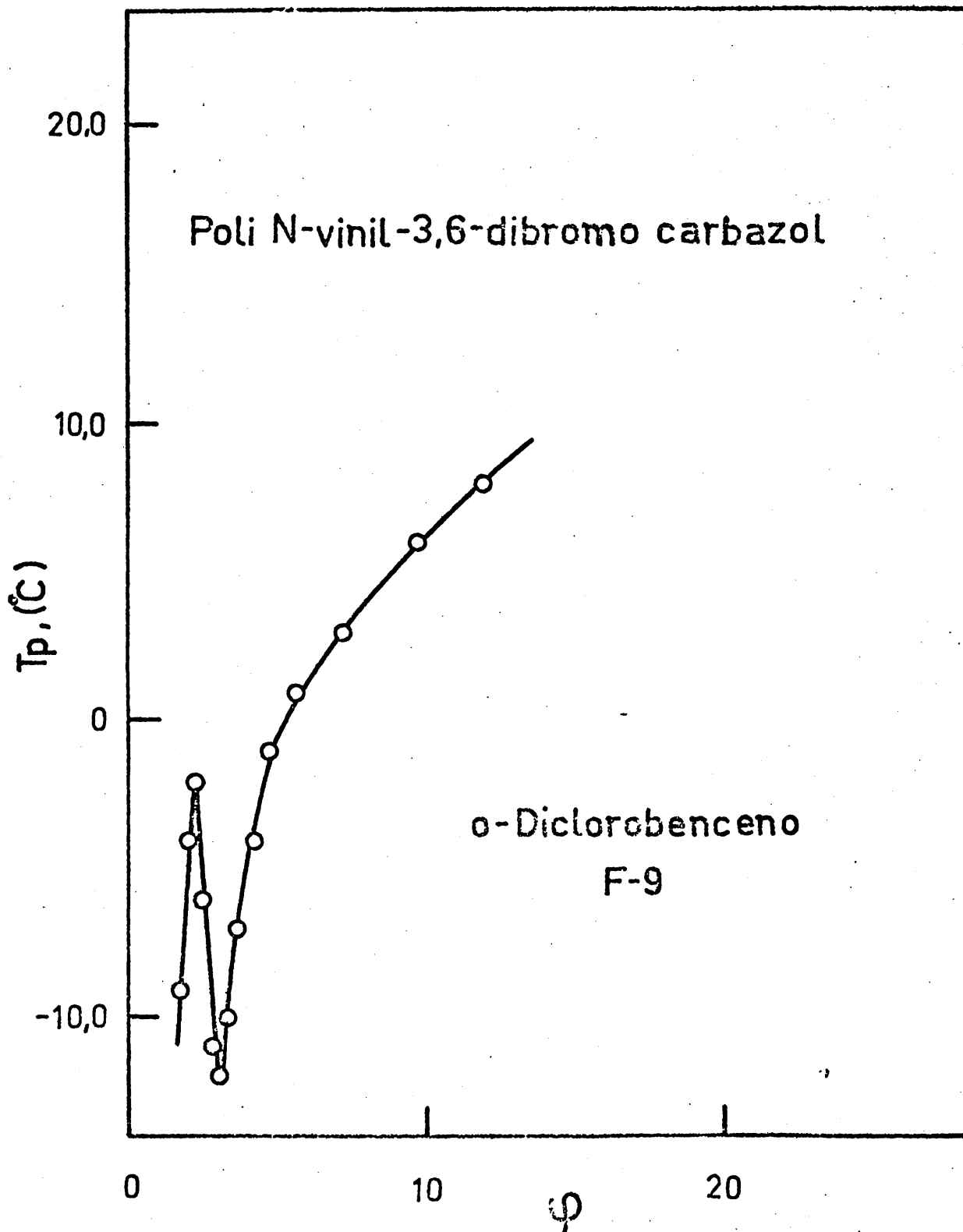


Figura 23. Diagrama de composición-temperatura para una muestra fraccionada de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol (F-9) en o-Diclorobenceno.

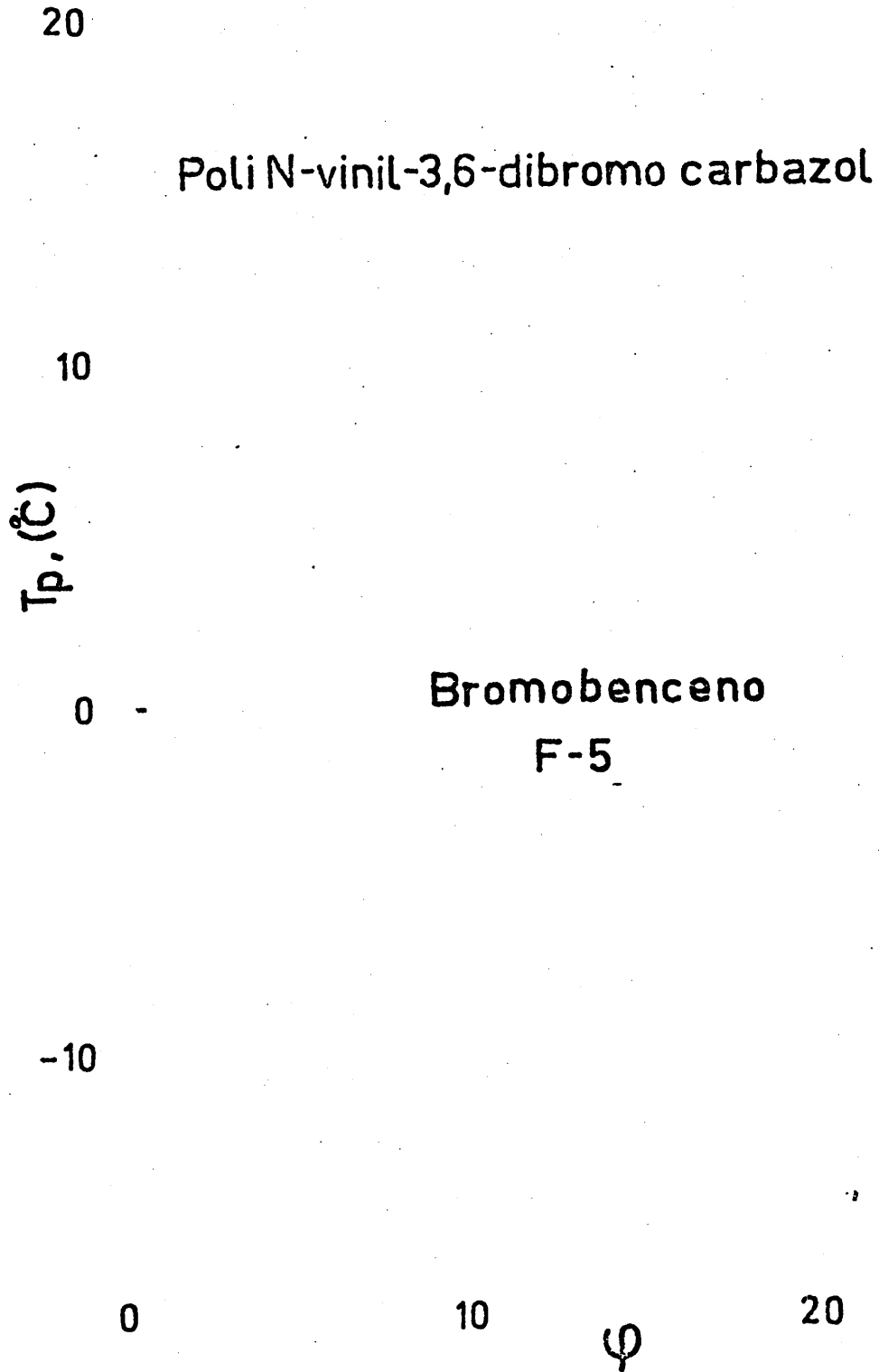


Figura 24. Diagrama de composición-temperatura para una muestra fraccionada de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol (F-5) en Bromobenceno.

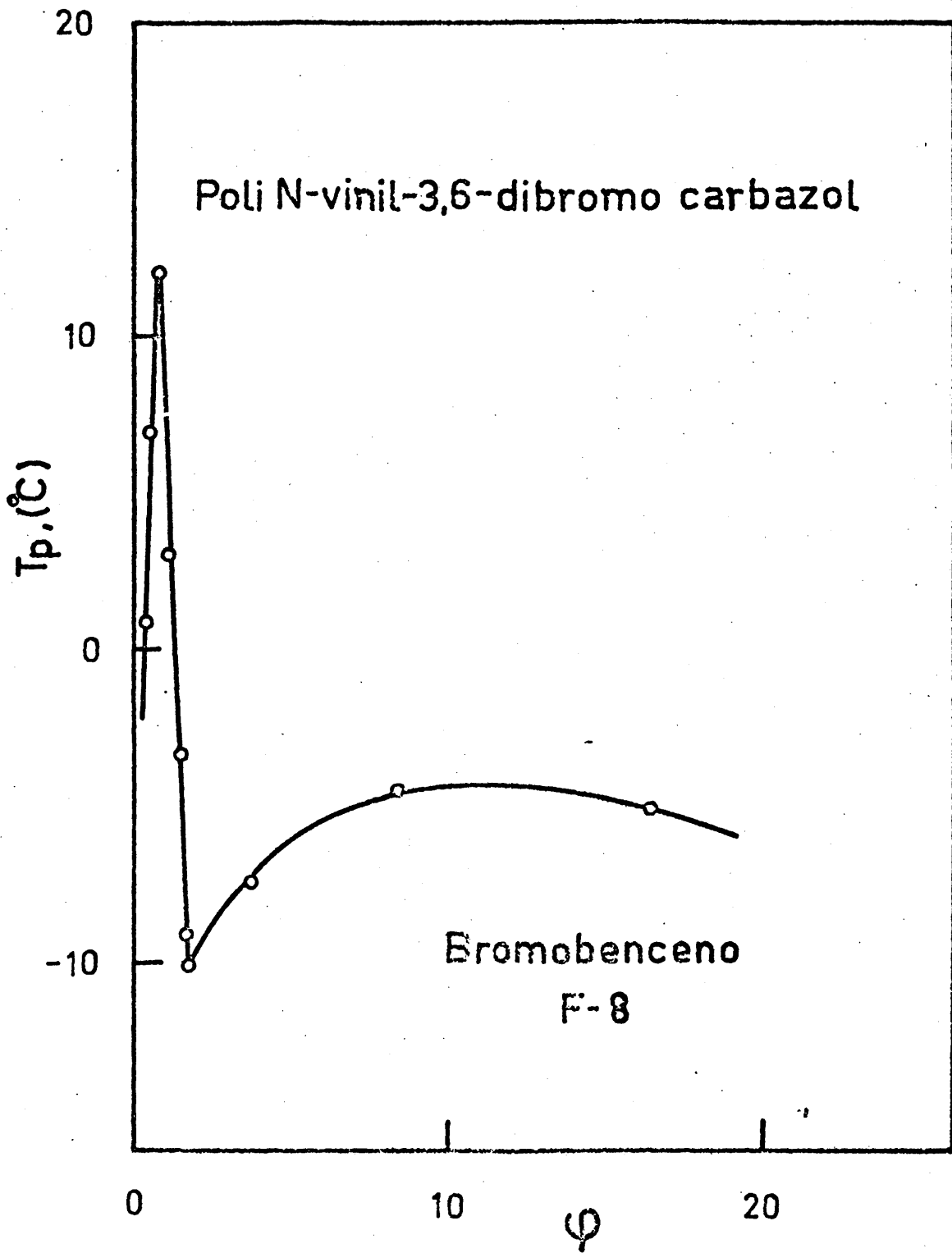


Figura 25. Diagrama de composición-temperatura para una muestra fraccionada de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol (F-8) en Bromobenceno.

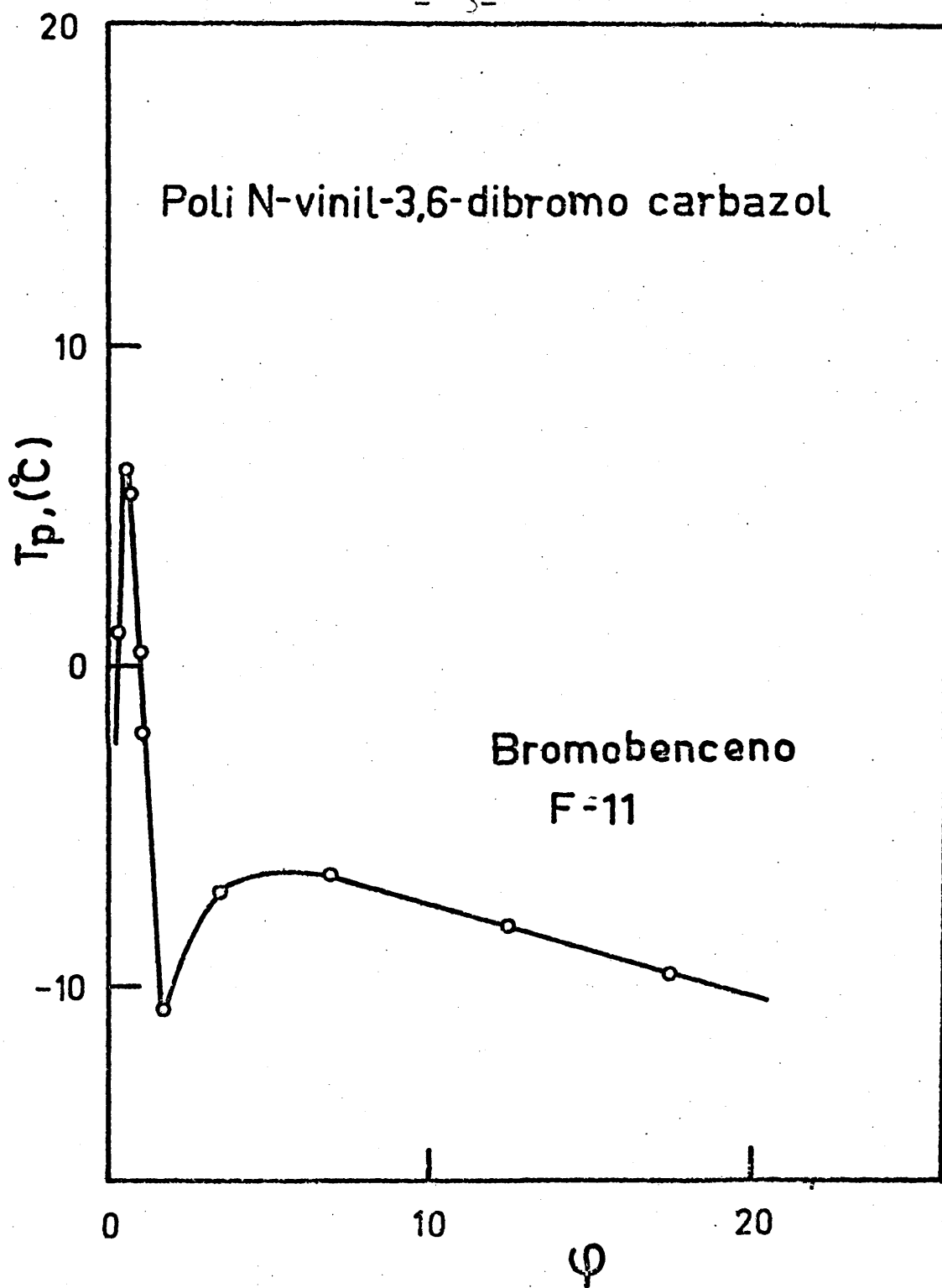


Figura 26. Diagrama de composición-temperatura para una muestra fraccionada de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol (F-11) en Bromobenceno.

$$y \quad \mu_2 - \mu_2^0/RT = \ln(v_2/X) + (X-1)v_2 - \ln X^2 + X.X(1-v_2)^2 \quad [72]$$

en donde  $X$  es la relación axial del soluto, y  $v_2$  su volúmen molar parcial. Para la fase anisotrópica:

$$\mu_1 - \mu_1^0/RT = \ln(1-v_2) + [(Y-1)/X]v_2 + 2/y + Xv_2^2 \quad [73]$$

$$\mu_2 - \mu_2^0/RT = \ln(v_2/X) + (Y-1).v_2 + 2 - \ln Y^2 + X.X.(1-v_2)^2 \quad [74]$$

donde  $X$  es el coeficiente de interacción e,  $Y$ , el grado de equilibrio de desorientación; cuando  $Y = 1$  la ecuación corresponde a aquella que se espera para mezclas ideales de discos paralelos con el disolvente. Para valores altos de  $X$ , es decir para malos disolventes, la concentración de polímero en la fase desordenada es incluso menor.

En la aproximación del modelo de red, el potencial químico de los ovillos estadísticos es idéntico al correspondiente a la fase isotrópica. Con independencia del modelo que se utilice el segundo coeficiente del virial tiene la expresión:

$$A_2 \frac{\Delta S_1^E}{RV_1 \cdot c^2} \left[ 1 - \frac{(\Delta h_1^E)}{(\Delta S_1^E)} \cdot \frac{1}{T} \right] \quad [75]$$

donde  $V_1$  es el volúmen molar del disolvente y  $\Delta h_1^E$  y  $\Delta S_1^E$  son las entalpias y entropías molares parciales de mezcla del disolvente. Para ambos casos el segundo coeficiente del virial se anulará cuando  $X = 0,5$

En el caso de la macromolécula de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol todo, hacia suponer, de acuerdo con lo que se indicó en la introducción, que la molécula tendría una gran rigidez a causa del gran valor del volúmen del sustituyente,

Los resultados que se han obtenido para la ecuación viscosimétrica en o-diclorobenceno dan un exponente para la relación de Mark-Houwink-Sakurada de 0,67, que es menor que el previsto para las macromoléculas en forma de varilla. Igualmente se ha demostrado la existencia de una fase rígida para disoluciones de ovillos estadísticos lo cual se ha interpretado como indicativo de un entrecruzamiento de tipo covalente (166) enlaces de hidrógeno o uniones de tipo hidrofóbico, (167), atrapamiento de cadenas en mas de dos regiones cristalinas (168), produciendose una red no covalente, o la aparición de un orden intramolecular en las moléculas del polímero (169).

De todas formas hay indicios de algún tipo de orden, a causa de la existencia de esta fase rígida y por otro lado, el comportamiento respecto a la dispersión de la luz, que se expuso en el apartado correspondiente, puede confirmarnos esta idea.

De todo lo indicado se puede pensar en la existencia de dos

fases; una, en la que permanecieran moléculas de polímero unidas a causa de la existencia de regiones con orden de corto alcance dentro de la propia molécula; en este caso no es adecuado hablar de regiones cristalinas, ya que esta macromolécula presenta diagramas de difracción de rayos X característicos de sustancias con un orden de corto alcance. Esta fase tendría un mayor orden y coexistiría con otra isotrópica; la concentración relativa de ambas fases dependerá, para un polímero dado, de las condiciones termodinámicas, tales como la temperatura, concentración y calidad del disolvente.

El equilibrio de las dos fases vendrá determinado por la igualdad del potencial químico de una de las sustancias en ambas fases.

De todo lo expuesto podrá concluirse que la rigidez molecular no es la única causa determinante para explicar la existencia de estos diagramas, ya que cuando hay fuertes interacciones moleculares puede presentarse una fase rígida, a altas concentraciones, en contraposición a lo que ocurre normalmente en las disoluciones de ovillos estadísticos. Los diagramas de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol pueden ser debidos entonces a fenómenos de exclusión del disolvente entre los segmentos, lo cual daría lugar a una estructura muy rígida en el seno de la disolución. Algunos autores acostumbran a denominar la reticulada, pero en el caso que nos ocupa, este término no es muy adecuado porque puede inducir a confusión.

En principio, este efecto será tanto mayor cuanto peor sea la calidad del disolvente; en otros disolventes, con diferentes carac-

terísticas y poder de disolución, como el tetrahidrofurano, N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilformamida no se han encontrado este tipo de diagramas.

Según Miller et. al. (165 a), el modelo de varilla rígida impenetrable predice una pequeña región, en donde el mínimo de energía libre del sistema está representado por dos fases de cristales líquidos en equilibrio. Esta región bifásica, tiene una temperatura crítica máxima de alrededor del 50 % del volúmen. La composición crítica es casi independiente del peso molecular. Esto hace que este comportamiento sea muy diferente del que corresponde a disoluciones con ovillos estadísticos.

Aunque el método que se ha empleado no puede decirse que sea el mejor de los existentes, sin embargo la forma de las curvas que se han obtenido requiere la existencia de una interfase cristal líquido-cristal líquido.

#### 11. Determinación de la temperatura de Flory

La determinación de la temperatura de Flory (170) tiene dos objetivos fundamentales; por una parte conocer las dimensiones no perturbadas del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol y por otra la de poder realizar estudios comparativos de estas magnitudes, en distintos disolventes así como de su variación en la temperatura.

Para ello se recurre a determinar las temperaturas críticas en sistemas binarios, compuestos por el disolvente en cuestión y el propio polímero.

El diagrama de fases composición-temperatura de la solución de un polímero, muestra dos regiones de miscibilidad limitada (171). Una se encuentra por debajo de la temperatura de solución crítica superior (UCST) y está asociada con la temperatura de Flory  $\theta$ ; la otra situada por encima es mucho menos conocida y corresponde a la temperatura de solución crítica mas baja (LCST). Este tipo de LCST debe distinguirse del que tiene lugar en algunos sistemas altamente polares, como el de polióxido de etileno—agua, en donde se encuentra un bucle cerrado (172). Ambos tipos de UCST and LCST se han interpretado a partir de las recientes teorías termodinámicas de disoluciones de polímeros.

#### a. Determinación experimental

Las temperaturas críticas referentes a distintas fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en algunos disolventes theta, se han determinado a partir de los diagramas temperatura-composición.

Según preve la teoría de Flory, la solubilidad de un polímero cualquiera, será tanto menor cuanto mayor sea su masa molecular, estando relacionada la fracción en volumen crítico del polímero,  $\psi_{2c}$ , con el grado de polimerización, según la expresión siguiente:

$$\psi_{2c} = \frac{1}{1 + x^{1/2}} \quad [76]$$

La temperatura correspondiente a la concentración crítica se llama temperatura crítica y es aquella a la cual el sistema se separa en dos fases de idéntica composición.

Para determinar los diagramas consolutos de fases de las diferentes fracciones que han sido seleccionadas en cada caso, se prepararon las disoluciones de las mismas en tubos de 15 cm<sup>3</sup> de volumen total y 1 cm de diámetro. Las concentraciones iniciales nunca fueron inferiores al 10 %. Cuando estas experiencias se realizaron a elevadas temperaturas se trabajó en atmósfera de nitrógeno, agregando como antioxidante una pequeña cantidad de  $\beta$ -fenil nafilamina.

Para homogenizar las disoluciones fue necesario mantener los tubos en agitación continua a 50 C, durante 24 horas, en un baño adecuado. Con el fin de variar posteriormente la temperatura en el margen deseado, se utilizaba un dispositivo termoregulador provisto de un termómetro que apreciaba hasta la décima de grado. La variación de la misma se hacía de una forma lenta, tanto en sentido ascendente como descendente, de una forma análoga a la que se describe en el apartado anterior.

La separación de fases es fácil de determinar por la aparición de una turbidez en la disolución cuando se disminuye la temperatura, y el margen de error que se puede cometer no es superior a  $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ . Una vez determinada la temperatura de precipitación se agregaba una cantidad conocida de disolvente y se operaba de iden-

tica forma en sucesivas diluciones.

b. Resultados experimentales

En las Figuras 27 y 28 se han representado las temperaturas de precipitación,  $T_p$  (°C), frente a la concentración, para una serie de diferentes fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol, en los disolventes o-clorofenol y p-cloro-meta-cresol respectivamente.

La temperatura theta, o de Flory, se puede determinar, conociendo las temperaturas consolutas para diferentes masas moleculares, a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left[ 1 + \frac{1}{\psi_1} \left( \frac{1}{X^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{2X} \right) \right] \quad [77]$$

en donde  $\psi_1$  es el parámetro entrópico de mezcla y X el grado de polimerización, ya que en el modelo de red, se identifica el volumen ocupado por una molécula de disolvente con el que ocupa cada segmento de la cadena polimérica.

De la representación de la ecuación indicada mas arriba se obtiene, a partir de la ordenada en el origen, la temperatura theta, que se identifica con la temperatura consoluta para una masa molecular de grado de polimerización infinito. A partir de la pendiente se obtiene el parámetro entrópico de mezcla. Las Figuras 29 y

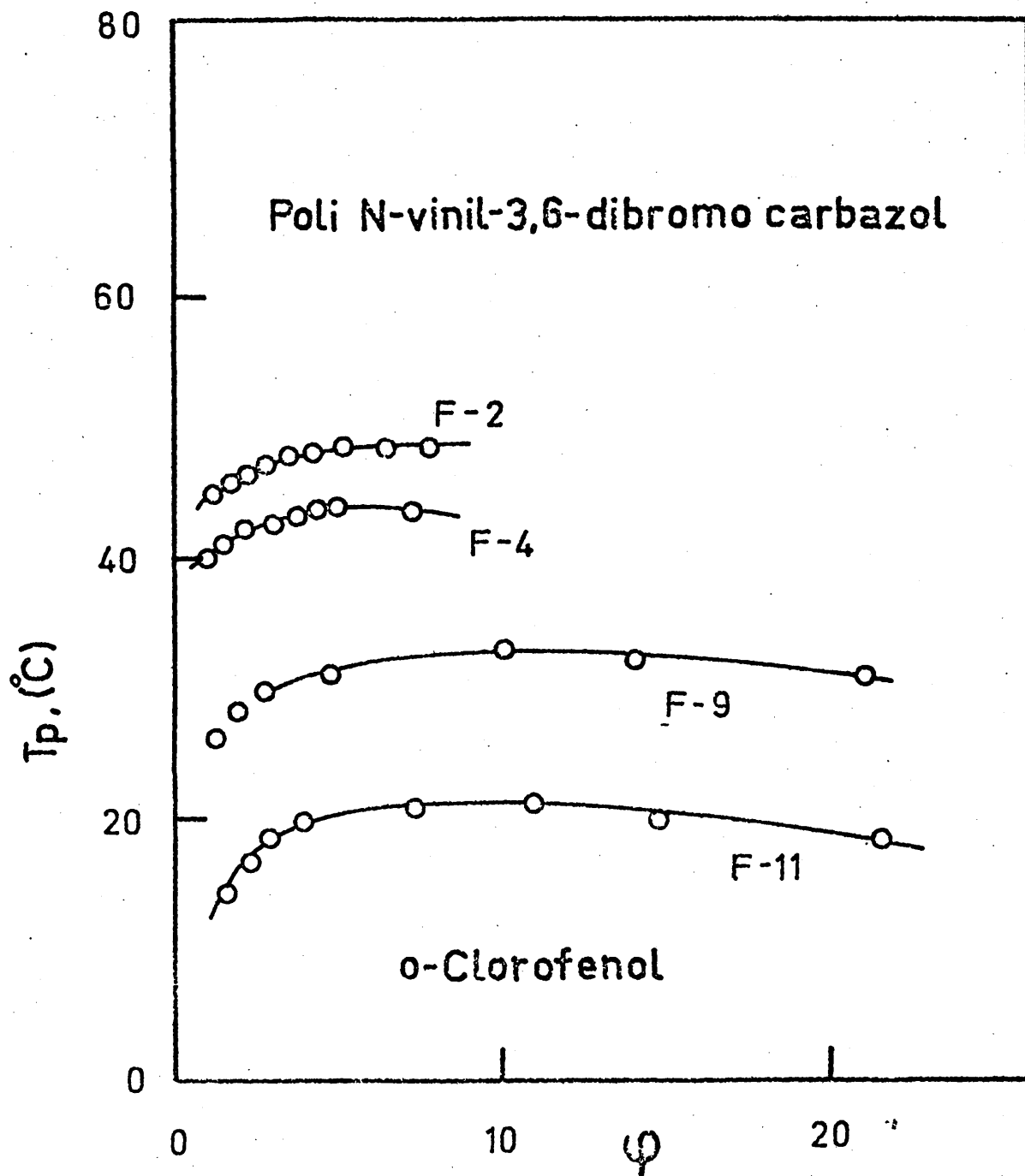


Figura 27. Diagrama de fases para cuatro muestras fraccionadas de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol ( F-2, F-4, F-9 y F-11) en o-Clorofenol.

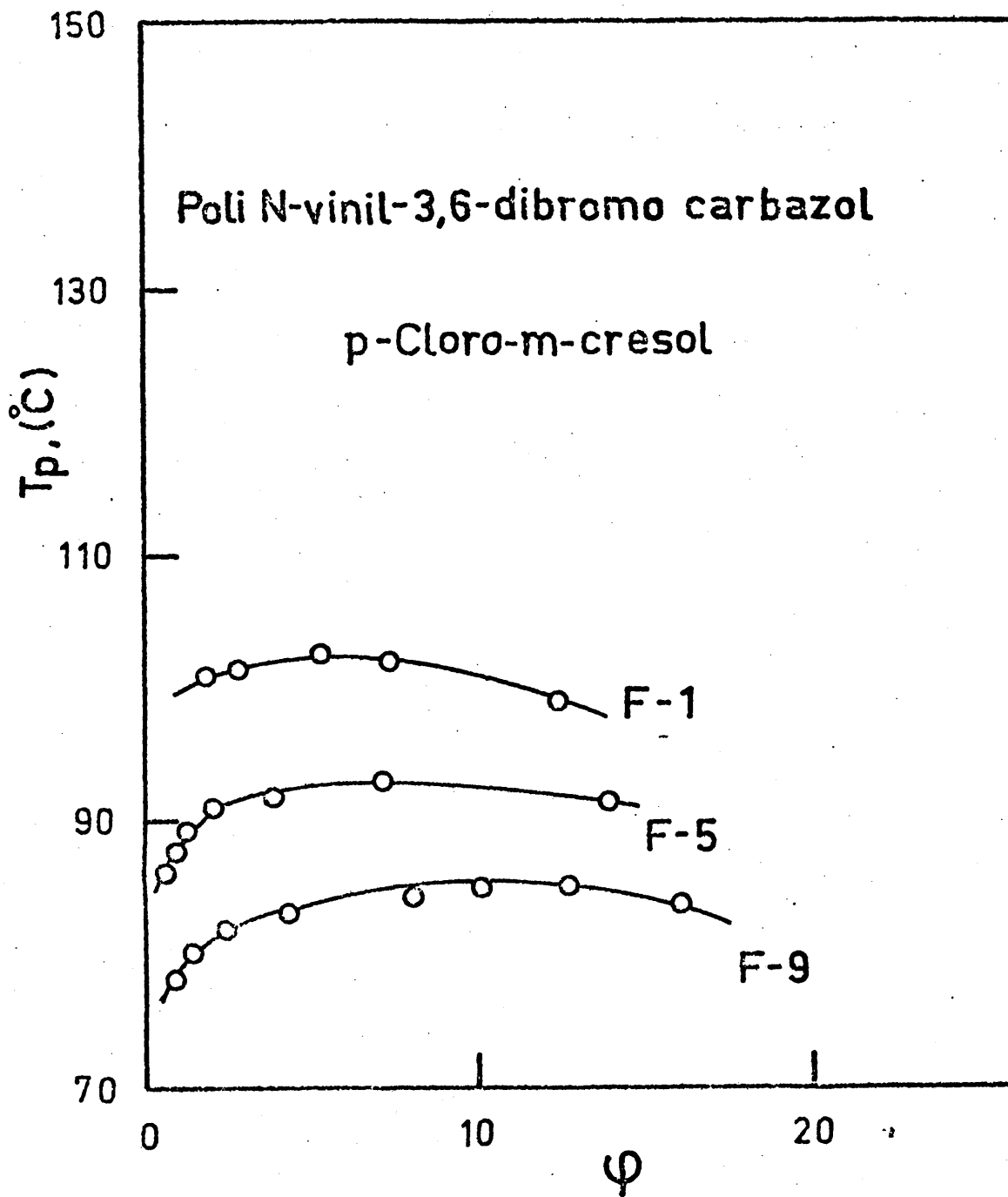


Figura 28. Diagrama de fases para tres muestras fraccionadas de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol ( F-1, F-5 y F-9 ) en p-Cloro-m-cresol.

30 corresponden, respectivamente, a este tipo de representación para el caso del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en los disolventes o-clorofenol y p-cloro-meta-cresol. Los valores de los parámetros se consignan en la Tabla 13.

Tabla 13. Valores de los parámetros de la ecuación de Flory para el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en varios disolventes.

Disolvente	Temperatura $\theta$ (°C)	$\psi_1$
o-clorofenol	60	0,53
p-cloro-meta-cresol	112,9	0,59

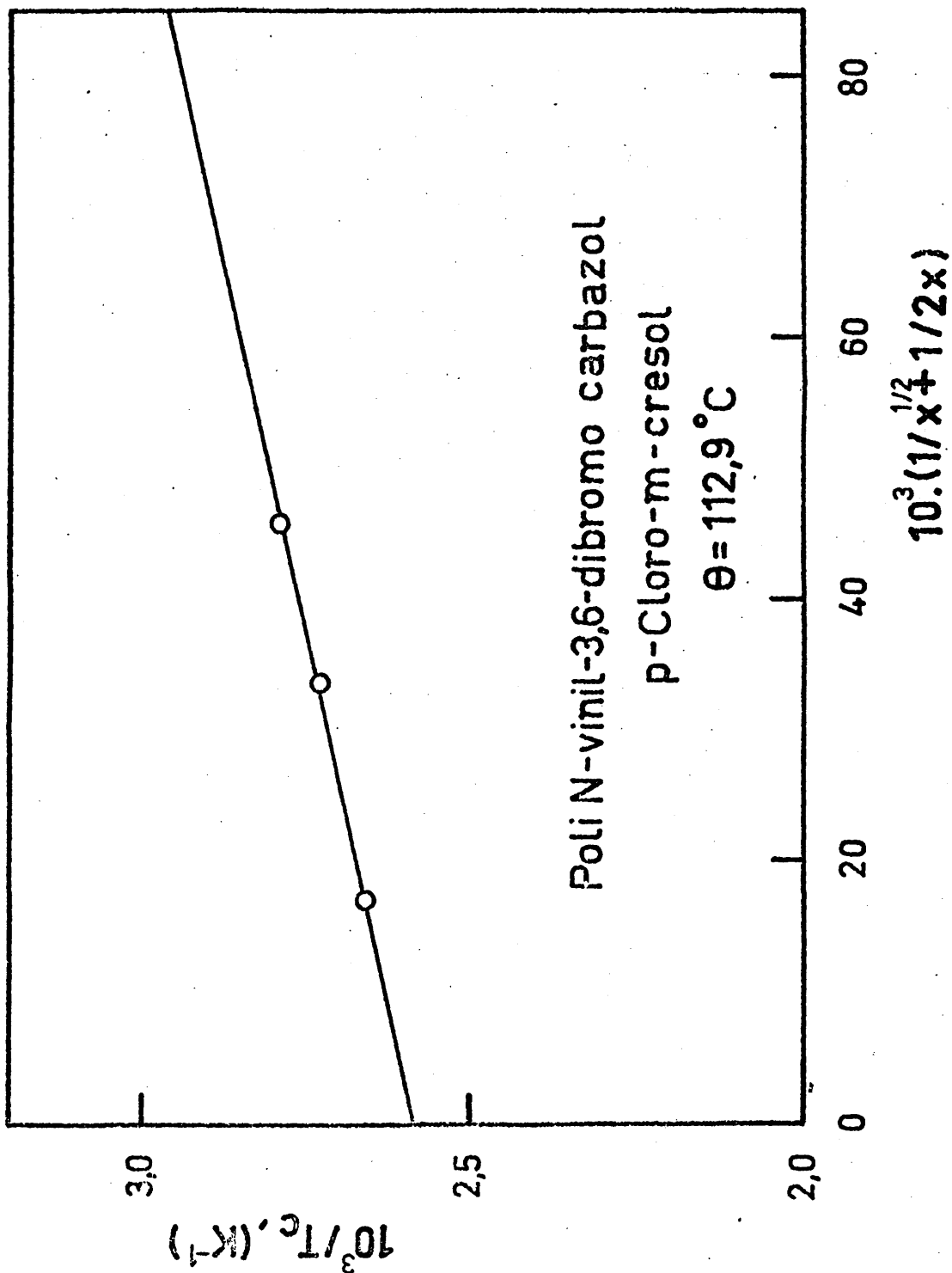


Figura 29. Representación de la inversa de la temperatura crítica  $1/T_c$  frente a una función del peso molecular según la ecuación de Shultz-Flory (170) para tres fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en p-Chloro m-cresol. Temperature theta de Flory  $112,9^{\circ}\text{C}$ .

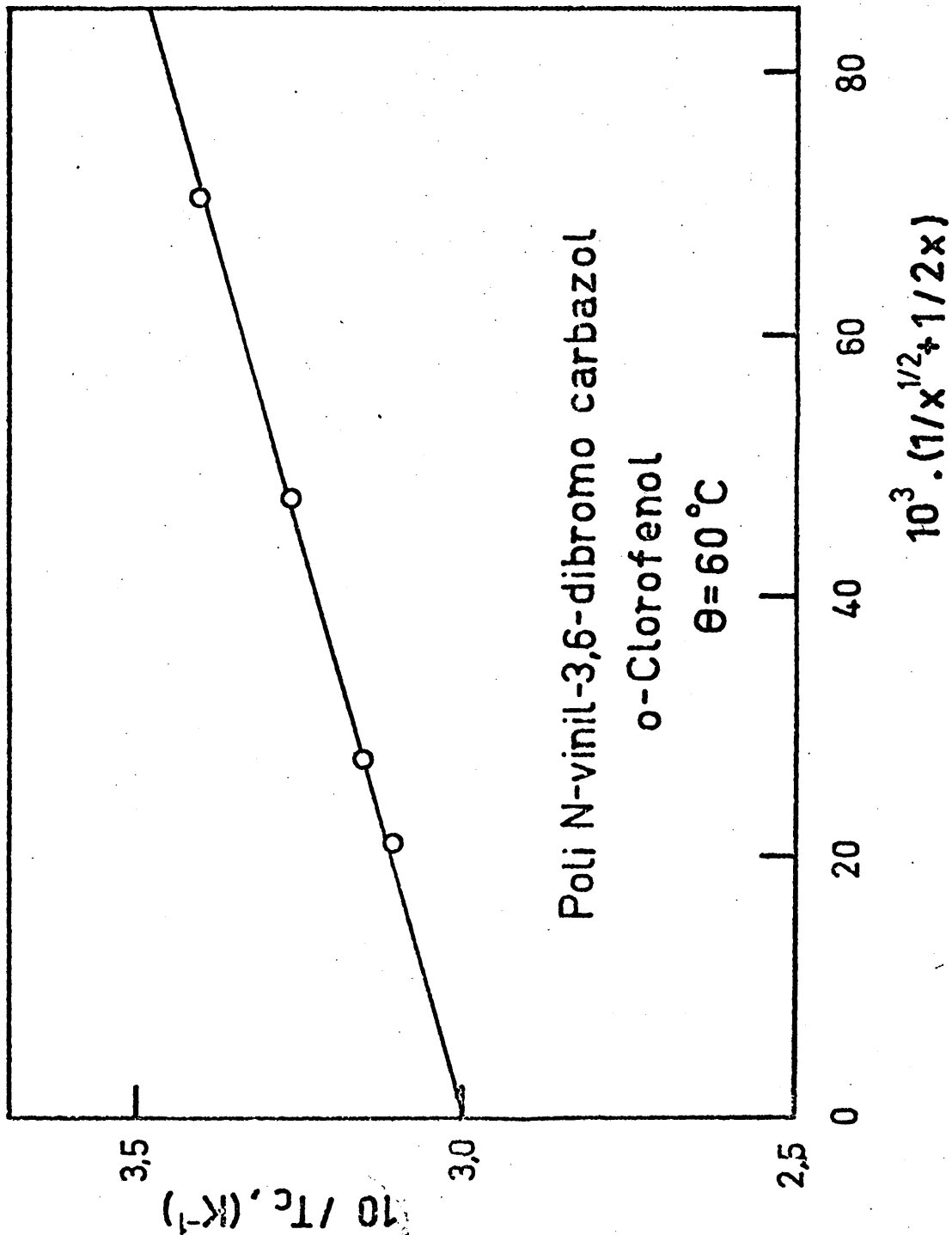


Figura 30. Representación de la inversa de la temperatura crítica  $1/T_c$  frente a una función del peso molecular según la ecuación de Shultz-Flory (170) para cuatro fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en o-Clorofenol. Temperatura theta de Flory  $60^\circ C$ .

## VI. ECUACIONES VISCOSIMETRICAS DE MARK-HOUWINK

### 1. Resultados

La dependencia de la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  con el peso molecular  $M$ , obedece a la conocida ecuación de Mark-Houwink (173) (174).

$$[\eta] = K M^a \quad [78]$$

donde  $K$  es la llamada constante de Houwink y  $a$  una constante que depende de la temperatura y de la pareja polímero-disolvente. Su valor está comprendido, según las previsiones teóricas, entre 0,5 y 1,0 para los modelos de ovillos estadísticos, en condiciones theta, y de varillas respectivamente (175) (176).

La representación gráfica de  $\log [\eta]$  frente a  $\log \bar{M}_w$  es una línea recta. Las Figuras 31, 32, 33, 34, 35, y 36 se refieren a estos datos para diferentes disolventes y temperaturas. En la Tabla 14 se recopilan los valores del exponente  $a$  y de la constante  $K$  de los distintos sistemas.

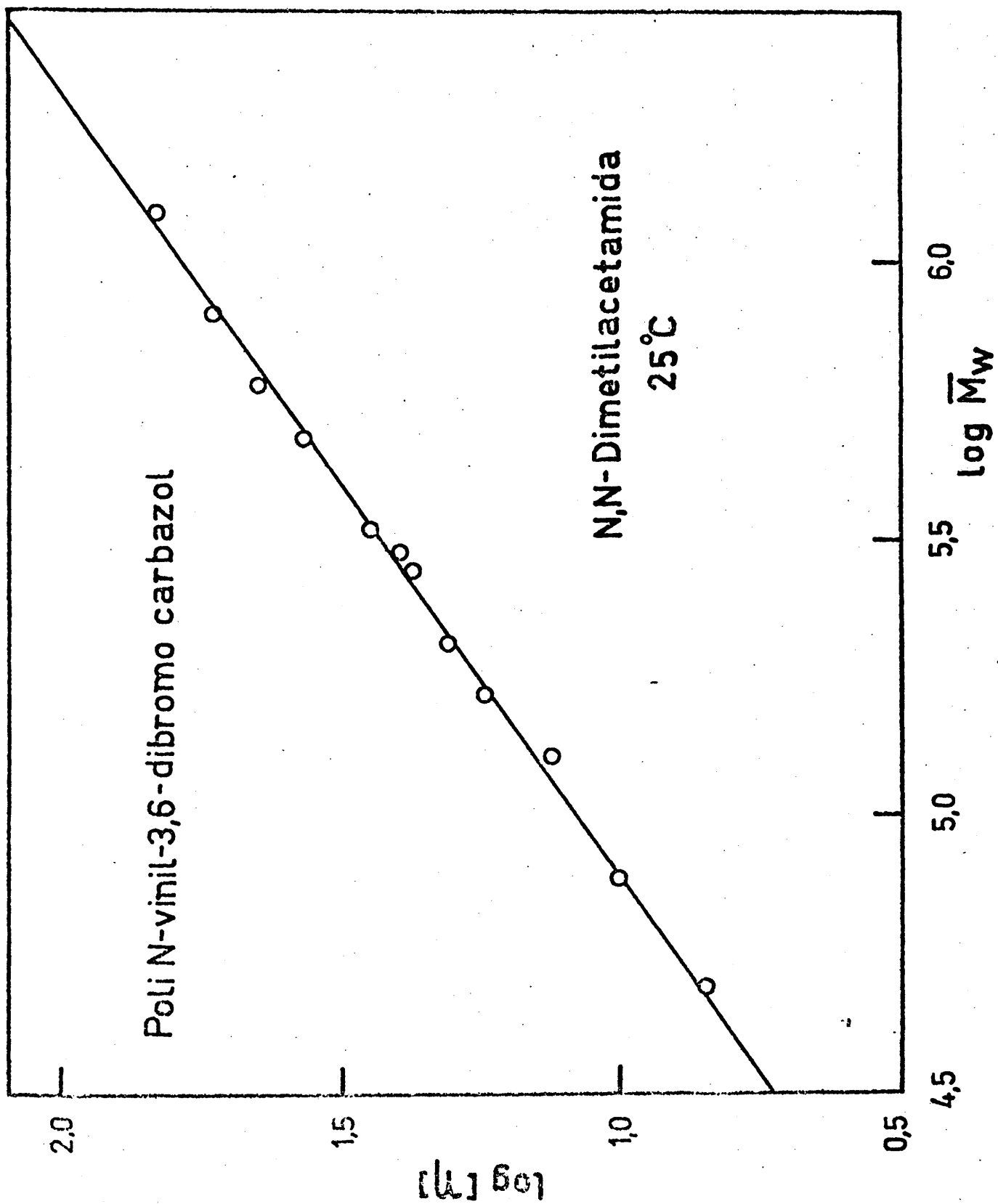


Figura 31. Representación de Mark-Houwink para una serie de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-Dimetil acetamida a 25°C.

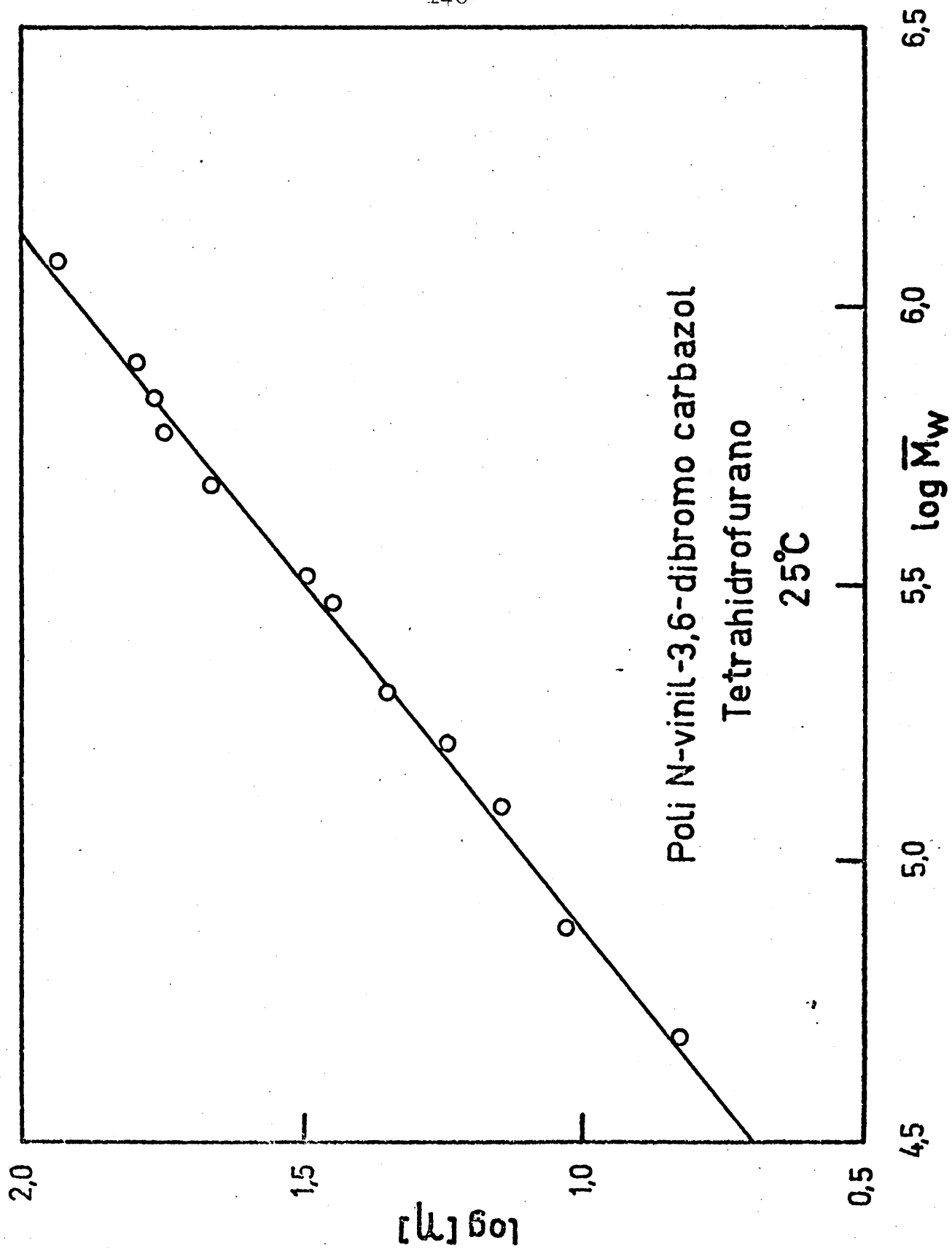


Figura 32. representación de Mark-Houwink para una serie de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en Tetrahidrofurano (THF) a 25°C.

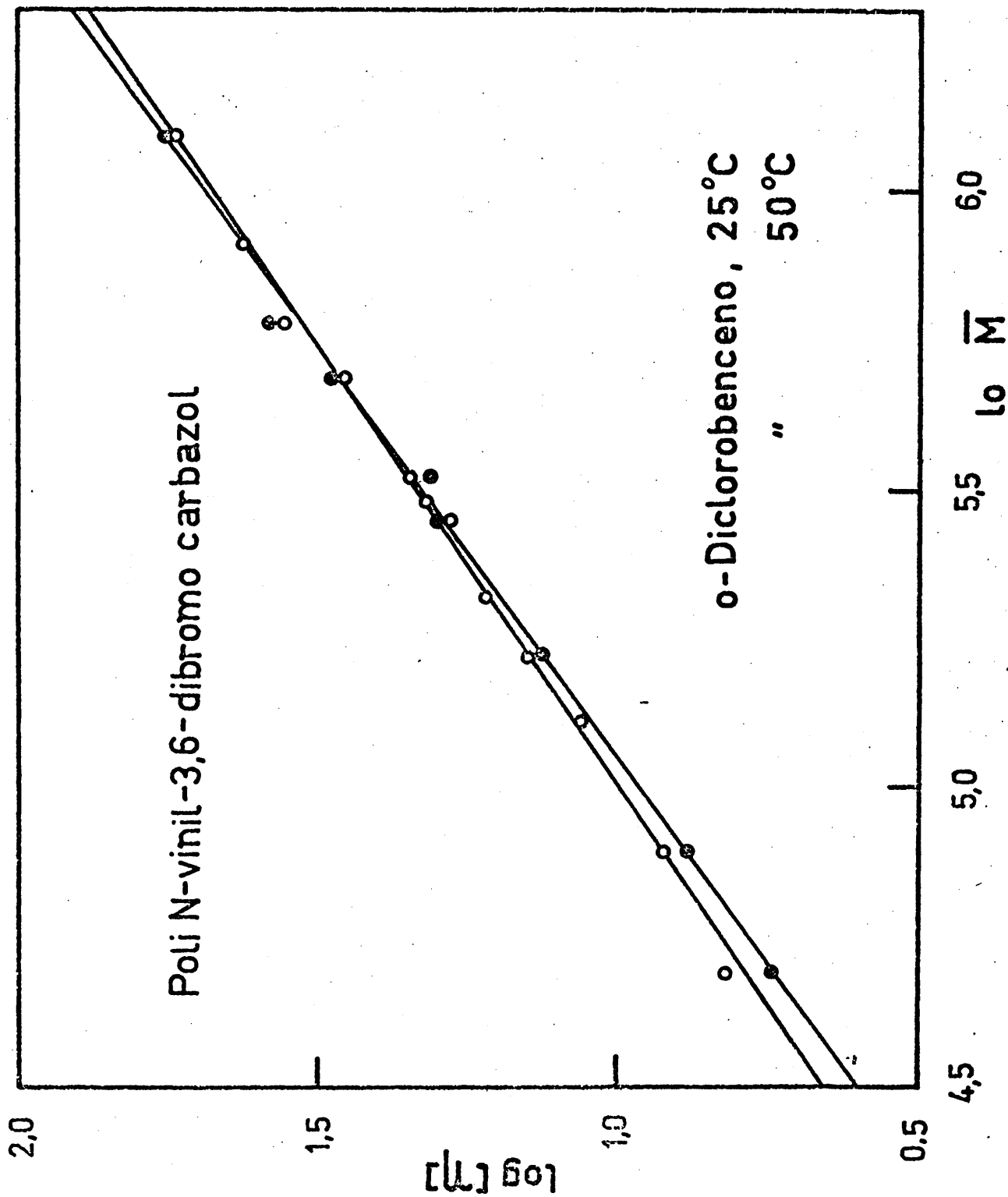


Figura 33. Representación de Mark-Houwink para una serie de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en o-Diclorobenceno a 25 y 50°C.

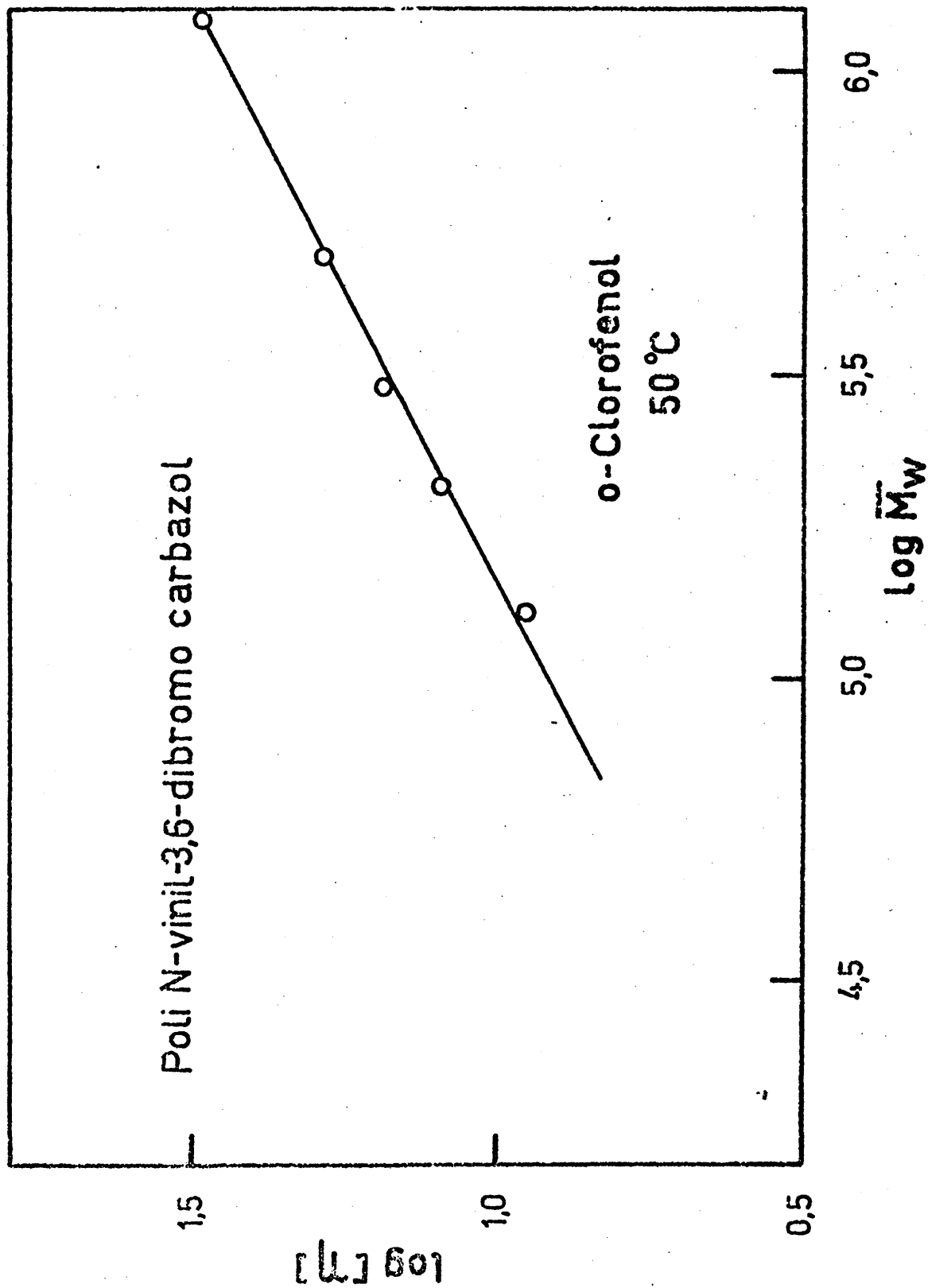


Figura 34. Representación de Mark-Houwink para una serie de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en o-Clorofenol a 50°C.

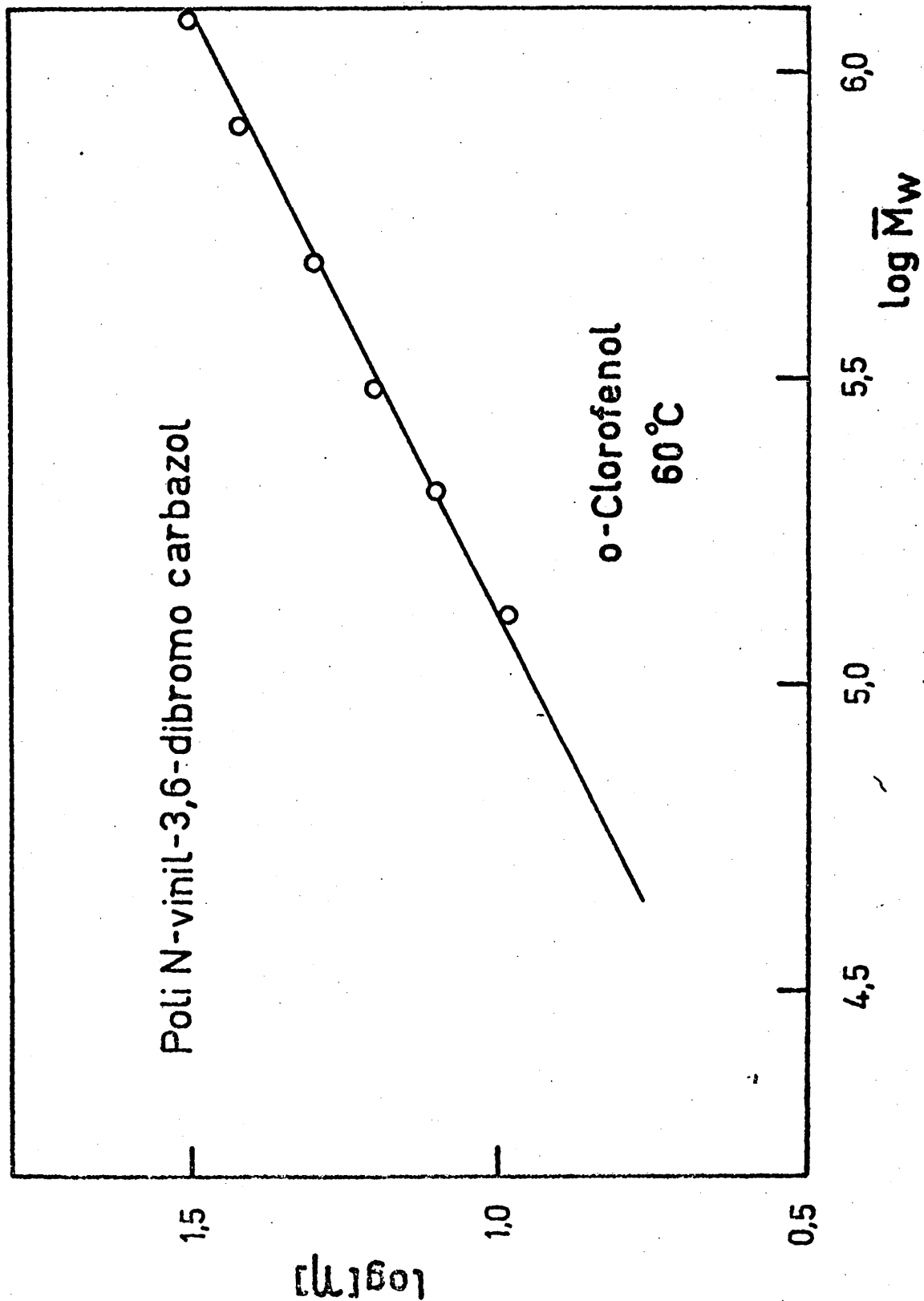


Figura 35. Representación de Mark-Houwink para una serie de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en o-clorofenol a 60°C.

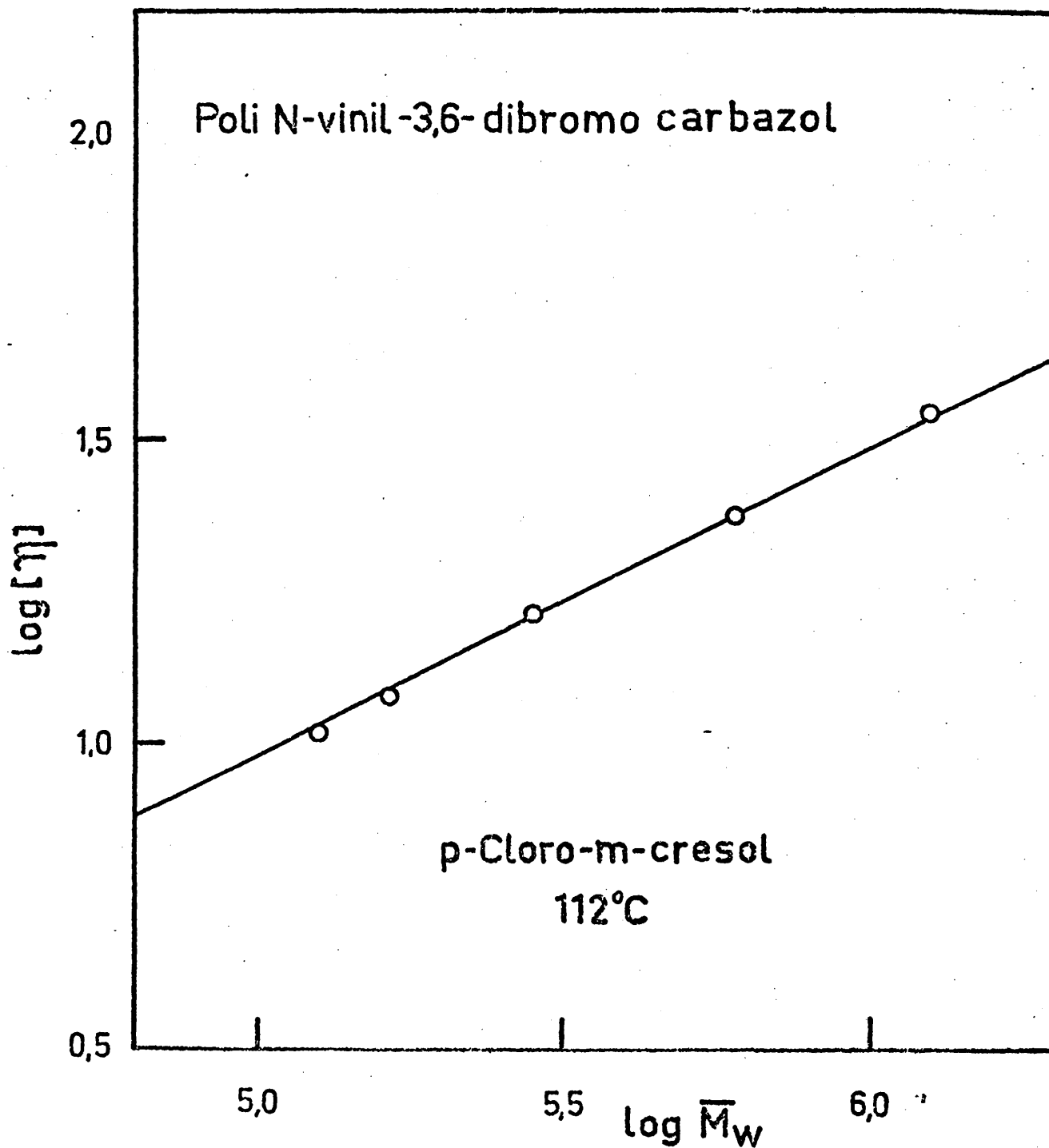


Figura 36. Representación de Mark-Houwink para una serie de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol de p-Cloro-m-cresol a 112,9°C.

Tabla 14. Coeficientes de la ecuación de Mark-Houwink para el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en varios disolventes y a diferentes temperaturas.

Disolventes	T (°C)	K x 10 <sup>3</sup>	a
N,N-dimetil acetamida	25	3,17	0,71 ± 0,02
Tetrahidrofurano	25	1,27	0,80 ± 0,02
o-diclorobenceno	25	4,55	0,67 ± 0,02
o-diclorobenceno	50	1,84	0,74 ± 0,02
o-clorofenol	50	18,77	0,53 ± 0,2
o-clorofenol	60	18,97	0,53 ± 0,2
o-cloro-m-cresol	112	20,15	0,53 ± 0,2

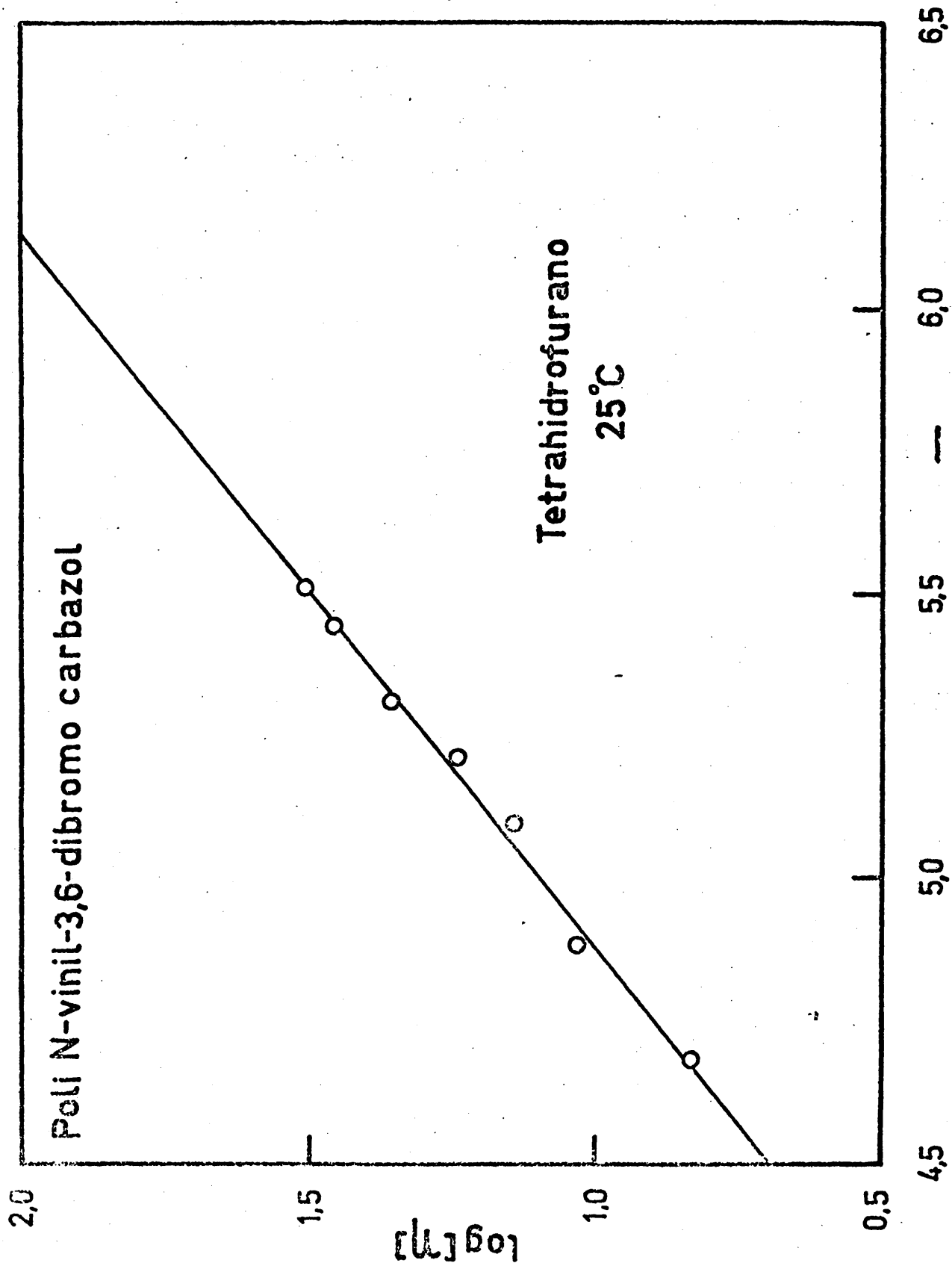


Figura 37. Ecuación de Mark-Houwink con los promedios del peso molecular viscosos calculados con la función de distribución log-normal para una serie de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en tetrahidrofurano (THF) a 25°C.

Cuando el exponente  $\underline{a}$  de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada es mayor que 0,5 y menor que 1,0 la molécula está en la forma de un ovillo estadístico, en el que el líquido que forma la disolución puede fluir a través del mismo; este parece ser el caso de nuestro polímero en todos los disolventes estudiados excepto para el o-clorofenol a (50 y 60°C) y el p-cloro-m-cresol a 112°C que son las temperaturas theta para esta macromolécula en los disolventes indicados. En ambos sistemas, la macromolécula está en su estado sin perturbar, en forma de un ovillo sin drenaje, como ocurre por ejemplo en el caso del poli N-vinil carbazol en tolueno, a 37°C, que también es un disolvente theta (16) (17).

#### 11. Relaciones entre los parámetros de la ecuación de Mark-Houwink

Se ha puesto de manifiesto que  $\log K$  es una función lineal de  $\underline{a}$  (177) (178) (179). Por tanto las dimensiones sin perturbar se pueden obtener cuando  $\underline{a} \rightarrow 1/2$

$$\lim_{\underline{a} \rightarrow 1/2} K = K_{\theta} \quad [79 \underline{a}]'$$

Por tanto si disponemos de una serie de ecuaciones viscosimétricas a una temperatura en las que existen variaciones de los valores de los parámetros de las ecuaciones de Mark-Houwink, se podrá obtener el valor de la constante  $K_{\theta}$  a dicha temperatura. Sin embargo el procedimiento tiene una aplicación limitada; cuando se emplean valores

de las constantes a otras temperaturas, no se puede conocer, a causa de su indeterminación, la propia temperatura  $\theta$ . Una representación de los valores obtenidos a 25°C en el caso del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-dimetil acetamida, tetrahidrofurano y o-diclorobenceno se ha realizado en la Figura 38, en donde en primer lugar se puede apreciar que existe una dependencia lineal de  $\log K$  frente a los valores respectivos de  $\underline{a}$ , y además el valor de  $K_0$  deducido de la misma es  $24,5 \times 10^{-3}$  que, como veremos mas adelante concuerda bastante bien con el valor calculado, a esta temperatura, al aplicar las extrapolaciones del volumen excluido.

La línea recta de la Figura 38 puede ser representada por una ecuación del tipo siguiente:

$$\log K = - F_a - C \quad [79 \text{ b}]$$

en la que los coeficientes tienen los valores de  $F = 4,27$  y  $-C = 0,53$ . Estos valores están de acuerdo y se sitúan dentro de los límites de los encontrados con otros polímeros (179 a).

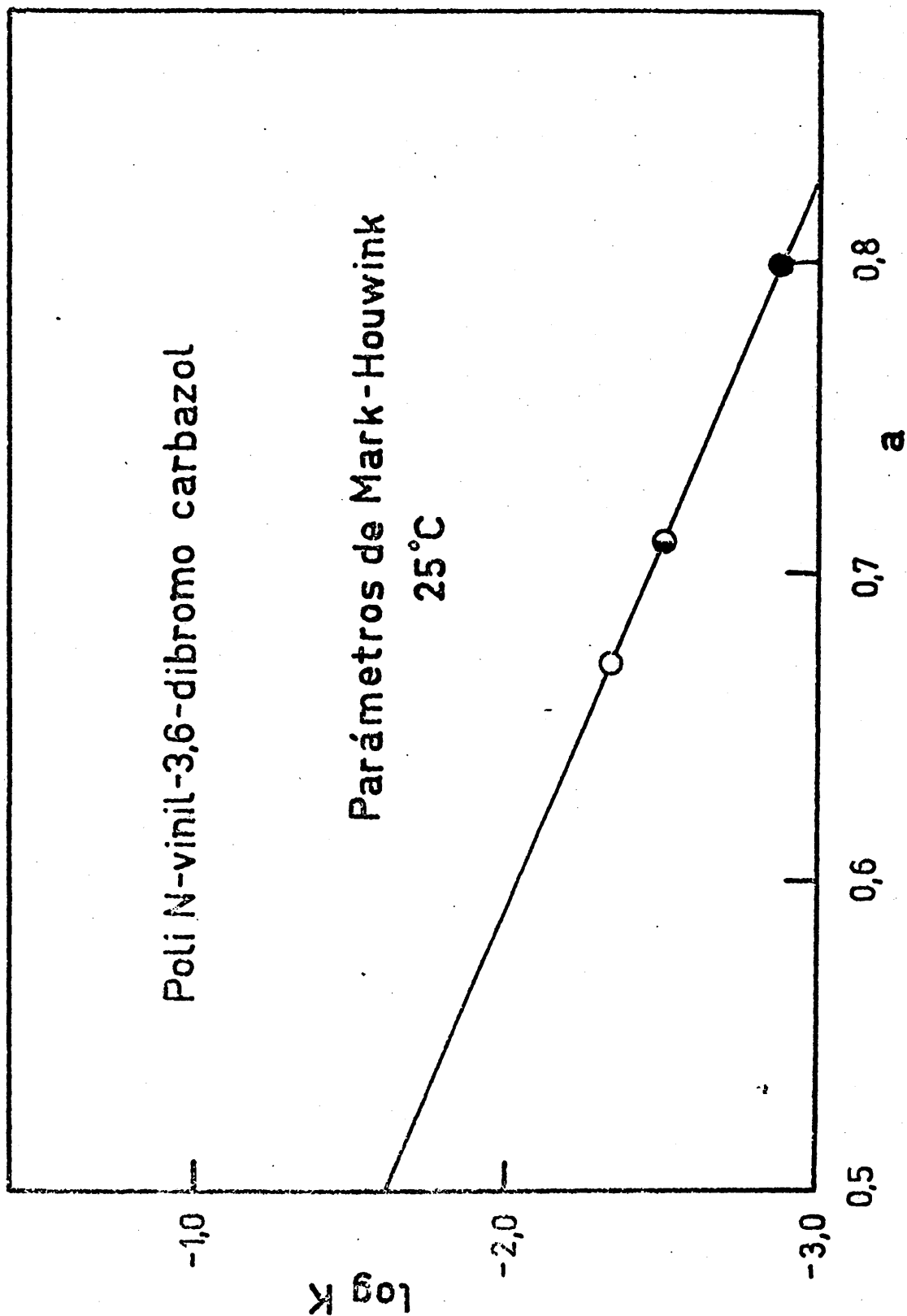


Figura 38. Representación de los parámetros de la ecuación de Mark-Houwink según la ecuación de Millich-Hollmuth-Huang (179 a) a 25°C para el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol. ○ o-Diclorobenceno ; ● N,N-dimetil cetamida y ● Tetrahidrofurano.

## VII. APLICACION DE LAS TEORIAS DEL VOLUMEN EXCLUIDO

### 1. Dimensiones no -perturbadas

Los tratamientos teóricos del volumen excluido han sido realizados por diversos autores y se han utilizado con profusión para obtener las dimensiones no perturbadas de las macromoléculas en disolución a partir de medidas viscosimétricas realizadas en buenos disolventes. Aunque estos planteamientos tienen la ventaja de utilizar medidas de la viscosidad intrínseca muy precisas, que se pueden efectuar en poco tiempo, pero presentan el gran inconveniente de que es necesario la utilización de un valor preestablecido de la constante de Fox-Flory,  $\phi$ . Posteriormente serán considerados los diversos estudios que sobre esta constante han sido llevados a cabo, así como los valores de la misma que pueden ser considerados con más garantía, y su variación con el peso molecular y la calidad del disolvente, tanto a partir de consideraciones teóricas, como de observaciones experimentales.

Sin embargo como ha sugerido Baumann (180), la introducción de errores debidos a la constante de Fox-Flory se pueden evitar en cierta manera cuando se aplican las diversas teorías del volumen excluido para la obtención de dimensiones no perturbadas, si se emplean los datos de dispersión de luz en buenos disolventes, ya que, en estos casos, la constante de Fox-Flory no aparece de ninguna forma en el tratamiento.

Las dimensiones de las cadenas macromoleculares en disoluciones diluidas están muy influenciadas por las interacciones de los elementos de las mismas.

Estas interacciones se dividen en dos clases: las de corto alcance, que son las existentes entre grupos de átomos relativamente próximos y las interacciones de largo alcance, que son las que existen entre grupos de átomos que distan bastante entre sí desde el punto de vista microscópico.

En ausencia de los dos tipos de interacciones y con excepción de los enlaces covalentes que fijan las longitudes de los segmentos de la cadena, la dimensión de la macromolécula obedece a la calculada para una cadena gaussiana. En estas condiciones el radio de giro cuadrático medio  $\langle s^2 \rangle_0$  tiene la siguiente expresión;

$$\langle s^2 \rangle_0 = l^2 \cdot n/6 \quad [80]$$

en donde  $l$  es la longitud de cada enlace y  $n$  el número de enlaces. Las interacciones de corto alcance introducen apreciables cambios en las dimensiones medias de las cadenas, pero no alteran la proporcionalidad entre el radio de giro cuadrático medio y el número de enlaces y solamente destruyen el carácter gaussiano de la función de probabilidad, para la distancia entre puntos que están separados ampliamente en cadenas muy largas.

En estas condiciones, y en ausencia de las interacciones de

largo alcance, la cadena se llama cadena no perturbada y el radio de giro cuadrático medio toma la expresión:

$$\langle s^2 \rangle_0 = s \cdot l^2 \cdot n / 6 \quad [81]$$

en donde  $s$  es un parámetro estructural independiente del número de enlaces. Por el contrario las interacciones de largo alcance dan lugar al conocido efecto del volumen excluido, que corresponde al hinchamiento osmótico del ovillo a causa de las interacciones del polímero con el disolvente. Teniendo en cuenta ambos efectos, el radio de giro de  $\langle s^2 \rangle$  de la cadena, viene dado por la relación:

$$\langle s^2 \rangle = \alpha^2 \langle s^2 \rangle_0 = \alpha^2 \cdot s \cdot l^2 \cdot n / 6 \quad [82]$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de expansión debido al efecto de volumen y depende del número de eslabones.

De esta forma podemos concluir que las interacciones de la cadena y el disolvente estarán relacionados con el coeficiente de expansión, mientras que sus características estructurales dependen del parámetro  $s$ . De aquí la necesidad de separar ambos efectos para conocer las propiedades conformacionales de la cadena.

El factor de estructura  $s$  que se define en la expresión [81] se puede descomponer en dos términos independientes,

$$s = \frac{(1 + \langle \cos \theta \rangle)}{(1 - \langle \cos \theta \rangle)} \cdot \sigma^2 \quad [83]$$

El primer factor de esta expresión hace referencia a las restricciones de movimientos de los ángulos de valencia, siendo  $\theta$  el ángulo suplementario del de valencia. El segundo factor,  $\sigma^2$ , se relaciona con el impedimento de rotación interna para la conformación trans, estando referido  $\cos \theta$  al ángulo medio de rotación interna para esta conformación. Es decir el factor de impedimento estérico  $\sigma$  está relacionado con  $\phi$  (181) por la siguiente expresión:

$$\sigma^2 = \frac{[1 + \langle \cos \phi \rangle]}{[1 - \langle \cos \phi \rangle]} \quad [84]$$

De acuerdo con lo que venimos exponiendo para las moléculas que obedecen al modelo de cadenas lineales estadísticas, y en ausencia del efecto de volumen o interacciones de largo alcance, la longitud cuadrática media de la cadena no perturbada,  $\langle L^2 \rangle_0$ , toma el valor (182) (183).

$$\langle L^2 \rangle_0 = n \cdot l^2 \cdot \frac{[1 + \langle \cos \theta \rangle]}{[1 - \langle \cos \theta \rangle]} \cdot \frac{[1 + \langle \cos \phi \rangle]}{[1 - \langle \cos \phi \rangle]} \quad [85]$$

De donde para el caso de una cadena con rotación interna libre ,  
 $\langle \cos \phi \rangle$  es igual a cero y

$$\langle L^2 \rangle_{\text{rotación libre}} = n l^2 \frac{[1 + \langle \cos \theta \rangle]}{[1 - \langle \cos \theta \rangle]} \quad [86]$$

Si se tiene en cuenta la masa molecular de la cadena  $M$ , y la correspondiente a una unidad repetitiva  $M_u$  y se identifica  $n$  con el número de enlaces de longitud  $l$  igual a  $1,54 \text{ \AA}$  para el caso de cadenas polimetilénicas y  $\langle \cos \theta \rangle = 1/3$ , se tiene la siguiente expresión;

$$[\langle L^2 \rangle_0 / M]^{1/2} = 3,08 \times 10^{-8} / M_u \quad [87]$$

donde para el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol se obtendrá un valor de  $(\langle L^2 \rangle_0 / M)^{1/2}$  igual a  $164 \times 10^{-11} \text{ cm/mol}^{-1/2} \text{ g}^{1/2}$ .

En este apartado se han aplicado una serie de teorías prototipo del volumen excluido que son las que mas se utilizan para la obtención de dimensiones no perturbadas. Estas dimensiones no perturbadas se pueden comparar, tanto por su variación con el disolvente y la temperatura, así como con las teorías mas representativas.

De acuerdo con la teoría de Flory y Fox (184) la viscosidad

intrínseca  $[\eta]$  en el punto theta  $\theta$   $[\eta]_{\theta}$  viene dada por la siguiente expresión:

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2} \quad [88]$$

y

$$K_{\theta} = \phi (\langle L^2 \rangle_0 / M)^{3/2} \quad [89]$$

donde  $\phi$  es una constante y  $\langle L^2 \rangle_0$  es la distancia cuadrática media extremo-extremo del ovillo polimérico, en las dimensiones no perturbadas. La viscosidad intrínseca  $[\eta]$ , en cualquier disolvente, viene dada por la expresión:

$$[\eta] = K_{\theta} M^{1/2} \cdot \alpha^3 \quad [90]$$

donde es a su vez:

$$\alpha = [\langle L^2 \rangle / \langle L^2 \rangle_0]^{1/2} \quad [91]$$

y en función de las viscosidades

$$\alpha = [\eta] / [\eta]_{\theta}^{1/3} \quad [92]$$

Para determinar las dimensiones no perturbadas, los resultados

de las viscosidades intrínsecas, se pueden analizar según las expresiones llamadas del tipo  $\alpha^5$ , como por ejemplo la de Flory-Fox (184) y Flory-Schaeffgen (185). Y las del tipo  $\alpha^3$ , como son las de Kurata-Stockmayer-Roig (186), Stockmayer-Fixman (187) y Yamakawa-Kurata (188). El problema se ha tratado con exactitud para sistemas cercanos a las condiciones  $\theta$ , obteniéndose (189) (190);

$$\alpha^2 = 1 + 4 \alpha^2 / 3 - 2,08 z^2 + \dots \quad [93 a]$$

Según esta teoría el coeficiente de expansión  $\alpha$  se puede expresar como un desarrollo en serie de la variable  $z$ , teniendo esta última la siguiente forma;

$$z = (3 / 2 \pi)^{3/2} \beta \cdot a^{-3} \cdot N^{1/2} \quad [93 b]$$

donde  $\beta$  es una integral de agregado "cluster" y  $N$  el número de segmentos de longitud efectiva  $a$ . La convergencia lenta de esta serie y la dificultad matemática para obtener los términos superiores, hacen que la misma solo sea aplicable a valores pequeños de  $z$ .

En ausencia de las interacciones de largo alcance, es decir, cuando las condiciones son theta o  $\beta = 0$ , la dimensión cuadrática media de la cadena tiene el valor:

$$\langle L^2 \rangle_0 = 6 \cdot \langle s^2 \rangle_0 = a^2 \cdot N \quad [93 c]$$

Para valores pequeños de  $z$  se pueden obtener expresiones exactas del factor de expansión  $\alpha$  mediante el tratamiento por el método de las perturbaciones en las interacciones, según Taremoto (189), Zimm, Stockmayer y Fixman (190), Fixman (187), Yamakawa y Kurata (188), etc.

La ecuación [93 b] se podrá establecer de ahora en adelante, en función de los términos A y B que normalmente se utilizan en la bibliografía. Así:

$$z = 0,3330 \cdot B \cdot A^{-3} \cdot M^{1/2}$$

en donde  $A^2 = [\langle L^2 \rangle_0 / M] = s \cdot l^2 / m$  y  $B = \beta / C^2 \cdot m^2$  [93 d]

siendo  $n = M/m$ , es decir la masa molecular por el elemento de la cadena, y C una constante arbitraria y sin dimensiones, que es necesaria para expresar el número N y las longitudes "a" efectivas de los segmentos, en función de los términos reales n y l cumplen la relación  $N = n/C$  y  $a^2 = C \cdot s \cdot l^2$ .

#### a. Tratamiento de Flory-Fox-Schaeffgen (F.F.S)

El primer tratamiento teórico de volumen excluido condujo a la relación (191) (192).

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C \cdot z \quad [94]$$

en donde C es una constante numérica. Si sustituimos las expresiones [88] y [89] en la anterior se obtiene la ecuación de Schaeffgen-Flory (185)

$$[\eta]^{2/3}/M^{1/3} = K_0^{2/3} + (3/2\pi)^{3/2} \cdot B \cdot K_0^{5/3} \cdot (\langle L^2 \rangle_0/M)^{-3/2} \cdot (M/[\eta]) \quad [95]$$

De esta forma la viscosidad intrínseca en función del peso molecular, puede proporcionarnos información sobre los parámetros  $K_0$  y B, siempre que conozcamos esta dependencia de  $[\eta]$  con M para un amplio intervalo de pesos moleculares.  $K_0$  y B pueden determinarse a partir del valor de la ordenada en el origen y la pendiente respectivamente, en la representación de  $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$  frente a  $M/[\eta]$ .

b. Tratamiento de Kurata-Stockmayer-Roig (K.S.R)

La expresión del efecto del volumen excluido viene indicada en la teoría de Kurata-Stockmayer-Roig, por la siguiente expresión (186).

$$\alpha^3 - \alpha = C' \cdot z \cdot g(\alpha) \quad [96 a]$$

$$g(\alpha) = [4 \cdot \alpha^2 / (3 \cdot \alpha^2 + 1)]^{3/2} \quad [96 b]$$

en donde  $C'$  es una constante numérica. Con el valor de  $\alpha$  definido en la ecuación, el valor de la constante  $C'$  es de  $4/3$ . No obstante a causa de la distorsión de la distribución de segmentos, que es un efecto paralelo a la expansión, debida al efecto de volumen, el incremento del radio hidrodinámico es ligeramente menor que el del radio estadístico. Por lo tanto la ecuación [92] debe de escribirse como:

$$\alpha_\eta = ([\eta]/[\eta]_0)^{1/3} \quad [97]$$

donde  $\alpha_\eta \ll \alpha$ . La constante de Flory viene entonces definida por

$$\phi = \phi_0 (\alpha_\eta / \alpha)^3 \quad [98]$$

en donde  $\phi_0$  es una constante. Kurata y Stockmayer (175) han expresado  $\alpha_\eta$  como una función de  $z$ , en la misma forma que las ecuaciones [96 a] y [96 b], pero sin embargo a la constante  $C'$  le han asignado el valor numérico de 1,1. En consecuencia y teniendo en cuenta las anteriores ecuaciones y mediante simples cálculos, se obtiene finalmente:

$$[\eta]^{2/3} / M^{1/3} = K_0^{2/3} + 0,363 \cdot \phi_0 \cdot B \cdot g(\alpha_\eta) \cdot M^{2/3} / [\eta]^{1/3} \quad [99]$$

Por lo tanto el parámetro  $K_0$  y  $B$  se pueden calcular a partir de una representación de  $[\eta]^{2/3} / M^{1/3}$  frente a  $M^{2/3} / [\eta]^{1/3}$ .

Del valor de la ordenada en el origen se obtiene  $K_0$  y de la pendiente el de B.

c. Tratamiento de Kuhn-Burchard-Stockmayer-Fixman (K.B.S.F.)

Esta teoría, aunque por lo general se atribuye a Stockmayer y Fixman (176), fue sugerida en principio por Burchard (193) a base del tratamiento de Kurata-Yamakawa (194) sobre la viscosidad de soluciones no ideales de polímeros. Otros autores sin embargo la atribuyen a Kuhn (178). En este caso la ecuación del volumen excluido viene dada por:

$$\alpha^3 = 1 + 1,55 z \quad [100]$$

que con las ecuaciones [88] y [89] conduce a;

$$[\eta] / M^{1/2} = K_0 + 0,51 B M^{1/2} \quad [101]$$

y de igual forma, representando gráficamente  $[\eta] / M^{1/2}$  frente  $M^{1/2}$ , se obtiene  $K_0$  y B a partir de la ordenada en el origen y la pendiente. En la Figura 39 se representa esta ecuación para distintos disolventes y temperaturas.

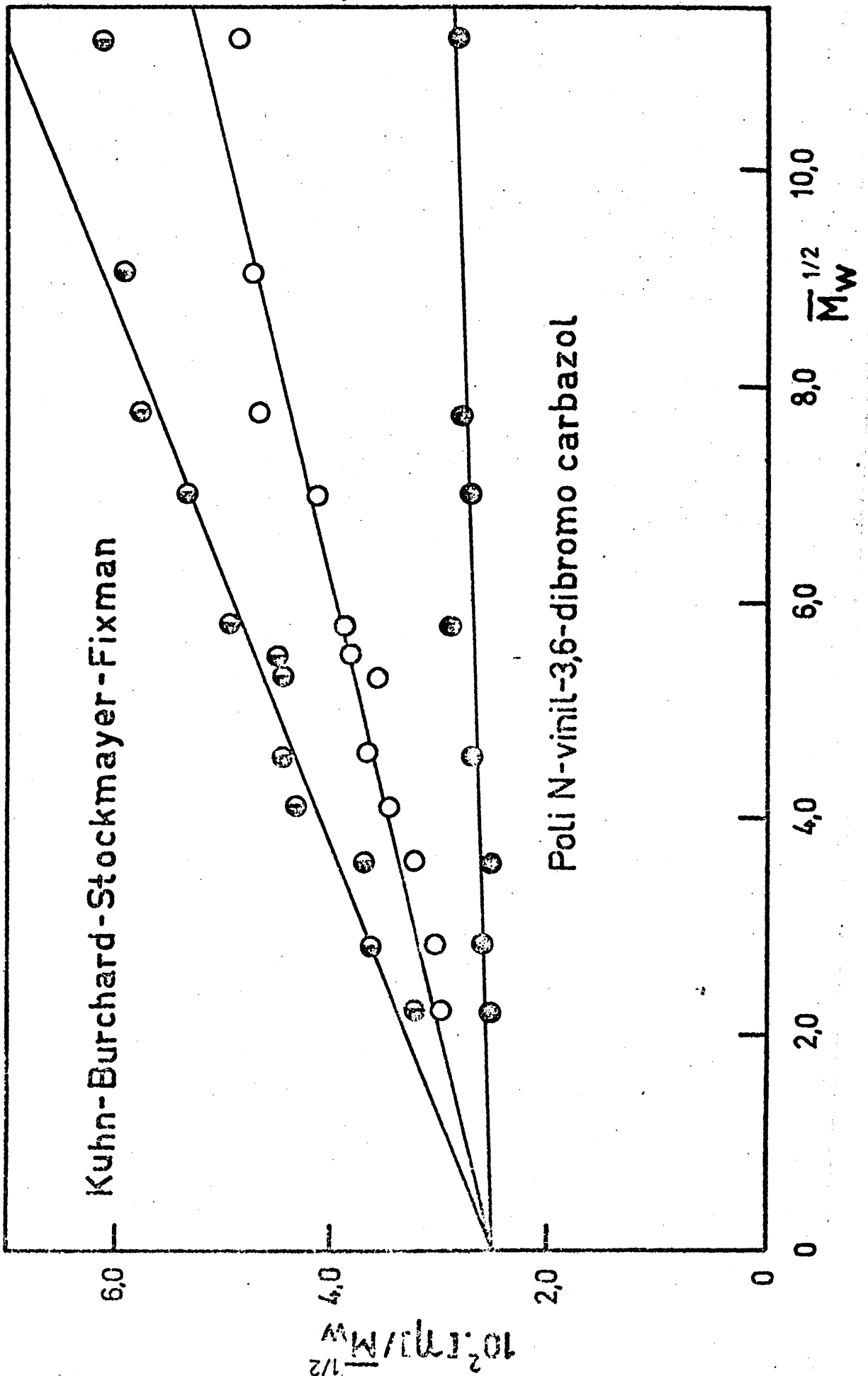


Figura 39. representación de Kuhn-Burchard-Stockmayer-Fixman

d. Discusión de los resultados obtenidos

En la tercera columna de la Tabla 15 se recopilan los valores de  $K_0$  obtenidos según la teoría de Kuhn-Burchard-Stockmayer-Fixman, para distintos disolventes y diversas temperaturas. En la columna quinta, los valores de las dimensiones no perturbadas  $[\langle L^2 \rangle_0 / M]^{1/2}$  ( $\text{cm/mol}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2}$ ) que se han obtenido a partir de la expresión [89] utilizando el valor de  $\phi$  según la expresión de Ptitsyn y Eizner (195), en la cual el valor correcto de  $\phi$  se puede obtener empleando el exponente de la correspondiente de la ecuación de Mark-Houwink, como sigue:

$$\phi = \phi_0 (1 - 2,63 \epsilon + 2,86 \epsilon^2 + \dots) \quad [102]$$

en donde  $\epsilon = (2a - 1)/3$ . Para el valor de  $\phi$  se ha tomado el recomendado por Flory (196). De acuerdo con algunos de los más cuidadosos experimentos realizados por medio de la técnica de dispersión de luz, que han sido críticamente interpretados (197) (198), el valor de  $\phi$ , que se aplica cerca del punto theta, es alrededor de  $(2,5 \pm 0,1) \times 10^{23}$ , cuando la viscosidad intrínseca se expresa en ml/g. Una reciente teoría (199) conduce al valor de  $\phi = 2,66 \times 10^{23}$ . Siguiendo a Flory (196), se adopta en este trabajo un valor intermedio de  $2,6 \times 10^{23}$ , que coincide con el resultado empírico dentro de los límites de error experimental, y se desvía del valor teórico en una cantidad que no excede de la incertidumbre generalmente admitida. Los valores correspondientes a  $\phi$  según la expre-

sión [102] se incluyen en la sexta columna. En la columna séptima se dan los valores del factor de impedimento estérico, calculado según la expresión  $\sigma = [ \langle L^2 \rangle_0 / \langle L^2 \rangle_{\text{rot. libre}} ]^{\frac{1}{2}}$  y en donde para el valor de  $[ \langle L^2 \rangle_0 / M ]^{\frac{1}{2}}$  se ha tomado  $164 \times 10^{-11}$  cm/mol<sup>-1/2</sup> g<sup>1/2</sup>, conforme se indicó en apartados. En la cuarta columna también se han combinado los valores del parámetro B.

Entre los métodos que hemos considerado como posibles para obtener el valor de  $K_0$ , a partir de las relaciones de viscosidad intrínseca-peso molecular, los procedimientos gráficos de Flory-Fox-Schaefgen (184) (185), Kurata-Stockmayer (175) y Kuhn-Burchard-Stockmayer-Fixman, (178) (193) (176) son las mas aceptables. Sin embargo, aunque en nuestro caso todos ellos conducen a valores muy parecidos, el método de Flory-Fox-Schaefgen se ha encontrado, que muchas veces es inadecuado para buenos disolventes (175) (212). En nuestro caso los otros dos métodos dan los mismos valores de  $K_0$ , como también se encuentra en la bibliografía (175) (213) y son aplicables tanto en buenos como en malos disolventes. No obstante, el método de Kuhn-Burchard-Stockmayer-Fixman es mas cómodo y, por tanto puede resultar mas atractivo a causa de su gran sencillez de aplicación. En favor de todo ello, podemos indicar que Cowie (214) ha señalado que este método da unos valores seguros y fiables para pesos moleculares de las fracciones por debajo de  $10^6$  y exponentes de la ecuación de Mark-Houwink menores de 0,7; a causa de que estas condiciones se cumplen en casi todos los casos que hemos estudiado en el presente trabajo, es por lo que solamente se han tabulado

los resultados obtenidos al aplicar la representación gráfica de Kuhn-Burchard-Stockmayer-Fixman.

Tabla 15. Valores de los parámetros de la ecuación del volumen excluido de Kuhn-Burchard-Stockmayer-Fixman (176) (180) para el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en diferentes disolventes y temperaturas.

Disolventes	Temperatura (°C)	a	$10^2 \times K_{\theta}$	$10^4 \times B$	$10^{11} \times A$	$10^{23} \times \Phi$	$\sigma$
N,N-Dimetilacetamida	25	0,71	2,50	0,80	519	1,79	3,19
Tetrahidrofurano	25	0,80	1,40	1,47	450	1,53	2,77
o-Diclorobenceno	25	0,67	2,55	0,40	508	1,94	3,13
o-Diclorobenceno	50	0,74	1,50	0,80	445	1,70	2,74
o-Clorofenol	50	0,53	2,60	0,04	472	2,47	2,91
o-Clorofenol	60	0,53	2,70	0,04	478	2,47	2,94
p-Cloro-meta-cresol	112	0,53	2,90	0,04	490	2,47	3,02

$$\Phi = 2,6 \times 10^{23}$$

$$A_{\text{rotación libre}} = 162,4 \times 10^{-11}$$

Como ha sido puesto de manifiesto e indicado muy brevemente en la introducción, una de las finalidades de la presente Memoria es determinar las dimensiones no perturbadas y el coeficiente de impedimentos estéricos de la macromolécula poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol. En la Tabla 16 se han reunido los referidos parámetros para el caso de la macromolécula análoga a la del presente estudio, es decir, el poli N-vinil carbazol sin bromar.

En un principio se penso que un aumento del volumen, como el que puede originar la presencia de dos átomos de bromo en el grupo carbazol, contribuiría a aumentar de modo muy apreciable los valores del factor de impedimento estérico, ya de por si bastante altos en el caso del poli N-vinil carbazol, sobre todo si estos son comparados con una serie de macromoléculas vinílicas típicas como las que se muestran en la Tabla 16.

Si se relacionan los valores de los coeficientes de impedimentos estéricos señalados en la Tabla 15 para el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en los de la Tabla 16 para su homólogo poli N-vinil carbazol, se puede apreciar que existe un ligero aumento de este coeficiente, pero que es sin embargo, menor de lo supuesto en un principio. De todas formas los valores absolutos de los coeficientes de impedimento estérico solo pueden ser comparados cuando se estudian series homólogas en donde las diferencias entre las macromoléculas se deben únicamente a simples sustituciones. En muchos casos el valor del coeficiente de impedimento estérico como

ocurre con el poli (2,6-dimetil-1,4-penilen) eter es muy proximo a la unidad, a pesar de ser bien conocida la rigidez de esta macromolécula (200) (201). Otro tanto ocurre con los derivados de la celulosa (202) (203), sin embargo cuando estos derivados son comparados entre si, las diferencias son mucho menores que las esperadas. Otro tanto podemos decir con los valores de los derivados halogenados del poliestireno que se muestran en la Tabla 16, en donde se puede apreciar que muchas veces las diferencias entre los valores de este parámetro son del mismo orden de magnitud que los errores experimentales.

Las experiencias de dispersión de la luz podrian dar lugar a medidas directas, siempre que se realicen en condiciones theta, en las cuales el efcto del volumen es despreciable y el segundo coeficiente del virial es nulo; pero este método aplicado al poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en los disolventes y temperaturas que se indican en el apartado correspondiente, ofreceria grandes dificultades, sobre todo por las dificultades en la clarificación de las disoluciones, cuyos disolventes son el o-clorofenol y el p-clorometa-cresol.

Por otra parte las fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol tienen unas dimensiones muy pequeñas, con lo cual los errores cometidos al determinar las dimensiones moleculares serán mucho mayores de lo normal.

Finalmente la distribución angular de dispersión anómala, pre-

sentada por esta molécula en otros disolventes no haria fiables los resultados que de esta técnica se pudieran obtener.

A pesar de todo lo señalado, podria esperarse que de acuerdo con lo expuesto, el considerable aumento en el volumen del sustituyente, fuese el responsable de los hechos reseñados, ya que por si solo podria atribuirse a aumentar la rigidez de la macromolécula. Ahora bien, esto no es asi; posiblemente debido a la gran electro-negactividad del bromo se deben de producir fuertes interacciones entre los hidrógenos de las cadenas metilénicas, destruyendo, en cierto modo y en parte el caracter gaussiano de la cadena, con lo cual la aplicación de la teoria de ovillos estadisticos sin ningún tipo de restricciones, podria dar resultados irreales. De todas formas los resultados obtenidos demuestran que la macromolécula es mas rígida que el poli N-vinil carbazol, y muy rígida si se la compara con los resultados consignados en la Tabla 16, que se refieren a otros polímeros vinílicos.

Tabla 16. Valores de los parámetros moleculares, dimensiones no perturbadas y factor de impedimentos estéricos de una serie de diferentes tipos de polímeros vinílicos.

Polímero	Disolvente	T (°C)	$[\langle L^2 \rangle_0 / M]^{1/2}$	$\sigma$	Ref.
Poli (4-bromo) estireno	Tolueno	30	554	2,43	(204)
Poli (4-cloro) estireno	Tolueno	30	615	2,36	(204)
Poli (2,5-dicloro) estireno	Etanol/acetato de etilo (1/15)	30,5	510	2,18	(205)
Poli (3,4-dicloro) estireno	O-dicloro benceno	32,9	510	2,18	(206)
Poli estireno	Tolueno	25	700	2,32	(207)
Poli (4-metil) estireno	Tolueno	30	620	2,18	(208)
Poli (2-metoxi) estireno	Metanol/Tolueno (25/75)	30	630	2,35	(209)
Poli (4-metoxi) estireno	Metanol/Tolueno (28/72)	30	600	2,26	(206)
Poli (4-ciclohexil) estireno	Tolueno	30	570	2,52	(210)
Poli N-vinil carbazol	Tolueno	37	633	2,85	(211)
Poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol	Varios disolventes	Varias Temperaturas	445-519	274-319	Este Trabajo

Tabla 17. Valores de las dimensiones no perturbadas y del factor de impedimentos según diferentes autores para el poli N-vinil carbazol en una serie de disolventes y temperaturas.

Disolvente	T (°C)	$[\langle L^2 \rangle_0 / M]^{1/2} \times 10^{11}$	$\sigma$	Referencia
Benceno	25	619	2,2	(19)
Ciclohexanona	25	619	2,2	(19)
Tetrahidrofurano	25	619	2,2	(19)
Cloroformo	25	619	2,2	(19)
Tetracloroetano	25	619	2,2	(18)
Tolueno	37	633	2,85	(18)

Hasta aquí y a la vista de una consideración conjunta de los resultados experimentales y las consideraciones de tipo analítico de los resultados podemos concluir por una parte, que el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol se comporta de distinta forma según el disolvente. En unos casos como ovillo estadístico y en otros como una molécula rígida. Sin embargo en este segundo caso, los exponentes que se obtienen en las ecuaciones de Mark-Houwink no son los característicos de moléculas rígidas. No obstante, según Spach et al. (215), la representación de  $\bar{M}_w^2 / [\eta]$  frente a  $\log \bar{M}_w$  debe de ser lineal en el caso de varillas en solución cuando estas son completamente rígidas. Este tipo de representación de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en THF a 25 C, disolvente en donde parece ser que sea mas puesta de manifiesto la rigidez. Según se pone de manifiesto en la Figura 40 se aprecia una marcada curvatura. Según este criterio de rigidez, se puede concluir que la estructura del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en solución tendría una considerable flexibilidad. Un comportamiento en cierto modo parecido a esta molécula es el que presenta el poli ( $\beta$ -hidroxi butirato) en solución diluida de 2,2,2-trifluoroetanol. Cornibert et al. (216), para explicar los datos experimentales, suponen que en esta molécula existe un plegamiento de las secuencias helicoidales que sería el responsable del comportamiento hidrodinámico. También es digno de mención, que una molécula cuyo comportamiento se tiene a veces como típicamente rígida, el poli- $\gamma$ -etil-L-glutamato presenta un comportamiento similar (217). Todos estos ejemplos y otros mas que se podrían señalar de la literatura, nos sitúan ante la realidad de

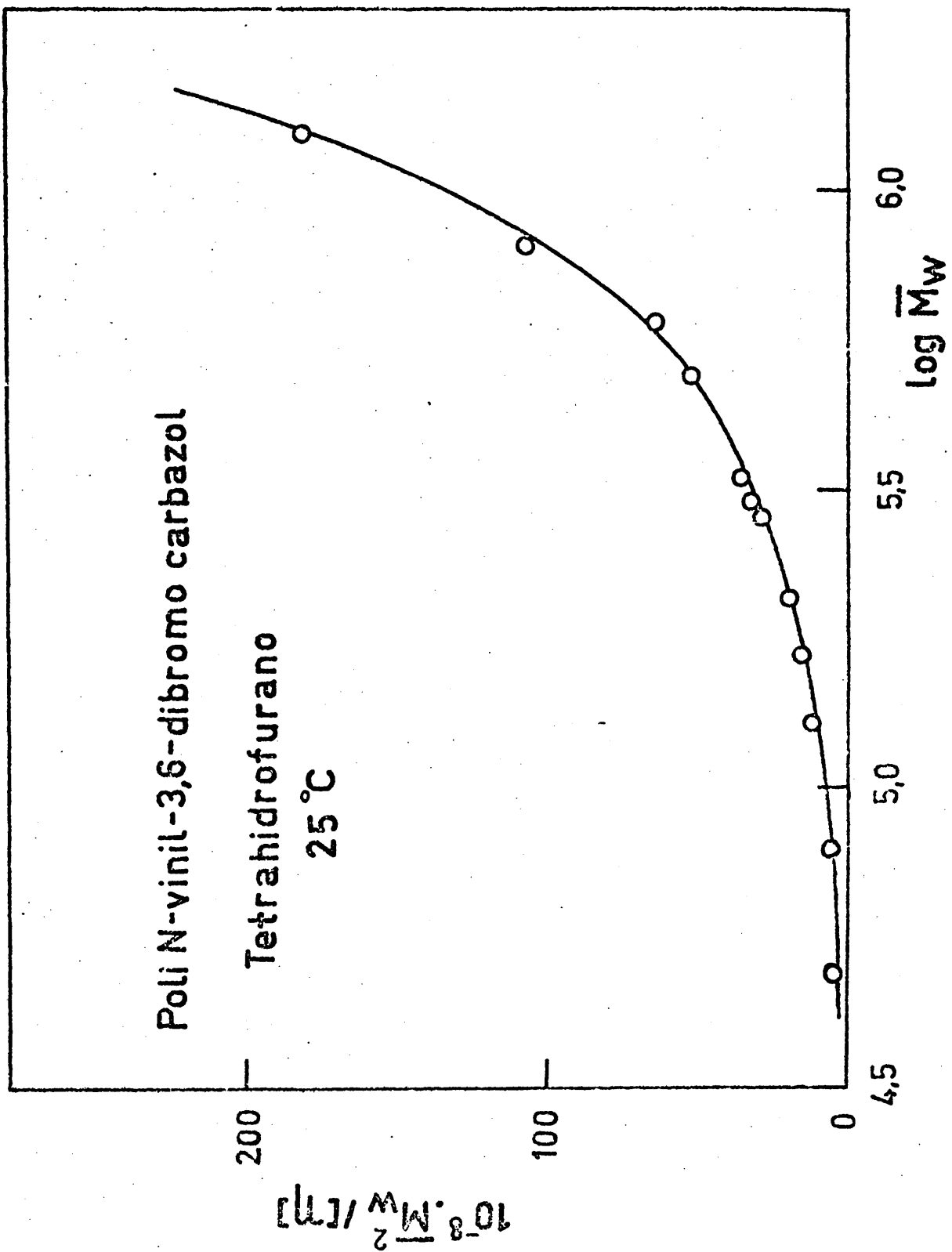


Figura 40. Representación de Spach-Freund-Daune-Benoit del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en Tetrahidrofurano a 25 °C (216).

que muchas veces una macromolécula según los disolventes empleados y condiciones puede manifestar una cierta flexibilidad, que se manifiesta debido a un comportamiento de variaciones de tipo estructural como alguna de las señaladas.

Desde otro punto de vista, y sin apartar las consideraciones a otro tipo de macromoléculas distintas desde el punto de vista estructural, es necesario no olvidar ciertas consideraciones sobre el propio poli N-vinil carbazol en el cual por medidas llevadas a cabo con otras técnicas, ha sido posible poner de manifiesto cierto tipo de rigidez y no cabe la menor duda que en analogo bromado, nuestro poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol, tal tipo de rigidez debe de aumentar muy considerablemente. En apoyo de esta idea tenemos los estudios llevados a cabo por North y colaboradores (218) (219) (220), que han demostrado que la molécula del poli N-vinil carbazol en disolución, sufre una transición configuracional de varilla rígida a ovrillo estadístico a un peso molecular de  $\bar{M}_n = 50.000$ .

### VIII. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES

A menudo se acostumbra a representar los resultados de un fraccionamiento por medio de la curva de distribución acumulativa o integral, siendo uno de los métodos mas apropiados el debido a Schulz (42). Para ello, es necesario suponer que la mitad del peso de una fracción, posee especies con un peso inferior al promedio representativo de cada especie y la otra mitad tiene un peso molecular mayor. La fracción en peso acumulada hasta la fracción  $i$  se calcula según la expresión siguiente,

$$I(M) = \frac{1}{2} w_i + \sum_{j=1}^{i-1} w_j \quad [103]$$

Para la última fracción de las acumulaciones sucesivas, naturalmente la de mas alto peso molecular, el porcentaje acumulado se calcula según la expresión siguiente (221),

$$I(M) = \sum_{j=1}^{i-1} w_j \quad [104]$$

Un método para el análisis de distribuciones fue propuesto por Tung (225), que ha integrado la función de distribución,

$$W(M) = y.z. e^{-yM^z} \cdot M^{z-1} \quad [105]$$

en la que los parámetros  $z$  e  $y$  son característicos de la distribución. Esta función es del tipo de las completamente empíricas y se puede ajustar a una función de distribución integral que se obtenga con el tratamiento de Schulz (42). La expresión [105] se puede integrar analíticamente a una función de distribución inte-

gral con la forma siguiente,

$$I(M) = \int_0^M w(M) dM = 1 - e^{-yM^z} \quad [106]$$

Esta ecuación de distribución puede escribirse de la siguiente forma,

$$\ln \frac{1}{1 - I(M)} = y \cdot M^z \quad [107]$$

en la que  $I(M)$  se puede identificar con la fracción acumulada en peso de los datos de fraccionamiento. Si se toman logaritmos, la expresión [107] se convierte en,

$$\log \log \frac{1}{1 - I(M)} = \log \frac{y}{2,303} + z \log M \quad [108]$$

por lo que una representación de  $\log ( 1 / [1 - I(M)] )$  frente a  $M$  en papel gráfico doble logarítmico debe de conducir a una línea recta. De la que se pueden obtener los parámetros  $z$  e  $y$  a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen respectivamente. En la Figura 41 se muestran los datos de fraccionamiento de la muestra bruta de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol. Como se aprecia fácilmente no se obtiene una representación conforme a una línea recta.

Una función de distribución muy práctica e interesante es la función de distribución log-normal,

$$w(M) = \frac{1}{\beta \pi^{1/2}} \cdot \frac{1}{M} \cdot e^{-(1/\beta^2) \ln^2(M/M_0)} \quad [109]$$

originalmente empleada por Lansing y Kraemer (222), con el único

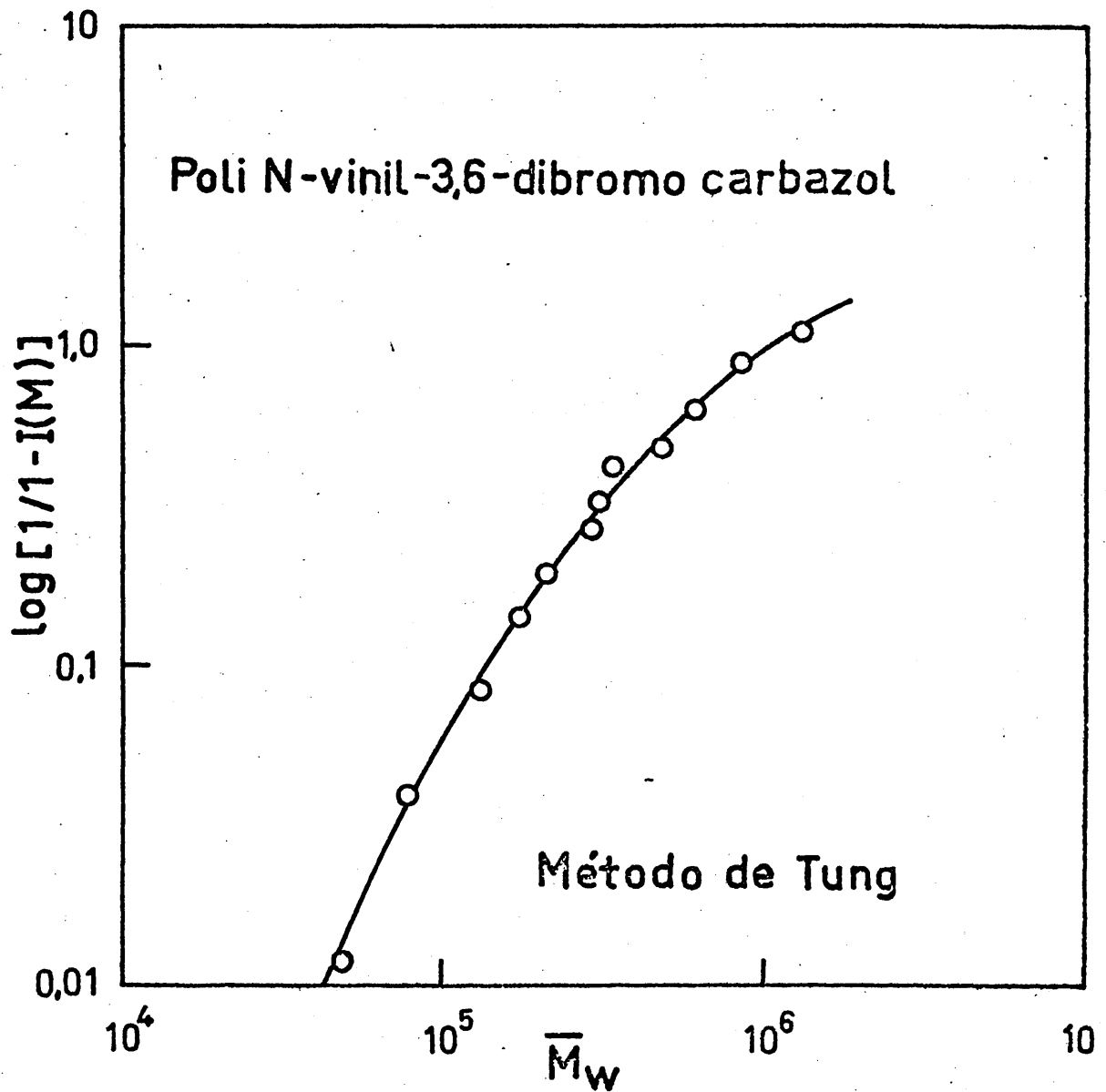


Figura 41.  $\log [1/1 - I(M)]$  frente a  $\bar{M}_w$  de los datos de fraccionamiento del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol según el método de Tung (225)

objeto de describir la distribución de pesos moleculares. Algo mas tarde Wesslau (223) puso de manifiesto que esta ecuación podía ser aplicada a determinados polímeros. Los dos parámetros que es necesario ajustar en esta ecuación [109] son el  $\beta$  y el  $M_0$ . El parámetro  $\beta$  aumenta al crecer la anchura de la distribución; ambos  $\beta$  y  $M_0$  definen los promedios de cada uno de los pesos moleculares de la distribución de acuerdo con las siguientes expresiones,

$$\bar{M}_n = M_0 \cdot e^{-\beta^2/4} \quad [110]$$

$$\bar{M}_v = M_0 \cdot e^{+\beta^2/4} \quad [111]$$

$$M_{\max} = M_0 \cdot e^{-\beta^2/2} \quad [112]$$

$$\bar{M}_w = M_0 \cdot e^{+\beta^2/4} \quad [113]$$

En donde el peso molecular del máximo de la distribución corresponde al valor de  $M_{\max}$ ; evidentemente el valor de  $M_{\max}$  es siempre mucho menor que  $\bar{M}_w$  y  $\bar{M}_n$ .

Wesslau (223) ha demostrado que si un polímero obedece a una distribución de este tipo, se puede obtener una línea recta al representar las fracciones acumuladas en peso frente al log de  $M$  en papel probabilístico-logarítmico. La Figura 42 muestra los datos de fraccionamiento del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol según este procedimiento. Como se puede apreciar todos los puntos están situados practicamente dentro de una línea recta. Los parámetros  $\beta$  y  $M_0$  se pueden determinar a partir de esta representación. En esta representación (226)  $M_0$  es la abscisa correspondiente a  $I(M) = 50\%$  ( $0\sigma$ ), y  $\beta$  se calcula mediante la expresión,

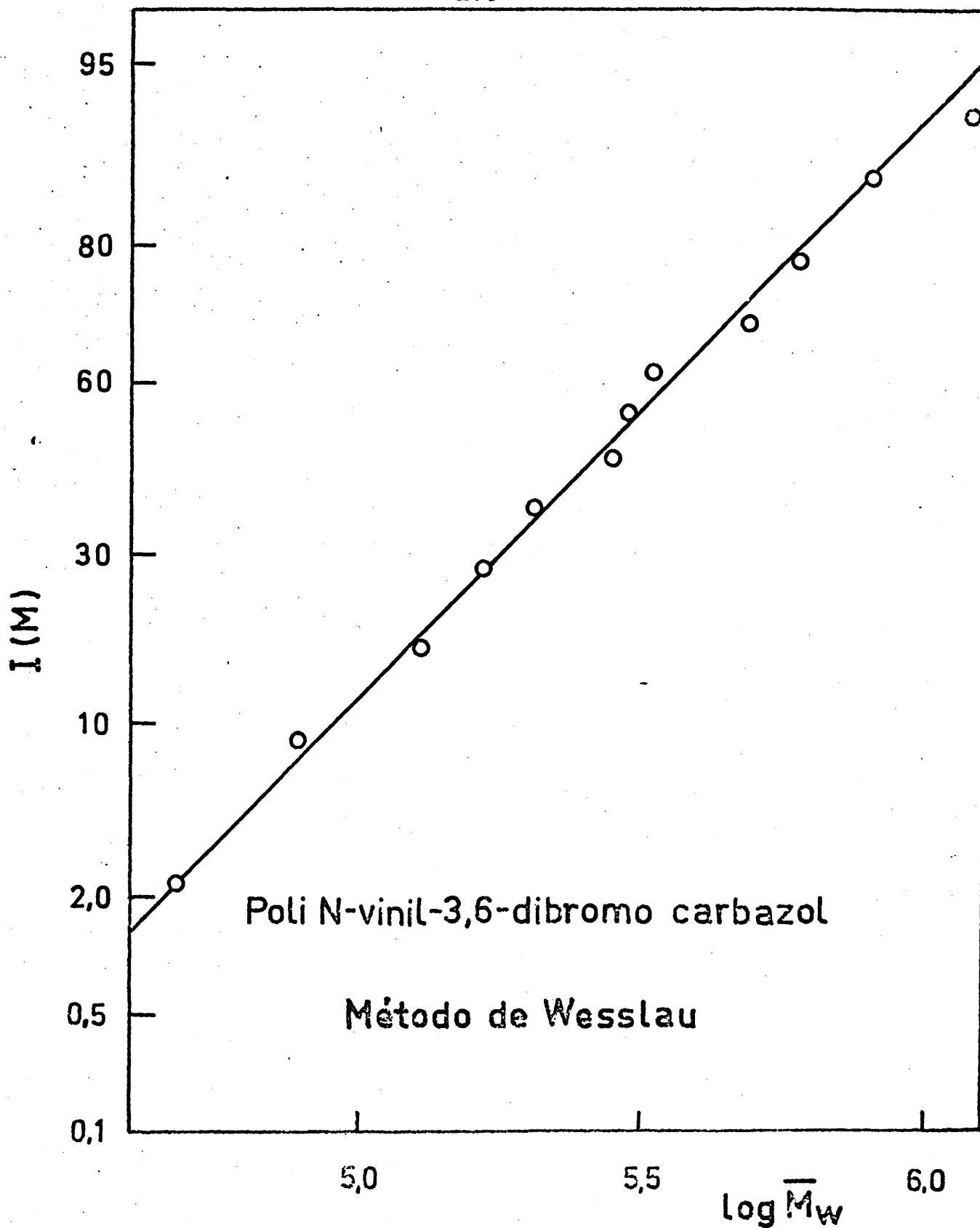


Figura 42. Representación de  $I(M)$  frente a  $\log \bar{M}_w$  en papel probabilístico de los datos de fraccionamiento acumulados según el método de Schulz (42), siguiendo el método de Wesslau (223) para una serie de doce fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol.

$$\beta = 2^{1/2} \ln (M_1/M_0) \quad [114]$$

considerando  $M_1$  la abscisa correspondiente a  $I(M) = 84\%$  ( $1\sigma$ ). En función de estos dos parámetros se obtienen los valores de los diferentes promedios del peso molecular que ya se ha indicado anteriormente [110], [111], [112], y [113] en donde  $a$  es el valor del promedio viscoso es el exponente de la correspondiente ecuación viscosimétrica de Mark-Houwink.

De la representación de la Figura 42 se obtiene la siguiente serie de valores para los parámetros de la función log-normal,

$$M_0 = 282.000$$

$$\beta = 1,2695$$

$$M_{\max} = 126.000$$

Con ellos se obtienen los siguientes valores para los promedios del peso molecular,  $\bar{M}_w = 422.000$ ,  $\bar{M}_n = 188.000$  y  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,24$  que concuerdan bastante bien con los obtenidos a partir de datos de fraccionamiento teniendo en cuenta las propias definiciones de  $M_w$  y  $M_n$  como se indicó anteriormente en el apartado correspondiente al fraccionamiento del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol, cuyos valores son respectivamente  $\bar{M}_w = 400.000$  y  $\bar{M}_n = 194.000$ .

Los promedios obtenidos mediante ambos tratamientos coinciden muy bien, lo cual demuestra la utilidad y sobre todo la autoconsistencia de ambos tipos de métodos analíticos tan diferentes por su propia naturaleza. Podemos concluir que la distribución de la muestra se ajusta casi por completo a la función log-normal empleada.

El conocimiento de los parámetros  $M_0$  y  $\beta$  permite calcular

los puntos de la curva de la distribución diferencial de modo directo sin necesidad de tener que recurrir a una diferenciación gráfica que la mayoría de las veces es bastante incierta. En la Figura 43 se tiene la curva diferencial sin mas que sustituir los valores de los parámetros  $M_0$  y  $\beta$  en la expresión [109]. Puesto que en este caso del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol ha sido posible el ajuste a una función sencilla de distribución, no ha sido necesario por tanto recurrir a métodos mas elaborados como la combinación lineal de funciones de distribución (224).

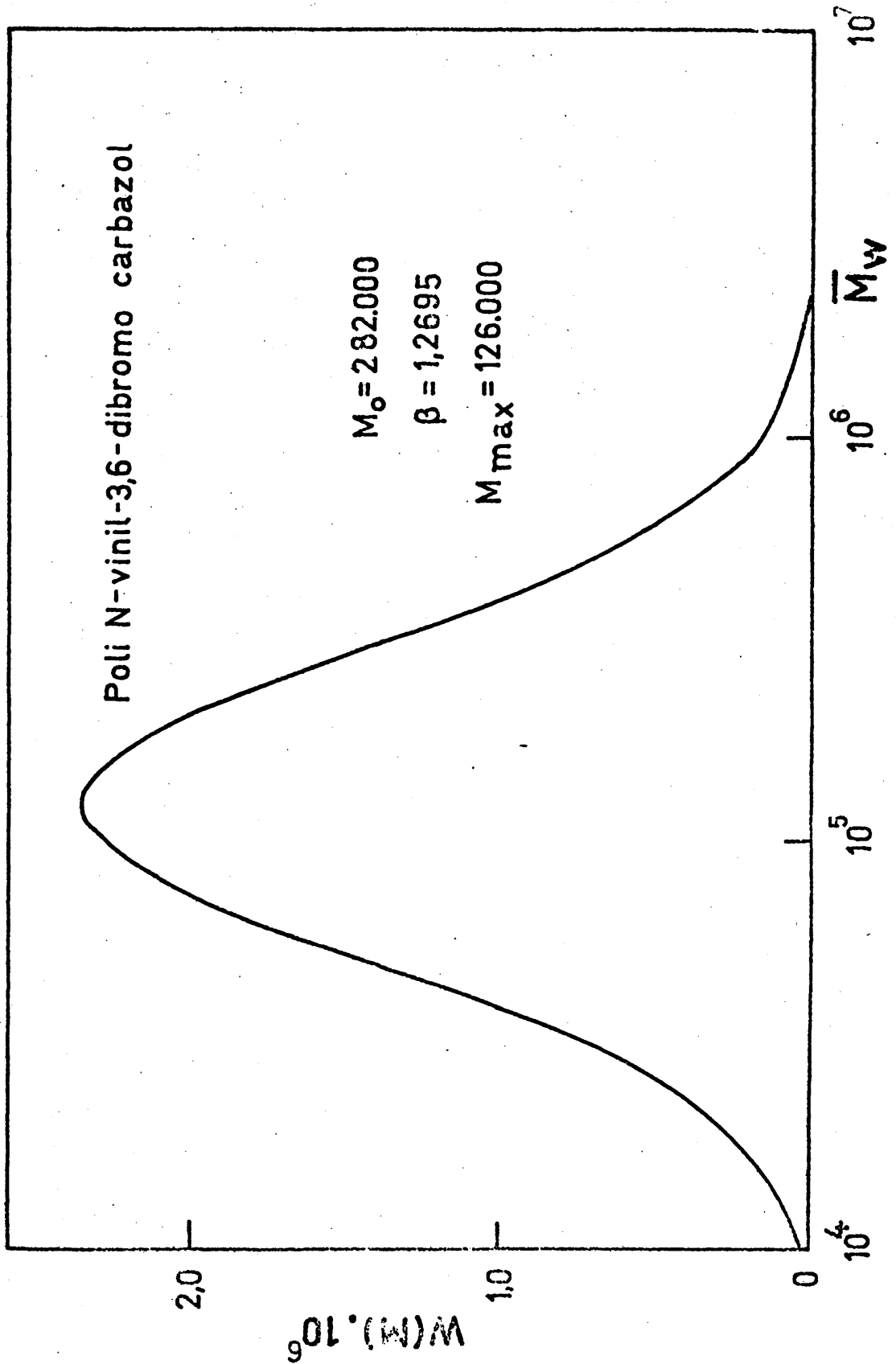


Figura 43. Curva de distribución diferencial del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol según la distribución log-normal siguiendo el método de Wesslau (223)

## IX. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El trabajo realizado que se presenta en esta Memoria ha estado fundamentalmente dedicado, de una forma general, al estudio de las propiedades en disoluciones diluidas del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol. Los objetivos propuestos han sido alcanzados con plenitud y además se han presentado nuevos problemas, sobre los que si bien no se presuponían antes de que aparecieran, su observación no solo nos ha permitido complementar nuestros estudios básicos propuestos, sino también debido al comportamiento tan singular de esta macromolécula ahondar en el conocimiento de algunos problemas no muy usuales en la ciencia de altos polímeros de la que no existen ningunos antecedentes en la bibliografía sobre sus propiedades en disolución.

El análogo del polímero objeto de estudio, el poli N-vinil carbazol es de gran interés actualmente desde el punto de vista tecnológico, por sus aplicaciones en electrofotografía como sustancia fotoconductoras. Las propiedades en disolución del poli N-vinil carbazol son bien conocidas. La modificación del grupo N-carbazol mediante la sustitución de dos de los hidrógenos por átomos de bromo en las posiciones 3 y 6 ha conferido nuevas propiedades a la macromolécula, al aumentar de un modo considerable el volumen del sustituyente y por otra parte variar su polaridad.

Una primera etapa del estudio ha consistido en la síntesis del poli N-vinil carbazol, mediante polimerización radical empleando

AIBN como iniciador; posterior bromación selectiva en las posiciones 3 y 6 empleando una disolución bromuro-bromato en medio ácido; y fraccionamiento mediante precipitación utilizando el sistema formado por la pareja del N,N-dimetilacetamida-Benceno (1:1)/ ciclohexano. Las doce fracciones obtenidas se emplearon sistemáticamente para el estudio propiamente dicho de las propiedades en disoluciones diluidas.

Las fracciones se han caracterizado mediante la técnica de dispersión de la luz en disolución de N,N-dimetilacetamida y en o-diclorobenceno. Se han obtenido los pesos moleculares promedio en peso, utilizando el método de extrapolación de Zimm; debido a la forma de estos diagramas y teniendo en cuenta las características de la función angular de dispersión, se ha podido llegar a la conclusión de que las disoluciones contienen trazas de estructuras supermoleculares. Igualmente y mediante la técnica de presiones osmóticas se han determinado los pesos moleculares promedio en número. Aplicando la técnica de cromatografía de exclusión en geles, con tetrahidrofurano como eluyente y poliestireno entrecruzado como soporte y un viscosímetro automático como dispositivo auxiliar, se han determinado las polidispersidades de las muestras y también se ha puesto de manifiesto un fenómeno de incompatibilidad entre el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol y el gel de poliestireno, cuando se emplea tetrahidrofurano como eluyente. Debido a este proceso de incompatibilidad, comprobado por una exclusión anómala, no ha sido posible aplicar el calibrado universal a este sistema. De los

datos facilitados por la técnica cromatografía-viscosimetría ha sido posible analizar la distribución de cada fracción, utilizando la ecuación viscosimétrica de Mark-Houwink en THF a 25 °C. Con estos datos, se han obtenido los pesos moleculares promedios en peso y número de cada fracción. Los resultados coinciden satisfactoriamente con los obtenidos mediante las técnicas de osmometría y dispersión de luz. Posteriormente y con la finalidad de calcular las dimensiones no perturbadas y conformacionales de las moléculas, se hicieron los diagramas de fases composición-temperatura para algunas de estas fracciones en diversos disolventes. De ello se pudo concluir que los diagramas de este polímero en o-diclorobenceno y bromobenceno son análogos a los obtenidos para moléculas rígidas. Estos diagramas están delimitados claramente por dos zonas, una inferior situada a baja temperatura que es anisótropa y otra superior que es isotrópica. Por otra parte, los diagramas composición temperatura en o-clorofenol y en p-cloro-meta-cresol, demuestran claramente la existencia de una temperatura de Flory en cada caso y el comportamiento de la molécula como un ovillo estadístico.

A continuación se han hecho las medidas viscosimétricas en disolventes con características diferentes y a diversas temperaturas. De estos datos viscosimétricos y de los pesos moleculares obtenidos se han determinado, en cada caso, las correspondientes ecuaciones viscosimétricas. Es muy importante y por tanto conviene resaltar

que las ecuaciones viscosimétricas determinadas a las temperaturas theta de Flory, coinciden, dentro de los errores experimentales, con las previstas por la teoría.

La aplicación de las teorías del volumen excluido han permitido determinar las dimensiones no perturbadas de la molécula y los coeficientes de impedimento estérico, cuyo valor es ligeramente superior al del poli N-vinil carbazol. Por todo ello se puede concluir, de una forma general, que la elevación que en estas dimensiones se debía de esperar por el aumento del volumen del grupo N-carbazol-3,6-dibromo sustituido, se compensa posiblemente por la disminución del momento dipolar y la distribución de carga dentro del mismo. En la parte final se analizan los datos de fraccionamiento por diferentes teorías estadísticas.

### CONCLUSIONES

- 1<sup>a</sup> Se ha preparado el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol a través del correspondiente polímero poli N-vinil carbazol, mediante una reacción selectiva de sustitución con el sistema bromuro-bromato en medio ácido. Ambos polímeros han sido identificados por los métodos usuales de análisis y caracterización de polímeros.
  
- 2<sup>a</sup> Se realizó una precipitación fraccionada empleando el sistema disolvente/precipitante formado por la pareja N,N-dimetilacetamida-benceno (1:1)/ciclohexano, con la que se han obtenido una serie de doce fracciones, que son las que se utilizaron de forma general, en el estudio de las propiedades en disoluciones diluidas del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol.
  
- 3<sup>a</sup> Una serie de las fracciones del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol obtenidas mediante precipitación fraccionada se estudiaron mediante la técnica de cromatografía de exclusión en geles-viscosimetría automática a 25°C utilizando tetrahidrofurano como eluyente. De los datos obtenidos y empleando las diversas aproximaciones existentes sobre el calibrado universal, ha sido posible establecer de una forma bastante cuantitativa, la existencia de un proceso de incompatibilidad en el fenómeno de frac-

cionamiento, mediante el empleo de geles entrecruzados de estireno y tetrahidrofurano como disolvente y el acoplamiento de la técnica viscosimétrica automática.

4<sup>a</sup> La separación de fases en las disoluciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol-poliestireno disueltos en un disolvente único, tetrahidrofurano a 25°C, ha sido estudiada en función de la concentración. Los resultados se representan en un diagrama triangular. La curva pasa a través de un máximo que corresponde a un máximo absoluto del disolvente. Este máximo es característico de la muestra de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol así como de la de poliestireno empleadas. La situación real, cuando el poliestireno sea sustituido por un gel del mismo, como ocurre en el relleno de la columna cromatográfica, no debe ser muy diferente, si bien el peso molecular de los componentes en mezclas de tres componentes es de gran importancia.

5<sup>a</sup> Mediante la medida de dispersión de luz de las soluciones diluidas de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en N,N-dimetil acetamida, a 25°C, se ha podido poner de manifiesto la presencia de estructuras supermoleculares por la aparición de un incremento muy pronunciado de la intensidad de la luz en la región de bajos ángulos. A partir de las medidas de dispersión a altos ángulos, que no están afectadas por la presencia de estructuras supermoleculares, es posible determinar el peso molecular promedio en peso.

- 6<sup>a</sup> En las soluciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol, en o-diclorobenceno, a 25°C, los diagramas de Zimm manifiestan unas inflexiones a bajos ángulos que no son nada comunes y usuales. Estas inflexiones se pueden interpretar como interferencias externas. Las interferencias resultan de un determinado orden en la disolución. Dos posibles explicaciones pueden darse para explicar este comportamiento. Uno puede consistir en la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares que inmovilizarían el ovillo estadístico como una maya y la otra posibilidad es considerar una fuerte solvatación, en donde las moléculas del disolvente se absorberían sobre el ovillo macromolecular.
- 7<sup>a</sup> Se han estudiado los diagramas de fases del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en soluciones diluidas de o-diclorobenceno y en bromobenceno en función de la concentración. Estos sistemas presentan diagramas típicos con interfases de soluciones isotrópicas y anisotrópicas, que pueden ser característicos de a) entrecruzamiento de tipo covalente, b) enlaces de hidrógeno o uniones de tipo hidrofóbico, c) atrapamiento de cadenas en dos o más regiones cristalinas y d) presencia de un orden intramolecular.
- 8<sup>a</sup> También se han estudiado los diagramas de fases de fracciones de poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en o-cloro fenol y en p-clo

ro-meta-cresol, utilizando diversas fracciones. Los dos sistemas muestran una temperatura de solución crítica máxima. Los máximos de temperatura, extrapolados a peso molecular infinito conducen a la temperatura theta o de Flory. Se han obtenido las siguientes condiciones theta para el poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol, en o-clorofenol a 60°C y en p-cloro-meta-cresol a 112,9°C.

9<sup>a</sup> Las medidas del peso molecular promedio en peso realizadas en N,N-dimetilacetamida a 25°C, y las de viscosidades intrínsecas realizadas en N,N-dimetilacetamida (25 y 50°C), o-cloro fenol (50 y 60°C) y p-cloro-meta-cresol (112°C), se han empleado para la obtención de las correspondientes ecuaciones viscosimétricas de Mark-Houwink del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol fraccionado.

10<sup>a</sup> Los valores de los exponentes  $a$  de la ecuación de Mark-Houwink, en o-clorofenol a 60°C ( $0,53 \pm 0,02$ ) y p-cloro-meta-cresol a 112°C ( $0,53 \pm 0,02$ ), han confirmado plenamente tanto los valores de las temperaturas theta o de Flory encontradas con la técnica de separación de fases, como el comportamiento del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol en forma de un ovillo estadístico en estos dos disolventes.

11<sup>a</sup> A partir de las medidas de viscosidades intrínsecas en disolven

tes theta a varias temperaturas y las medidas en buenos disolventes a otras temperaturas, empleando la extrapolación de Burchard-Stockmayer-Fixman, ha sido posible establecer la dependencia entre la constante  $K_0$  de la ecuación viscosimétrica de Mark-Houwink y la temperatura.

El valor de la  $K_0$  a  $25^\circ\text{C}$  encontrado a partir de la aplicación de la extrapolación del volumen excluido de Burchard-Stockmayer-Fixman coincide con el de la extrapolación obtenida para  $a = 0,50$  de la representación de  $\log K$  frente al exponente de la ecuación de Mark-Houwink a  $25^\circ\text{C}$ , para distintos disolventes con un amplio y variado poder de disolución.

12<sup>a</sup> Se ha encontrado que el método de Wesslau cuando se emplea la función de distribución integral de Schulz para el análisis de los datos de fraccionamiento del poli N-vinil-3,6-dibromo carbazol, da una representación bastante exacta de la distribución de pesos moleculares según la distribución normal logarítmica.

X. BIBLIOGRAFIA

- (1) P. M. CASSIERS and R. M. HART, U.S. Patent, 3.155.503. November 3, 1964.
- (2) H. ISHIDA, K. MORIMOTO and A. INAMI, Japan Patent, 43-24750. October 25, 1968.
- (3) A. INAMI, Y. MURAKAMI and K. MORIMOTO, Japan Patent, 42-19751. October 4, 1967.
- (4) A. INAMI, Y. MURAKAMI and K. MORIMOTO, Japan Patent, 42-21875. October 27, 1967.
- (5) Matsushita Electric Industrial Co. British Patent, 1.096.058. October 19, 1966.
- (6) A. INAMI, K. MORIMOTO and Y. MURAKAMI, Nippon Kagaku Zasshi, 85, 880 (1964); C. A. 62, 14612 (1965).
- (7) A. INAMI, K. MORIMOTO and Y. HAYASHI, National Tech. Rept., 12, 79 (1966).
- (8) K. MORIMOTO and H. MITSUDA, J. Polym. Sci. Part B, Polymer Letters, 5, 27 (1967).
- (9) K. MORIMOTO and A. INAMI, Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 1938 (1964).
- (10) K. MORIMOTO, Y. YAMAMOTO and K. KURODA, Japan Patent, 43-24753. October 25, 1968.
- (11) Y. MURAKAMI, K. MORIMOTO and A. INAMI, Japan Patent, 42-25230. December 2, 1967.
- (12) K. MORIMOTO, A. INAMI and A. MONOBE, Japan Patent, 42-22049. October 30, 1967.
- (13) J. POLACZEK and J. PIELICHOWSKI, Roczniki Chem., 40, 495 (1966).
- (14) J. PIELICHOWSKI, Chimica Anal., 11, 905 (1966).
- (15) J. PIELICHOWSKI, Roczniki Chem., 45, 497 (1971).

- (16) K. UEBERREITER und J. SPRINGER, Z. Physik. Chem. N.F. (Frankfurt/Main ), 36, 299 (1963).
- (17) J. NAGHIZADEH und J. SPRINGER, Kolloid. Z.Z. Polymere, 215, 21 (1967).
- (18) N. KUWAHARA, S. HIGASHIDA, M. NAKATA and M. KANEKO, J. Polym. Sci. Part A-2, 7, 285 (1969).
- (19) G. SITARAMAIAH and D. JACOBS, Polymer (London), 11, 165 (1970).
- (20) H. DAVIDGE, J. Appl. Chem., 9, 553 (1959).
- (21) H. R. JACOBI, Kunststoffe, 43, 381 (1953).
- (22) H. DAVIDGE, J. Appl. Chem., 9, 241 (1959).
- (23) L.P. ELLINGER, J. Appl. Polym. Sci., 9, 3939 (1965).
- (24) J.M. BARRALES-RIENDA, G. R. BROWN and D.C. PEPPER, Polymer (London), 10, 327 (1969).
- (25) J.M. BARRALES-RIENDA, J. GONZALEZ RAMOS and M.V. DABRIO, Ang. Makromol. Chem., 43, 105 (1975).
- (26) B.E. LOPEZ MADRUGA, J.M. BARRALES-RIENDA and G. M. GUZMAN, Anales Real Soc. Esp. Fis. Quim., 65 B, 993 (1969).
- (27) B. E. LOPEZ MADRUGA, J.M. BARRALES-RIENDA y G.M. GUZMAN, Anales Real Soc. Esp. Fis. Quim., 66 B, 95 (1970).
- (28) W. KLOPFER, J. Chem. Phys., 50, 2337 (1969).
- (29) L.P. ELLINGER, Polymer (London), 11, 559 (1964).
- (30) R.C. PENWELL and W. M. PREST, Polymer Preprints, 17 (2), 931 (1976).
- (31) A. BREE and R. ZWARICH, J. Chem. Phys., 49, 3344 (1968).
- (32) A. LEDWITH, A.M. NORTH and K.E. WHITELOCK, Europ. Polym. J., 4, 133 (1968).
- (33) J. PIELICHOWSKI, Roczniki Chemii, 45, 497 (1971).
- (34) D.H. DERBYSHIRE and W.A. WATERS, J. Chem. Soc., 564 (1950).

- (35) D. H. DERBYSHIRE and W. A. WALTERS, *J. Chem. Soc.*, 573 (1950).
- (36) W. SCHOENIGER, *Mikrochim. Acta*, 123 (1955).
- (37) G.J. SMETS, J. THOEN and A. AERTS, *J. Polym. Sci., Part C, Polymer Symposia*, 51, 119 (1975).
- (38) A. BELLO, J.M. BARRALES-RIENDA and G. M. GUZMAN, "Fractionation" in *POLYMER HANDBOOK*, 2nd Edition. J. Brandrup and E.H. Immergut Editors. John Wiley and Sons. New York. 1975.
- (39) J.M. BARRALES-RIENDA and D.C. PEPPER, *Polymer (London)*, 8, 337 (1967).
- (40) B.E. LOPEZ MADRUGA, J.M. BARRALES-RIENDA y G. M. GUZMAN, *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.*, 67 B, 153 (1971).
- (41) P.J. FLORY, *J. Chem. Phys.*, 12, 114, 425 (1944).
- (42) G.V. SCHULZ, *Z. Physik. Chem.*, B 47, 155 (1940).
- (43) L. H. PEEBLES, Jr., "Molecular Weight Distributions in Polymers" Vol. XVIII of *Polymer Reviews*, H.F. Mark and E.H. Immergut, Editors. John Wiley. New York. 1971.
- (44) J.C. MOORE, *J. Polym. Sci.*, A-2, 835 (1964).
- (45) Z. GRUBISIC-GALLOT, P. REMPP and H. BENOIT, *J. Polym. Sci., Part B*, 5, 753 (1967).
- (46) H. BENOIT, Z. GRUBISIC-GALLOT, P. REMPP, D. DECKER and J.G. ZILLIOX, *J. Chim. Phys.*, 63, 1507 (1966).
- (47) Z. GRUBISIC-GALLOT, M. PICOT, P. GRAMAIN et H. BENOIT, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 2931 (1972).
- (48) D. GOEDHART and A. OPSCHOOR, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 8, 1227 (1970).
- (49) P.J. FLORY, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press. New York. 1953.
- (50) H. COLL and D.K. GILDING, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 8, 89 (1970).
- (51) H. COLL and L.R. PRUSINOWSKI, *J. Polym. Sci., Part B*, 5, 1153 (1967).

- (52) J. V. DAWKINS, J. Macromol. Sci., B, 2, 623 (1968).
- (53) P.J. FLORY and T.G. FOX, J. Am. Chem. Soc., 73, 1904 (1951).
- (54) J.V. DAWKINS, J. W. MADDOCK and D. COPPER, J. Polym. Sci., Part A-2, 8, 1803 (1970).
- (55) J.V. DAWKINS and J.W. MADDOCK, Europ. Polym. J., 7, 1537 (1971).
- (56) J.W. DAWKINS and M. HEMMING, Makromol. Chem., 176, 1777 (1975).
- (57) J. HELLER and J. MOACANIN, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Letters, 6, 595 (1968).
- (58) A. C. OUANO, E. GIPSTEIN, W. KAYE and B. DAWSON, Macromolecules, 8, 558 (1975).
- (59) Z. GRUBISIC-GALLOT, L. MARAIS and H. BENOIT, J. Polim. Sci., Polymer Phys. Ed., 14, 959 (1976).
- (59a) L. MARAIS, Z. GRUBISIC-GALLOT and H. BENCIT, J. Appl. Polym. Sci., en prensa.
- (60) Y. KATO and T. HASHIMOTO, Kobunshi Ronbunshu, 3, 4 (1974).
- (61) J. V. DAWKINS, Br. Polym. J., 4, 87 (1972).
- (62) K.H. ALTGELT, "Advances in Chromatography", Vol. 7. J.C. Giddins and R. A. KELLER, Editors. Marcel Dekker. New York. 1968.
- (63) K. H. ALTGELT, Sep. Sci., 5, 777 (1970).
- (64) A. DOBRY and F. BOYER-KAWENOKI, J. Polym. Sci., 2, 90 (1947).
- (65) R.L. SCOTT, J. Chem. Phys., 17, 297 (1949).
- (66) H. TOMPA, Trans. Faraday Soc., 45, 1142 (1949); C.H. BAMFORD and H. TOMPA, Trans. Faraday Soc., 46, 310 (1950).
- (67) H.J. HILDEBRAND and R.L. SCOTT, "The Solubility of Non-electrolytes. Reinhold. New York. 1950.

- (68) P.J. FLORY, "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press. Ithaca. New York. 1953. Capitulo XIII.
- (69) K.H. ALTGELT and J.C. MOORE, "Polymer Fractionation", M.J.R. Cantow, Editor. Academic Press. New York. 1967.
- (70) K. H. ALTGELT, Makromol. Chem., 88, 75 (1965).
- (70a) L. A. PAPAIZIAN, Polymer (London), 10, 399 (1969).
- (71) M.L. HUGGINS, J. Am. Chem. Soc., 64, 2716 (1942).
- (72) J. RISEMAN and R. ULLMAN, J. Chem. Phys., 19, 578 (1951).
- (73) L.H. CRAGG and A.T. BROWN, Can. J. Chem., 30, 1033 (1952).
- (74) W.R. MOORE and R.J. HUTCHINSON, J. Appl. Polym. Sci., 8, 2619 (1964).
- (75) W.R. MOORE and M. MURPHY, J. Polym. Sci., 56, 519 (1962).
- (76) O.E. KRAMER, Ind. Eng. Chem., 30, 1200 (1938).
- (77) G.V. SCHULZ and F. BLASCHKE, Z. Physik. Chem., B 51, 75 (1942).
- (78) R.U. BONNAR, N. DIMBAT and F.H. STROSS, "Number Average Molecular Weights". Interscience. New York. 1958.
- (79) J.M. BARRALES-RIENDA, Rev.Plást. Mod., 158, 609 (1969).
- (80) P.J. FLORY and W.R. KRIGBAUM, Ann. Rev. Phys. Chem., 2, 383 (1951).
- (81) B.A. BRICE and M. HALWER, J. Opt. Soc. Am., 41, 1033 (1951).
- (82) S.H. MARON and R.L.H. LOU, J. Phys. Chem., 52, 231 (1955).
- (83) M. SMOLOCHOWSKI, Ann. Physik., 25, 205 (1908).
- (84) A. EINSTEIN, Ann. Physik., 33, 1275 (1910).
- (85) C. WIPPLER and G. SCHEIBLING, J. Chim. Phys., 51, 201 (1951).
- (86) T. TOMIMATSU, L. VITELLO and K. FONG, J. Coll. Interfac. Sci., 27, 573 (1968).

- (87) J.P. KRATOCHVIL, J. Coll. Interfac. Sci., 21, 498 (1966).
- (88) M. NAKATA, Y. MIYAKE and H. YAMASAKI, J. Polym. Sci., Part A-2, 8, 513 (1970).
- (89) R.H. SCHIPMANN and E. FARBER, J. Polym. Sci., B 1, 65 (1963).
- (90) W. H. BEATTIE and W.S. GALLAWAY, Appl. Optics, 4, 1607 (1965).
- (91) S. CLAESSON and J. OEHRMAN, Arkiv. Kemi., 23, 69 (1964).
- (92) P. DREIZEN, R.W. NOBLE and D.F. WAUGH, J. Am. Chem. Soc., 84, 4938 (1962).
- (93) G.D. PARFITT and J. A. WOOD, Trans. Faraday Soc., 64, 805 (1968).
- (94) P. KRATOCHVIL, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 2767 (1964).
- (95) P. KRATOCHVIL, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 1119 (1965).
- (96) P. KRATOCHVIL, J. Polym. Sci., Part C, C 23, 143 (1968).
- (97) B.H. ZIMM, J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948).
- (98) M.B. HUGLIN, "Light Scattering from Polymer Solutions". Academic Press. London. 1972.
- (99) LORD RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. (London), A 84, 25 (1911).
- (100) T. NEUGEBAUER, Ann. Physik. (Leipzig), 42, 509 (1942).
- (101) P. DEBYE, J. Phys. Colloid Chem., 51, 18 (1947).
- (102) B. H. ZIMM, J. Chem. Phys., 16, 1093 (1948).
- (103) C.I. CARR and B. H. ZIMM, J. Chem. Phys., 18, 1616 (1950).
- (104) W. KAYE, A.J. HAVLIK, J.B. MC DANIEL, J. Polym. Sci. Polymer Letters, 9, 695 (1971).
- (105) D.J. COUMOU, E.L. MACKER and J. HIJMANS, Trans. Faraday Soc., 60, 1539 (1964).

- (106) J.P. KRATCHVIL, G. DEZELIC, M. KERNER and E. MATIJEVIC, J. Polym. Sci., 57, 59 (1962).
- (107) L.D. MOORE, J. Polym. Sci., 20, 137 (1956).
- (108) L.D. MOORE and V.G. PECK, J. Polym. Sci., 36, 141 (1959).
- (109) L. NICOLAS, J. Polym. Sci., 29, 191 (1958).
- (110) L.H. PEEBLES, J. Am. Chem. Soc., 80, 5603 (1958).
- (111) K. ALTGELT and G.V. SCHULZ, Kunststoffe Plastics, 5, 325 (1958).
- (112) P.W. ALLEN and G.M. BRISTOW, J. Appl. Polym. Sci., 4, 237 (1960).
- (113) P.W. ALLEN and G. M. BRISTOW, J. Appl. Polym. Sci., 5, 510 (1961).
- (114) T. MATSUO and H. INAGAKI, Makromol. Chem., 53, 130 (1962).
- (115) W.B. NEELY, J. Polym. Sci., Part A, 1, 311 (1963).
- (116) J.C. SPITSBERGEN and H.C. BEACHELL, J. Polym. Sci., Part A, 2, 1205 (1964).
- (117) J. SCHURZ, Faserforsch. Textiltech., 15, 598 (1964).
- (118) D.B. SELLEN and M.P. LEVI, Polymer (London), 8, 633 (1967).
- (119) W. BURCHARD, International Symposium on Macromolecular Chemistry. Prague. 1965. Preprint P 560.
- (120) R.J. VALLES, Makromol: Chem., 100, 167 (1967).
- (121) W.S. BAHARY and L. BSHARAH, J. Polym. Sci., Part A-1, 6, 2819 (1968).
- (122) C. STRAZIELLE, Makromol. Chem., 119, 50 (1968).
- (123) O.B. PTITSYN, Zh. Fiz. Khim., 31, 1091 (1957).
- (124) A. J. HYDE, J.H. RYAN, F.T. WALL and T. F. SCHATZKI, J. Polym. Sci., 33, 129 (1958).

- (125) A.J. HYDE, Trans. Faraday Soc., 56, 591 (1960).
- (126) M. KURATA, H. YAMAKAWA and E. TAREMOTO, J. Chem. Phys., 28, 1785 (1958).
- (127) O.B. PTITSYN and YU. E. EIZNER, Vysokomol. Soedin., 1, 966 (1959).
- (128) V.E. ESKIN, Vysokomol. Soedin., 1, 138 (1959).
- (129) P.J. FLORY and R.L. JERNIGAN, J. Am. Chem. Soc., 90, 3128 (1968).
- (130) P.A. SHARP and V.A. BLOOMFIELD, J. Chem. Phys., 49, 4564 (1968).
- (131) M. GOLDSTEIN, J. Chem. Phys., 21, 1255 (1953).
- (132) S.A. RICE, J. Polym. Sci., 16, 94 (1955).
- (133) YU. YA. KOLBOVSKIJ, Vysokomol. Soedin., 3, 10 (1961).
- (134) N.M. BOLBIT, Vysokomol. Soedin., B 9, 79 (1967).
- (135) H. BENOIT, J. Polym. Sci., 11, 507 (1953).
- (136) H. BENOIT, A.M. HOLTZER and P. DOTY, J. Phys. Chem., 58, 635 (1954).
- (137) A. PETERLIN, J. Polym. Sci., 10, 425 (1953).
- (138) A. PETERLIN, Makromol. Chem., 9, 244 (1953).
- (139) J. HERMANS and J.J. HERMANS, J. Phys. Chem., 62, 1543 (1958).
- (140) A.R. STOKES, Proc. Phys. Soc. (London), 75, 489 (1960).
- (141) G. VER STRATE and C. VON FRANKENBERG, J. Polym. Sci., Part A-2, 5, 1313 (1967).
- (142) H. LANGE, Kollid. Z.Z. Polymere, 240, 747 (1970).
- (143) W. BURCHARD, Polymer (London), 10, 29 (1969).
- (144) M. HLOUSEK and J. LANIKOVA, International Symposium on Macromolecular Chemistry. Prague. 1965. Preprint P 23.

- (145) D.K. CARPENTER, J. Polym. Sci., Part A-2, 4, 923 (1966).
- (146) A.R. SHULTZ and W.H. STOCKMAYER, Macromolecules, 2, 178 (1969).
- (147) K. KAMIDE, H. KOBAYASHI, Y. MIYAZAKI and C. NAKAYAMA, Kobunshi Kagaku, 24, 679 (1967).
- (148) B.A. BRICE, G.C. NUTTING and M.A. HALWER, J. Am. Chem. Soc., 75, 824 (1953).
- (149) H. UTIYAMA, J. Phys. Chem., 69, 4138 (1965).
- (150) G. FOURNET, C.R. Acad. Sci., Paris, 228, 1421 (1949).
- (151) F. ZERNICKE and J. A. PRINS, Z. Physik., 41, 184 (1927).
- (152) M. BORN and M. GREEN, Proc. Roy. Soc. (London), A 188, 10 (1946); A 189, 103 (1947).
- (153) A. GUINIER and G. FOURNET, "Small-Angle Scattering of X-Rays" John Wiley. New York and London. 1955.
- (154) P. DOTY and F. STEINER, J. Chem. Phys., 20, 85 (1952).
- (155) A. OTH and P. DOTY, J. Phys. Chem., 56, 43 (1952).
- (156) P.J. FLORY, J, Polym. Sci., 49, 105 (1961).
- (157) V. LUZZATI, M. CESARI, G. SPACH, F. MASON and J. VINCENT, J. Mol. Biol., 3, 566 (1961).
- (158) C. ROBINSON, Trans. Faraday Soc., 52, 571 (1956).
- (159) C. ROBINSON, J.C. WARD and R.B. BEEVERS, Dis. Faraday Soc., 25, 29 (1958).
- (160) C, ROBINSON, Tetrahedron, 13, 219 (1961).
- (161) K.D. GOEBEL and W.G. MILLER, Macromolecules, 3, 64 (1970).
- (162) P.J. FLORY, Proc. Roy. Soc. (London), A 234, 60 (1956).
- (163) P.J. FLORY, Proc. Roy. Soc. (London), A 234, 73 (1956).
- (164) E.A. DIMARZIO and J.H. GIBBS, J. Chem. Phys., 28, 807 (1958).

- (165) Technique of Organic Chemistry. Vol. II. Editors, A. Weissberger, E.S. Proskauer, J.A. Riddick and E.E. Toops, Jr. "Organic Solvents". 2nd Edition. Interscience. New York. 1955.
- (165a) W.G. MILLER, C. CHUAN WU, E.L. WEE, G.L. SANTEE, J.H. RAI and K.G. GOEBEL, Pure Appl. Chem., 38, 37 (1974).
- (166) P.J. FLORY, "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press. Ithaca. New York. 1953.
- (167) H. HAAS, R.D. MOREAU and N.W. SCHULER, J. Polym. Sci., Part A-2, 5, 915 (1967).
- (168) J. BISSCHOES, J. Polym. Sci., 17, 89 (1955).
- (169) A. VEIS, "The Macromolecular Chemistry of Gelatin". Academic Press. New York. N.Y. 1964. Capitulo 5.
- (170) A.R. SHULTZ and P.J. FLORY, J. Am. Chem. Soc., 74, 4760 (1952).
- (171) D. PATTERSON, Macromolecules, 2, 672 (1969).
- (172) G.N. MALCOLM and J.R. ROWLINSON, Trans. Faraday Soc., 53, 921 (1957).
- (173) H. MARK, Der Feste Koerper, Hirzel. Leipzig. 1938. pág. 103
- (174) R. HOUWINK, J. Prakt. Chem., 157, 15 (1940).
- (175) M. KURATA and W.H. STOCKMAYER, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 3, 196 (1963).
- (176) W.H. STOCKMAYER and M. FIXMAN, J. Polym. Sci. Part C, Polymer Symposia, 1, 137 (1963).
- (177) D.W. KREVELLEN and P.J. HOFYZER, J. Appl. Polym. Sci., 10, 1331 (1966).
- (178) L.A. UTRACKI and R. SIMHA, Makromol. Chem., 117, 94 (1968).
- (179) J.M. BARRALES-RIENDA and D.C. PEPPER, Polymer (London), 8, 337 (1967).
- (179a) F. MILLICH, E.W. HELLMUTH and S.Y. HUANG, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 2143 (1975).

- (180) H. BAUMANN, J. Polym. Sci., B 3, 1069 (1965).
- (181) P.J. FLORY, "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press. Ithaca. New York. 1956. Capitulo X.
- (182) W.J. TAYLOR, J. Chem. Phys., 16, 257 (1948).
- (183) H. BENOIT, J. Chim. Phys., 44, 18 (1947).
- (184) P.J. FLORY and T.G. FOX, J. Am. Chem. Soc., 73, 1904 (1951).
- (185) J.R. SCHAEFFGEN and P.J. FLORY, J. Am. Chem. Soc., 70, 2709 (1948).
- (186) M. KURATA, W. H. STOCKMAYER and A. ROIG, J. Chem. Phys., 33, 151 (1960).
- (187) M. FIXMAN, J. Chem. Phys., 23, 1656 (1955).
- (188) H. YAMAKAWA and M. KURATA, J. Phys. Soc. Japan, 13, 78 (1958).
- (189) E. TERAMOTO, Busseiron Kenkyu, 39, 1 (1951); 40, 18 (1951); 41, 14 (1951).
- (190) B.H. ZIMM, W.H. STOCKMAYER and M. FIXMAN, J. Chem. Phys., 21, 1716 (1953).
- (191) P.J. FLORY and W.R. KRIGBAUN, J. Chem. Phys., 18, 1086 (1950).
- (192) P.J. FLORY, J. Chem. Phys., 17, 1347 (1949).
- (193) W. BURCHARD, Makromol. Chem., 50, 20 (1961).
- (194) M. KURATA and H. YAMAKAWA, J. Chem. Phys., 29, 311 (1958).
- (195) O.B. PTITSYN and Y. E. EIZNER, Soviet. Phys. (English Translation), 4, 1020 (1960).
- (196) P.J. FLORY, "Statistical Mechanics of Chain Molecules". John Wiley & Sons. New York. 1969. pag. 37.
- (197) D. MCINTYRE, A. WIMS, L.C. WILLIAMS and L. MADELKERN, J. Phys. Chem., 66, 1932 (1962).
- (198) G.C. BERRY, J. Chem. Phys., 46, 1338 (1967).

- (199) C.W. PYUN and M. FIXMAN, J. Chem. Phys., 44, 2107 (1966).
- (200) J.M. BARRALES-RIENDA and D.C. PEPPER, J. Polym. Sci., Part B, Polymer Letters, B 4, 939 (1966).
- (201) J.M. BARRALES-RIENDA and D.C. PEPPER, Europ. Polym. J., 3, 535 (1967).
- (202) M. KURATA, Y. TSUNASHITA, M. IWAMA and K. KAMADA, "Viscosity Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules" in POLYMER HANDBOOK, 2nd Edition, Editors J. Brandrup and E.H. Immergut. John Wiley and Sons. New York. 1975. pág. IV-1 a IV-60.
- (203) N. YATHINDRA and U.S. RAO, Biopolymers, 9, 783 (1970).
- (204) Y. NOGUCHI, A. AOKI, G. TANAKA and H. YAMAKAWA, J. Chem. Phys., 52, 2651 (1970).
- (205) V.E. ESKIN and K. Z. GUMARGALIEVA, Vysokomol. Soedin., 2, 265 (1960).
- (206) N. KUWAHARA, K. OGINO, M. KONUMA, N. IIDA and M. KANEKO, J. Polym. Sci., Part A-2, 4, 173 (1966).
- (207) E. WADA and K. OKANO, Rept. Prog. Polymer Phys. Japan, 7, 19 (1964).
- (208) N. KUWAHARA, K. OGINO, A. KASAI, S. UENO, and M. KANEKO, J. Polym. Sci., Part A, 3, 985 (1965).
- (209) C.S.H. CHEN and R.F. STAMM, J. Polym. Sci., 58, 369 (1962).
- (210) Y. IMANISHI, T. HIGASHIMURA, S. OKAMURA, Kobunshi Kagaku, 22, 241 (1965).
- (211) N. KUWAHARA, S. HIGASHIDE, M. NAKATA and M. KANEKO, J. Polym. Sci., Part A-2, 7, 285 (1969).
- (212) S.N. CHINAI and R.J. SAMUELS, J. Polym. Sci., 19, 463 (1956).
- (213) G. SITARAMAIAH, J. Polym. Sci., Part A, 3, 2743 (1965).
- (214) J.M.G. COMIE, Polymer (London), 7, 487 (1966).

- (215) J. CORNIBERT, R.H. MARCHESBAULT, H. BENOIT and G. WEILL, *Macromolecules*, 3, 741 (1970).
- (216) G. SPACH, L. FREUND, M. DAUNE and H. BENOIT, *J. Mol. Biol.*, 7, 468 (1963).
- (217) M. TERBOJEVICH, E. PEGGION, A. COSANI, G. D'ESTE and E. SCOFFONE, *Europ. Polym. J.*, 3, 681 (1967).
- (218) A.M. NORTH and P.J. PHILLIPS, *Chem. Commun.*, 1340 (1968).
- (219) A.M. NORTH and P.J. PHILLIPS, *Br. Polym. J.*, 1, 76 (1969).
- (220) S. B. DEV, R.Y. LOCHHEAD and A.M. NORTH, *Disc. Faraday Soc.*, 49, 244 (1970).
- (221) G.V. SCHULZ and A. DINGLINGER, *Z. Physik. Chem.*, B-43, 47 (1939).
- (222) W.D. LANSING and E.O. KRAEMER, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1369 (1935).
- (223) H. WESSLAU, *Makromol. Chem.*, 20, 111 (1956).
- (224) J.M. BARRALES-RIENDA, A. HORTA and E. SAIZ, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A 8, 715 (1974).
- (225) L. H. TUNG, *J. Polym. Sci.*, 20, 495 (1956).
- (226) L.H. TUNG, en "Polymer Fractionation", Editor, M.J.R. Cantow. Academic Press. New York. 1967. pág. 379-413.
- (227) A. REMBAUM, A. M. HERMANN and R. HAACK, *J. Polym. Sci., Part B, Polymer Letters*, 5, 407 (1967).
- (228) B. PULLMAN and A. PULLMAN, "Quantum Biochemistry", John Wiley. New York. 1963. pág. 325.
- (229) H. von SCHMID and P. KARRER, *Helv. Chim. Acta*, 29, 573 (1946)
- (230) H. C. LONGUET-HIGGINS and C.A. COULSON, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 87 (1947).