

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



**TESIS DOCTORAL**

**Contribución al estudio de la estructura físico-molecular de  
la celulosa**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José Manuel Pereña Conde**

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION DE QUIMICAS

Contribución al estudio de la estructura  
físico-molecular de la celulosa

MEMORIA

que presenta

JOSE MANUEL PEREÑA CONDE  
para aspirar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS

Instituto de Plásticos y Caucho  
Madrid, 1970

A mis padres y a mi mujer, prin  
cipio y culminación de todos  
cuantos me han ayudado.

Los trabajos correspondientes a esta Memoria han sido realizados en el Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato "Juan de la Cierva", Sección de Físicoquímica de Polímeros bajo la dirección conjunta del Dr. Evaristo Riande, Colaborador Científico de dicha Sección, y del Prof. - Dr. Gonzalo Martín Guzmán, primero Jefe de la citada Sección y en la actualidad Catedrático de - Físicoquímica de la ETS de Ingenieros Industriales de Tarrasa.

Deseo expresar a ambos mi agradecimiento - por su constante ayuda y permanente magisterio.

También deseo agradecer al Instituto de - Plásticos y Caucho las facilidades dispensadas, - que hicieron posible mi trabajo; así como a la - Asociación de Investigación Técnica de la Industria Papelera Española y a la Fundación "Juan - March" por las becas concedidas durante los años 1966 a 1968 y 1969, respectivamente.

tra confortables tejidos y materiales absorbentes. Su capacidad de formar estructuras fibrilares permite obtener esos productos admirables que son el papel y el cartón. Por tanto las investigaciones sobre celulosa deberán hacer posible la mejora de estas propiedades naturales aumentando su resistencia mecánica, al agua y demás agentes químicos, y a los microorganismos; y disminuyendo en caso necesario su capacidad de hinchamiento y sobre todo la combustibilidad de las delicadas estructuras celulósicas.

Ahora bien, para poder mejorar las propiedades mecánicas de la celulosa es preciso conocer la causa que las condiciona: la estructura molecular de las cadenas macromoleculares, que a su vez depende del tamaño de ellas y de su distribución. Estos estudios se han llevado a cabo casi siempre con derivados de la celulosa, debido a la insolubilidad de ésta en los reactivos corrientes. Podemos decir que hasta el descubrimiento de los complejos metálicos como disolventes directos de la celulosa no se pudo conocer nada seguro de sus propiedades en disolución diluída.

Aunque la utilización de los complejos metálicos como disolventes fué un paso definitivo, los trabajos no podían ser exhaustivos a consecuencia de algunas características indeseables de las disoluciones: inestabilidad, degradación de las cadenas, etc. El descubrimiento por Jayme y su grupo del cadoneno, complejo de cadmio y etilendiamina, que eliminaba estos inconvenientes, supuso la apertura de grandes posibilidades a

las investigaciones futuras sobre disoluciones de celulosa. No obstante, y a pesar de las ventajas del cadoxeno, su uso no es tá extendido todo lo que debiera a escala industrial, a causa de los muchos años que se ha utilizado la cuprietilendiamina.- También en trabajos de investigación queda mucho por hacer, - aunque se van rellorando lagunas con el paso del tiempo.

Las principales propiedades de la celulosa en estado molecular son las correspondientes al tamaño molecular, a la - distribución de tamaños y a la configuración de las cadenas. - Para el conocimiento de estas propiedades hemos escogido el ca doxeno como disolvente, y hemos procurado, con éxito, modifi-- car su modo de preparación; de forma que resulte fácil dispo-- ner con frecuencia de grandes volúmenes de él.

En el estudio físico-molecular de cualquier polímero es preciso disponer de muestras con distribución de tamaños lo más estrecha posible. Como los polímeros naturales son polidis persos, la forma de obtener dichas muestras es fraccionar el - polímero de partida, para lo cual se le disuelve y se somete a alguna técnica de fraccionamiento. Al tratar de aplicar a la - celulosa este esquema se encuentra el inconveniente de su insu lubilidad; por ello, hasta el descubrimiento del cadoxeno los fraccionamientos de celulosa eran muy difíciles e inseguros.

La utilización del cadoxeno, de muy escaso poder de- gradativo y que produce disoluciones estables, abrió la posibi- lidad de un fraccionamiento seguro, pero que en la práctica se

reveló difícil. Hacía falta poner a punto una técnica adecuada para trabajos de investigación, que es lo que hemos logrado no sotros.

Una vez conseguido un buen fraccionamiento, resulta obligado obtener una ecuación viscosimétrica para celulosa - - fraccionada, que hasta ahora no se había establecido por las - - dificultades para disponer de fracciones. Y ya con los pesos - - moleculares, podemos intentar un conocimiento más profundo y - - seguro de la distribución de tamaños moleculares en las mues--  
tras estudiadas.

El estudio de la distribución de tamaños a partir de datos de fraccionamiento resulta laborioso si quiere hacerse - - con precisión. Además del método clásico de Schulz, nosotros - - hemos utilizado las funciones de distribución de Tung y Wess--  
lau; y el método estadísticos de Beall, de elevada jerarquía - - matemática. Todo ello con el fin de poner en claro el problema de la distribución de tamaños. Como problema complejo que es, - - los resultados de los distintos métodos a veces no coinciden - - entre sí; pero es indudable que el camino para llegar a la ver  
dad, en éste como en todos los campos, pasa por una fase de - - comparación crítica de las diversas opciones, con objeto de to  
mar lo mejor de cada una de ellas.

Conseguidas fracciones de celulosa, el estudio de la deformación y flujo de sus disoluciones nos permite obtener - - una variada información sobre las características físicas de - -

las mismas, pudiendo hasta llegar a deducir una ecuación de flujo generalizada. Los estudios reológicos que hemos llevado a cabo nos han permitido sacar interesantes conclusiones sobre el comportamiento no-newtoniano de las disoluciones de celulosa en cadoxeno, así como comparar cadoxenos de diferentes concentraciones y grados de empobrecimiento.

No solo esto, sino que el comportamiento reológico, aparte de su interés intrínseco, permite también llegar al conocimiento de la configuración de las macromoléculas en disolución, como hemos hecho nosotros.

Con objeto de facilitar la lectura y comprensión de estos estudios, los hemos ordenado de acuerdo con el índice que vá a continuación.

## I N D I C E

	<u>Paginas</u>
I - <u>TECNICAS EXPERIMENTALES</u>	
1) - Preparación del disolvente	1
2) - Viscosimetría	8
3) - Osmometría	18
a) Osmómetros	20
b) Osmometría del nitrato de celulosa	29
4) - Fraccionamiento	38
5) - Ecuación viscosimétrica	52
II - <u>DISTRIBUCION MOLECULAR</u>	55
1) - Curvas de distribución experimentales	56
2) - Funciones de distribución	63
3) - Método de Tung	67
4) - Método de Wesslau	73
5) - Tratamientos estadísticos. Método de Beall	81
6) - Discusión	107

	<u>Páginas</u>
III - <u>COMPORTAMIENTO REOLOGICO</u>	112
1) - Flujo de fluidos en tubos cilíndricos	113
2) - El líquido de Newton generalizado	117
3) - Técnicas experimentales reológicas	119
4) - Relaciones tensión-deformación	130
5) - Ecuación de flujo	133
6) - Discusión	146
IV - <u>CONFIGURACION MOLECULAR</u>	148
1) - Tratamientos generales	149
2) - Teoría de Scheraga	152
3) - Parámetros moleculares	156
Resumen y conclusiones	159
Apéndice numérico	162
Bibliografía	199

I - TECNICAS EXPERIMENTALES

## 1) - PREPARACION DEL DISOLVENTE

La primera dificultad con que tropezamos al manejar la celulosa es su insolubilidad. En estudios fisico-químicos - como los que hemos llevado a cabo, todas las medidas se hacen en disoluciones diluidas, para que a los resultados les sean aplicables los principios de la termodinámica. Y el disolvente se elige en función de su facilidad de manejo y adecuación a la técnica de medida.

Para la celulosa esta elección desaparece pues es insoluble en los disolventes simples. Solo cabe lo que nosotros hemos hecho, escoger el mejor entre sus escasos disolventes, y tratar de mejorar su poder solvatante.

Schweizer fué el primero en publicar (1) la observación de que las fibras celulósicas se disgregaban en disoluciones de hidróxido cúprico amoniacal (cuoxam); 50 años después - se comprobó que las propiedades disolventes del cuoxam aumentaban si en vez de amoniaco se utilizaba etilen-diamina para - - acomplejar al cobre. Con lo cual se lograba hacer más fácil el manejo del disolvente, cuando ó cuprietilendiamina (CED) (2) - que es todavía el disolvente de celulosa más corrientemente - usado.

La mayor parte de los nuevos disolventes de la celu-

losa han sido resultado de los trabajos de Jayme y sus colaboradores entre los años 1.951 y 1.957, culminando con la preparación del cadoxeno (3), el mejor de los conocidos hasta ahora.

En la Tabla I exponemos estos disolventes complejos de la celulosa, así como el nombre con que se conocen, su fórmula, y sus características principales.

También disuelven a la celulosa los ácidos concentrados y fuertes (sulfúrico y fosfórico) pero la disolución se efectúa con degradación del esqueleto celulósico. Esta cualidad indeseable unida a su peligroso manejo, hace que cada vez se utilicen menos.

Si repasamos en la tabla las características generales del cadoxeno y las comparamos con las de los demás disolventes vemos de momento sus ventajas. Entre las cuales no es la menor su falta de color, cualidad muy importante en el momento de inspeccionar sus disoluciones. Sus buenas propiedades solvatantes y la pequeña degradación que opera en la celulosa lo hacen el más adecuado de los disolventes hasta ahora conocidos. Si bien su uso no está aún extendido a escala industrial, dada la inercia de los muchos años que se ha venido utilizando la CED.

Para nuestro trabajo, hemos preparado tanto cadoxeno como CED, y hemos comprobado que las principales ventajas del cadoxeno frente a la CED son tres: Ser incoloro (la CED es de color azul intenso), de escaso poder degradativo (la CED solo

TABLA I

DISOLVENTES COMPLEJOS DE LA CELULOSA

DISOLVENTE	FORMULA	NOMBRE	CARACTERISTICAS PRINCIPALES
Dihidroxi de Cupramonio	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$	Cuoxam	Buenas propiedades de solvatación, fuerte degradación oxidativa, bastante inestable, azul.
Dihidroxi de cupri etilendiamina	$\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH})_2$	CED	Buenas propiedades de solvatación, fuerte degradación oxidativa, bastante inestable, azul.
Dihidroxi de cobalto-etilendiamina	$\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})_2$	Cooxeno	Buenas propiedades de solvatación, fuerte degradación oxidativa, claro.
Dihidroxi de níquel-tietilendiamina	$\text{Ni}(\text{en})_3(\text{OH})_2$	Nioxeno	Buenas propiedades de solvatación, fuerte degradación oxidativa, violeta.
Solución compleja de hierro tartrato sódico	$(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3 \text{Fe Na}_6$	EWNN	Buenas propiedades de solvatación, concentración de sal muy alta, lenta degradación oxidativa, verde.
Dihidroxi zinc trietilendiamina	$\text{Zn}(\text{en})_3(\text{OH})_2$	Zincoxeno	Pobres propiedades de solvatación, estable solamente a bajas temperaturas, lenta degradación oxidativa, incoloro.
Dihidroxi cadmio trietilendiamina	$\text{Cd}(\text{en})_3(\text{OH})_2$	Cadoxeno	Buenas propiedades de solvatación, lenta degradación oxidativa, estable e incoloro.

se puede utilizar bajo atmósfera inerte pues degrada mucho a la celulosa cuando hay oxígeno presente), y más fácil de almacenar (la CED ha de conservarse a temperaturas bajas para que no precipite el  $\text{CuO}$ ). Sobre todo la ventaja del cadoxeno de hacer innecesaria la "atmósfera" de nitrógeno es decisiva a la hora de elegirlo. Cuando la precisión del trabajo así lo ha exigido, hemos utilizado el cadoxeno en atmósfera de N, para eliminar su pequeño poder degradativo en presencia del O atmosférico.

La preparación del cadoxeno que originalmente hicimos fué la siguiente (4): En un matraz de dos bocas sumergido en un baño de hielo y con agitación mecánica vigorosa, se añade óxido de cadmio, finamente pulverizado, a etilendiamina al 28% en peso, en una proporción de 10 g. de  $\text{CdO}$  por cada 100 g. de etilendiamina al 28%. Se mantiene la reacción durante un día, sin que en ningún momento la temperatura suba de los  $3^{\circ}\text{C}$ ; gracias a esta baja temperatura y a la agitación vigorosa se logra la formación del complejo cadmio-etilendiamina (que en estas condiciones predomina sobre la formación de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ), que constituye el cadoxeno. Una vez pasado el tiempo de reacción, separamos el líquido sobrenadante por decantación y posterior centrifugación y ajustamos su concentración de forma que tenga 5% de Cd y sea 0'36 M en Na (OH), añadiendo para ello los reactivos necesarios en la forma que después indicaremos. En algún caso (5) se han utilizado disoluciones con una concentración de Na OH 0'5 M, con objeto de disolver algodón -

de peso molecular elevado a temperaturas ambientes altas (30°C).

Esta preparación original la hemos modificado en el sentido de hacer innecesaria la agitación en baño de hielo que es muy incómoda de conseguir durante 24 h. ininterrumpidas. Para ello hemos mantenido la mezcla de reacción durante varios días a 3°C. (en frigorífico) agitando ocasionalmente, obteniendo los mismos resultados que con la preparación original.

Tanto la etilendiamina como el CdO utilizados son reactivos. La etilendiamina se destila recogiendo la fracción entre 114-116°C. que tiene una densidad de 0,892. La adición de CdO se hace una vez que todo el volumen de etilendiamina al 28% en peso (100 cc. de etilendiamina destilada por cada 230 cc. de agua) ha alcanzado la temperatura de 3°C. ya que la mezcla es muy exotérmica; por ello en los comienzos la agitación ocasional debe ser más intensa y continuada.

Pasados varios días, sacamos la mezcla del frigorífico, decantamos el líquido sobrenadante y lo centrifugamos hasta su total clarificación. El contenido de Cd lo obtenemos por complexometría.

Para esta complexometría utilizamos EDTA y negro de eriocromo T como indicador, tamponando la muestra a pH=10 (este tampón se obtiene con 10,6 g. de  $\text{CLNH}_4$  y 100 cc. de  $\text{NH}_3$  22° Be. disueltos en agua hasta un total de 1 litro de disolución). Por otro lado, ya que el EDTA pierde el factor con facilidad, aún guardado en frasco de polietileno, antes de cada valora-

ción se contrasta con  $\text{SO}_4 \text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , reactivo Merck.

Una vez determinado el % de Cd original (suele ser de 6-7%) se calcula el volumen de etilendiamina al 28% en peso que hemos de añadir para que resulte al 5%, y la sosa que hemos de agregarle a la totalidad para que sea 0,36 M. La sosa necesaria se disuelve en la etilendiamina al 28% que vamos a añadir, y una vez que la disolución haya alcanzado los 3°C. se mezcla con el cadoxeno original, que también debe estar a 3°C. con objeto de disipar el elevado calor de mezcla. El almacenaje posterior del cadoxeno (una vez comprobada su concentración y aclarado por centrifugación si fuera preciso) se realiza en la obscuridad en lugar fresco.

Las disoluciones de celulosa que preparamos con el cadoxeno así obtenido no pueden ser de concentración muy elevada. El máximo por nosotros conseguido ha sido el 1,2%, lo cual ya es mucho para celulosa. Para las medidas normales estas disoluciones se pueden diluir con agua ( 1:1 ) con objeto de que no se disuelva más celulosa ni precipite la que contiene, a la par que conseguimos rebajar su elevada viscosidad original. En el caso de algunas medidas reológicas hemos utilizado disolución de cadoxeno sin diluir, o diluido con propanol al 75%, con objeto de obtener un disolvente empobrecido.

En definitiva el disolvente de la celulosa elegido, el cadoxeno, es el mejor de los conocidos hasta ahora. Con la modificación que nosotros hemos introducido su preparación se

facilita mucho. Bien ajustada su concentración su poder disolvente es considerable hasta para las muestras de elevado peso molecular.

## 2) - VISCOSIMETRIA

Una de las propiedades más sobresalientes de las macromoléculas es su capacidad de aumentar grandemente la viscosidad de los líquidos en que están disueltas, aún a concentraciones muy pequeñas. El fenómeno es consecuencia del carácter voluminoso de las macromoléculas y, por tanto, será más acusado cuanto mayores sean éstas. Si la viscosidad aumenta al hacerlo el peso molecular, las medidas de viscosidad serán muy útiles para caracterizar un polímero; este hecho lo hizo notar Staudinger por primera vez, hace ya muchos años (6).

Los métodos principales usados en la determinación de la viscosidad de líquidos puros o disoluciones diluídas de polímeros son los siguientes:

- 1).- Flujo del líquido a través de un tubo capilar cilíndrico.
- 2).- Caída de un cuerpo sólido, generalmente una esfera, dentro del líquido.
- 3).- Movimiento del líquido entre dos cilindros concéntricos, uno estacionarios y otro giratorio.

El primer método, utilizado por nosotros, tiene como fundamento la resistencia que opone un líquido a fluir a tra--

vés de tubos capilares. Midiendo el tiempo  $t$  que tarda en fluir se calcula su viscosidad absoluta según la ecuación de Poiseuille corregida (7):  $\eta = \frac{\pi \rho g h R^4 t}{8 V L} - \frac{m \rho V}{8 \pi L t}$  ; o lo que es igual, agrupando todas las constantes que aparecen:

$$\eta = A \rho t - \frac{B \rho}{t} .$$

En la fórmula anterior,  $\rho$  es la densidad del líquido y  $A$  y  $B$  son dos constantes características de cada viscosímetro. Estas constantes se determinan calibrando el viscosímetro con algún líquido puro (generalmente agua), de  $\eta$  y  $\rho$  conocidas, a diferentes temperaturas.

La constante  $B$ , que se refiere a la corrección de energía cinética del viscosímetro, debe ser muy pequeña cuando éste está bien diseñado. Y por tanto el término  $\frac{B \rho}{t}$  resulta despreciable frente al  $A \rho t$ , con lo que la expresión de la viscosidad queda reducida, en primera aproximación, a  $\eta = A \rho t$ .

Si medimos en el mismo viscosímetro los tiempos de caída de una disolución diluída de polímero y del correspondiente disolvente, la viscosidad relativa tendrá el valor  $\eta_r = \eta / \eta_0 = t/t_0$ , suponiendo iguales las densidades del disolvente y de la disolución, yá que se trata de disoluciones diluídas; con el subíndice  $0$  designamos las magnitudes correspondientes al disolvente puro.

La viscosidad específica,  $\eta_e = \eta_r - 1$  expresa el in

cremento de viscosidad debido al soluto; y el cociente  $\eta_e / c$  será una medida de la capacidad específica del soluto (polímero) para aumentar la viscosidad relativa. Al valor límite de la relación  $\eta_e / c$  a dilución infinita propuso Kraemer (8) llamarlo "viscosidad intrínseca"  $[\eta] = \left( \frac{\eta_e}{c} \right)_{c=0}$ . Normalmente se expresa la concentración en g por 100 cc, con lo que la viscosidad intrínseca sale en unidades recíprocas, dl/g.

Para obtener el valor de la viscosidad intrínseca es necesario realizar una extrapolación de los valores de  $\eta_e / c$  obtenidos a diferentes concentraciones. La extrapolación es fácil, pues generalmente las gráficas  $\eta_e / c$  vs.  $c$  son líneas rectas, cuya ordenada en el origen nos da el valor de  $[\eta]$ . En nuestro caso, así nos ocurrió para la celulosa disuelta en cadoxeno, pero no para el nitrato de celulosa disuelto en acetona. En este último caso, como se arqueaban las gráficas  $\eta_e / c$  vs.  $c$  resultó de más utilidad -en orden a una correcta extrapolación- hacer gráficas de  $\log \eta_e / c$  vs.  $c$ , que ya resultaban líneas rectas y cuya ordenada en el origen era  $\log [\eta]$ . En algunos casos especiales de celulosa en cadoxeno, en que se nos presentó el mismo fenómeno de arqueamiento, también utilizamos la representación semilogarítmica.

Para la medida de viscosidades intrínsecas hemos utilizado un viscosímetro Ubbelohde de nivel suspendido (9) modificado para realizar diluciones sucesivas sin necesidad de sacar la disolución primera. Fue construido en vidrio pyrex en los talleres de soplado del Centro Nacional de Química Orgáni-

ca según nuestro diseño, que tuvo en cuenta las necesidades - del trabajo a realizar. Sus características son las siguientes:

$$\text{Capilar "Veridia"} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Longitud} \dots 9,850 \text{ cm.} \\ \text{Diámetro} \dots 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm.} \end{array} \right.$$

$$\text{Volumen de caída} \dots\dots\dots 1,945 \text{ cm}^3.$$

$$\text{Altura de caída} \dots\dots\dots 11,958 \text{ cm.}$$

$$\text{Constantes} \quad \left\{ \begin{array}{l} m \dots\dots\dots 1,8 \\ A \dots\dots\dots 3,84 \cdot 10^{-5} \\ B \dots\dots\dots 1,45 \cdot 10^{-2} \end{array} \right.$$

Tiempo de caída para agua a 25°C. 234 seg.

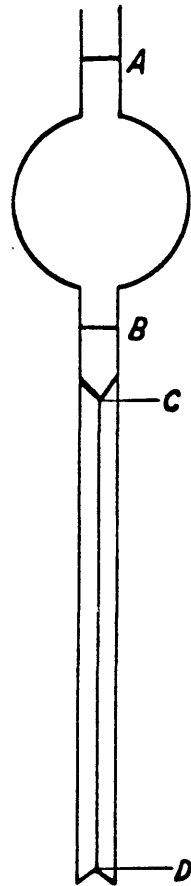
El esquema del capilar del viscosímetro y la forma de hallar - su altura de caída se detallan en la Figura 1.

El valor de las constantes A y B lo obtuvimos ajus-- tando por el método de los mínimos cuadrados la ecuación  $\nu t = At^2 - B$ , que sale a partir de la expresión  $\eta = A \rho t - \frac{B \rho}{t}$ , siendo  $\nu = \eta / \rho$  la viscosidad cinemática.

De estos valores de A y B obtenemos  $Q = A/B$ . Y como- quiera que  $\frac{\Delta [\eta]}{[\eta]_{ap.}} = \frac{2Q}{t_0^2 - Q}$  (10) o sea:  $[\eta]_{teór.} = \left( 1 + \frac{2Q}{t_0^2 - Q} \right) \cdot [\eta]_{ap.}$ ,

el % de error cometido al tomar como teórica la -

$$[\eta] \text{ aparente será: } \frac{\Delta [\eta]}{[\eta]_{teór.}} = \frac{2Q / (t_0^2 - Q)}{1 + [2Q / (t_0^2 - Q)]} \cdot 100.$$



COTAS LEIDAS CON

CATETOMETRO:

$$A = 18,078 \text{ cm.}$$

$$B = 15,220 \text{ cm.}$$

$$C = 14,446 \text{ cm.}$$

$$D = 4,616 \text{ cm.}$$

$$\text{LONGITUD} = \overline{CD} = 9,850 \text{ cm.}$$

$$\text{ALTURA DE CAIDA} = \frac{\overline{AD} - \overline{BD}}{\ln \frac{\overline{AD}}{\overline{BD}}} = 11,958 \text{ cm.}$$

FIG.1 - DIMENSIONES DEL VISCOSIMETRO UBBELOHDE  
UTILIZADO EN EL TRABAJO.

En nuestro caso  $t_0$ , tiempo de caída del disolvente (cadoxeno 1:1) vale 422 seg. Y por tanto podemos poner:  $Q = B/A = 377$ ;  $2Q/(t_0^2 - Q) \approx 700/(16 \cdot 10^4 - Q) \approx 4 \cdot 10^{-3}$ . Sustituyendo:

$$\frac{\Delta [\eta]}{[\eta]_{\text{teó.}}} = \frac{2Q/(t_0^2 - Q)}{1 + 2Q/(t_0^2 - Q)} \cdot 100 = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{1 + 4 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 0,4\%.$$

Es decir, nuestro viscosímetro tiene una corrección de energía cinética del 0,4%, valor muy pequeño, que le hace muy útil para trabajos de precisión.

El viscosímetro, sujeto rígidamente a una barra níquelada para evitar la corrosión, se introduce verticalmente en un baño termostático. Este baño consta de un tanque de forma cúbica (40 cm. de arista) de poli(metacrilato de metilo), lleno de agua destilada. Dentro de él van situados: un agitador mecánico regulable; un calentador eléctrico, también regulable, de 750 W, para alcanzar con rapidez las proximidades de la temperatura deseada; un termo-regulador de mercurio y tolueno y una bombilla calefactora (250 W) conectados a un "relais", para mantener un control fino de temperatura ( $\pm 0,01^\circ\text{C}$ ) ya que pequeñas variaciones de ésta afectan grandemente a la viscosidad; un circuito de refrigeración; y un tubo fluorescente de escasa potencia (6 W) para iluminar el conjunto. Todo el tanque va recubierto de una caja de madera con las caras interiores pintadas de blanco, a modo de aislamiento.

### MODO DE OPERAR.

Para evitar que se obture el capilar del viscosímetro, falseándose los resultados, todos los líquidos que introducimos en él están totalmente libres de partículas sólidas; - para lograr esto los hemos filtrado previamente a través de - una placa porosa del número 3 soldada a un cono esmerilado unido a un colector cilíndrico terminado en bulbo esférico.

El líquido, una vez filtrado, se introduce mediante una pipeta en el bulbo cónico del viscosímetro; pasados unos - minutos, para que se alcance el equilibrio de la temperatura, - se cierra el tubo central con tapón esmerilado, que se sujeta con los dedos mientras se insufla aire con una pera a través - del tubo de llenado. Este aire presiona al líquido a subir por el capilar, y una vez lleno el bulbo de caída se deja escapar la presión, con lo que el líquido se rompe en la base del capilar (nivel suspendido) y empieza a fluir. Se mide el tiempo de caída entre las dos señales y se repite la operación dos o - tres veces, sacando el tiempo medio.

De esta forma se mide el tiempo de caída del disolvente; se limpia y seca el viscosímetro y se introduce en él - de la misma forma la primera disolución, leyendo también su - tiempo medio de caída. A continuación se añade un determinado volumen de disolvente medido con pipeta y se burbujea aire para asegurar la homogeneidad de la mezcla y el equilibrio de la temperatura. Se leen de nuevo los tiempos; y así para una o -

dos concentraciones más. En la última disolución se determina la concentración por pesada y como son conocidas las relaciones de dilucción salen de momento las concentraciones anteriores.

En el caso de disoluciones de celulosa en cadoxeno no se puede determinar la concentración al final, pues al evaporar el disolvente no precipita la celulosa cuantitativamente. Hay que determinar la primera concentración, y las demás salen por las relaciones de dilucción.

#### MUESTRAS ESTUDIADAS.

Hemos seleccionado diversas muestras de celulosa, tanto algodón como pasta de papel; estas últimas amablemente suministradas por el Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias. Hemos caracterizado todas mediante viscosimetría, disolviendo la muestra, pesada a la décima de mg., en un volumen de cadoxeno medido con pipeta de doble enrase. Así obtenemos la concentración de la disolución de partida, teniendo en cuenta también el % de humedad de la muestra, que calculamos mediante un testigo. Una vez lograda la disolución, que se consigue en 15-20 minutos, añadimos un volumen igual de agua para poner la disolución (1:1) y con ella hacemos las medidas, tomando como disolvente cadoxeno original, diluido también 1:1.

Cuando tratamos de disolver muestras de alto peso molecular, la disolución se consigue mucho mejor humedeciéndolas previamente con unas gotas de agua; con ello la celulosa hin-

cha y se hace más accesible al disolvente posteriormente añadi-  
do (4), Las gotas de agua añadidas deben ser medidas con pipeta  
para descontarlas del volumen de agua que se utiliza para -  
poner la disolución (1:1).

Como ya hemos dicho, las disoluciones 1:1 ni precipi-  
tan ni disuelven más celulosa, siendo estables durante largo -  
tiempo. Para su introducción en el viscosímetro se filtran a -  
través de una placa del nº 3 y se comprueba la inexistencia de  
partículas de polvo observándolas a contraluz.

Las viscosidades intrínsecas de las muestras de par-  
tida están reseñadas en la Tabla II.

TABLA II

VISCOSIDADES INTRINSECAS DE LAS MUESTRAS

<u>Tipo de celulosa</u>	<u><math>[\eta]</math> 25° C.</u>
Algodón hidrófilo	5,3
Sulfato de eucalipto, blanqueado	3,3
Bisulfito crudo de coníferas	3,6
Bagazo crudo	0,8
Kraft de Pinus Pinaster	2,6
Kraft de coníferas, semiblanqueado	1,4
Bisulfito de eucalipto, blanqueado	4,0
Esparto	1,0
Bisulfito de coníferas, blanqueado	5,1
Pasta mecánica	< 0,7

En el caso de pastas mecánicas ponemos que su viscosidad intrínseca es menor de 0,7, porque para pesos moleculares pequeños, menores de 27.000, como en este caso, no se observa diferencia entre los tiempos de caída de las disoluciones y el disolvente, no pudiéndose hallar por tanto la viscosidad intrínseca. Un peso molecular de 27.000 corresponde a  $[\eta] = 0'7$ .

Como es lógico, las pastas de celulosa que no han estado sometidas a un proceso de blanqueo, contienen aún cantidades apreciables de materiales no celulósicos (lignina sobre todo) que no disuelve el cadoxeno, y que hay que tener en cuenta a la hora de hallar la concentración de celulosa presente en la muestra.

Los estudios realizados sobre la estabilidad de las disoluciones de celulosa en cadoxeno (11) han demostrado que la degradación ocurrida en el esqueleto celulósico es lo suficientemente pequeña como para considerarla despreciable en el tiempo que duran las medidas viscosimétricas. Ello es debido a que la degradación de celulosa en cadoxeno no es de tipo oxidativo (como ocurre cuando el disolvente es CED); sino debida a un mecanismo de radicales libres, que pueden ser creados tanto por el oxígeno como por otras sustancias inestables (iones de los metales de transición por ejemplo). Las pastas de papel disueltas en cadoxeno sufren por ello una degradación mayor que el algodón ya que contienen muchas más impurezas que pueden actuar como catalizadores de la degradación.

De acuerdo con esto, nosotros no hemos tomado precauciones antidegradativas en las viscosimetrías. Pero cuando el tiempo de utilización de las disoluciones ha sido largo, como es el caso de las medidas reológicas o el fraccionamiento, hemos operado en atmósfera de nitrógeno. Para ello al cadoxeno - en que íbamos a disolver las muestras le burbujecemos nitrógeno rectificado y totalmente seco. Y las ascensiones en el capilar las lográbamos mediante una corriente de nitrógeno, con la ayuda de un dispositivo de conductos, depósitos de nitrógeno y llaves de paso, que hemos esquematizado en el capítulo correspondiente a las medidas reológicas.

### 3) - OSMOMETRIA

Los pesos moleculares de polímeros se pueden determinar por métodos físicos y químicos. Los métodos físicos, en general, se utilizan para pesos moleculares superiores a 20.000; para pesos moleculares inferiores se utilizan los químicos.

En esencia, los métodos físicos se basan en las propiedades termodinámicas de las disoluciones diluídas. Y comoquiera que las disoluciones de polímeros exhiben desviaciones del comportamiento termodinámico ideal incluso a concentraciones muy bajas, es necesario extrapolar a dilucción infinita los resultados obtenidos a las más bajas concentraciones posibles.

El método físico más fácil, la viscosimetría, es el único no absoluto. O sea, necesitamos relacionar los valores de las viscosidades intrínsecas con los pesos moleculares hallados por algún método absoluto. La ecuación que los relaciona, del tipo  $[\eta] = K.M^x$  (12), se denomina ecuación viscosimétrica y, una vez establecida para un polímero, permite pasar con toda facilidad de la viscosidad intrínseca al peso molecular.

El método absoluto que nosotros hemos utilizado para establecer la ecuación viscosimétrica de celulosa fraccionada-

es la osmometría. En ella, la actividad del disolvente, disminuida por efecto de la presencia de una pequeña cantidad de polímero, es llevada a su valor inicial (la unidad) ejerciendo - el disolvente sobre la disolución una presión  $\pi$ , que se manifiesta al exterior cuando disolvente y disolución están separados por una membrana semipermeable. El tratamiento termodinámico de los cambios de actividad con la presión nos conduce a la expresión  $\pi/c = RT/M$  (13) que es la conocida ley de Van't Hoff. Si dicha ley se cumpliera totalmente,  $\pi/c$  debería ser independiente de  $c$  e igual a  $RT/M$ . En general, las disoluciones de polímeros no obedecen a esta ley, sino que  $\pi/c$  aumenta de forma lineal o casi lineal al hacerlo  $c$ , dependiendo la pendiente de las líneas obtenidas del sistema polímero disolvente que estudiemos.

Ahora bien, extrapolando las líneas que nos dá un mismo polímero con diferentes disolventes, resultan tener la misma ordenada a concentración cero, por lo cual podemos poner:  $\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0} = RT/M$ , ecuación cuya validez termodinámica ha sido demostrada por Gee (14) cualquiera que sea la forma y tamaño de la macromolécula.

Puesto que los polímeros son mezclas de macromoléculas de diferentes tamaños, los pesos moleculares que determinamos son siempre valores medios, que dependen de la expresión estadística que utilicemos para determinar la media. En el caso de la osmometría, la medida de la presión osmótica nos facilita un recuento del número de moléculas de soluto presente, -

más que de su tamaño; y el peso molecular que sacamos es realmente el peso total de la muestra polímera dividido por el número de moléculas que contiene, que se denomina "peso molecular medio en número",

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} .$$

a) OSMOMETROS.

La determinación práctica de los pesos moleculares - fué llevada a cabo en un osmómetro del tipo Fuoss-Mead, cuya descripción exhaustiva figura en (10), pgs. 27 y ss. El osmómetro vá introducido en un tanque de agua, termostatzado de forma similar a la explicada en viscosimetría, solo que en este caso el termo-rregulador de mercurio y tolueno fué de más superficie, debido al mayor volumen del baño; y la agitación del agua, consecuentemente, fué más vigorosa, cuidando de que no se transmitiera vibración al bloque del osmómetro; en él llevamos a cabo medidas con disoluciones de nitrocelulosa en acetona.

También hemos intentado realizar osmometrías directas de celulosa disuelta en cadoxeno, pero al tener estas disoluciones un elevado contenido en sosa (0,36 M), no pudo utilizarse para ellas el osmómetro antes citado, fabricado de latón. Para este caso se impone el uso de uno todo él de acero inoxidable (4).

Hemos tenido que diseñar totalmente dicho osmómetro,

habiendo encontrado en el diseño dos dificultades principales: La dureza del acero, que hace muy laborioso su trabajo en el torno; y la imposibilidad de lograr una soldadura de los capilares de vidrio inatacable por la sosa.

El osmómetro diseñado por nosotros fué fabricado en los talleres del Centro Nacional de Química Orgánica, y tiene cierto parecido con el utilizado por Krigbaum y Flory (15). Se compone de dos bloques cilíndricos de acero inoxidable, entre los cuales se soporta la membrana; cada una de las caras que miran hacia la membrana está trabajada a torno y forma una serie de canales concéntricos de 2 mm. de ancho y 1 mm. de profundidad, con una interseparación de 1 mm. Estas caras están perfectamente planificadas y llevan dos coronas circulares de teflón en su periferia, para sujetar la membrana sin pérdida de líquido. Los bloques quedan alineados mediante dos guías y se acoplan firmemente con 6 tornillos de cabeza exagonal, con sus correspondientes tuercas, que están situados a intervalos regulares en la periferia. La membrana queda dispuesta verticalmente y las cavidades osmóticas se llenan desde el fondo, por medio de un sistema de canales a través de los bloques, eliminándose así las burbujas de aire durante el llenado.

Debido al sistema de canales concéntricos poco profundos y próximos entre sí, la relación superficie-volumen de las cavidades osmóticas es muy grande, lo cual facilita el desarrollo de la presión osmótica con el mínimo de inconvenientes.

Cada bloque lleva adosado, mediante una pieza roscada intermedia que comunica con el canal de llenado inferior, un tubo de llenado de acero inoxidable, con varilla a rosca del mismo material; en la parte inferior, una válvula de drenaje; y en la superior el correspondiente capilar calibrado, ajustado en la forma que explicamos a continuación.

El capilar tiene una base esmerilada que se introduce en un cilindro de acero inoxidable roscado arriba y abajo; en la rosca de arriba entra otra pieza que sirve para comprimir un fuerte muelle contra una junta de teflón que rodea la base del capilar; esta presión logra un ajuste perfecto y sin pérdidas del capilar al cilindro de acero, que por su rosca inferior entra en la parte superior del bloque.

A una altura conveniente los capilares tienen una dilatación elipsoidal que permite llenarlos de líquido manométrico. Ello se debe a que las disoluciones de celulosa en cadoxeno se depositan, al contacto con el aire, en las paredes de los capilares; variando su diámetro y con él los fenómenos de capilaridad, obteniéndose medidas totalmente erróneas. Con la modificación introducida en nuestro diseño las disoluciones no están en contacto con la atmósfera, sino con un líquido orgánico (hexano, por ej.) totalmente inmiscible con agua. Las diferencias de altura de este líquido en los capilares (medidas con catetómetro de precisión) nos dan la presión osmótica desarrollada.

En la determinación del peso molecular por osmometría es muy importante la elección de una membrana semipermeable - adecuada. Hasta el momento presente, las membranas siguen eligiéndose por tanteo, ya que el mecanismo de su permeabilidad a las moléculas de disolvente no está del todo claro. Debido a - esto, podemos afirmar que la aplicación de la osmometría a todos los polímeros se vé retardada por la falta de membranas - adecuadas, más que por defectos en el diseño de osmómetros, - que cada vez se fabrican más perfeccionados.

Una membrana semipermeable ideal debe ser insoluble - en el disolvente utilizado y no entrar en reacción química con él; además, debiera ser totalmente permeable a las moléculas - del disolvente y de permeabilidad nula a las de soluto. Esto - es imposible, puesto que los dos últimos factores no son independientes entre sí; y por tanto lo que hemos de procurar es - la máxima permeabilidad al disolvente compatible con que ninguna de las macromoléculas, ni aún las más pequeñas que haya en la muestra, se difunda a través de la membrana. Esta máxima - permeabilidad al disolvente ha de realizarse a una velocidad - lo más alta posible, para que se alcance el equilibrio osmótico en un periodo de tiempo relativamente corto.

La velocidad de paso de las moléculas de disolvente - a través de la membrana se determina midiendo el volumen de di - solvente que la atraviesa por unidad de tiempo, bajo el efecto de una cierta sobrepresión. Así se llega a la expresión:

$$\ln h = k \cdot \frac{A}{a} \cdot t + \text{cte.}$$

en la que  $h$  es la diferencia de altura en los capilares,  $k$  una constante,  $a$  el área de la sección del capilar,  $A$  el área efectiva de la membrana, y  $t$  el tiempo al cabo del cual se miden los diferentes valores de  $h$  (7). Evidentemente, si representamos gráficamente  $\ln h$  vs.  $t$  debe salir una línea recta, siempre que la membrana sea adecuada.

Con esta comprobación solo aseguramos la buena permeabilidad de la membrana al disolvente, pero no la posible difusión de polímero al lado del disolvente, que debe ser nula si la membrana es buena. Para ver si existe esta difusión llenamos los dos compartimentos del osmómetro, uno con disolvente y otro con disolución. Y transcurrido un tiempo prudencial abrimos la válvula de drenaje del lado del disolvente y recogemos un poco en un tubo de ensayo. Si ha pasado polímero se pone de manifiesto en seguida, por la turbidez que se produce al añadir al líquido del tubo una gran cantidad de precipitante. O bien por el aumento de peso en el crisol en que evaporemos el disolvente recogido.

Las membranas que hemos utilizado han sido amablemente cedidas por "Papelera Guipuzcoana de Zicuñaga" y "La Cellophane Española, S.A.". En ambos casos se trataba de celofán "300" recogido directamente a la salida del baño y mantenido húmedo durante su empaquetamiento y traslado; pues es un hecho bien conocido que si este celofán se deja secar pierde la ma-

yor parte de su permeabilidad (16) y para que la recupere hay que someterlo a un largo tratamiento (17).

Una vez el celofán en el laboratorio, y siempre sin dejarlo secar, se trocea convenientemente y se pone en agua - destilada; este agua se cambia todos los días con objeto de separar las posibles impurezas del celofán. Sobre todo, en el caso que nos ocupa, es muy necesario quitarle todo vestigio de sulfuros, que harían precipitar el Cd del cadoxeno.

Una vez perfectamente lavadas se acondicionan las membranas para el disolvente en que se han de utilizar. En general, este acondicionamiento se realiza sumergiéndolas en baños sucesivos en los cuales el disolvente está en proporción - cada vez mayor respecto al agua, y teniéndolas un tiempo prudencial en cada baño. Así, para acondicionarlas en acetona podemos utilizar cinco baños, con mezclas acetona: agua del 20, 40, 60, 80 y 100 por 100 de acetona, respectivamente.

Para acondicionar la membrana al cadoxeno hemos de emplear también mezclas de cadoxeno: agua de concentración creciente, tanto en cadoxeno como en sosa; hasta llegar al cadoxeno: agua 1:1, que será 0,18 M en sosa y que, como antes dijimos, no disuelve a la celulosa. La alcalinidad de este disolvente hace que las membranas de celofán hinchen mucho en él y se desgarran con facilidad al manipularlas. Este efecto es más acusado cuanto menos consistente sea la membrana, de forma que las de la casa Membranfilter especiales para osmometría son im

posibles de utilizar con cadoxeno, ya que se rompen al momento; las de celofán "300" comercial resisten más y son las que hemos empleado. No obstante, en el paso último de su acondicionamiento, al añadirles cadoxeno: agua 1:1, deben estar montadas en el osmómetro para prevenir posibles roturas.

#### MODO DE OPERAR.

Una vez acondicionada la membrana y dispuesta en el osmómetro, se lavan las dos cámaras de éste con disolvente fresco varias veces, a fin de reducir al mínimo la constante de célula que a veces se desarrolla durante los ensayos de permeabilidad. Después se lava el lado izquierdo con disolución y el derecho con disolvente, varias veces; y la vez anterior al llenado definitivo, se abren totalmente las válvulas de drenaje, para dejar salir las burbujas de aire retenidas. Una vez llenas ambas cámaras, se ajusta el nivel, en el capilar de la disolución, a una altura conveniente, sin que se llegue a cerrar la varilla roscada para que esta altura nos sirva de referencia. Si se cierra, sin embargo, la varilla del lado del disolvente, pues son precisamente las variaciones del menisco en el capilar del disolvente referidas al menisco en el capilar de la disolución (que no debe variar a lo largo de la medida, o hacerlo ligerísimamente) las que nos permiten calcular la presión osmótica. Es evidente que operando de esta forma, cuando se alcance el equilibrio el nivel en el capilar del disolvente quedará a menor altura que el nivel en el capilar de la disolución; siendo la diferencia de alturas entre los dos me--

niscos (medida con catetómetro de precisión, que aprecia  $\pm 0,02$  cm.) el valor de la presión osmótica desarrollada; pues la diferencia de alturas medida corresponde precisamente a una contrapresión: la que equilibra exactamente la presión osmótica - del disolvente, que tiende a pasar a la disolución.

La determinación de la presión osmótica de esta forma, esperando a que se alcance el equilibrio (método estático) resulta larga cuando la permeabilidad de la membrana es pequeña. Si esta permeabilidad es elevada, el polímero no sufre degradación en el disolvente que utilizamos, y no hay difusión - de las macromoléculas, condiciones las tres que se cumplen en nuestro caso, el método dá muy buenos resultados, siempre que dejemos tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio osmótico. Con objeto de hacer las medidas con rapidez, durante las horas de trabajo hemos empleado el método dinámico (que detallaremos a continuación); y por la noche dejábamos una disolución para medir a la mañana siguiente su presión por el método estático.

En el método dinámico se ajusta el nivel del capilar del disolvente a una determinada altura,  $\Delta h$ , sobre el nivel que alcanzaría cuando se desarrollase totalmente la presión osmótica (presión de equilibrio). Este nivel va cayendo a medida que pasa el tiempo, y se hace una gráfica de la diferencia de alturas en los capilares en función del tiempo. Después se baja el nivel del disolvente por debajo de su valor de equilibrio, y se observa su ascenso con el tiempo, representándolo gráficamente, al igual que en el caso anterior. En ambos casos perma-

nece abierta la varilla de la disolución, para que se comunique el tubo con el capilar, que sirve de referencia.

Las curvas obtenidas son del tipo que se ve en la Figura 2 y se hacen simétricas, como vemos, al cabo de cierto tiempo. Su valor medio, constante, se toma como el de la verdadera cabeza osmótica. En el caso de que las curvas no se obtengan simétricas, por haber empezado a medir a niveles  $\Delta h$  diferentes en los dos casos, se revisa el tiempo en uno de ellos de forma que el tiempo cero corresponda en las dos curvas a unas alturas igualmente distanciadas (por encima y por debajo) del nivel del equilibrio.

También se puede calcular la altura de la cabeza osmótica por el llamado método del flujo cero (7). En él se representa la velocidad de difusión del disolvente,  $dh / dt$ , a diferentes valores de la diferencia de alturas en los capilares,  $\Delta h$ . La gráfica es una línea recta (de acuerdo con la ecuación de permeabilidad) cuya ordenada en el origen nos permite calcular la presión osmótica desarrollada. Para ello hemos de restarle a dicha ordenada en el origen el valor de la elevación capilar; esto es lo que complica el método, pues al ser los capilares de tan pequeño diámetro pueden sufrir con facilidad variaciones en él, que afectan al valor de la elevación capilar.

Por otro lado, si se cumple estrictamente la ecuación de la permeabilidad se puede determinar la cabeza osmótica a -

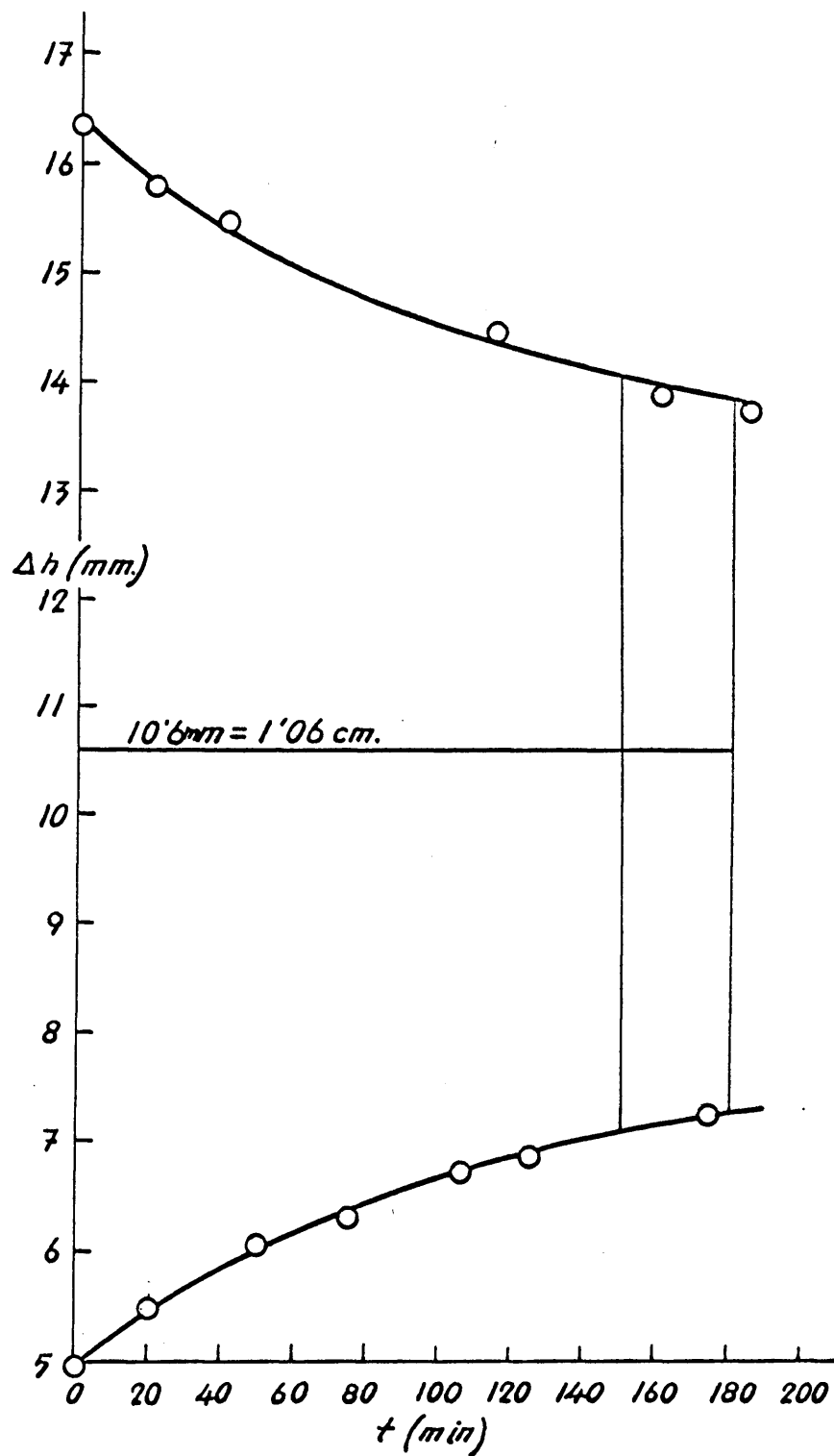


FIG.2-ALTURA OSMOTICA CALCULADA POR EL  
METODO DINAMICO.

partir de tres valores de diferencia de niveles en los capilares (18). La precisión de este método, evidentemente, está limitada por la bondad de las tres medidas que consideremos.

#### B) OSMOMETRIA DEL NITRATO DE CELULOSA.

Hemos intentado hacer las osmometrías con celulosa disuelta en cadoxeno, en el osmómetro de acero inoxidable. Pero los resultados no han sido consistentes debido a la falta de una membrana semipermeable adecuada. Ya dijimos antes que las membranas de la casa Membranfilter se rompen con gran facilidad al tratarlas con disoluciones alcalinas, y son, por tanto, inutilizables para nuestro objeto. Y las de celofán comercial, si bien resisten el cadoxeno 1:1 (tratadas con cuidado) resultan ser muy poco permeables a este disolvente complejo.

Por ello hemos tenido que recurrir a la determinación de pesos moleculares de celulosa por un método indirecto, transformándola en un derivado soluble. El problema reside ahora en elegir un camino de conversión de la celulosa en su derivado que no altere el peso molecular de la fracción objeto de estudio; ya que estas fracciones se han conseguido por un fraccionamiento directo de la celulosa que, como veremos después, resulta ser bueno y altamente reproducible, mediante la técnica que para él hemos puesto a punto.

Podemos convertir la celulosa en dos derivados solubles: Acetato y Nitrato. Si tratamos de convertir la celulosa en acetato de celulosa ocurre una fuerte degradación de los pe

dos moleculares elevados, que se reducen hasta lo que se ha dado en llamar "grado de polimerización del acetato"; y si la acetilación se prosigue hasta conseguir el máximo grado de sustitución (triacetato) el derivado obtenido es difícilmente soluble.

Más conveniente resulta la nitración de la celulosa- que tiene la ventaja de ser un proceso más fácil y no producir degradación apreciable (19). La preparación de nitrato de celulosa totalmente sustituido es bastante difícil. Aún la nitra--ción con nítrico del 100% en fase de vapor solo logra un derivado del 13,8% de N siendo así que el trinitrato tiene un - - 14,14% de N.

Revisando la bibliografía, podemos agrupar todas las mezclas nitrantes utilizadas en dos grandes grupos. Uno es el formado por mezclas de ácido nítrico, ácido fosfórico y pentó-xido de fósforo, siendo de este tipo la recomendada por la American Chemical Society (20). El otro lo componen las mezclas - de anhídrido acético, ácido acético y ácido nítrico, conocidas desde antiguo (21), pero poco utilizadas por dar lugar a nitralto de acetilo, de alto poder explosivo si no se toman precau--ciones.

En cuanto a su campo de aplicación, las mezclas del- primer grupo, que tienen un elevado poder de hinchamiento, son muy apropiadas para nitrar celulosas naturales o muy impurifi- cadas; mientras que las del segundo grupo se aplican con éxito

a celulosas de alto grado de pureza que necesitan poco tiempo de contacto con la mezcla nitrante; la peligrosidad de estas últimas mezclas llegó a exagerarse, siendo así que no presentan ningún inconveniente cuando se manejan a bajas temperaturas. Y como, por otro lado, la preparación de la mezcla ácido-nítrico-ácido acético-anhidrido acético es más fácil y rápida que la de la mezcla ácido nítrico-ácido fosfórico-pentóxido de fósforo, decidimos utilizar la primera, que también presenta, como ventaja adicional, la eliminación de la posibilidad de entrecruzamiento a través del grupo fosfato.

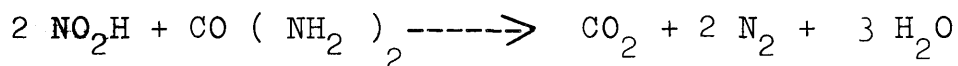
De esta forma, la nitración cuidadosa de las fracciones de celulosa obtenidas por fraccionamiento directo en cadoneno nos permite hallar el peso molecular de las fracciones por osmometría de nitrato de celulosa en acetona y establecer una ecuación viscosimétrica para celulosa fraccionada.

#### Preparación y comprobación de la mezcla nitrante. Nitración de las fracciones.-

Preparamos nítrico del 100% destilando (a 86° C) una mezcla 1:1 en volumen de nítrico concentrado (R.A.;  $d=1,42$ ) y sulfúrico concentrado (R.A.), en aparato todo de vidrio y recogiendo como destilado solo la mitad del nítrico puesto inicialmente.

El nítrico así obtenido es del 100%, teóricamente, aunque en la práctica contiene algo de agua, siendo de un 90-95%, que es el que utilizamos para la nitración. Es de co-

lor amarillo por los óxidos de nitrógeno, y se puede poner incoloro calentando a 60°C en la obscuridad al mismo tiempo que se le pasa una corriente de nitrógeno seco. Un poco de urea favorece la reacción, en la forma:



No se debe echar más urea de la necesaria pues se desprende agua, además de los otros gases que escapan, que puede llegar a diluir el nítrico.

Utilizamos también anhídrido acético R.A.; y añadimos poco a poco 100 ml. de él a 67 ml. de nítrico, agitando a cada pequeña adición. Previamente ambos reactivos se habían puesto a temperatura entre -30 y -20°C y las adiciones se hacen de forma que no se sobrepase dicha temperatura. No se debe obtener mucha cantidad de una vez para que la mezcla que se utilice sea de preparación reciente.

Añadimos la muestra a nitrar, desmenuzada lo más posible y puesta a -20°C, a la mezcla nitrante, también a esa temperatura; y en una proporción de 100 ml. de mezcla por cada 0,6 g. de muestra. Sacamos el erlenmeyer del frigorífico y lo ponemos en baño de hielo en la obscuridad, agitando de vez en cuando, durante el tiempo necesario. Transcurrido éste se vuelca el contenido del frasco en varios litros de agua de hielo y se filtra rápidamente, lavando repetidas veces con agua fría, hasta que ésta no dé reacción ácida. La placa porosa utilizada

como filtro se recubre de tela o plástico negro y se extrae su contenido durante una noche con metanol, mediante goteo continuo. Al final se seca a vacío y se tiene así el nitrato preparado para su disolución en acetona.

La disolución se logró siempre con facilidad, salvo en un caso en que la muestra no estaba bien desmenuzada y no la penetró la mezcla nitrante adecuadamente.

La determinación del % de nitrógeno se hizo en la Sección de Análisis del Instituto de Química Orgánica, a partir de muestras obtenidas por evaporación del disolvente, para asegurar una perfecta homogeneidad.

En un trabajo anterior (19) encontraron sus autores que el tiempo óptimo de contacto entre la muestra y la mezcla nitrante era de 3 horas. Tiempos menores dan lugar a grados de sustitución menores, que van aumentando hasta llegar al grado máximo a las 3 horas, y se mantienen constantes a partir de entonces. El peso molecular del nitrato obtenido también se mantiene prácticamente constante hasta las 4 horas de tiempo de contacto. A partir de entonces comienza a disminuir por ocurrir degradación, al descomponerse la mezcla nitrante.

Estos resultados han sido confirmados por nosotros con nitratos de celulosa disueltos en acetona, obtenidos a diferentes tiempos de contacto. Por lo cual consideramos adecuado un tiempo de nitración de 3 horas.

El peso molecular de la unidad monomérica de la celulosa es 162. Y el del grupo nitro, 46. De este modo, para hallar el grado de sustitución,  $x$ , que tiene una muestra nitrada con un determinado porcentaje de nitrógeno, aplicamos:

$$\frac{14x}{162+46x-x} = A, \text{ siendo } A \text{ el tanto por } 1 \text{ de nitrógeno.}$$

Por su parte el peso de la unidad monomérica del nitrato de grado de sustitución  $x$  valdrá:  $162+46x-x = 162+45x$ .

Aplicando lo dicho anteriormente se obtiene la Tabla III que se refiere a las fracciones utilizadas para establecer la ecuación viscosimétrica, una vez nitradas:

TABLA III

NITRACION DE FRACCIONES DE CELULOSA

<u>Fracción</u>	<u>% N</u>	<u>grado de sustitución x</u>	<u>Peso unidad monomérica M<sub>0</sub></u>
2	11,01	1,97	251
5	13,19	2,65	281
7	12,12	2,30	265
9	10,94	1,95	249
10	11,75	2,18	260
11	10,88	1,94	249

Osmometrías de las fracciones de nitrato de celulosa.

Antes de empezar las osmometrías comprobamos el buen estado de la membrana, ya que la altura del disolvente en los capilares varía exponencialmente con el tiempo, de forma que las gráficas  $\log h$  vs.  $t$  son rectas, según apreciamos en la representación (Figura 3); y tampoco hay difusión de polímero al lado del disolvente.

Hecha esta comprobación, hacemos las osmometrías según la técnica descrita anteriormente. Una vez obtenida la altura osmótica  $\pi$ , representamos los valores de  $\pi/c$  frente a  $C$ , siendo  $c$  la concentración en g. por 100 g. de disolución y  $C$  la concentración en g. por 100 ml. de disolución. La concentración  $c$  se obtiene del peso de nitrato de celulosa que queda evaporado a sequedad en un pesasustancias de cierre esmerilado, previamente tarado, un peso determinado de la disolución del osmómetro; y la concentración  $C$  a partir de la  $c$  y la densidad del disolvente (aproximadamente igual que la de la disolución diluída). Con los residuos de nitrato de celulosa una vez evaporado el disolvente se hacen los análisis de nitrógeno, asegurándonos así una perfecta homogeneidad de la muestra.

De la gráfica obtenida sacamos el valor de  $\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0}$  que está relacionado con el peso molecular por la expresión:

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0}} \quad \text{donde la constante de los gases } R \text{ vale } 848 \text{ dl.}$$

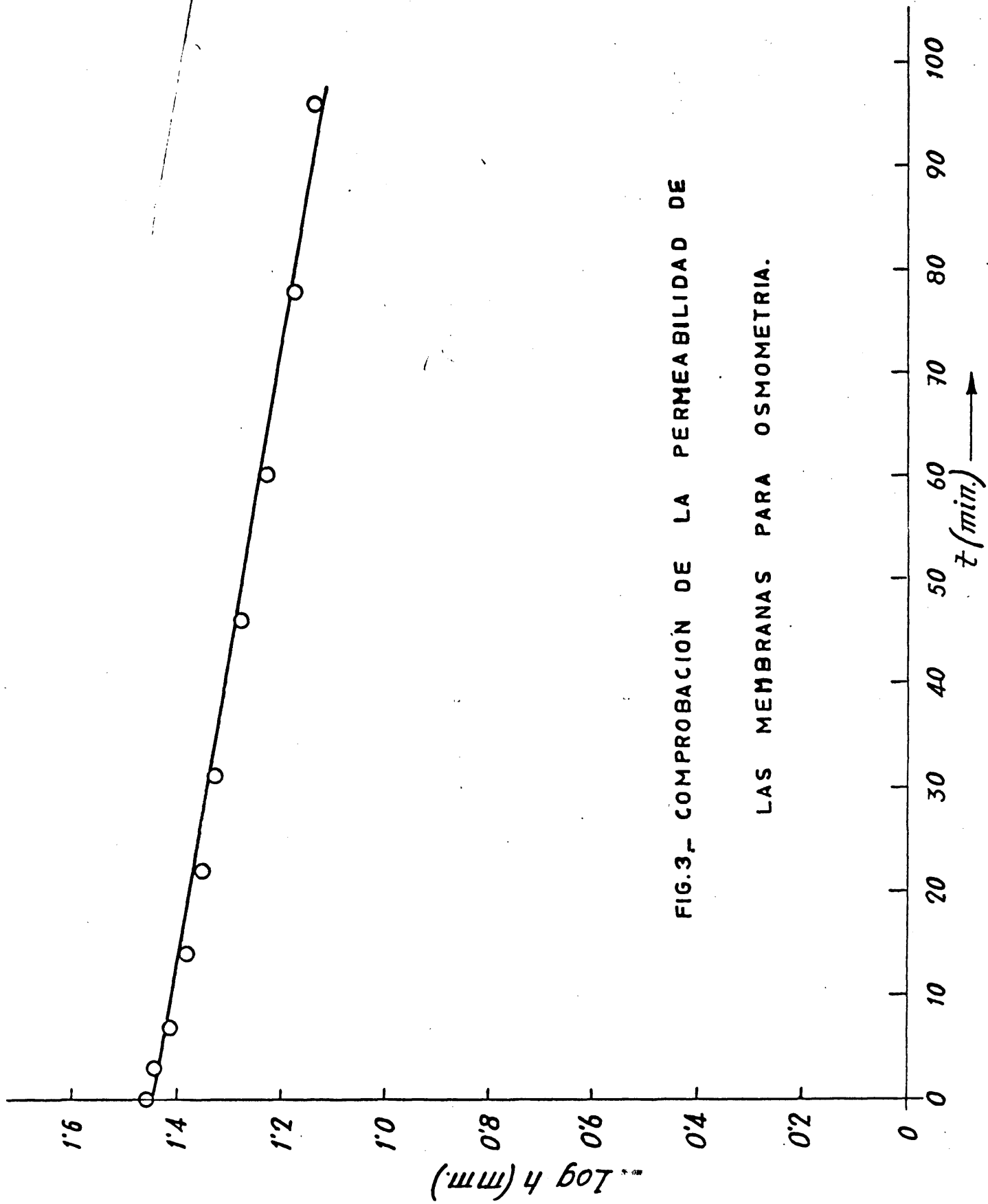


FIG.3.- COMPROBACION DE LA PERMEABILIDAD DE

LAS MEMBRANAS PARA OSMOMETRIA.

cm. agua/°K y la temperatura absoluta T, en nuestro caso, -  
298°K.

En la Tabla IV se ven los valores obtenidos con las  
6 fracciones estudiadas:

TABLA IV

OSMOMETRIAS DEL NITRATO DE CELULOSA

<u>Frac.</u>	<u><math>\pi</math> (cm.)</u>	<u>c (g/100 g)</u>	<u>c (g/100 ml.)</u>	<u><math>\pi/c</math></u>	<u><math>\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0}</math></u>	<u><math>\overline{M}_n \cdot 10^{-3}</math></u>
2	0,25	0,410	0,327	0,61	0,42	603
	0,20	0,347	0,277	0,58		
	0,14	0,267	0,213	0,53		
	0,10	0,198	0,158	0,50		
5	0,40	0,509	0,406	0,79	0,55	460
	0,26	0,358	0,304	0,73		
	0,17	0,246	0,194	0,68		
7	0,56	0,569	0,449	0,99	0,68	372
	0,36	0,401	0,308	0,90		
	0,20	0,242	0,191	0,82		
	0,11	0,144	0,114	0,76		
9	1,06	0,651	0,518	1,63	1,16	218
	0,80	0,524	0,418	1,53		
	0,59	0,408	0,326	1,44		
	0,41	0,296	0,236	1,38		
10	1,83	0,815	0,650	2,25	1,56	162
	1,30	0,621	0,495	2,09		
	0,98	0,498	0,398	1,97		
	0,59	0,323	0,258	1,83		
11	2,70	0,815	0,650	3,31	2,23	113
	2,01	0,653	0,521	3,08		
	0,91	0,339	0,271	2,68		

Estas osmometrías están representadas en las figuras 4 y 5.

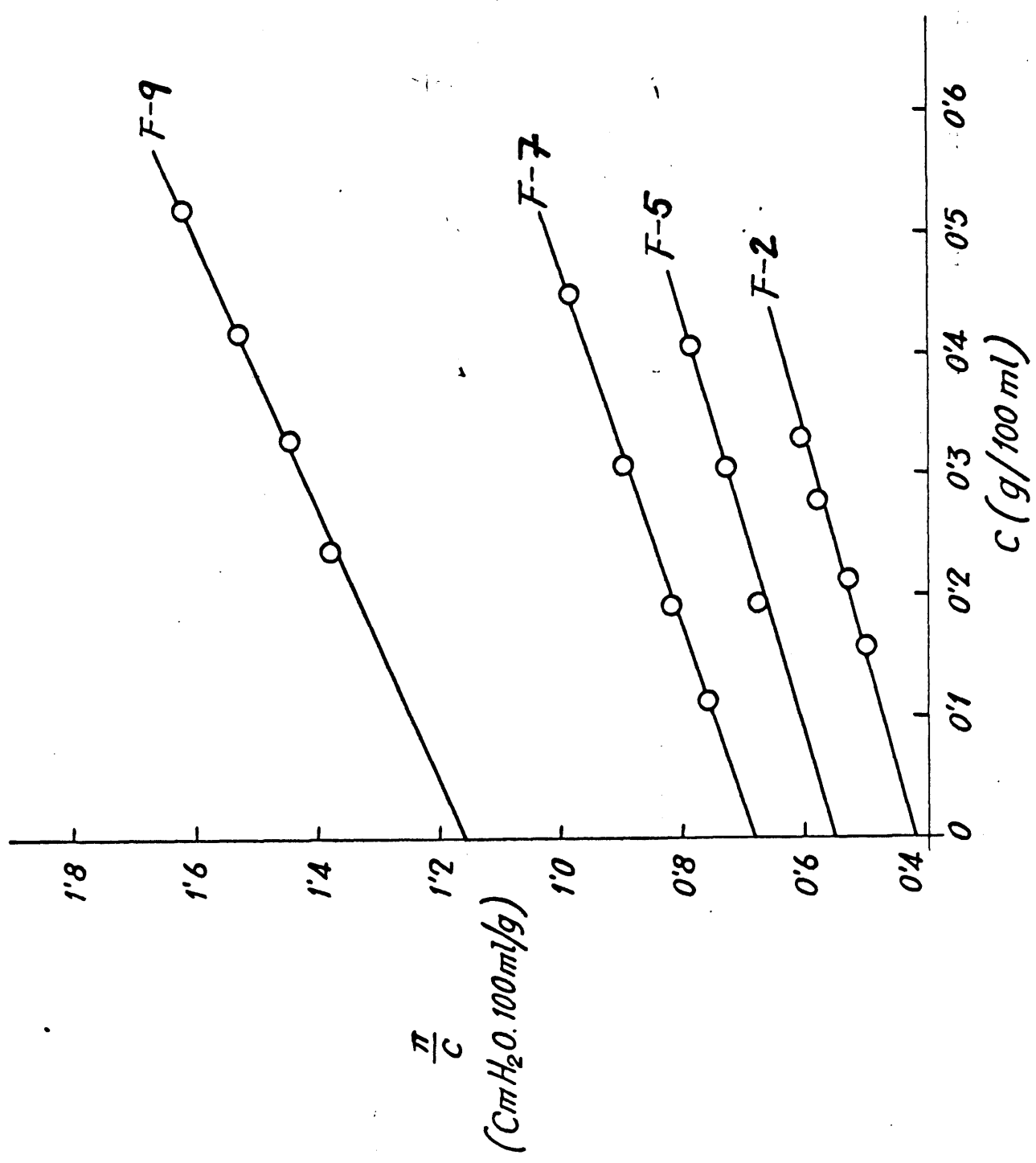


FIG.4 - CABEZAS OSMOTICAS EXTRAPOLADAS DE DIVERSAS FRACCIONES DE CELULOSA.

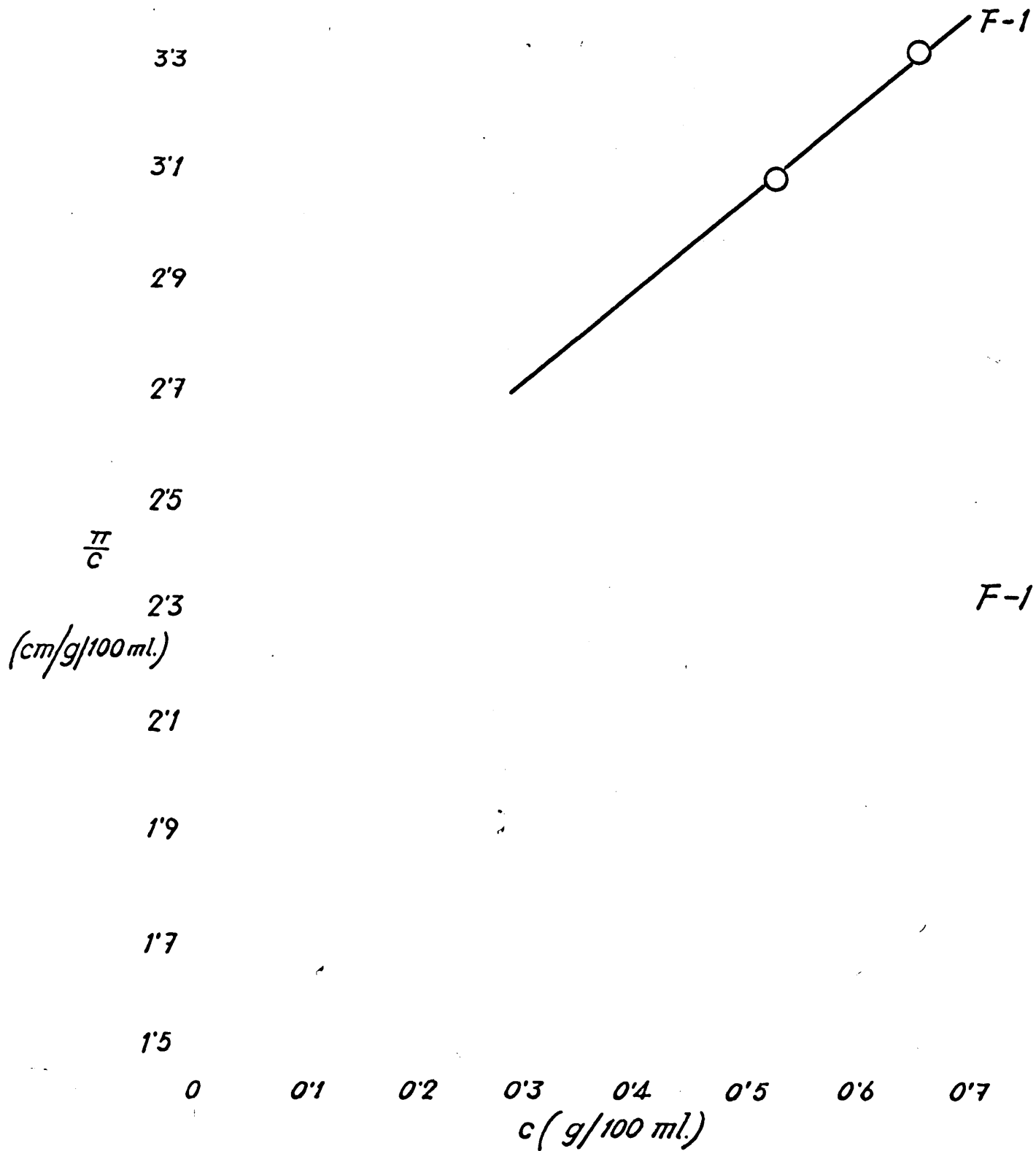


FIG. 5 - CABEZAS OSMOTICAS EXTRAPOLADAS A  $c=0$ .

#### 4) - FRACCIONAMIENTO

Las macromoléculas que componen un polímero son el resultado de una larga serie de reacciones químicas iguales; - la terminación de esta serie de reacciones, así como su comienzo, pueden ser al azar o provocados; pero en cualquier caso el tamaño que ha alcanzado cada macromolécula desde su principio - a su terminación es el resultado de un proceso que ocurre en - el contexto de otros muchos, semejantes en la forma pero diferentes en el comienzo y en el final. Para estudiar el conjunto de estos procesos es preciso aplicar los métodos de la Estadística.

Precisamente la heterogeneidad de tamaños en los compuestos macromoleculares es su principal característica, que - les diferencia totalmente de los compuestos químicos con un peso molecular definido. Esta heterogeneidad la presentan todos - los polímeros, tanto sintéticos como naturales, con la única - excepción de algunas proteínas entre estos últimos.

Ante esta heterogeneidad, la definición de un peso - molecular presupone el haber escogido un determinado tipo de - promedio estadístico en el recuento de los diversos tamaños moleculares. Los promedios que se utilizan para polímeros respon- den todos a la expresión general:

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i^k}{\sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i^{k-1}} \quad (22) \text{ donde } n_i \text{ es el número de macromolé-}$$

culas de la especie  $i$ , que tienen un peso molecular  $M_i$  igual para todas. Según sea el valor exponente  $k$  en la expresión anterior tenemos los siguientes promedios:  $\bar{M}_n$ , promedio en número para  $k=1$ ;  $\bar{M}_w$ , promedio en peso para  $k=2$ ;  $\bar{M}_z$ , promedio "Z" para  $k=3$ ;  $\bar{M}_{z+1}$ , promedio "Z+1" para  $k=4$ . La obtención de uno u otro promedio al calcular experimentalmente el peso molecular de un polímero depende del fundamento físico del método utilizado para determinarlo. Así, mediante la osmometría se obtiene el promedio en número; con la técnica de "dispersión" de la luz, el promedio en peso; y mediante la ultracentífuga se consiguen los promedios "Z" y "Z+1".

Como ya vimos en su lugar, la determinación de la viscosidad intrínseca de un polímero nos suministra un valor del peso molecular, siempre que tengamos establecida para dicho polímero una relación del tipo  $[\eta] = K.M^\alpha$  o ecuación viscosimétrica. En función de este exponente  $\alpha$  se puede definir también el denominado "promedio viscoso",

$$\bar{M}_v = \left( \frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

que coincide con el promedio en peso cuando  $\alpha = 1$ . Aunque  $\alpha$  sea menor que 1, el promedio viscoso está siempre más cerca

del promedio en peso que del promedio en número; por esto es -  
preferible, para establecer la ecuación viscosimétrica de un -  
polímero fraccionado, emplear el método de la "dispersión" de-  
luz, pues entonces la eficiencia del fraccionamiento tiene me-  
nos importancia.

Los promedios  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$  son los más utilizados en  
la práctica. El primero es particularmente sensible a la pre--  
sencia de pequeñas cantidades de polímero de bajo peso molecu-  
lar, y el segundo está determinado principalmente por la pro--  
porción de material de alto peso molecular. De cualquier modo,  
el promedio en número es siempre menor que el promedio en peso,  
y la diferencia entre ambos aumenta al hacerlo el grado de po-  
lidispersidad de la muestra, siendo iguales únicamente en el -  
caso de polímeros monodispersos.

Basándose precisamente en esta igualdad entre  $\bar{M}_w$  y  
 $\bar{M}_n$  cuando el polímero es monodisperso, podemos utilizar la re-  
lación  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  como índice de la dispersidad de tamaños en -  
polímeros heterodispersos. También se han propuesto como índi-  
ces de la dispersidad el parámetro de heterogeneidad,  $(\bar{M}_w / \bar{M}_n)^{-1}$ ,  
utilizado en primer lugar por Schulz (23), que lo designó con  
la inicial de su nombre alemán, U; su raíz cuadrada,  $U^{1/2}$ , -  
propuesto por Lowry (24); y otros determinados a partir de pro-  
medios de mayor orden estadístico.

No obstante, como la determinación de  $\bar{M}_z$ ,  $\bar{M}_w$  y  $\bar{M}_n$   
está afectada de unos errores experimentales inevitables que -

pueden ser hasta del 10% del valor encontrado, el definir mediante ellos parámetros utilizados como criterios de polidispersidad es algo arbitrario. Además, conviene señalar el hecho de que para una relación  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  fijada de antemano existen infinitos tipos diferentes de distribución de pesos moleculares (25). Por ello el camino más correcto para conocer la distribución de pesos moleculares es lograr de modo experimental una separación de las especies moleculares de peso  $M_i$  y un recuento del número de macromoléculas de cada especie,  $n_i$ . O sea, llevar a cabo lo que se llama un fraccionamiento del polímero.

Para que este fraccionamiento fuera ideal, habría que separar todas las macromoléculas que tengan un peso molecular  $M_i$  de las que tengan unos pesos  $M_{i+1}$  y  $M_{i-1}$ . Esto no solo no se puede lograr por ningún método, ni físico ni químico, sino que exigiría un esfuerzo desproporcionado para el fin que nos proponemos. En la práctica nos basta con separar un número prudencial de fracciones de forma que cada una tenga una distribución de tamaños comparativamente más estrecha que la original. Y ya que se trata de aplicar métodos estadísticos, resulta evidente que la información deducida de un fraccionamiento será tanto más cierta cuanto mayor sea el número de fracciones obtenidas. Generalmente, y para no alargar excesivamente el trabajo, se puede conseguir un buen fraccionamiento con 10 a 15 fracciones.

Las técnicas de fraccionamiento son todas, en esen-

cia, métodos de separación de especies macromoleculares basados en alguna propiedad que varía al hacerlo el tamaño molecular (solubilidad, difusión, velocidad de sedimentación, adsorción cromatográfica). Los métodos basados en las diferencias de solubilidad son los más utilizados por resultar, si no los más precisos, sí los más sencillos. La precipitación fraccionada es, dentro de estos métodos, el más usual; una de las técnicas experimentales para lograrla consiste en añadir a una disolución diluida de polímero un no-disolvente, de forma que por adiciones sucesivas de este precipitante se vayan haciendo insolubles en la disolución total las diversas especies macromoleculares, en orden decreciente de sus tamaños.

Hay que hacer notar que aunque corrientemente se utiliza el término precipitación, resultaría más correcto hablar de separación de fases líquido-líquido, ya que en la mayoría de los casos el polímero "precipita" en forma de gel viscoso que contiene gran cantidad de disolvente.

El tratamiento termodinámico completo de los sistemas polímero-disolvente exige considerarlos formados por un número elevadísimo de componentes (tantos como especies diferentes haya, y puede haber hasta  $10^4$  distintas). Y por tanto un diagrama de fase habría de ser representado en un espacio multidimensional del cual en el mejor de los casos solo se conocerían cuatro puntos seguros (los correspondientes a los cuatro primeros promedios de peso molecular). Por ello no es de extrañar que aún siendo iguales estos cuatro promedios, puedan exis

tir distribuciones diferentes (22). En la práctica para representar las mezclas de muchos componentes no hay más remedio - que recurrir a las llamadas secciones "cuasi-binarias" de un sistema ternario (disolvente y dos especies polímeras que solo difieran en su peso molecular).

Para conseguir una separación adecuada es preciso - partir de disoluciones diluídas, no mayores del 1% (26); cuando la concentración de partida es mayor suele presentarse el - llamado fraccionamiento inverso, de modo que las fracciones, - sobre todo las primeras, no se obtienen en orden de pesos moleculares decrecientes. Este fenómeno, observado por primera vez por Okamura (27), al precipitar con hexano etil-celulosa disuelta en benceno, se presenta para determinados sistemas disolvente-no disolvente y su estudio es interesante tanto desde el punto de vista teórico como aplicado (28). El disolvente - elegido para fraccionar debe ser bueno, pero no es exceso; es preferible utilizar un disolvente pobre, si ello es posible, - pues de esta forma solo se necesitará una pequeña cantidad de precipitante para separar la primera fracción.

Hacer un buen fraccionamiento es un trabajo paciente y laborioso. Esto, que es cierto para cualquier polímero, lo - es aún más para la celulosa, dadas su difícil solubilización y la elevada viscosidad de sus disoluciones. Pero es necesario - disponer de fracciones de celulosa con una distribución estrecha para muchos trabajos (mecanismos de degradación, comparación de los diferentes promedios moleculares, propiedades de -

flujo) en los cuales es de todo punto inaceptable la utilización de muestra degradadas en condiciones progresivamente enérgicas.

Debido a las dificultades que presenta el fraccionamiento de celulosa, para determinar su distribución molecular se ha recurrido -y aún se sigue haciendo- a un camino indirecto: la nitración o acetilación de la muestra de partida, y el fraccionamiento del derivado soluble obtenido. Este camino tiene graves inconvenientes, no solo en relación con la muy probable degradación de la celulosa de partida, sino también porque el derivado obtenido, aunque presente la misma distribución de tamaños, es muy fácil que además tuviese heterogeneidad química (diferentes valores del grado de sustitución en el total de la muestra), lo cual complica su fraccionamiento y obliga a hacerlo "cruzado".

A partir de 1934 empiezan a aparecer en la bibliografía algunas referencias de fraccionamiento directo de la celulosa, utilizando como disolvente diversos electrolitos fuertes. Cuando se neutralizan o diluyen las disoluciones resultantes - se regenera la celulosa, por descomposición del complejo o compuesto de adición que se había formado entre ella y el disolvente. Entre los disolventes utilizados figuran disoluciones de ácido fosfórico, de sosa y de zincato sódico. También se han usado el cuoxam y la cuprietilendiamina. Una revisión de todos estos métodos y la correspondiente dicusión se puede encontrar en (29). En este mismo trabajo, sus autores demuestrán

que no resulta posible la separación de la celulosa en fracciones de distinto peso molecular cuando se utiliza CED como disolvente y un ácido fuerte como precipitante. Por ello sustituyeron este precipitante enérgico por un líquido orgánico; observaron que los que mejor actuaban como precipitantes eran los alcoholes de cadena larga. Pero como el butanol es poco soluble en agua, llegaron a la conclusión de que el propanol y el glicerol son los mejores precipitantes de la celulosa disuelta en CED. Escogieron como más adecuado el propanol y demostraron, de acuerdo con lo encontrado previamente por otros autores (30) que se logra con él un fraccionamiento por tamaños moleculares basado en la disminución progresiva del grado de solvatación del complejo CED-celulosa. Así, los precipitados obtenidos son de este complejo y solubles en agua, recuperándose se la celulosa por descomposición de él.

También se destaca (29) que el grado de solvatación del complejo CED-celulosa decrece cuando la temperatura aumenta, y aumenta con la disminución de ésta. Por lo cual una fracción cualquiera precipitada a una determinada temperatura se re disuelve al enfriar y reprecipita al volver de nuevo a la temperatura original.

Los mismos autores, en un trabajo posterior (31), ya descubierto el cadoxeno, mostraron que también se podía utilizar el propanol como precipitante de las disoluciones de celulosa en cadoxeno, si bien debe emplearse diluido con agua (al 75%) para que no precipite también el hidróxido de cadmio. La

precipitación se realiza en forma de complejo cadmio-celulosa- que se descompone fácilmente por la acción de ácidos débiles - diluidos. Pero al fraccionar de este modo, solo consiguieron - obtener cinco fracciones, número demasiado bajo para trabajos- de investigación.

Se han hecho además otro fraccionamiento de celulosa disuelta en cadoxeno por precipitación con glicerol (32). Como quiera que en el fraccionamiento es necesaria una agitación vigorosa de la disolución, la presencia del glicerol, de elevada viscosidad, dificulta la perfecta homogeneización.

Mención aparte merecen los fraccionamientos sumati-- vos de celulosa por disolución fraccionada, en un caso utili-- zando CED como disolvente (33) y en otro cadoxeno (34).

Después de la revisión bibliográfica que hemos indi-- cado someramente en las páginas anteriores, decidimos fraccio-- nar celulosa por precipitación con n-propanol, utilizando como disolvente el cadoxeno, según la técnica que a continuación - describimos; logrando por primera vez un buen fraccionamiento- de celulosa en cadoxeno, sin los inconvenientes de los dos an-- teriormente citados.

La disolución de celulosa en cadoxeno se prepara a - la máxima concentración posible, 1,2 g por 100 cc de disolven-- te. Una vez alcanzada la total disolución se diluye con agua - (1:1) para rebajar su elevada viscosidad, y separamos los res-- tos no disueltos de forma que la disolución quede totalmente -

transparente, única forma de apreciar con exactitud la primera turbidez. Estos restos no disueltos han de estar en pequeña - cantidad y, lógicamente, son algo mayores cuando se fracciona - pasta de pepel que cuando se fracciona algodón.

La total clarificación de la disolución por eliminación de estos restos la conseguimos centrifugando a 18.000 rpm (38.000 g), en una centrífuga MSE con refrigeración, para que la temperatura no pase de 20°C. La disolución clarificada se - trasvasa a un matraz esférico de boca ancha provisto de una tu buladura lateral para burbujear nitrógeno. El matraz con la di solución se introduce en un baño termostático a 25°C y se agi ta mediante unas paletas que giran a velocidad regulable. La - agitación es vigorosa, y mientras está ocurriendo burbujeamos - nitrógeno para desplazar el oxígeno y que las operaciones ten gan lugar en "atmósfera" inerte. Una vez burbujead el nitróge - no se añade el precipitante (propanol acuoso al 75%) gota a go ta desde una bureta. Por cada 200 cc. de disolución 1:1 se ne - cesitan añadir algo más de 150 cc. de precipitante. Por ello - al llegar a las inmediaciones de la precipitación de la prime - ra fracción la adición de precipitante se hace con extrema len titud y dejando tiempo entre gota y gota para una perfecta ho - mogeneización. Es preciso tomar estas precauciones estric tamen - te ya que en la primera fracción tiende a precipitar la mayor - parte de la celulosa disuelta, y la única forma de evitar esto es una suma lentitud en la adición del propanol al 75%, de mo - do que dejemos alcanzar el equilibrio tras la adición de cada

gota. El peligro de precipitación excesiva de la primera fracción es mayor para el algodón que para la pasta de papel, pues es un efecto que ocurre de preferencia con los pesos moleculares elevados. De cualquier modo, supuesta bien precipitada la primera fracción en ambos casos, en el del algodón se obtienen las sucesivas en forma de película continua fina, mucho más fácil de manejar.

Una vez alcanzada la turbidez adecuada (para evaluar la ayuda mucho la experiencia) se suspende la adición de precipitante y la agitación y se deja reposar la mezcla durante un rato. Después llevamos el matraz tapado a un termostato de baja temperatura o a un frigorífico, a 7°C; al disminuir la temperatura el precipitado (la turbidez) se redisuelve. Y vuelve a precipitar cuando, tras unas horas de estar a 7°C, llevamos el matraz al baño a 25°C. Lo dejamos toda la noche y a la mañana siguiente se decanta y centrifuga el líquido sobrenadante - hasta dejarlo transparente, sin que pase su temperatura de 20°C.

Una vez recogida la fracción del modo que ahora diremos, se repiten en el líquido restante los mismos pasos explicados hasta ahora, hasta agotar el peso de celulosa que pusimos.

Las fracciones se recogen en forma de tenue película adherida al fondo del matraz, excepto las últimas que salen en forma de copos. El líquido sobrenadante, al centrifugarlo, de-

posita también en el fondo de los tubos una capa de complejo - cadmio-celulosa. En ambos casos se desprende la película del fondo de los recipientes agitando con acético acuoso (10%), - que destruye el complejo y regenera la celulosa cuantitativa-- mente. Reunida toda la fracción se filtra en crisol tarado, y se lava con agua destilada repetidamente, para eliminar el ácido; a continuación, y sucesivamente, lavamos con etanol, acetona y benceno, tras lo cual se seca a vacío y pesa. Las fracciones quedan en forma de fina película o copos blancos, que se - disuelven con facilidad al hacer las viscosimetrías. Cuando la fracción obtenida es excesiva, de mucho peso relativo, es difícil de lavar y secar y retiene muchos restos de ácido que la - hacen obscurecer con el paso del tiempo. Pero si el fracciona- miento se hace cuidadoso no llega a ocurrir esto.

Para precipitar cada fracción se necesita mayor volumen de precipitante que para la anterior, por lo general. Para obtener la última se acidifica el líquido con acético glacial- y se calienta a 40°C durante un pequeño tiempo, tras lo cual - se trabaja igual que las demás, salvo que se la lava con agua- muchas más veces. Esta última fracción suele tener un peso mo- lecular menor de 25.000 y no es caracterizable mediante las - técnicas viscosimétricas, según vimos en otro lugar.

A lo largo de nuestro trabajo hemos realizado 8 fraccionamientos, tres de algodón y 5 de pasta de papel (bisulfito de eucalipto, blanqueado). Entre ellos hay dos parejas de fraccionamientos paralelos, hechos con objeto de comprobar la re--

producibilidad de nuestra técnica. En los dos casos se dió, como veremos más adelante, una práctica superposición de las curvas de distribución, lo que nos prueba la excelente reproducibilidad del método. También hicimos otro fraccionamiento con 6 g. de pasta, quedando en total 1200 cc. de disolución 1:1, con los cuales se consiguieron muy buenos resultados, utilizándose estas fracciones para establecer la ecuación viscosimétrica de celulosa fraccionada.

Para establecer la bondad de un fraccionamiento, además de comprobar su reproducibilidad, como antes hemos dicho, se utilizan dos criterios (25). En primer lugar, la suma de los pesos de las fracciones debe ser igual al peso de polímero originalmente disuelto dentro de los errores experimentales, acostumbrándose a considerar como buena una recuperación del 95% de la muestra original. Y, además, la suma ponderada de las viscosidades intrínsecas de las fracciones ha de coincidir con la viscosidad intrínseca de la muestra sin fraccionar, o sea  $[\eta] = \sum w_i \cdot [\eta]_i$ . Si el sumatorio es mayor, se debería a pérdida del material de bajo peso molecular; si es menor, será señal de que ha ocurrido degradación durante el fraccionamiento; en ambos casos, éste no se podría dar por bueno. En nuestro trabajo se cumplen muy bien los dos criterios, lo cual nos permite afirmar la bondad del método.

En la Tabla V damos los datos de adición de precipitante, peso de cada fracción y su viscosidad intrínseca, para dos fraccionamientos paralelos de pasta de papel. Como podemos

apreciar, la concordancia es muy buena.

TABLA V

DATOS DE DOS FRACCIONAMIENTOS PARALELOS DE PASTA DE PAPEL

<u>Fracción</u>	<u>Volumen de precipitante (cc)</u>		<u>Peso de la fracción (cg)</u>		<u>Viscosidad intrínseca (dl/g)</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
1	151,8	150,1	5,82	10,10	8,80	9,35
2	4,6	4,5	8,12	3,56	7,60	7,40
3	5,3	5,0	8,26	3,43	6,45	6,90
4	6,7	4,9	2,42	4,36	5,40	5,70
5	4,7	4,7	4,23	3,48	5,00	5,55
6	4,4	3,8	3,50	3,01	4,30	4,75
7	6,2	5,8	5,55	6,48	3,65	4,25
8	5,8	4,8	3,70	3,78	3,24	3,83
9	7,0	5,7	4,67	4,20	3,14	3,44
10	6,7	5,6	3,18	3,09	2,60	2,54
11	9,4	8,3	4,83	4,21	1,76	2,34
12	11,7	11,0	4,31	5,51	1,68	1,88
13	18,6	15,8	5,85	5,10	1,35	1,61
14	29,7	26,1	4,43	5,08	0,90	0,95
15	AcOH	AcOH	10,42	12,42	< 0,70	< 0,70

Entre ambos fraccionamientos hay disueltos 1,64 g. - de celulosa. La eficiencia del A será  $0,7929/0,82 = 96\%$ . Y la del B:  $0,7781/0,82 = 95\%$ .

## 5) - ECUACION VISCOSIMETRICA

La determinación de ecuaciones viscosimétricas para polímeros fraccionados exige encontrar previamente un sistema adecuado disolvente-no disolvente para el fraccionamiento. En el apartado correspondiente de esta memoria hemos estudiado la puesta a punto de un sistema adecuado para fraccionar celulosa.

Al no disponerse de este sistema los intentos previos se hicieron utilizando disolventes de elevado poder degradativo (cuprietilendiamina, sobre todo) o bien nitrando la celulosa a fraccionar y fraccionando el nitrato obtenido.

Por ser este segundo método el más utilizado hasta ahora, veamos las ventajas e inconvenientes que presenta. La ventaja mayor desde luego es la facilidad con que se obtienen las ecuaciones viscosimétricas por este último método. La nitración de la celulosa, su posterior fraccionamiento y la determinación del peso molecular de las fracciones por un método absoluto son temas muy trabajados desde que los comenzó Staudinger (35-38).

Pero esta ventaja tiene como contrapartida serios inconvenientes, de los cuales el mayor es la degradación a que se somete el material de partida que queremos estudiar. En efecto, los disolventes de la celulosa anteriores al cadoxeno-

la degradan lo suficientemente como para falsear los resultados; y la transformación de la celulosa en un derivado soluble también tiene sus dificultades a este respecto.

Nosotros hemos seguido un camino mucho más seguro: - el fraccionamiento directo de la celulosa disuelta en cadoxeno y la determinación del peso molecular de las fracciones obtenidas; camino que no se había seguido hasta ahora por no contar con una buena técnica de fraccionamiento, que es la que nosotros hemos puesto a punto.

La determinación del peso molecular de las fracciones, transformadas en nitrato de celulosa, está descrita en el capítulo correspondiente. Teniendo en cuenta los valores allí-dados, y el peso de la unidad monomérica en cada caso, reducimos los pesos moleculares obtenidos a los correspondientes a - celulosa ( $M_0 = 162$ ). De esta celulosa fraccionada hemos hallado los valores de la viscosidad intrínseca, recogiendo todos - los datos en la Tabla VI.

TABLA VIDETERMINACION DE LA ECUACION VISCOSIMETRICA

<u>Fracción</u>	<u><math>\bar{M}_n \cdot 10^{-3}</math></u>	<u><math>M_o</math></u>	<u><math>\bar{M}_n \cdot 10^{-3}</math> celulosa</u>	<u><math>[\eta]_{25^\circ \text{ cel.}}</math></u>
2	603	251	389	8,16
5	460	281	265	5,96
7	372	265	227	5,00
9	218	249	142	3,17
10	162	260	101	2,37
11	113	249	73	1,77

Representamos en coordenadas logarítmicas (Figura 6) los datos de las dos últimas columnas de la tabla ( $[\eta]$  vs.  $\bar{M}_n$ ) y obtenemos una recta cuyos valores de ordenada en el origen y pendiente son, respectivamente:

$$K = 5,23 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha = 0,93$$

siendo  $K$  y  $\alpha$  los parámetros de la expresión:  $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ .

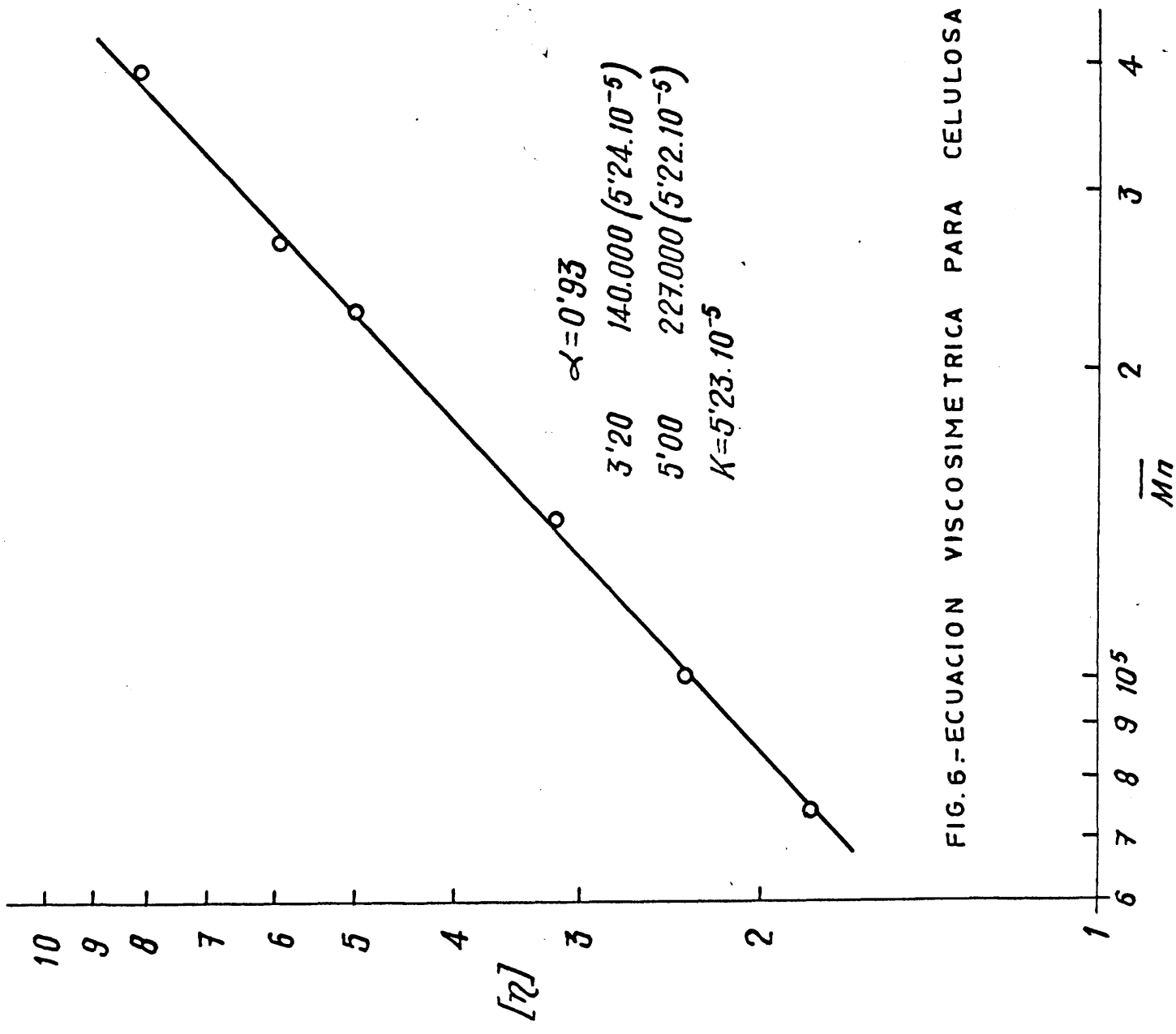


FIG. 6.-ECUACION VISCOSIMETRICA PARA CELULOSA FRACCIONADA.

II - DISTRIBUCION MOLECULAR

1) - CURVAS DE DISTRIBUCION EXPERIMENTALES

Una vez obtenidos los datos del fraccionamiento (volumen de precipitante utilizado, peso y viscosidad intrínseca de cada fracción), se presenta el problema de calcular a partir de ellos la distribución de pesos moleculares en la muestra de partida. Para esto se determina el porcentaje del peso de cada fracción respecto al total, siendo estos valores los que llamamos  $w_i$ ; estos porcentajes, acumulados a partir de la última fracción, los denominamos  $\sum_{j=u}^i w_j$ ; y el de la primera fracción vale 100. Aún calculamos un nuevo porcentaje  $m_i$  que viene dado por la expresión:

$$m_i = \frac{1}{2} w_i + \sum_{j=u}^{i-1} w_j$$

Esta expresión está basada en la suposición de Schulz (39) de que la mitad del peso de una fracción cualquiera tiene un tamaño molecular superior al valor medio hallado para toda la fracción, y la otra mitad tiene un tamaño molecular inferior al de la media. Esta suposición evidentemente es una aproximación, pero se ha mostrado útil en el tratamiento de los datos de fraccionamiento. Y es desde luego una forma de reconocer que las fracciones siguen siendo heterogéneas, aunque lo sean menos que la muestra sin fraccionar.

La expresión de Schulz, por tanto, consigue corregir la heterogeneidad de cada fracción, suponiendo que la distribución dentro de ella es estrecha, y simétrica alrededor del peso molecular promedio; ahora bien, en el caso de la primera fracción no existe ninguna otra de mayor peso molecular a la que acumularle la mitad de su peso, y por ello propuso el mismo Schulz (40) que para ella, la fracción de peso molecular más elevado, se calculase el porcentaje  $m_i$  según la fórmula:

$$(m_i)_1 = \sum_{j=u}^{i-1} w_j$$

En cualquier caso, la exactitud de los porcentajes  $m_i$  así calculados depende de que el fraccionamiento ocurra según el esquema que hemos considerado. Y para que este esquema sea cierto deben evitarse las variaciones excesivas de peso entre una fracción y sus vecinas, de modo que todas se obtengan del mismo peso, aproximadamente. Para ello es muy necesario el dominio de la técnica de fraccionamiento, ya que el peso de cada fracción se deduce por estimación visual de la turbidez de la disolución; la apreciación de la turbidez mediante instrumentos (fotocolorímetros, por ejemplo) está poco desarrollada y no es aplicable de modo general.

Según se ha demostrado utilizando polímeros marcados con isótopos radioactivos (41), cualquier fracción se solapará con los adyacentes de modo asimétrico, y más allá de los pesos moleculares medios de ellas, que es el solapamiento máximo ad-

mitido en las suposiciones de Schulz. Haseley (42) desarrolló un método para corregir este solapamiento, acumulando a cada fracción las partes de las adyacentes que no cumplen con las condiciones citadas. Aunque obtuvo mejores resultados, también su método implica suposiciones si queremos que no se complique demasiado. Y no parece compensarse el esfuerzo con los resultados obtenidos.

En definitiva, podemos asegurar que sólo los métodos estadísticos de los que hablaremos más adelante consideran los solapamientos que ocurren en todo el fraccionamiento.

De acuerdo con lo indicado por Schulz, hemos calculado los porcentajes  $m_i$ . Con ellos y los pesos moleculares (logrados mediante la ecuación viscosimétrica que se da en otro apartado de la memoria), podemos construir la curva de distribución integral,  $m_i$  vs.  $M$ . Hemos construido una de estas curvas (Figura 7) para algodón hidrófilo, con los datos que indicamos en la Tabla VII.

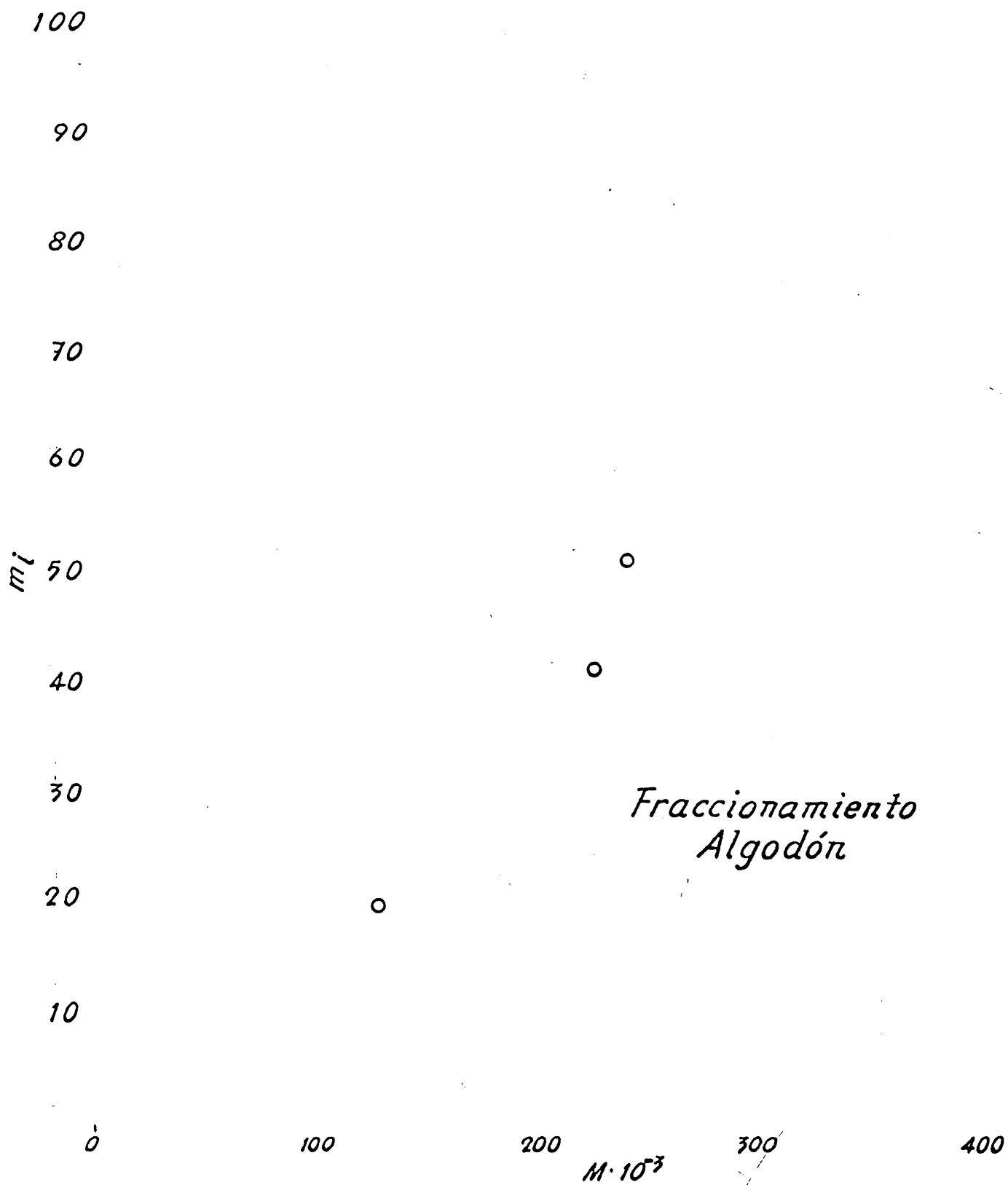


FIG. 7 - CURVA DE DISTRIBUCION INTEGRAL.

TABLA VIIFRACCIONAMIENTO DE ALGODON HIDROFILO

<u>Frac.</u>	<u>Peso (g)</u>	<u>% w<sub>i</sub></u>	<u><math>\sum_{j=1}^i w_j</math></u>	<u>% m<sub>i</sub></u>	<u>[<math>\eta</math>]</u>	<u>log [<math>\eta</math>]</u>	<u>log M</u>	<u>M. 10<sup>-3</sup></u>
1	0,0944	9,16	100,00	90,84	8,80	0,9445	5,6193	416
2	0,0548	5,32	90,84	88,18	7,85	0,8949	5,5660	368
3	0,0747	7,25	85,52	81,90	7,10	0,8513	5,5191	330
4	0,0749	7,27	78,27	74,63	6,37	0,8041	5,4684	294
5	0,1609	15,62	71,00	63,19	5,96	0,7752	5,4373	274
6	0,1037	10,06	55,38	50,35	5,25	0,7202	5,3782	239
7	0,0909	8,82	45,32	40,91	4,96	0,6955	5,3516	225
8	0,1011	9,81	36,50	31,60	4,27	0,6304	5,2816	191
9	0,1495	14,51	26,69	19,43	2,94	0,4683	5,1073	128
10	0,1131	10,98	12,18	6,69	1,90	0,2788	4,9035	80
11	0,0124	1,20	1,20	0,60	<0,7	---	---	(20)

La eficiencia del fraccionamiento es:  $1,0304/1,0712 = 96\%$ .

En las Tablas VIII y IX figuran los datos de los dos fraccionamientos paralelos de pasta de papel que antes reseñamos en la Tabla V, para construir con ellos la curva de distribución integral (Figura 8).

TABLA VIII

FRACCIONAMIENTO A DE PASTA DE PAPEL

<u>Frac.</u>	<u>Peso (g)</u>	<u>% w<sub>i</sub></u>	<u><math>\sum_{j=15}^i w_j</math></u>	<u>% m<sub>i</sub></u>	<u>[<math>\eta</math>]</u>	<u>log [<math>\eta</math>]</u>	<u>log M</u>	<u>M.10<sup>-3</sup></u>
A - 1	0,0582	7,34	100,00	92,66	8,80	0,9445	5,6193	416
A - 2	0,0812	10,24	92,66	87,54	7,60	0,8808	5,5509	356
A - 3	0,0826	10,42	82,42	77,21	6,45	0,8096	5,4743	298
A - 4	0,0242	3,05	72,00	70,42	5,40	0,7324	5,3913	246
A - 5	0,0423	5,33	68,95	66,29	5,00	0,6990	5,3553	227
A - 6	0,0350	4,41	63,62	61,41	4,30	0,6335	5,2849	193
A - 7	0,0555	7,00	59,21	55,71	3,65	0,5632	5,2093	162
A - 8	0,0370	4,67	52,21	49,88	3,24	0,5105	5,1527	142
A - 9	0,0467	5,90	47,54	44,59	3,14	0,4969	5,1381	137
A - 10	0,0318	4,01	41,64	39,65	2,60	0,4150	5,0500	112
A - 11	0,0483	6,09	37,65	34,59	1,76	0,2455	4,8677	74
A - 12	0,0431	5,43	31,54	28,82	1,68	0,2253	4,8460	70
A - 13	0,0585	7,38	26,11	22,42	1,35	0,1303	4,7439	55
A - 14	0,0443	5,59	18,73	15,93	0,90	-0,0458	4,5545	36
A - 15	0,1042	13,14	13,14	6,57	<0,7	---	---	(20)

TABLA IXFRACCIONAMIENTO B DE PASTA DE PAPEL

<u>Frac.</u>	<u>Peso (g)</u>	<u>% w<sub>i</sub></u>	<u><math>\sum_{j=15}^i w_j</math></u>	<u>% m<sub>i</sub></u>	<u>[<math>\eta</math>]</u>	<u>log [<math>\eta</math>]</u>	<u>log M</u>	<u>M.10<sup>-3</sup></u>
B - 1	0,1010	12,98	100,00	87,01	9,35	0,9708	5,6476	444
B - 2	0,0356	4,57	87,01	84,72	7,40	0,8692	5,5384	345
B - 3	0,0343	4,41	82,44	80,24	6,90	0,8388	5,5057	320
B - 4	0,0436	5,60	78,03	75,23	5,70	0,7559	5,4165	261
B - 5	0,0348	4,47	72,43	70,20	5,55	0,7443	5,4041	254
B - 6	0,0301	3,87	67,96	66,02	4,75	0,6776	5,3324	215
B - 7	0,0648	8,33	64,09	59,93	4,25	0,6284	5,2795	190
B - 8	0,0378	4,86	55,76	53,33	3,83	0,5832	5,2309	170
B - 9	0,0420	5,40	50,90	48,20	3,44	0,5366	5,1807	152
B - 10	0,0309	3,97	45,50	43,51	2,54	0,4048	5,0390	109
B - 11	0,0421	5,41	41,53	38,83	2,34	0,3692	5,0007	100
B - 12	0,0551	7,08	36,13	32,58	1,88	0,2742	4,8986	79
B - 13	0,0510	6,55	29,04	25,77	1,61	0,2041	4,8232	67
B - 14	0,0508	6,53	22,49	19,23	0,95	-0,0223	4,5798	38
B - 15	0,1242	15,96	15,96	7,98	<0,7	---	---	(20)

Como antes vimos, en el fraccionamiento A, la eficiencia es:  
 0,7929 / 0,82 = 96%. Y para el B, 0,7781 / 0,82 = 95%.

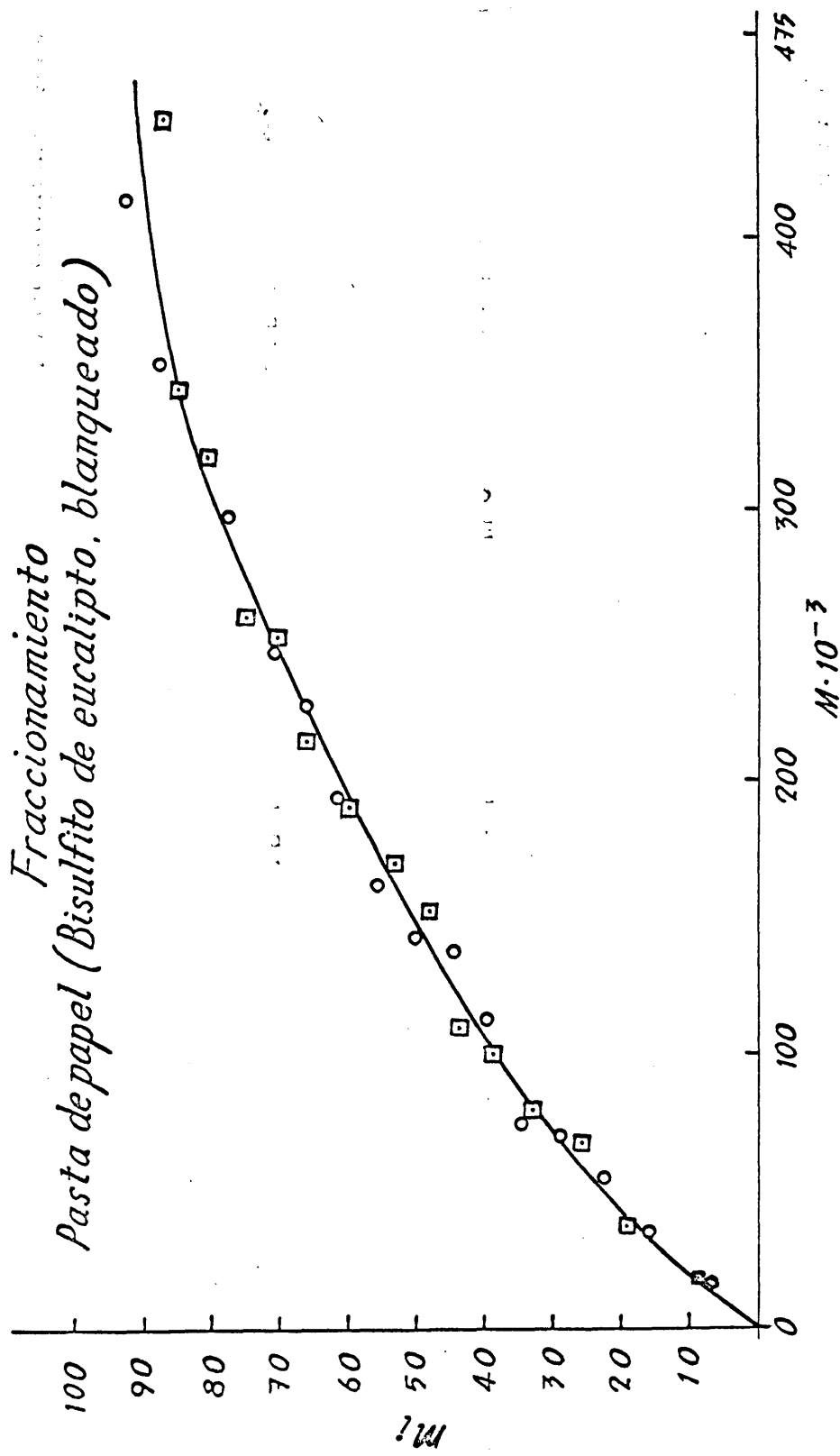


FIG. 8 - CURVA DE DISTRIBUCION INTEGRAL.

Como vemos en la figura 8, la reproducibilidad de es tos dos fraccionamientos paralelos de pasta de papel es muy - buena, por lo cual hemos trazado la curva integral más proba-- ble, que presenta la ventaja de compensar los posibles errores de cualquier de los dos fraccionamientos.

De las curvas acumuladas podemos pasar a las diferenen ciales por diferenciación gráfica. La curva diferencial en el caso del algodón presentará un máximo acusado, mientras que pa ra la pasta de papel la distribución es más amplia, ya que su curva integral es del tipo "J", como corresponde al estado de mayor degradación de la celulosa, que fué sometida a procesos- drásticos.

2) - FUNCIONES DE DISTRIBUCION

Es evidente que para el manejo de los datos de distribución molecular resulta más conveniente trabajar con parámetros que con gráficas. Hay ocasiones en que la distribución se puede ajustar a una función analítica de dos o más parámetros; estas funciones suelen ser empíricas, y todo consiste en comprobar si los datos de fraccionamiento se ajustan a ellas. No conviene olvidar que la representación por el método de Schulz es realmente un histograma de frecuencias sobre el que dibujamos de modo arbitrario una curva continua.

La primera función de distribución utilizada para estos fines fué propuesta por Lansing y Kraemer (43) y es de la forma:

$$D(M) = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \frac{1}{M} \exp \left( - \frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0} \right)$$

donde  $D(M)$  es la función de distribución diferencial y los parámetros ajustables son  $\beta$  y  $M_0$ ; éste último es el máximo de la curva de distribución diferencial, y  $\beta$  caracteriza la anchura de la distribución. Conviene advertir que de ahora en adelante la expresión que figure detrás de la abreviatura  $\exp$  será considerada como exponente de una potencia de base  $e$ .

Integrando la función anterior se obtienen los dife-

rentes promedios del peso molecular. Por su utilidad, fué tomada por Wesslau (44) para ajustarla a los datos del fraccionamiento de polietileno. El polietileno con que trabajó Wesslau tiene una curva de distribución integral de tipo "J", que se ajusta muy bien a una recta cuando los porcentajes  $m_i$  se toman en papel probabilístico y en abcisas se ponen los logaritmos de  $M$ . Entonces, la función de Lansing y Kraemer, integrada, adopta la forma:

$$I(M) = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\ln M} \frac{1}{M} \exp \left( - \frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0} \right) dM$$

Se pueden calcular  $M_0$  y  $\beta$  de la representación gráfica de la recta, en papel probabilístico,  $m_i$  vs.  $\ln M$ . En esta recta, la abcisa para  $m_i = 50\%$  es el valor de  $M_0$ ; y  $\beta$  se obtiene de su pendiente, en la forma que después explicaremos. Determinados de esta forma  $M_0$  y  $\beta$ , sólo queda resolver la integral que antes pusimos, y así obtenemos los diferentes promedios del peso molecular en función de los parámetros de la distribución.

Con posterioridad se ha seguido utilizando esta función para estudiar la distribución del polietileno de alta densidad (45). También se ha aplicado al polipropileno, pero sólo se le ajusta bien para valores de  $m_i$  comprendidos en el intervalo 5-90% (46).

Otra función interesante es la propuesta por Schulz-

(23):

$$D(M) = \frac{(-\ln a)^{b+2}}{\Gamma(b+2)} M^{b+1} \cdot a^M$$

en la que  $a$  y  $b$  son dos parámetros ajustables y  $\Gamma(b+2)$  es la función gamma de  $b+2$ ;  $a$  varía entre 0,990 y 1,000;  $b$  es un número entero positivo que para valores entre 6 y 8 aproxima la distribución a la normal de Gauss, y que varía inversamente con la anchura de la distribución.

La aplicación práctica de la función de Schulz se puede hacer por varios métodos, como son los propuestos por Boyer (47) y Mussa (48), que sirven para ajustar los datos de fraccionamiento a la función.

Por último tenemos la de Tung (49), que es de la forma:

$$D(M) = ab \cdot M^{b-1} \cdot \exp(-a \cdot M^b)$$

A semejanza con la función de Schulz,  $b$  varía inversamente con la anchura de la distribución. En realidad, se ha demostrado (50) que las curvas calculadas a partir de ambas funciones, la de Schulz y la de Tung, son idénticas dentro de los errores experimentales del fraccionamiento. La de Tung, sin embargo, presenta la ventaja de poder ser integrada analíticamente de modo muy fácil. En efecto,

$$I(M) = \int_0^M D(M) dM = \int_0^M ab \cdot M^{b-1} \cdot \exp(-a \cdot M^b) = 1 - \exp(-a \cdot M^b)$$

$$\text{O sea, } 1/\exp(a.M^b) = 1 - I(M) ; \ln\left(1/[1-I(M)]\right) = a.M^b .$$

$$\text{O lo que es igual: } 2,303 \log\left(1/[1-I(M)]\right) = a.M^b ;$$

$$\log 2,303 + \log \log\left(1/[1-I(M)]\right) = \log a + b \cdot \log M.$$

$$\log \log\left(1/[1-I(M)]\right) = \log(a/2,303) + b \cdot \log M.$$

Representando pues los valores

$$\log \log\left(1/[1-I(M)]\right) \text{ vs. } \log M$$

(se toman para  $I(M)$  los datos  $m_i$ ), obtendremos una recta - de pendiente  $b$  y ordenada en el origen  $\log(a/2,303)$ .

En nuestro caso, hemos aplicado a los resultados de los fraccionamientos de pasta de papel los tratamientos de - - Tung y Wesslau. Para el fraccionamiento de algodón, que no tiene una distribución integral en "J" sino en "S", no se pueden aplicar estos métodos de estudio de la distribución molecular.

3) - METODO DE TUNG

La función de distribución usada por Tung, como antes vimos, es de muy fácil integración. También son muy fáciles de calcular, a partir de ella, los valores de los diferentes promedios moleculares.

En el caso del promedio en número, su expresión general es:

$$\bar{M}_n = \left[ \int_0^{\infty} D(M) M^{-1} dM \right]^{-1}$$

Debemos hacer una salvedad respecto a los límites de integración, aplicable igualmente a las expresiones de los demás promedios. Como ya hicieron notar Mussa (48) y Wesslau (44), los límites de integración reales no son 0 e  $\infty$ , sino 1 y un número muy elevado (que no llega a ser  $\infty$ , lógicamente). A pesar de ello, se introduce poco error con esta alteración de los límites, y sin embargo el cálculo matemático se facilita mucho, sea cual sea la función de distribución que estudiemos.

$$\begin{aligned} \text{Por tanto, podemos poner: } \bar{M}_n &= \left[ \int_0^{\infty} D(M) M^{-1} dM \right]^{-1} \\ &= \left[ \int_0^{\infty} ab.M^{b-1} \cdot \exp(-a.M^b) \cdot M^{-1} dM \right]^{-1}. \quad \text{Ahora bien,} \end{aligned}$$

$$\int_0^{\infty} ab.M^{b-1} \cdot \exp(-a.M^b) \cdot M^{-1} dM = a^{1/b} \int_0^{\infty} \exp(-a.M^b) \cdot a^{-1/b} \cdot M^{-1} \cdot ab.M^{b-1} dM = a^{1/b} \cdot \Gamma(1 - 1/b) .$$

Ya que la función gamma de un número cualquiera  $n$  vale:

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} \exp(-x) \cdot x^{n-1} dx. \text{ Y en nuestro caso, } x = a.M^b \text{ y}$$

$$n = 1 - 1/b.$$

$$\text{O sea, } \bar{M}_n = \left[ a^{1/b} \cdot \Gamma(1 - 1/b) \right]^{-1} .$$

En cuanto al promedio en peso, su expresión general

$$\begin{aligned} \text{es: } \bar{M}_w &= \int_0^{\infty} D(M) M dM . \text{ Es decir,} \\ \bar{M}_w &= \int_0^{\infty} ab.M^{b-1} \cdot \exp(-a.M^b) \cdot M dM = \\ &= a^{-1/b} \int_0^{\infty} \exp(-a.M^b) \cdot a^{1/b} \cdot M \cdot ab.M^{b-1} dM. \end{aligned}$$

Por razonamientos similares a los anteriores, queda:

$$\bar{M}_w = a^{-1/b} \cdot \Gamma(1 + 1/b)$$

También podemos hallar el promedio viscoso, cuya expresión general es:

$$\bar{M}_v = \left[ \int_0^{\infty} D(M) M^{\alpha} dM \right]^{1/\alpha}$$

siendo  $\alpha$  el exponente de la ecuación viscosimétrica.

$$\begin{aligned} \text{Ahora bien, } \int_0^{\infty} D(M) M^{\alpha} dM &= \int_0^{\infty} ab.M^{b-1} \cdot \exp(-a.M^b) \cdot M^{\alpha} dM = \\ &= a^{-\alpha/b} \int_0^{\infty} \exp(-a.M^b) \cdot a^{\alpha/b} \cdot M^{\alpha} \cdot ab.M^{b-1} dM = a^{-\alpha/b} \cdot \Gamma(1 + \alpha/b) \end{aligned}$$

Como  $(a^{-\alpha/b})^{1/\alpha} = a^{-1/b}$ , se tiene,  $\bar{M}_v = a^{-1/b} \left[ \Gamma(1 + \alpha/b) \right]^{1/\alpha}$

Una vez determinados los diferentes promedios, se pueden hallar los índices de dispersidad; el más sencillo,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ , valdrá:

$$\bar{M}_w / \bar{M}_n = a^{-1/b} \cdot \Gamma(1+1/b) / a^{-1/b} \cdot \left[ \Gamma(1-1/b) \right]^{-1} = \Gamma(1+1/b) \cdot \Gamma(1-1/b)$$

Calculados los valores de los parámetros  $a$  y  $b$ , según explicaremos a continuación, los de la función gamma se toman de una tabla matemática (51). Ahora bien, Howard (52) ha demostrado que es erróneo el cálculo del promedio en número según la expresión anteriormente obtenida; debido a que las funciones gamma resultan alteradas con las aproximaciones en los límites de integración, necesarias para resolver la integral. Por ello ha propuesto utilizar otros valores en lugar del promedio en número; pero tampoco se obtienen resultados satisfactorios, sobre todo cuando el valor de  $b$  está en las proximidades de la

unidad. Si esto ocurre, no debemos utilizar los parámetros de la función de Tung para calcular los valores de  $\overline{M}_n$ , ni los índices de heterogeneidad.

Para comprobar la adecuación de los datos de nuestro fraccionamiento de pasta de papel a la función de distribución de Tung utilizamos los dos paralelos, cuyos valores  $m_i$  vs. M hemos representado en la Figura 8. En esta gráfica hemos dibujado la curva integral más probable entre los dos fraccionamientos. Y a partir de esta curva tomamos algunos porcentajes  $m_i$  y los correspondientes pesos moleculares. Con estas parejas de valores iniciamos la Tabla X, en cuya tercera columna figuran los logaritmos de los pesos moleculares. Y en las dos últimas los valores  $\frac{1}{1-m_i}$  y  $\log \frac{1}{1-m_i}$ , que necesitamos para construir la gráfica de la función de distribución de Tung.

TABLA X

DATOS PARA EL CALCULO DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION

<u>% <math>m_i</math></u>	<u>M. <math>10^{-3}</math></u>	<u>log M</u>	<u><math>\frac{1}{1-m_i}</math></u>	<u>log <math>\frac{1}{1-m_i}</math></u>
30	72	4,8573	1,428	0,1547
40	106	5,0253	1,667	0,2219
50	151	5,1790	2,000	0,3010
60	197	5,2945	2,500	0,3979
70	246	5,3909	3,333	0,5228
80	308	5,4886	5,000	0,6990
85	348	5,5416	6,667	0,8240
90	422	5,6253	10,000	1,0000

De acuerdo con esto, hacemos la recta

$\log \log \frac{1}{1 - m_i}$  vs.  $\log M$  para lo cual representamos los valores de  $\log \frac{1}{1 - m_i}$  frente a los de  $\log M$ , en papel semilogarítmico (Figura 9). Según lo que antes dijimos, el parámetro  $b$  es la pendiente de esta recta, y en nuestro caso resulta valer 1,08. Para calcular la ordenada en el origen (el de abcisa  $\log M = 0$ ) tomamos un punto bien definido en la recta, por ejemplo el valor  $\log \frac{1}{1 - m_i} = 1$  que se da para la abcisa  $\log M = 5,64$ ; y a partir de él extrapolamos a  $\log M = 0$ .

Según antes vimos:

$$\log \log \frac{1}{1 - m_i} = \log \frac{a}{2,303} + b \log M.$$

$$\text{Sustituyendo: } \log 1 = \log \frac{a}{2,303} + 1,08 \cdot 5,64;$$

$$\text{luego } a = 1,87 \cdot 10^{-6}.$$

Al estar el valor de  $b$  muy próximo a la unidad no es posible calcular el promedio en número. Para el promedio en peso la expresión es:  $\bar{M}_w = a^{-1/b} \cdot \Gamma(1 + 1/b)$ .

Como  $1/b = 1/1,08 = 0,93$ , aplicando logaritmos al valor de  $a$  resulta ser  $a^{-1/b} = 2,12 \cdot 10^5$ . y como  $\Gamma 1,93 = 0,97$ , queda en definitiva:  $\bar{M}_w = 2,06 \cdot 10^5$ .

$$\text{Y para el promedio viscoso, } \bar{M}_v = a^{-1/b} \left[ \Gamma(1 + \alpha/b) \right]^{1/\alpha}$$

$$\text{Como } b = 1,08 \text{ y } \alpha = 0,93, \quad 1 + \alpha/b = 1,86 \text{ y } \frac{1}{\alpha} = 1,075.$$

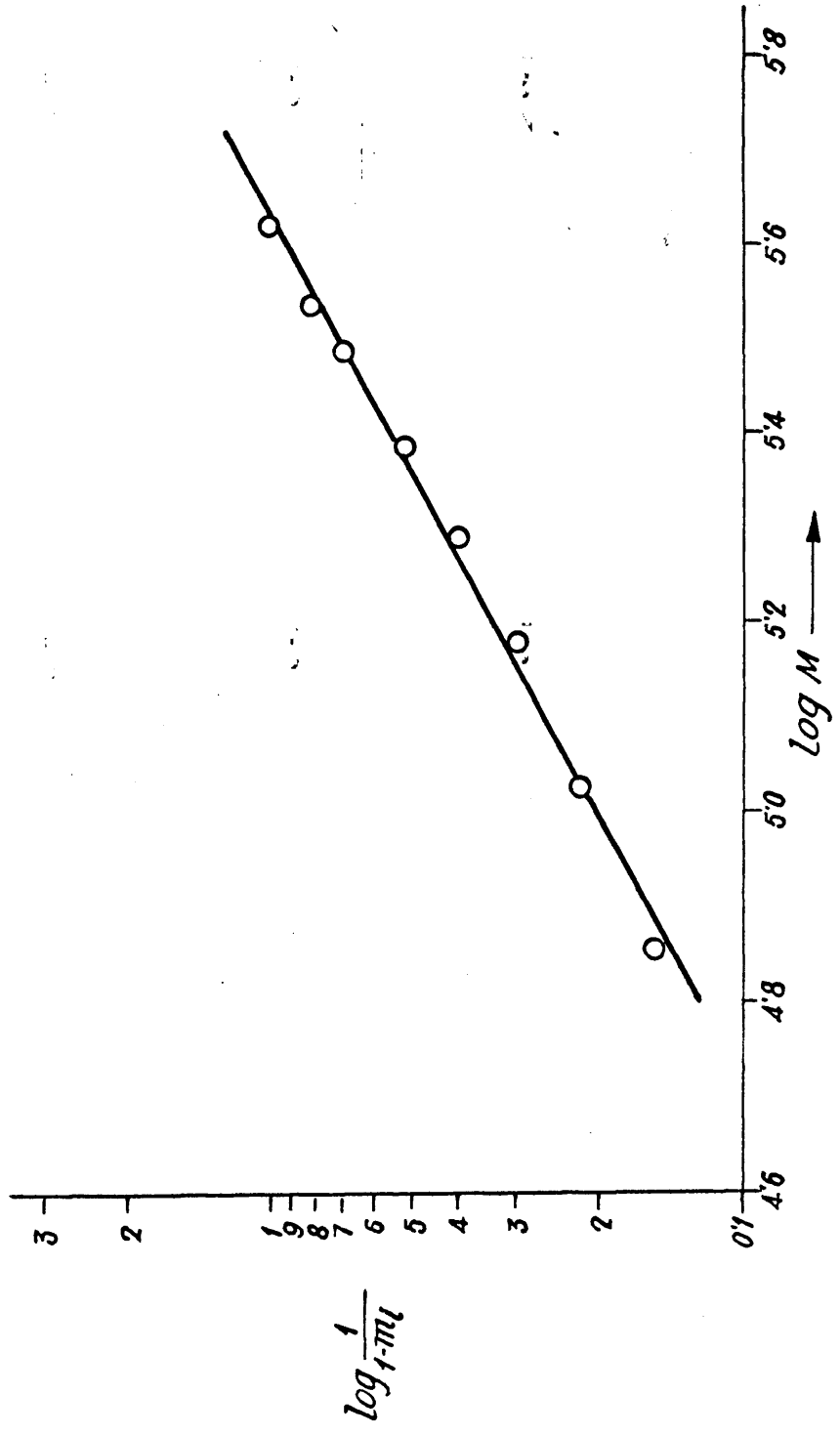


FIG. 9.—METODO DE TUNG PARA EL FRACCIONAMIENTO DE PASTA DE PAPEL.

Y resulta :  $\bar{r} = 0'95 \cdot (0'95)^{1'075} = 0'95$  , tomando-  
logaritmos.

$$\text{Luego } \bar{M}_v = 2'12 \cdot 10^5 \cdot 0'95 = 2'01 \cdot 10^5 .$$

4) - METODO DE WESSLAU

Como sabemos, la curva de distribución normal (de Gauss) viene dada por la expresión :

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp \left[ -\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2} \right] dx$$

siendo  $\sigma$  la desviación típica. Si hacemos  $x = \ln M$ ,  $x_0 = \ln M_0$  y  $\sigma\sqrt{2} = \beta$ , nos quedará una integral evaluable,

$$y = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\ln M} \frac{1}{M} \cdot \exp \left( -\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0} \right) dM$$

que es precisamente la integral de la función de distribución de Lansing y Kraemer,

$$D(M) = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \frac{1}{M} \exp \left( -\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0} \right) .$$

Ya dijimos anteriormente que muchas distribuciones quedan bien descritas por esta función logaritmico-normal. Pero en algunos casos la distribución experimental del polímero se desvía de esta teórica de modo ligero, sobre todo para pesos moleculares altos, curvándose hacia valores más elevados de la ordenada. Esta desviación hasta cierto punto se puede esperar, debido a que la distribución logaritmico-normal se apro

xima asintóticamente a  $\infty$ . Una forma de corregir la curvatura en los pesos moleculares altos, mientras que la distribución se conserva casi igual en los bajos, es modificar la ecuación anterior con la introducción de un nuevo parámetro,  $f$ ; de forma que en lugar de  $1/\beta\sqrt{\pi}$  nos queda  $f/\beta\sqrt{\pi}$  (53). El valor de  $f$  se calcularía representando para diversos de él las líneas  $m_i/f$  vs.  $\ln M$ , en papel probabilístico; por tanteos llegaríamos al valor más adecuado, que dé una buena línea recta.

Cuanto más elevado es el peso molecular promedio de la muestra de partida, mayor es  $f$ , que suele oscilar entre 1,00 y 1,30. En nuestro caso no ha sido preciso introducir este factor correctivo,  $f$ , y hallamos el valor de los diferentes promedios moleculares a partir de la integral primitiva.

Para hallar estos promedios hemos de tener en cuenta sus expresiones generales, que ya antes vimos, y recordar lo dicho sobre el significado de la alteración de los límites de integración reales. Según esto:

$$\bar{M}_n^- = \left[ \int_0^{\infty} D(M) M^{-1} dM \right]^{-1} = \left[ \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{1}{M^2} \exp\left(-\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0}\right) dM \right]^{-1}. \quad [1]$$

Para resolver la integral hacemos la sustitución

$$y = \frac{1}{\beta} \ln \frac{M}{M_0} + \frac{\beta}{2}$$

y tomamos como variable  $-\frac{dM}{M} = d \ln M$ ; con lo cual el límite

inferior pasa a ser  $-\infty$ ,  $d \ln M = \beta dy$

y  $M = M_0 \exp \left( \beta y - \frac{\beta^2}{2} \right) = M_0 \exp \left( \ln \frac{M}{M_0} \right)$ . Sustituyendo es-

tos valores en [1]:

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp \left( -\frac{1}{2} \ln^2 \frac{M}{M_0} \right)}{M_0 \exp \left( \ln \frac{M}{M_0} \right)} dy \quad [2]$$

Multiplicando y dividiendo [2] por  $\exp(\beta^2/4)$  nos quedará:

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{1}{M_0 \sqrt{\pi}} \exp(\beta^2/4) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( -\frac{1}{2} \ln^2 \frac{M}{M_0} - \ln \frac{M}{M_0} - \frac{\beta^2}{4} \right) dy = \\ &= \left[ \frac{1}{M_0 \sqrt{\pi}} \exp(\beta^2/4) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2) dy \right]^{-1} \quad [3] \end{aligned}$$

La integral que figura en [3] se resuelve pasándola a integral de superficie y tomando coordenadas polares (véase, por ejemplo, (54)). Y vale  $\sqrt{\pi}$ . Luego:

$$\bar{M}_n = \left[ \frac{1}{M_0 \sqrt{\pi}} \exp(\beta^2/4) \sqrt{\pi} \right]^{-1}; \quad \bar{M}_n = M_0 \exp(-\beta^2/4)$$

Para el promedio en peso:

$$\bar{M}_w = \int_0^{\infty} D(M) M dM = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp \left( -\frac{1}{2} \ln^2 \frac{M}{M_0} \right) dM$$

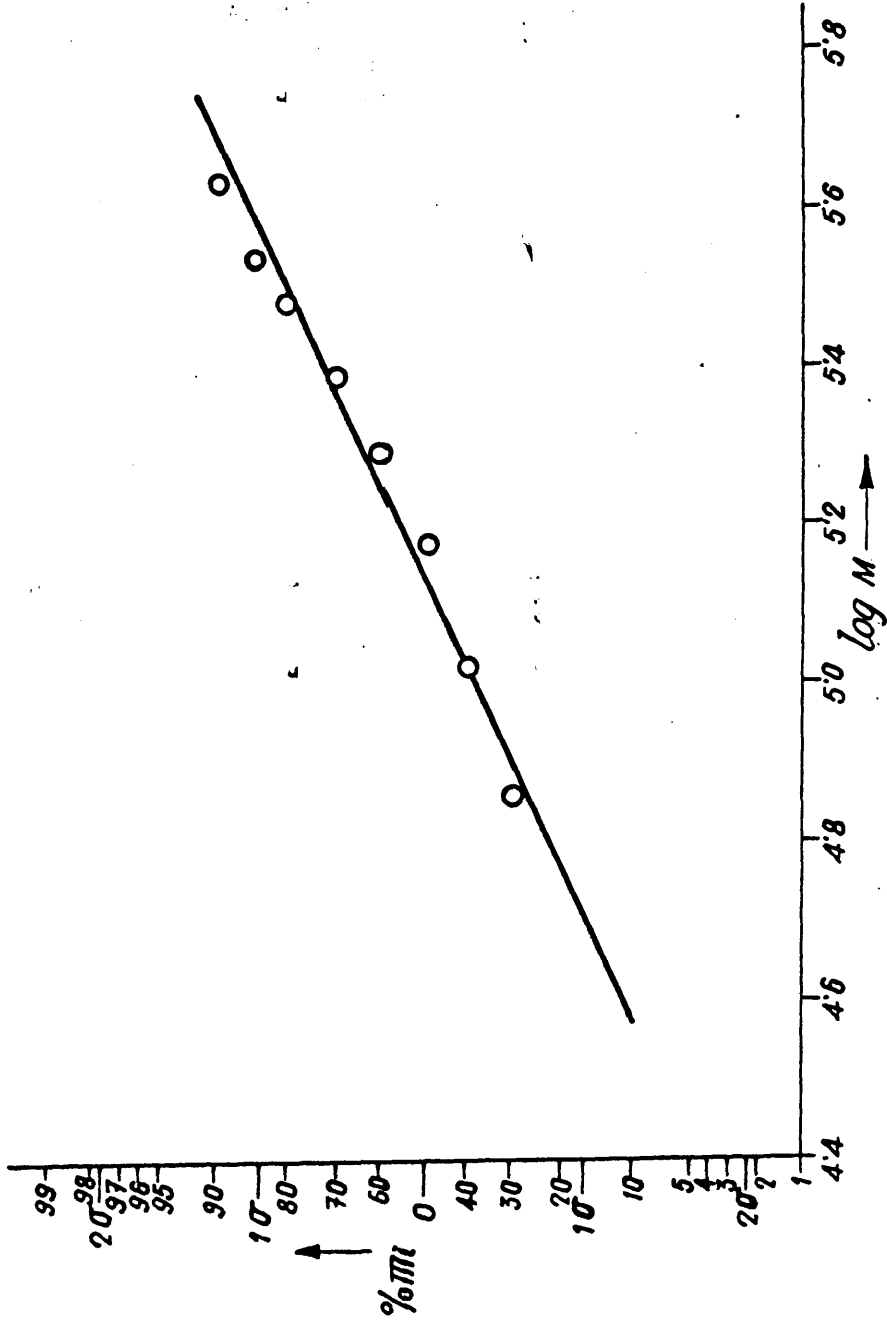


FIG.10 - METODO DE WESSLAU PARA EL FRACCIONAMIENTO DE PASTA DE PAPEL.

mente, también podremos conocer con facilidad los diferentes - índices de dispersidad; el más fácil de ellos,  $M_w^-/M_n^-$ , valdrá:

$$M_o \cdot \exp(\beta^2/4) / M_o \cdot \exp(-\beta^2/4) = \exp(\beta^2/2).$$

Según esto, los índices de dispersidad solo dependen del parámetro  $\beta$ , pues para un valor determinado de  $M_o$  puede haber infinidad de distribuciones, cuya anchura viene definida en función de  $\beta$ .

La determinación de los parámetros  $M_o$  y  $\beta$  se hace a partir de las gráficas  $m_i$  vs.  $\ln M$ ; estas gráficas se dibujan en papel probabilístico, de forma que los porcentajes  $m_i$  se ponen en ordenadas denominadas gaussianas. Las ordenadas se construyen calculando el valor de la función de Gauss para diferentes valores de la desviación típica, mediante la evaluación de la correspondiente integral, que se encuentra tabulada en muchas tablas matemáticas. Los papeles probabilísticos del mercado suelen traer junto a los percentiles (porcentajes probabilísticos) el correspondiente valor de  $\sigma$ , con lo cual se simplifica mucho el cálculo de la pendiente, como a continuación veremos.

En la Figura 10 hemos representado la recta  $m_i$  vs.  $\log M$ , con los datos que figuran en la tabla utilizada para la función de Tung. La abcisa de la ordenada  $m_i = 50\%$  resulta ser:  $\log M_o = 5,13$ . Luego,  $M_o = 1,35 \cdot 10^5$ . Para hallar  $\beta$ , tomamos las abcisas correspondientes a

$m_i = 16\%$  ( $-1\sigma$ ) y  $m_i = 84\%$  ( $1\sigma$ ) con lo cual la diferencia de ordenadas es 2. En nuestra gráfica para  $m_i = 16\%$  corresponde  $\log M = 4,73$ ; y para  $m_i = 84\%$ ,  $\log M = 5,57$ . Luego la diferencia de abcisas es  $5'57 - 4'73 = 0'84$ . Como se trata de log (vulgares) y la gráfica debe tener en abcisas  $\ln$  (neperianos) multiplicaremos por el factor  $2'303$ . Y la pendiente será  $\sigma = 2'303 \cdot 0'84/2$ . Al ser  $\beta = \sigma \sqrt{2}$ , en nuestro caso vale  $\beta = 1'36$ .

También se puede calcular en la forma que lo hace Tung (25),  $\beta = \sqrt{2} \ln \frac{M}{M_0}$ , considerando para  $M$  la abcisa correspondiente a  $m_i = 84\%$ . En orden a una mayor exactitud, resulta más conveniente nuestro método, que utiliza valores de  $m_i$  más distanciados.

Determinados pues los valores  $M_0 = 1'35 \cdot 10^5$ ;  $\beta = 1'36$  podemos calcular los diferentes promedios. Como  $\beta^2/4 = 0'463$ ,  $\exp 0'463 = 1'59$ . Luego:

$$\bar{M}_n = M_0 \exp(-\beta^2/4) = 8'5 \cdot 10^4$$

$$\bar{M}_w = M_0 \exp(\beta^2/4) = 2'14 \cdot 10^5$$

$$\bar{M}_v = M_0 \exp(\alpha \beta^2/4) = 2'08 \cdot 10^5$$

ya que  $\alpha = 0'93$ , y  $\exp 0'43 = 1'54$ .

El factor de dispersidad,  $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$  vale, según los da

tos anteriores, 2'5.

Como podemos observar, el valor de los promedios en peso y viscoso obtenidos mediante ambos tratamientos, el de Tung y el de Wesslau, son muy concordantes, lo cual nos confirma que hemos aplicado ambos correctamente. Ya dijimos antes, que solo pueden utilizarse cuando la curva de distribución integral es de tipo "J". La función de distribución de Tung se ajusta a este tipo. Y en cuanto al tratamiento de Wesslau, en esencia consiste en un cambio de variables,  $x = \ln M$ , que normaliza -es decir, transforma en gaussiana- la función de distribución; con la ventaja de que con este cambio de variable se puede integrar analíticamente la función de Gauss.

Conocidos los parámetros de ambas funciones, se pueden calcular los puntos de la curva de distribución diferencial de modo directo, sin tener que recurrir a una incierta diferenciación gráfica. A continuación damos la expresión de las funciones de distribución diferencial,  $D(M)$ , y del peso molecular en que se encuentra el máximo de cada una de ellas, obtenido por derivación de  $D(M)$ :

$$\begin{aligned} \text{Wesslau: } D(M) &= \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \frac{1}{M} \exp\left(-\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0}\right); M_{\text{máx}} = \\ &= M_0 \exp(-\beta^2/2) \end{aligned}$$

$$\text{Tung: } D(M) = a b M^{b-1} \exp(-aM^b); M_{\text{máx}} = a^{-1/b} (1-1/b)^{1/b}$$

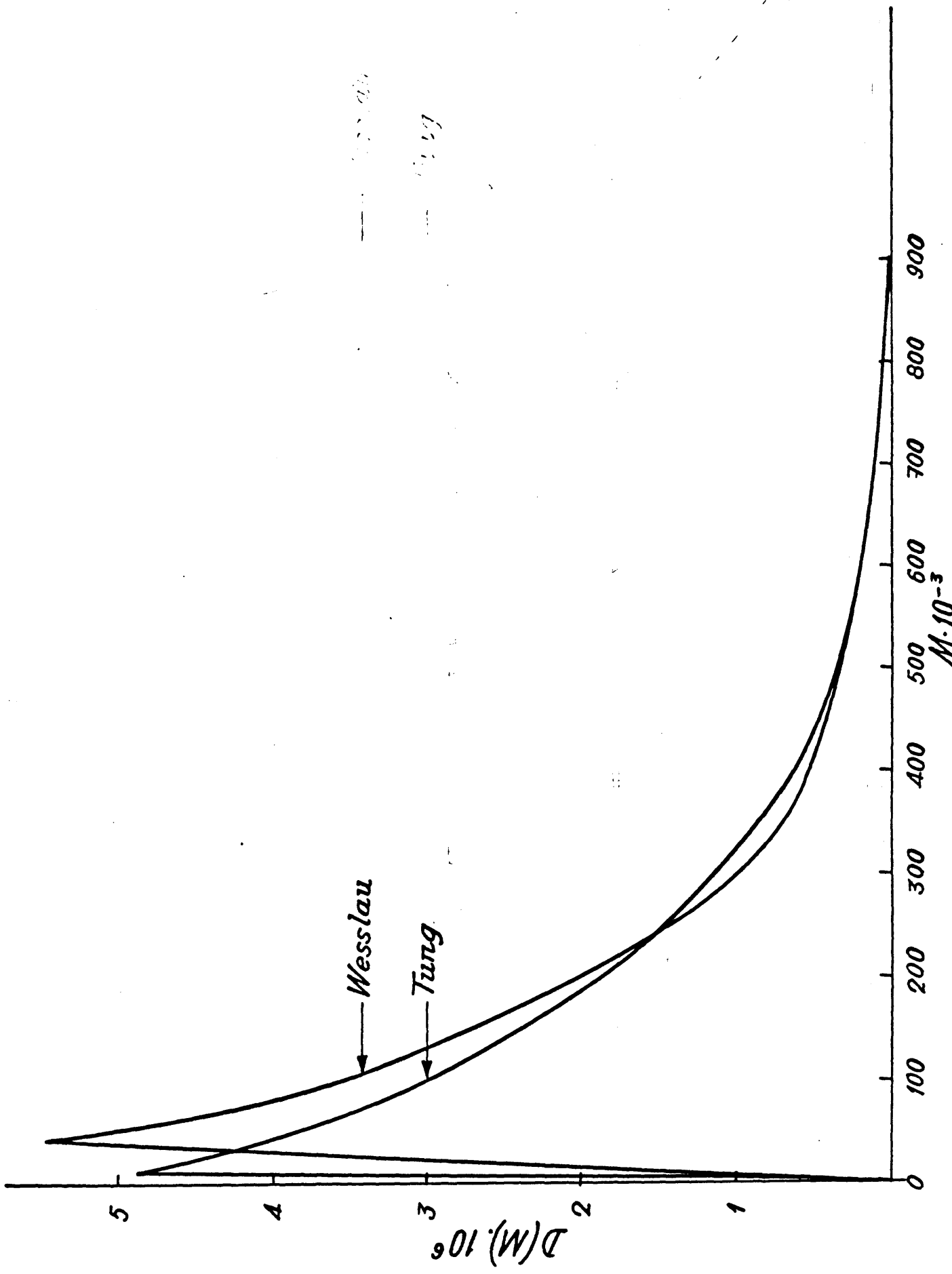


Fig.11- Distribución diferencial de pasta de papel,

Aplicando a las expresiones anteriores los valores de los correspondientes parámetros se obtienen tantos puntos como queramos para construir las curvas diferenciales, que vienen dibujadas en la Figura 11. Las curvas obtenidas por ambos métodos coinciden aceptablemente, pues sólo varían en el máximo y sus inmediaciones; que resultan alterados en el método de Tung cuando, como ocurre en nuestro caso, el valor de  $b$  está próximo a la unidad. Por eso merece más confianza la curva de distribución obtenida con el método de Wesslau.

La ventaja de utilizar una función de distribución analítica resulta mucho más evidente en fraccionamientos como el nuestro, en los que las últimas fracciones tienen un peso molecular muy bajo. Como en su lugar dijimos, cuando la viscosidad intrínseca es menor de 0'7 no se puede medir con un viscosímetro capilar. Y sí, como sucede en nuestro caso, la última fracción es bastante grande y tiene  $[\eta] < 0'7$ , cometeremos mucho error al no saber su peso molecular exacto y tratarde aplicar -como se hace corrientemente- las expresiones:

$$\bar{M}_w = \sum_1^i W_i M_i ; \quad M_n = \left[ \sum_1^i W_i / M_i \right]^{-1} , \quad \text{sobre todo en el ca}$$

so de esta última. Cuando, por el contrario, ajustamos los puntos a una función de distribución, nos basta utilizar unos - - cuantos de ellos suficientemente seguros; siempre que, lógicamente, el total de la distribución se ajuste a la función empleada.

5) - TRATAMIENTOS ESTADISTICOS. METODO DE BEALL

Un fraccionamiento de polímero es, en esencia, un método de toma de muestra muy imperfecto; como ya señalamos en - su lugar, resulta imposible, con las técnicas a nuestro alcan- ce, lograr una separación de la especies que tienen un grado - de polimerización  $i$  de las que lo tienen  $i-1$  e  $i+1$ . Y aunque esto fuera posible, el esfuerzo por separar uno a uno to-- dos los tamaños moleculares (desde la unidad hasta varios mi-- les), resultaría de todo punto desproporcionado con el fin pretendido. En la práctica lo que se hace, como antes vimos, es - dividir la muestra original en varias fracciones de pesos moleculares decrecientes, que se supone tienen una distribución - más estrecha que la original. Y para atacar el problema de mo- mo numérico, también hay que suponer que cada fracción tiene - una distribución simétrica, siendo la mitad de su peso de un - peso molecular mayor al promedio calculado para toda ella, y - la otra mitad de peso molecular menor al promedio. Todas estas suposiciones, que de por sí son muchas, además no se cumplen - en la realidad, pues las fracciones no tienen una distribución estrecha, sino casi tan ancha y asimétrica como la distribución de la muestra original. Por eso decimos que el fraccionamiento es una toma de muestra imperfecta, ya que no solo no hemos po- dido separar todas las especies moleculares; sino que además -

en cada fracción en lugar de haber un "paquete" de especies - dentro de un intervalo de tamaños bien definido, lo que hay es una "maraña" de macromoléculas en un intervalo casi tan grande como el de la muestra original.

Ante estas dificultades insalvables en el tratamiento clásico de los datos de fraccionamiento se intentó el estudio de la muestra desde un punto de vista estadístico, como un conjunto de tamaños moleculares diferentes. Este tipo de estudios fué iniciado por Beall (55) y Herdan (56), pero no están muy desarrollados, debido sobre todo a la gran cantidad de cálculo que se necesita para aplicar los métodos estadísticos. No solo esto, sino que Koningsveld y Tuijnman (57), haciendo una revisión de todos los métodos de cálculo de la distribución molecular, han llegado a la conclusión de que para su correcta y segura determinación a partir de los datos de fraccionamiento es necesario el conocimiento de al menos dos promedios del peso molecular. Como lo normal es conocer uno solo de estos promedios, Beall (55) ideó un camino aproximado para calcular la distribución, suponiendo que su forma se ajustaba a alguno de los tipos corrientes estudiados en Estadística.

Trataremos ahora de explicar el método de Beall, dejando para el final su discusión y comparación.

En el apéndice escrito por Jørgensen para el trabajo de Beall (55) hay una justificación matemática de la aptitud - de la distribución binomial para representar la distribución -

de una muestra de polímero. Además, y tal como se hace constar en (10), desde un punto de vista cualitativo el proceso de polimerización tiene igual origen, respecto a las leyes de probabilidad, que la distribución binómica. Por otro lado, los resultados obtenidos de los análisis cinéticos (58), (59) demuestran que la distribución de tamaños en polímeros oscila entre dos tipos generales: curvas en "J" y curvas en campana más o menos asimétricas. Precisamente en nuestros resultados de fraccionamiento se obtienen para la distribución diferencial estas dos curvas: la de "J" para la pasta de papel y la de campana para el algodón. Pues bien, la de "J" es un caso límite de la normal y ambas se pueden describir mediante la distribución binómica.

También hay polímeros que presentan distribuciones multimodales, pero se trata de casos especiales de polímeros sintéticos. Para los naturales, como la celulosa, la distribución es siempre unimodal y puede ser muy bien descrita por la distribución binómica de Bernouilli.

Para obtener esta distribución en cada fracción  $i$  hemos de calcular la relación entre el número de macromoléculas de  $N$  enlaces que hay en dicha fracción y el número total de macromoléculas (contando todos los tamaños, desde  $N = 0$  a  $N = \infty$ ) en la muestra total. Esta relación o frecuencia vale:

$$F_{iN} = A_{iN}^0 (q_i + p_i)^{n_i} \quad [1]$$

Observemos que tal como hemos definido  $N$  (número de enlaces entre unidades monoméricas) resulta igual al grado de polimerización (GP) disminuido en una unidad. Lo cual nos autoriza a considerar la posibilidad  $N=0$ , pues entonces se trataría de una macromolécula sin ningún enlace, formada por una sola unidad monomérica.

De acuerdo con la definición de  $F_{iN}$  resulta evidente que:

$$\sum_{i=1}^k \sum_{N=0}^{\infty} F_{iN} = \sum_{N=0}^{\infty} F_N = 1 ,$$

además, en la expresión [1] hemos designado con el símbolo  $A_{iN}^0$  la acumulación  $A_{iN}^0 = \sum_{N=0}^{\infty} F_{iN}$  con lo cual también resulta cierto que  $\sum_{i=1}^k A_{iN}^0 = 1$ , siendo  $k$ , tanto ahora como antes, el número de fracciones.

El hallar  $F_{iN}$ , frecuencia de las macromoléculas  $N$  en la fracción  $i$ , supone conocer los parámetros característicos de ella,  $n_i$  y  $p_i$ ; por su parte,  $q_i = 1 - p_i$ . Para el tipo de trabajo que realizamos,  $n_i$  y  $p_i$  suelen ser negativos y fraccionarios; y la expansión del binomio  $(q_i + p_i)^{n_i}$ , que para valores enteros y positivos adopta la forma:

$$(q + p)^n = \frac{n!}{(n-N)! N!} q^{n-N} p^N = \frac{n!}{(n-N)! N!} q^n \left(\frac{-p}{q}\right)^N ,$$

en la que hemos omitido el subíndice  $i$  para mayor claridad,-

ha de ponerse en nuestro caso a base de funciones gamma, ya que  $A! = \Gamma(A + 1)$ . Según esto, la expansión queda en la forma:

$$(q+p)^n = \frac{(n+1)}{\Gamma(n-N+1) \Gamma(N+1)} q^n \left(\frac{p}{q}\right)^N$$

Se pueden calcular las funciones gamma de los números negativos fraccionarios que aquí aparecen mediante la fórmula de recurrencia:

$$\Gamma(n) = (-1)^{[n]+1} \frac{\Gamma(1 + [a])}{|n| |n+1| \dots [a]} \frac{1}{1 - [a]} \quad (n < 0) \quad [1a]$$

en la que  $[a]$  es el valor absoluto de la parte fraccionaria de  $n$ ; o sea,  $|n| - [n]$ , siendo  $[n]$  el valor absoluto de la parte entera de  $n$ ; y los símbolos entre rayas los valores absolutos de los números que éstas encierran. Con esta fórmula queda en el numerador una función gamma comprendida en el intervalo  $1 - 2$ , cuyos valores vienen en cualquier tabla de constantes matemáticas; al ser  $[n] + 1$  el número de factores necesarios para llegar desde  $|n|$  a  $[a]$ , este número será par (y la función gamma positiva) cuando  $[n]$  sea impar; cuando  $[n]$  sea par, la función gamma resultará negativa.

Mediante la anterior fórmula de recurrencia se puede comprobar claramente que la función gamma de los números enteros negativos es  $\infty$ , pues para ellos queda en el denominador de  $[1a]$ ,  $[a] = 0$ .

Normalmente las calculadoras electrónicas no tienen programada la función gamma de números negativos; y aún en el caso de hacer los cálculos a mano interesa disponer de funciones gamma de números positivos; de ellas pasamos a los correspondientes factoriales que calculamos, cuando son elevados, mediante la fórmula de Stirling. Por ello conviene pasar las anteriores funciones gamma de números negativos a otras de positivos; en este camino, el cociente

$$\frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n-N+1)} \quad [2]$$

puede ser sustituido, cuando  $n$  es negativo, por este otro:

$$\frac{\Gamma(N-n)}{\Gamma(-n)} \quad [3] .$$

Para comprobar que estos dos cocientes son iguales aplicaremos a [2] la fórmula de recurrencia [1a] :

$$\begin{aligned} \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n-N+1)} &= \left[ (-1)^{[n]} \frac{\Gamma(1+[a])}{|n+1| |n+2| \dots [a] (1-[a])} \frac{1}{(1-[a])} \right] : \\ &: \left[ (-1)^{[n]+N} \frac{\Gamma(1+[a])}{|n-N+1| |n-N+2| \dots [a] (1-[a])} \frac{1}{(1-[a])} \right] = \\ &= (-1)^N |n-N+1| |n-N+2| \dots |n| \quad (n < 0) \end{aligned}$$

Aplicando ahora a [3] la fórmula de recurrencia para

números positivos,  $\Gamma(P+1) = P \Gamma P$ , nos quedará:

$$\frac{\Gamma(N-n)}{\Gamma(-n)} =$$

$$= \frac{(N-n-1)(N-n-2)\dots(N-n-N) \cdot (-n-1)(-n-2)\dots(n-[n]+1) \Gamma(n-[n]+1)}{(-n-1)(-n-2)\dots(n-[n]+1) \Gamma(n-[n]+1)} =$$

$$= (N-n-1)(N-n-2)\dots(-n) \quad (n < 0)$$

Como podemos observar, el número de términos y su valor absoluto son iguales en ambos casos, variando solo el signo; o sea,

$$\frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n-N+1)} = (-1)^N \frac{\Gamma(N-n)}{\Gamma(-n)} \quad [4]$$

Teniendo en cuenta [4] la expansión del binomio  $(q+p)^n$  valdrá:

$$(q+p)^n = (-1)^N \frac{\Gamma(N-n)}{\Gamma(-n)\Gamma(N+1)} q^n \left(-\frac{p}{q}\right)^N \quad [5]$$

Cuando  $N$  sea par todos los factores de [5] serán positivos. Y si  $N$  es impar, serán negativos en [5] tanto  $(-1)^N$  como el término  $\left(-\frac{p}{q}\right)^N$ , pues  $p$  es siempre negativo y  $q = 1-p$ , positivo. En definitiva, siempre será la frecuencia [1] positiva, como ha de ocurrir.

Por todo lo dicho, se puede hallar  $F_{iN}$  mediante la expresión:

$$F_{iN} = A_{iN}^0 \frac{\Gamma(N-n_i)}{\Gamma(-n_i) \Gamma(N+1)} q_i^{n_i} \left(\frac{p_i}{q_i}\right)^N \quad [5a]$$

Con objeto de no alcanzar el "techo" de la calculadora la programación se hizo a base de logaritmos de la función-gamma; y utilizamos el valor absoluto de cada  $p_i$  para evitar el inconveniente de potenciaciones de base negativa, pues de cualquier modo  $F_{iN}$  es positiva.

El cálculo de  $n$  y  $p$  se hace a partir de los momentos primero y segundo de la distribución ( $\mu_1$  y  $\mu_2$ ), en la forma:

$$n = \frac{\mu_1^2}{\mu_1 + \mu_1^2 - \mu_2} \quad p = \frac{\mu_1}{n} \quad [6]$$

El primer momento de la distribución de una fracción  $i$ ,  $\mu_{i1}$  se conoce con facilidad a partir del grado de polimerización promedio en número, hallado por osmometría; así:

$\mu_{i1} = (\overline{GP}_n^-)_i - 1 = (\overline{N}_n^-)_i$ , según la definición de  $N$ . El segundo momento,  $\mu_{i2}$ , podría conocerse directamente si se calcula se el promedio en peso para cada fracción (60); como este promedio no nos es conocido, hemos recurrido, para el cálculo del segundo momento, al método de aproximaciones de Beall (55).

De acuerdo con la definición de momento, el de orden  $r$  para la fracción  $i$  se calcula mediante la expresión

$$\mu_{ir} = A_{iN}^r / A_{iN}^0 \quad (r > 0) \quad [7]$$

siempre que tenga por origen el mismo de la distribución. Por tanto, para hallar el segundo momento necesitamos las acumulaciones  $A_{iN}^0$ ,  $A_{iN}^1$  y  $A_{iN}^2$ .

Cálculo de la acumulación  $A_{iN}^0$ .

Partiendo de las expresiones:

$$\sum_{i=1}^k A_{iN}^0 = 1 \quad \text{y} \quad C \cdot A_{iN}^0 = \frac{w_i}{(\bar{GP}_n)_i} \quad , \quad [7a] \quad ,$$

en las que  $C$  es una constante y  $w_i$  el porcentaje del peso de la fracción  $i$  respecto al de todas las fracciones, estando ya definidos los demás símbolos; podemos poner en definitiva:

$$\frac{1}{C} \sum_{i=1}^k \frac{w_i}{(\bar{GP}_n)_i} = 1 \quad .$$

Al ser precisamente los resultados de nuestros fraccionamientos los porcentajes  $w_i$  y los pesos moleculares en número, se puede hallar  $C$  de la expresión anterior; y con ella los valores de  $A_{iN}^0$ , mediante la fórmula  $[7a]$ .

Cálculo de la acumulación  $A_{iN}^1$  .

Una vez conocida  $A_{iN}^0$  para cada fracción, la correspondiente  $A_{iN}^1$  es inmediata; según [7] :  $A_{iN}^1 = A_{iN}^0 \cdot \mu_{i1}$  .

Cálculo de la primera aproximación al exponente de la función de solubilidad, para las dos últimas fracciones. -- Tomamos en primer lugar las dos últimas fracciones, las de más bajo peso molecular, que designaremos con los subíndices  $k$  y  $k-1$ . Como solo disponemos del promedio en número, para calcular el segundo momento de la distribución necesitamos considerar una expresión general para la función de solubilidad en cada precipitación. La elección de esta función de solubilidad es el punto en litigio del método que estudiamos, ya que su importancia es fundamental. Se trata, en definitiva, de encontrar una expresión que nos dé, para cada fracción, la probabilidad de que una molécula de  $N$  enlaces permanezca en la fase diluída y no pase a la concentrada ("precipitado").

Huggins (61), basándose en la termodinámica de las disoluciones de polímeros desarrollada por él y por Flory, llegó a una expresión que daba la fracción de volumen de un polímero de determinado peso molecular en su disolvente; y de la que dedujo Beall (55), por desarrollo en serie del que solo tomaba el primer término, una función de solubilidad del tipo:  $S_N = e^{aN}$  , siendo  $a$  un valor constante para cada fracción.

Por ahora aceptaremos como buena esta expresión de --

solubilidad, reservando para el final la discusión de ella.

Para las fracciones  $k$  y  $k-1$  se cumple, según [6]:

$$\mu_{k1} = n_k \cdot p_k \quad ; \quad \mu_{(k-1)1} = n_{k-1} \cdot p_{k-1}$$

considerando a la fracción  $k$  como soluble y a la  $k-1$ , de mayor peso molecular, como insoluble. Cada una de las expresiones anteriores contiene dos incógnitas, por lo que necesitaremos una nueva ecuación que nos permita resolverlas. Lo que se hace es suponer que la distribución de las fracciones obedece a la ley de Poisson, que solo contiene una incógnita y es un caso especial de la distribución binómica (cuando  $n_i \rightarrow \infty$  y  $p_i \rightarrow 0$ , mientras que su producto,  $\mu_{i1}$ , es finito y distinto de cero). Para la fracción  $k$  podemos escribir:

$$F_{kN} = A_{kN}^0 \cdot \mu_{k1}^N \cdot \exp(-\mu_{k1}) / N! \quad [8]$$

Teniendo en cuenta la función de solubilidad supuesta, se puede poner para la fracción soluble:

$$\begin{aligned} \sum_{N=0}^{\infty} F_{kN} &= A_{kN}^0 = \sum_{N=0}^{\infty} F_N \cdot S_N = \sum_{N=0}^{\infty} F_N \cdot e^{aN} = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} F_{kN} \cdot e^{aN} + \sum_{N=0}^{\infty} F_{(k-1)N} \cdot e^{aN} \quad [9] \end{aligned}$$

pues en este caso, al solo considerar las dos últimas fracciones,

$$\sum_{N=0}^{\infty} F_N = \sum_{N=0}^{\infty} F_{kN} + \sum_{N=0}^{\infty} F_{(k-1)N}$$

Sustituyendo en [9] el valor de [8] y desarrollando en serie:

$$\begin{aligned} \sum_{N=0}^{\infty} F_{kN} \cdot e^{aN} &= A_{kN}^0 \cdot \exp(-\mu_{k1}) \cdot \sum_{N=0}^{\infty} (\mu_{k1} \cdot e^a)^N / N! = \\ &= A_{kN}^0 \cdot \exp[\mu_{k1} \cdot (e^a - 1)] \end{aligned}$$

Por analogía, para la fracción k-1,

$$\sum_{N=0}^{\infty} F_{(k-1)N} \cdot e^{aN} = A_{(k-1)N}^0 \cdot \exp[\mu_{(k-1)1} \cdot (e^a - 1)]$$

expresiones ambas que sustituidas en [9] nos llevan a la ecuación exponencial:

$$A_{kN}^0 = \sum_{i=k-1}^k A_{iN}^0 \cdot \exp[\mu_{i1} \cdot (e^a - 1)] \quad [10]$$

que ha de resolverse por tanteos, buscando un valor de  $e^a - 1$  que la cumpla, con un error menor de  $10^{-8}$ . De esta forma, utilizando la distribución de Poisson se obtiene una primera aproximación al exponente  $a$  de la función de solubilidad.

Cálculo de la primera aproximación a las acumulaciones  $AA_{iN}^1$  y  $AA_{iN}^2$ , para las dos últimas fracciones. - Con el símbolo  $AA$  designamos las aproximaciones a la correspondien-

te acumulación  $A$ . En el caso de  $A_{iN}^1$  conocemos su valor exacto, pero también necesitamos los valores aproximados  $AA_{iN}^1$  para calcular mediante ellos unos valores  $AA_{iN}^2$  lo más cercanos posible a la acumulación desconocida  $A_{iN}^2$ .

Siendo  $a$  el exponente de solubilidad, se cumple de modo general:

$$AA_{iN}^{r+1} = \frac{d(AA_{iN}^r)}{d a} \quad [11]$$

lo cual nos permite conocer las acumulaciones sucesivas por simple derivación de la anterior, respecto a  $a$ . Y si partimos de la acumulación de orden 0, dada por [10], se puede decir que obtenemos una acumulación del mismo orden que el de la derivada efectuada. Aunque por razones de orden en la exposición no lo dijimos entonces, hay que tener en cuenta que en la expresión [10] el primer miembro de la igualdad,  $A_{kN}^0$ , se trata en realidad de una aproximación,  $AA_{kN}^0$ , ya que para obtenerla aplicamos a la distribución de Poisson la función de solubilidad supuesta al principio.

Hecha esta salvedad, por derivación de [10] obtendremos la primera aproximación a las acumulaciones de órdenes 1 y 2, para la fracción  $k$ :

$$\begin{aligned} AA_{kN}^1 &= \sum_{i=k-1}^k A_{iN}^0 \cdot \mu_{i1} \cdot \exp \left[ a + \mu_{i1} \cdot (e^a - 1) \right] = \\ &= \sum_{i=k-1}^k A_{iN}^1 \cdot \exp \left[ a + \mu_{i1} (e^a - 1) \right] \quad [11a] \end{aligned}$$

$$AA_{kN}^2 = \sum_{i=k-1}^k A_{iN}^1 \cdot \exp \left[ a + \mu_{i1} \cdot (e^a - 1) \right] \cdot (1 + \mu_{i1} \cdot e^a) \quad [11b]$$

Por su parte, estas mismas acumulaciones para la penúltima fracción,  $k-1$ , considerada como insoluble, se calculan con mucha más facilidad por diferencia respecto al total, compuesto ahora sólo por las dos últimas fracciones. Así:

$$AA_{(k-1)N}^1 = \sum_{i=k-1}^k A_{iN}^1 - AA_{kN}^1 \quad [12]$$

Para hallar  $AA_{(k-1)N}^2$  necesitaríamos conocer  $A_{iN}^2$  - para  $i=k, k-1$ ; al no conocerlas, y dado que hemos supuesto - una distribución de Poisson, en que  $p \rightarrow 0$ , para esta primera aproximación las calcularemos por la fórmula general:

$$(A_{iN}^2)_1 = A_{iN}^0 \cdot \mu_{i1} \cdot (1 + \mu_{i1}) = A_{iN}^1 \cdot (\bar{G}\bar{P}_n^-)_i = A_{iN}^1 \cdot [(\bar{N}_n^-)_{i+1}] \quad [13]$$

Con lo cual,

$$AA_{(k-1)N}^2 = \sum_{i=k-1}^k (A_{iN}^2)_1 - AA_{kN}^2 \quad [13a]$$

Cálculo de la primera aproximación a los valores de  $n_i$ ,  $p_i$  y  $\mu_{i2}$ , para las dos últimas fracciones. - En este caso conviene emplear la acumulación  $APA_{iN}^2$ , definida en la forma:

$$APA_{iN}^2 = \left( \frac{A_{iN}^1}{AA_{iN}^1} \right)^2 \cdot AA_{iN}^2 \quad [14] \quad ;$$

en el caso límite de que  $A_{iN}^1 = AA_{iN}^1$ , sería  $APA_{iN}^2 = AA_{iN}^2$ , con lo cual la acumulación definida por [14] resulta totalmente correcta en el caso de un material homogéneo; y se desviará de  $A_{iN}^2$  en la misma forma que  $AA_{iN}^1$  lo haga de  $A_{iN}^1$ .

Una vez obtenida  $APA_{iN}^2$  según [14], el segundo momento valdrá:

$$\mu_{i2} = \frac{APA_{iN}^2}{A_{iN}^0} \quad [15]$$

del cual se deducen, aplicando [6], los valores  $n_i$  y  $p_i$  - por primera vez para las dos últimas fracciones.

Cálculo de las aproximaciones sucesivas al exponente de la función de solubilidad, para las dos últimas fracciones.

Una vez conocidos los primeros valores de  $n_i$ ,  $p_i$  y  $\mu_{i2}$ , se continúan las aproximaciones, pero ya basadas en la distribución binómica de Bernouilli, al conocer un nuevo dato que nos evita recurrir a la de Poisson.

Por razonamientos análogos a los utilizados cuando se trataba de la primera aproximación, solo que ahora utilizando la distribución binómica, dada por [1], se tiene para la fracción  $k$ :

$$\sum_{N=0}^{\infty} F_{kN} \cdot e^{aN} = A_{kN}^0 \sum_{N=0}^{\infty} (q_k + p_k)^{n_k} \cdot e^{aN} = A_{kN}^0 (q_k + p_k \cdot e^a)^{n_k} =$$

$$= A_{kN}^0 (1 - p_k + p_k \cdot e^a)^{n_k} = A_{kN}^0 \left[ 1 + p_k (e^a - 1) \right]^{n_k} .$$

Se obtiene para la fracción  $k-1$  una expresión similar, y por suma de ambas una nueva aproximación  $AA_{kN}^0$  semejante a la [10] :

$$A_{kN}^0 = \sum_{i=k-1}^k A_{iN}^0 \left[ 1 + p_i (e^a - 1) \right]^{n_i} \quad [16]$$

que se resuelve por tanteos, buscando la solución de  $e^a - 1$ , - con un error menor de  $5 \cdot 10^{-8}$ .

Este paso se hace tantas veces como sea necesario, - cada vez con los nuevos  $n_i$  y  $p_i$  que se obtienen en la aproximación anterior.

Cálculo de las aproximaciones sucesivas a las acumulaciones  $AA_{iN}^1$  y  $AA_{iN}^2$ , para las dos últimas fracciones.- En la línea que antes seguimos, aplicando a la expresión [16] la propiedad definida por [11], se tiene para la fracción  $k$ :

$$AA_{kN}^1 = \sum_{i=k-1}^k A_{iN}^0 \cdot n_i \cdot p_i \cdot e^a \cdot \left[ 1 + p_i (e^a - 1) \right]^{n_i - 1} =$$

$$= \sum_{i=k-1}^k A_{iN}^1 \cdot e^a \left[ 1 + p_i (e^a - 1) \right]^{n_i - 1} \quad [17]$$

$$AA_{kN}^2 = \sum_{i=k-1}^k A_{iN}^1 \cdot e^a (1 + \mu_{i1} \cdot e^a - p_i) \left[ 1 + p_i (e^a - 1) \right]^{n_i - 2} \quad [18]$$

Para la fracción  $k-1$ , de acuerdo con [12],

$$AA_{(k-1)N}^1 = \sum_{i=k-1}^k A_{iN}^1 - AA_{kN}^1 \quad [19]$$

Para hallar la correspondiente  $AA_{(k-1)N}^2$  hay que hacer notar que en estas aproximaciones ya conocemos un valor de  $p$  (que en la primera aproximación hacíamos tender a cero); - por tanto la fórmula aproximada de  $A_{iN}^2$  para estas aproximaciones sucesivas no será la dada por [13] sino esta otra:

$$(A_{iN}^2)_s = A_{iN}^0 \cdot \mu_{i1} (1 + \mu_{i1}^{-p_i}) = A_{iN}^1 \left[ (\bar{N}_n)_i - p_i \right] \quad [20]$$

por lo que obtendremos  $AA_{(k-1)N}^2$  en la forma:

$$AA_{(k-1)N}^2 = \sum_{i=k-1}^k (A_{iN}^2)_s - AA_{kN}^2 \quad [21]$$

Cálculo de las aproximaciones sucesivas a los valores de  $n_i$ ,  $p_i$  y  $\mu_{i2}$ , para las dos últimas fracciones.-

Con los valores que antes hemos hallado para  $AA_{iN}^1$  y  $AA_{iN}^2$  y los que teníamos al principio de  $A_{iN}^1$  se halla, según [14], una nueva aproximación a la acumulación  $APA_{iN}^2$ ; y a partir de ella, mediante [15] y [6], nuevos valores de  $\mu_{i2}$ ,  $n_i$  y  $p_i$  para  $i=k, k-1$ . A su vez, con éstos obtenemos nuevos valores de  $a$ ,  $AA_{iN}^1$  y  $AA_{iN}^2$ , mediante cálculos iguales a los ya des-

critos. Y continuamos el proceso iterativo hasta que  $AA_{iN}^1 \approx A_{iN}^1$  o tal como después explicaremos, hasta que el valor de  $e^a - 1$  se mantenga constante, dentro de un error de  $5 \cdot 10^{-8}$ . Y utilizamos para continuar el cálculo de las demás fracciones los valores de  $n$  y  $p$  deducidos en la última aproximación.

Cálculo de la primera aproximación al exponente de la función de solubilidad, para el resto de las fracciones.-

Hasta ahora hemos trabajado con las dos últimas fracciones, considerada la última como soluble y la penúltima como insoluble. Si ahora consideramos una tercera, la antepenúltima, resulta claro que el conjunto de las dos últimas haría el papel de fracción soluble, mientras que la antepenúltima sería la insoluble. Como ya conocemos la distribución de las dos últimas, ahora tratadas en conjunto como fracción soluble, la determinación de la antepenúltima (insoluble) resulta rápida y en todo semejante a lo dicho hasta ahora.

El proceso se puede llevar así hasta la fracción primera, considerada como insoluble cuando el conjunto de las  $i-1$  posteriores se toma como soluble. Por eso aquí nos limitaremos a señalar la forma general de operar con cualquiera de las fracciones desde  $i-1$  hasta  $i=k-2$ ; teniendo en cuenta que para calcular los parámetros de una cualquiera hemos de haber calculado antes los de todas las posteriores.

La primera aproximación que hagamos para una determinada fracción tiene que basarse en la distribución de Pois--

son, pero solo en el sumando correspondiente a esa fracción; - para todas las posteriores utilizamos los parámetros de la distribución binómica de Bernouilli. De modo que a semejanza con la expresión [10] y teniendo en cuenta la [16], la ecuación - exponencial para la primera aproximación del exponente de solubilidad de una fracción  $j$  (siendo  $j$  cualquier valor desde  $i=1$  hasta  $i=k-2$ ) será:

$$\sum_{i=j+1}^k A_{iN}^0 = A_{jN}^0 \cdot \exp \left[ \mu_{j1} (e^a - 1) \right] + \sum_{i=j+1}^k A_{iN}^0 \left[ 1 + p_i (e^a - 1) \right]^{n_i} \quad [22]$$

ecuación que resolveremos por tanteos para hallar el valor de  $e^a - 1$  que la satisfaga, con un error de  $10^{-8}$ .

Cálculo de la primera aproximación a las acumulaciones  $AA_{jN}^1$  y  $AA_{jN}^2$  para el resto de las fracciones. - Por semejanza con la expresión [12] el valor de  $AA_{jN}^1$  para cualquier fracción insoluble  $j$  se calculará por diferencia del sumatorio de todos los  $A_{iN}^1$  ( $i=j, \dots, k$ ) y el correspondiente  $AA_{iN}^1$  del resto de las fracciones posteriores, consideradas en total como fracción soluble. Este  $AA_{iN}^1$  estará compuesto de un término de Poisson para la fracción  $j$  de que tratamos (de la que aún no conocemos los parámetros  $n_j$  y  $p_j$ ) y  $k-j$  términos de Bernouilli para las demás fracciones posteriores, en las que sí conocemos los correspondientes parámetros. Es decir, considerando [11a], [17] y [12]

$$AA_{jN}^1 = \sum_{i=j}^k A_{iN}^1 - A_{jN}^1 \cdot \exp \left[ a + \mu_{j1} (e^a - 1) \right] - \sum_{i=j+1}^k A_{iN}^1 \cdot e^a \left[ 1 + p_i (e^a - 1) \right]^{n_i - 1} \quad [23]$$

Para hallar  $AA_{jN}^2$  hemos de sumar por un lado  $(A_{jN}^2)_1$  y todos los  $(A_{iN}^2)_s$  restantes ( $i=j+1, \dots, k$ ) que vienen dados por las expresiones [13] y [20] respectivamente; y por otro lado sumar un término de Poisson para la fracción  $j$ , y  $k-j$  términos de Bernouilli para las fracciones posteriores, en la línea de las ecuaciones [11b] y [18], respectivamente; restando después ambas sumas, según [13a]:

$$AA_{jN}^2 = (A_{jN}^2)_1 + \sum_{i=j+1}^k (A_{iN}^2)_s - A_{jN}^1 \cdot \exp \left[ a + \mu_{j1} (e^a - 1) \right] \cdot (1 + \mu_{j1} e^a) - \sum_{i=j+1}^k A_{iN}^1 \cdot e^a (1 + \mu_{i1} \cdot e^a - p_i) \left[ 1 + p_i (e^a - 1) \right]^{n_i - 2} \quad [24]$$

Cálculo de la primera aproximación a los valores de  $n_j$ ,  $p_j$  y  $\mu_{j2}$  para el resto de las fracciones. - Siguiendo las expresiones [14], [15] y [6] llegamos a la primera aproximación a los valores de los parámetros de la distribución binómica,  $n_j$  y  $p_j$ , que utilizaremos en las sucesivas aproximaciones.

Cálculo de las aproximaciones sucesivas al exponente de solubilidad para el resto de las fracciones. - Como ahora conocemos los parámetros de la distribución de Bernouilli de to-

das las fracciones, incluida la primera aproximación de la que estamos resolviendo, no hay ningún término exponencial, todos son potenciales, y [22] adoptará la forma, para la fracción  $j$ , de acuerdo con [16] :

$$\sum_{i=j+1}^k A_{iN}^0 = \sum_{i=j}^k A_{iN}^0 \left[ 1 + p_i (e^a - 1) \right]^{n_i}$$

Como antes, la ecuación se resuelve por tanteo, hasta alcanzar la condición fijada para dar por terminadas las aproximaciones. En este caso, al ser menor en valor absoluto el exponente de solubilidad, el error se fijó en  $5 \cdot 10^{-9}$ .

Cálculo de las aproximaciones sucesivas a las acumulaciones  $AA_{jN}^1$  y  $AA_{jN}^2$  para el resto de las fracciones. - Al igual que en el apartado anterior, en este caso la ecuación [23] toma la forma:

$$AA_{jN}^1 = \sum_{i=j}^k A_{iN}^1 - \sum_{i=j}^k A_{iN}^1 \cdot e^a \left[ 1 + p_i (e^a - 1) \right]^{n_i - 1}$$

Y la [24] se pondrá:

$$AA_{jN}^2 = \sum_{i=j}^k (A_{iN}^2)_s - \sum_{i=j}^k A_{iN}^1 \cdot e^a (1 + \mu_{i1} \cdot e^{-p_i}) \left[ 1 + p_i (e^a - 1) \right]^{n_i - 2}$$

Cálculo de las aproximaciones sucesivas a los valores de  $n_j$ ,  $p_j$  y  $\mu_{j2}$  para el resto de las fracciones. - Lo

mismo que antes, utilizando las expresiones [14] , [15] y [6] se llega a nuevos valores de los parámetros de la distribución y se continúa el proceso iterativo hasta llegar a valores constantes del exponente de la función de solubilidad, con el error antedicho de  $5 \cdot 10^{-9}$ .

Cálculo de la distribución de frecuencias para cada una de las fracciones.- Obtenidos los valores de los parámetros para todas las fracciones, y por aplicación de la expresión [5a] calcularemos la frecuencia en cada fracción  $i$  de una determinada macromolécula de  $N$  enlaces. Con objeto de disponer de una información detallada hemos utilizado valores de  $N$  desde 0 hasta 10.000, de 500 en 500; y cuando ha sido preciso, entre 0 y 1.000 hemos tomado valores de 200 en 200. En el apéndice numérico se muestran todos estos datos, y todas las aproximaciones hasta llegar a los parámetros de la distribución binómica.

Sumando las frecuencias de todas las fracciones para cada valor de  $N$  se obtiene la frecuencia de la especie de  $N$  enlaces en la muestra total:

$$F_N = \sum_{i=1}^k F_{iN}$$

Y comoquiera que se trata de frecuencias en número, su paso a frecuencias en peso, más utilizadas en la práctica, se hará mediante la fórmula:

$$P_N = (N+1) \cdot F_N / \sum_{N=0}^{\infty} (N+1) \cdot F_N \quad [25]$$

que nos dá la relación entre el peso de las moléculas  $N$  de la muestra y el peso total de esta. Observemos que el sumatorio

$\sum_{N=0}^{\infty} (N+1) \cdot F_N$  está extendido entre 0 e  $\infty$  y nosotros-

tenemos únicamente los valores de  $F_N$  a intervalos discretos (de 500 en 500). Por lo que el valor muy aproximado de este sumatorio lo calculamos sumando todos los productos  $(N+1) \cdot F_N$  de que disponemos y multiplicando el resultado por 500.

Representando los valores de  $P_N$  frente a  $N$  tendremos una típica curva de distribución diferencial, de la cual pasamos a la distribución integral por integración numérica. Que los valores aproximados de  $P_N$  dados por [25] son correctos, por haber tomado un límite superior de  $N$  muy alto (para el cual  $F_N$  se hace despreciable) queda demostrado por el hecho de obtener en la integración numérica la unidad aproximada a la milésima.

Antes dijimos que el final lógico de las aproximaciones sucesivas del método de Beall era el momento en que se alcanzase  $AA_{iN}^1 = A_{iN}^1$ , dentro del error que considerásemos conveniente. Ahora bien, como ya han señalado otros autores (62) sólo en las dos últimas fracciones convergen los valores sucesivos de  $AA_{iN}^1$  hacia el de  $A_{iN}^1$ ; en las demás llega a estabi-

lizarse el valor del exponente de solubilidad y después el de  $AA_{iN}^1$  sin que se alcance  $A_{iN}^1$ , como puede verse en el apéndice numérico. Esta falta de convergencia fué la que nos hizo variar la "condición de salida" para que la calculadora parase en las aproximaciones de cada fracción, considerando suficiente el alcanzar una estabilidad adecuada en los valores del exponente de solubilidad.

Además, los valores del segundo momento de la distribución aumentan en cada aproximación, tanto cuando los sucesivos  $AA_{iN}^1$  son menores que  $A_{iN}^1$  (que es lo usual) como cuando son mayores; con lo cual si deducimos el promedio en peso a partir del segundo momento y el promedio en número, nos salen valores altos que dan lugar a relaciones  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  excesivas para fracciones de un polímero. Tal vez sea esta la mayor contradicción del método de Beall, ya que si se logra la convergencia de  $AA_{iN}^1$  hacia  $A_{iN}^1$  los valores de  $\mu_{iN}^2$  siguen aumentando, agravándose la contradicción.

En los tres fraccionamientos a los que hemos aplicado el método de Beall la última fracción tiene un peso molecular tan bajo que no es caracterizable mediante viscosimetría. Y hay que suponer un valor, por debajo de 27.000, para el peso molecular. Como hemos comprobado nosotros y ya había sido encontrado previamente (63) esta suposición no afecta a la forma de la distribución prácticamente nada, solo lo hace en los pesos moleculares muy bajos de forma ligerísima, siendo despreciable su efecto.

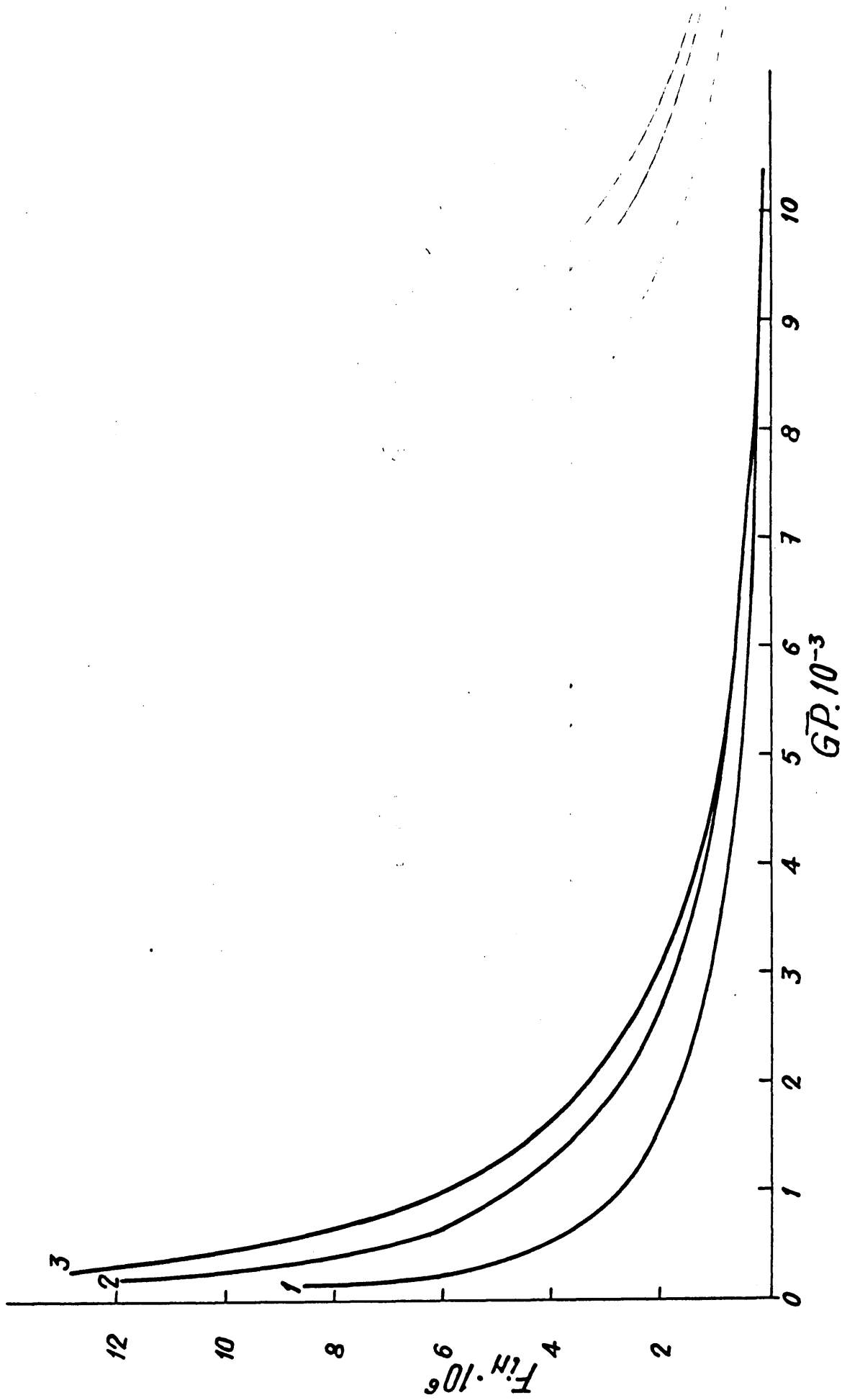


Fig. 12- Distribución de frecuencia en pasta de papel. Fracciones 1a3

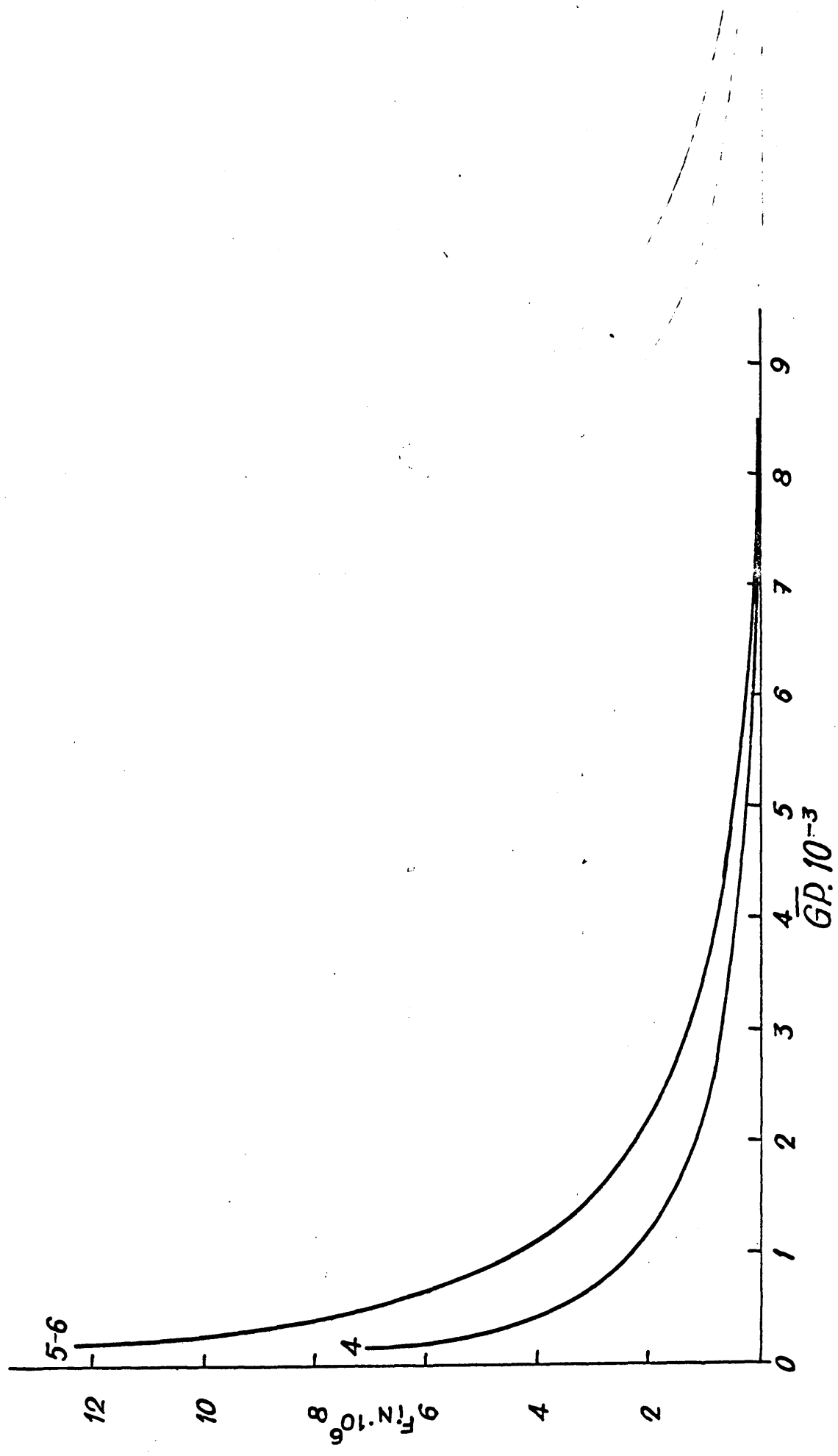


Fig. 13 - Distribuciones de frecuencia en pasta de papel. Fracciones 4a6

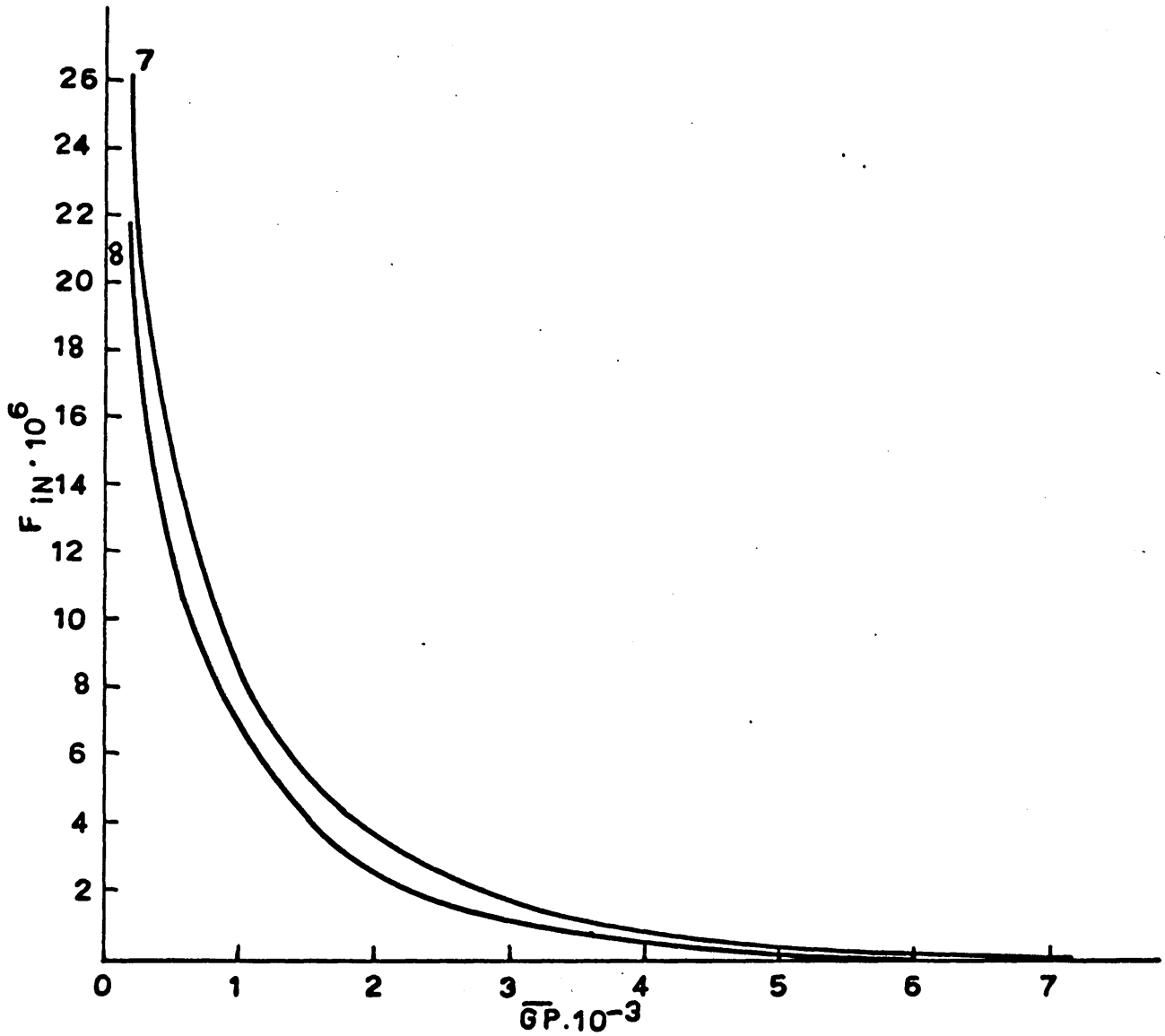


FIG.14.-DISTRIBUCIONES DE FRECUENCIA EN PASTA DE

PAPEL - FRACCIONES 7 y 8 .

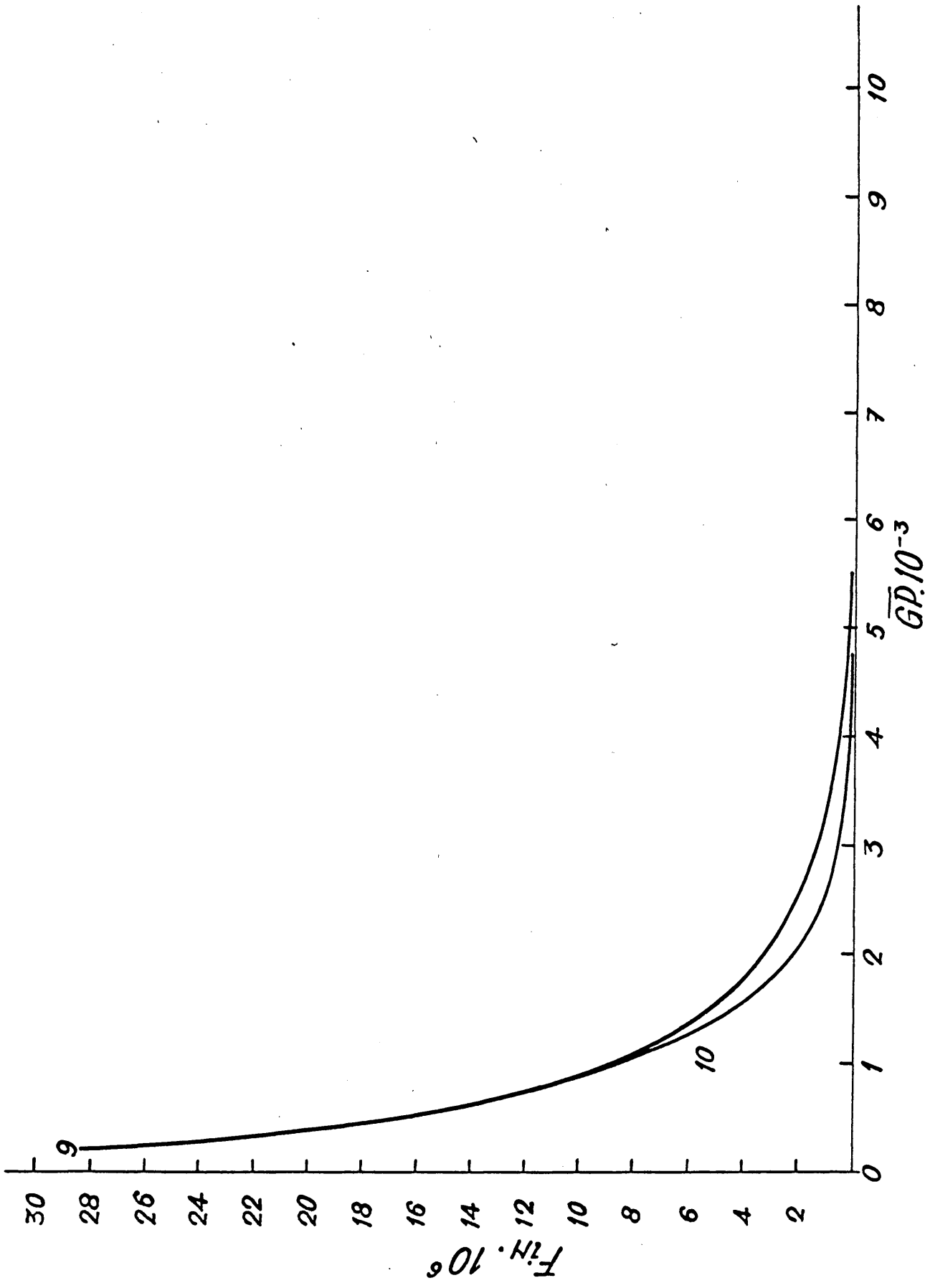


Fig. 15- Distribución de frecuencia en pasta de papel. Fracciones 9 y 10

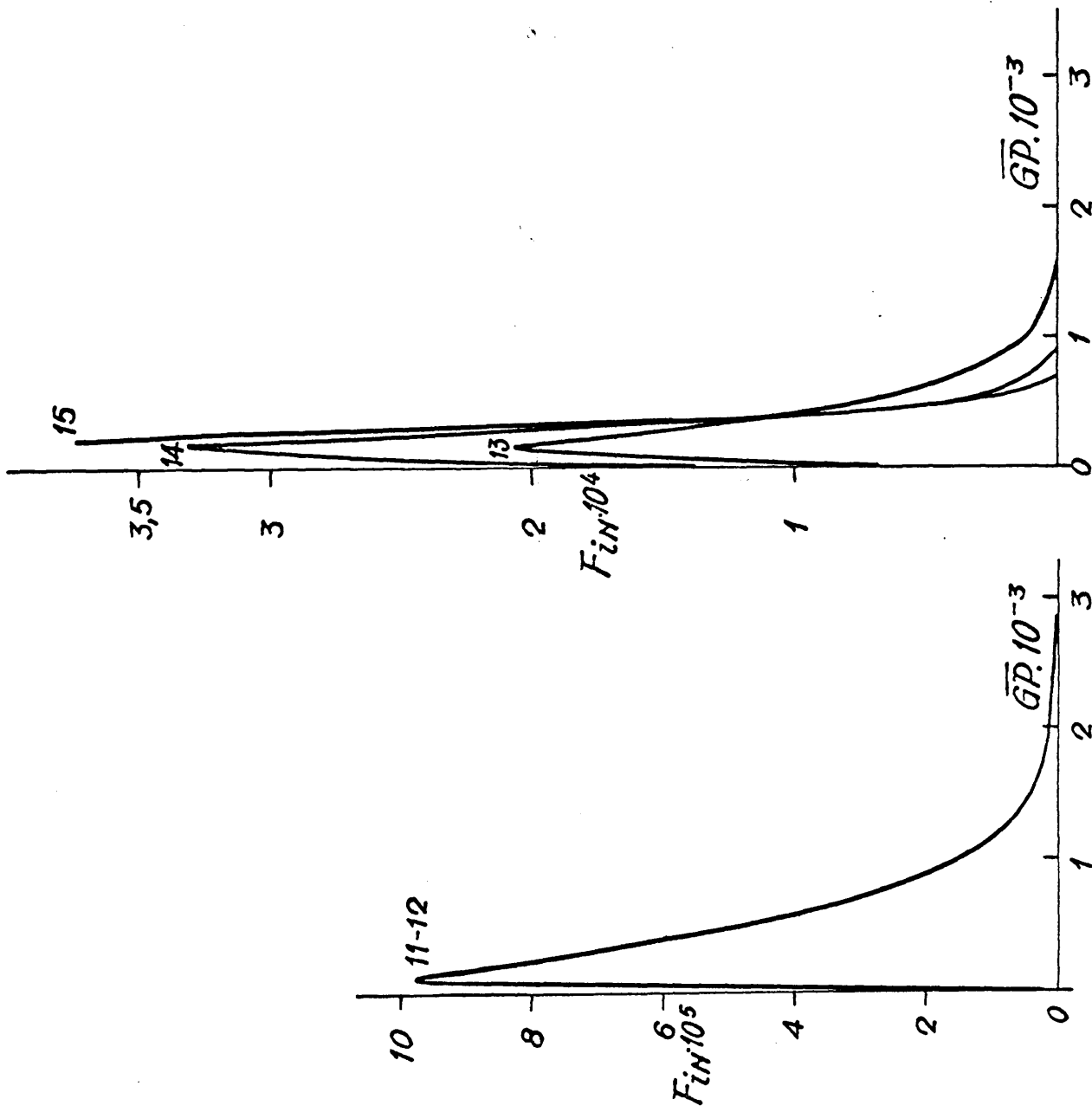


Fig. 16 - Distribuciones de frecuencia en pasta de papel  
Fracciones 11a15

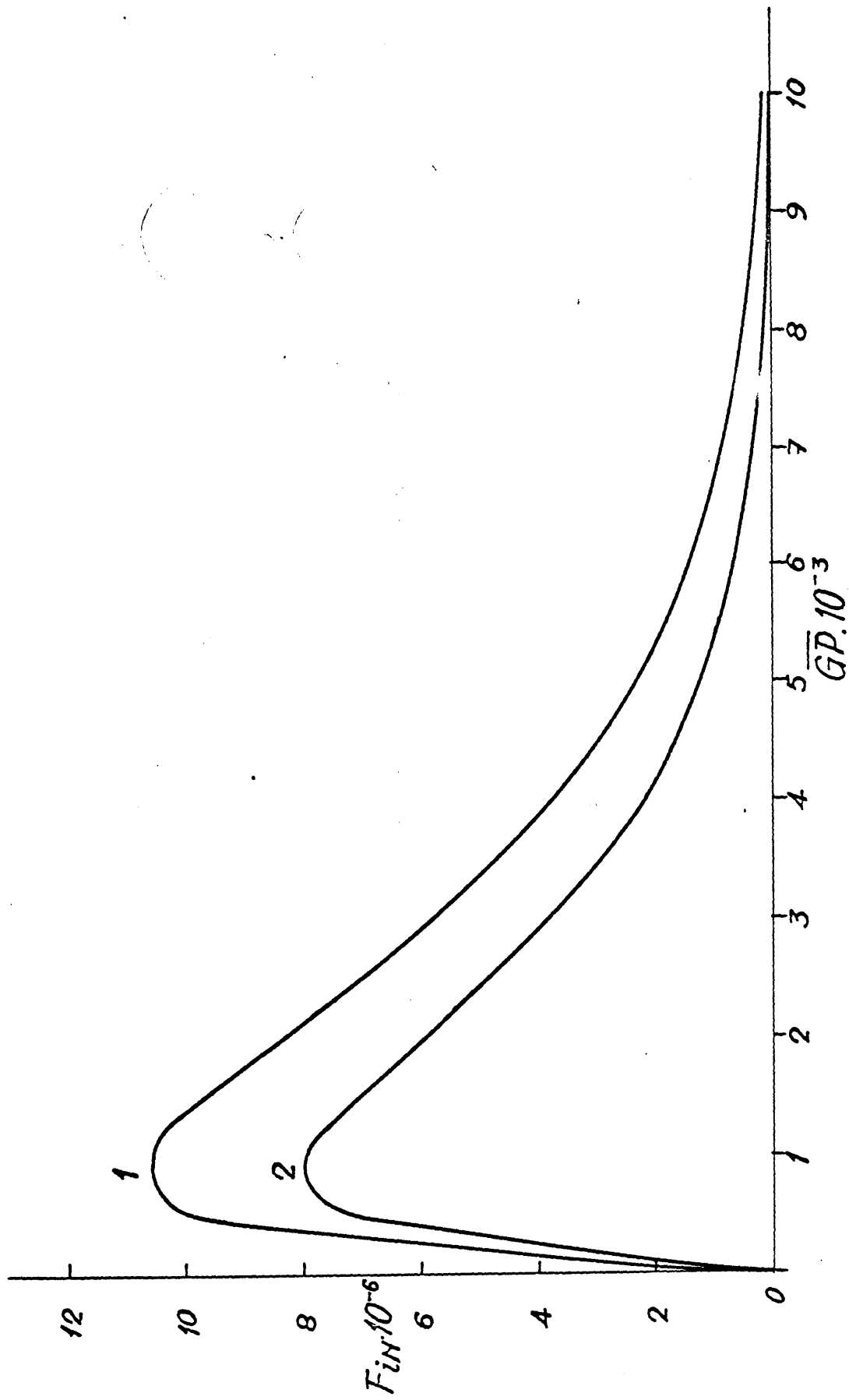


Fig. 17- Distribución de frecuencia en algodón. Fracciones 1 y 2

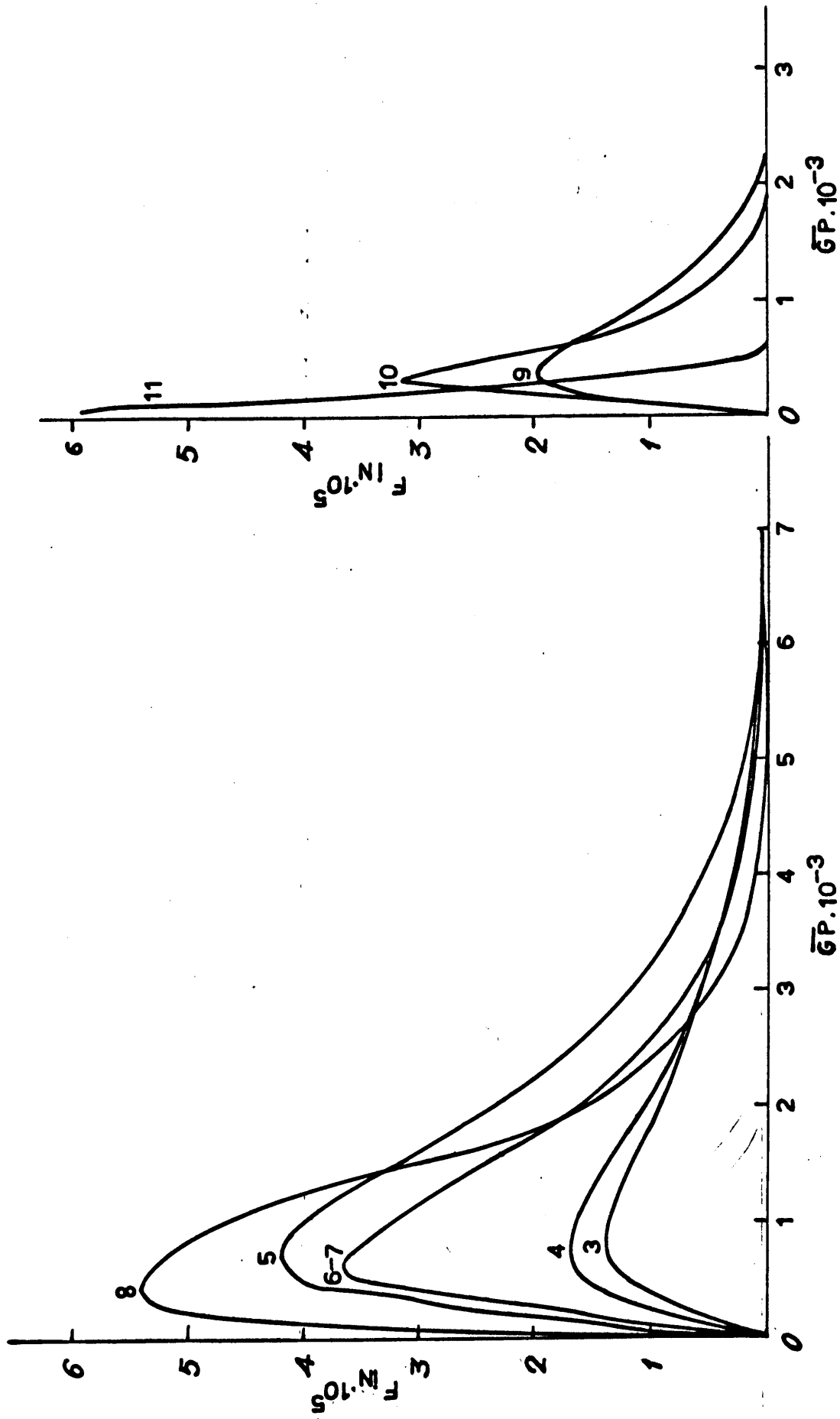


FIG.18.- DISTRIBUCIONES DE FRECUENCIA EN ALGODON — FRACCIONES 3 a 11

En el apéndice numérico se puede observar la concordancia de los parámetros de la distribución binómica en los dos fraccionamientos paralelos de pasta de papel, A y B. Esta concordancia dá lugar a que las frecuencias totales en número y en peso de las muestras de partida de ambos fraccionamientos tengan valores idénticos. También las distribuciones de cada fracción son muy semejantes, habiendo tomado para construir las gráficas las frecuencias fraccionarias del fraccionamiento A.

Las Figuras 12 a 16 corresponden a las curvas de distribución diferencial de frecuencias para las fracciones de pasta de papel. Como puede observarse, la distribución es de tipo J, con el máximo muy cerca del origen. A medida que la fracción es de peso molecular promedio menor vá desapareciendo la "cola" de pesos moleculares altos, que no existe en absoluto en las últimas fracciones. En estas, por el contrario, llega a encontrarse el máximo de la distribución dentro del campo de la gráfica.

Las distribuciones de frecuencia para las fracciones de algodón están representadas en las Figuras 17 y 18. Se observa perfectamente que todas las fracciones tienen una distribución en campana; o sea, igual que la muestra original, como también antes ocurría. Del mismo modo, la cola de pesos moleculares altos se hace menor a medida que la fracción es más avanzada.

Por su parte, en la Figura 19 están representados - los datos de las distribuciones en peso, diferencial e integral de las muestras de pasta de papel, comparando las curvas obtenidas por el método de Beall con las que obtuvimos utilizando el método de Schulz. De modo similar, la Figura 20 corresponde a la muestra de algodón fraccionado.

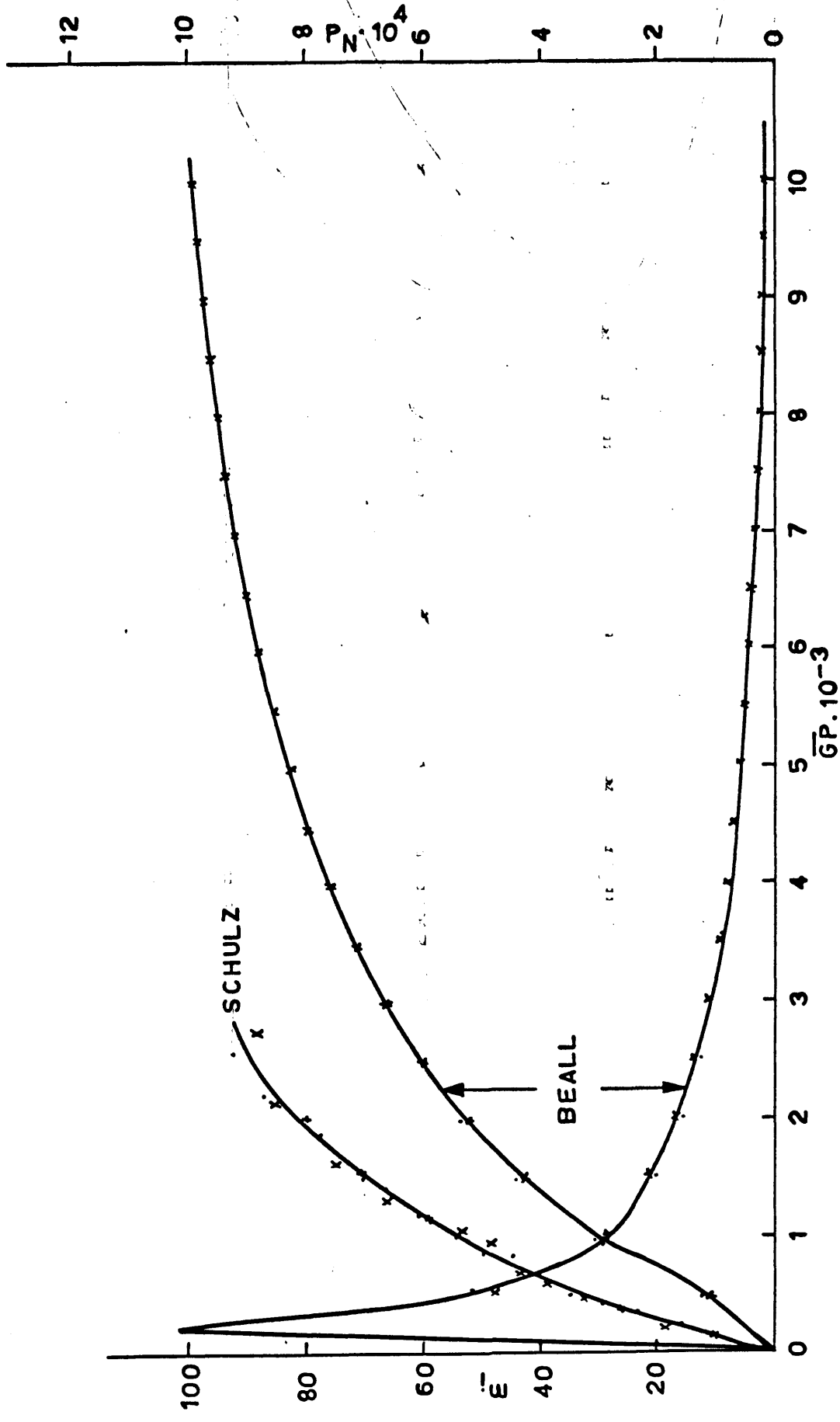


FIG.19.- DISTRIBUCIONES PONDERALES EN PASTA DE PAPEL.

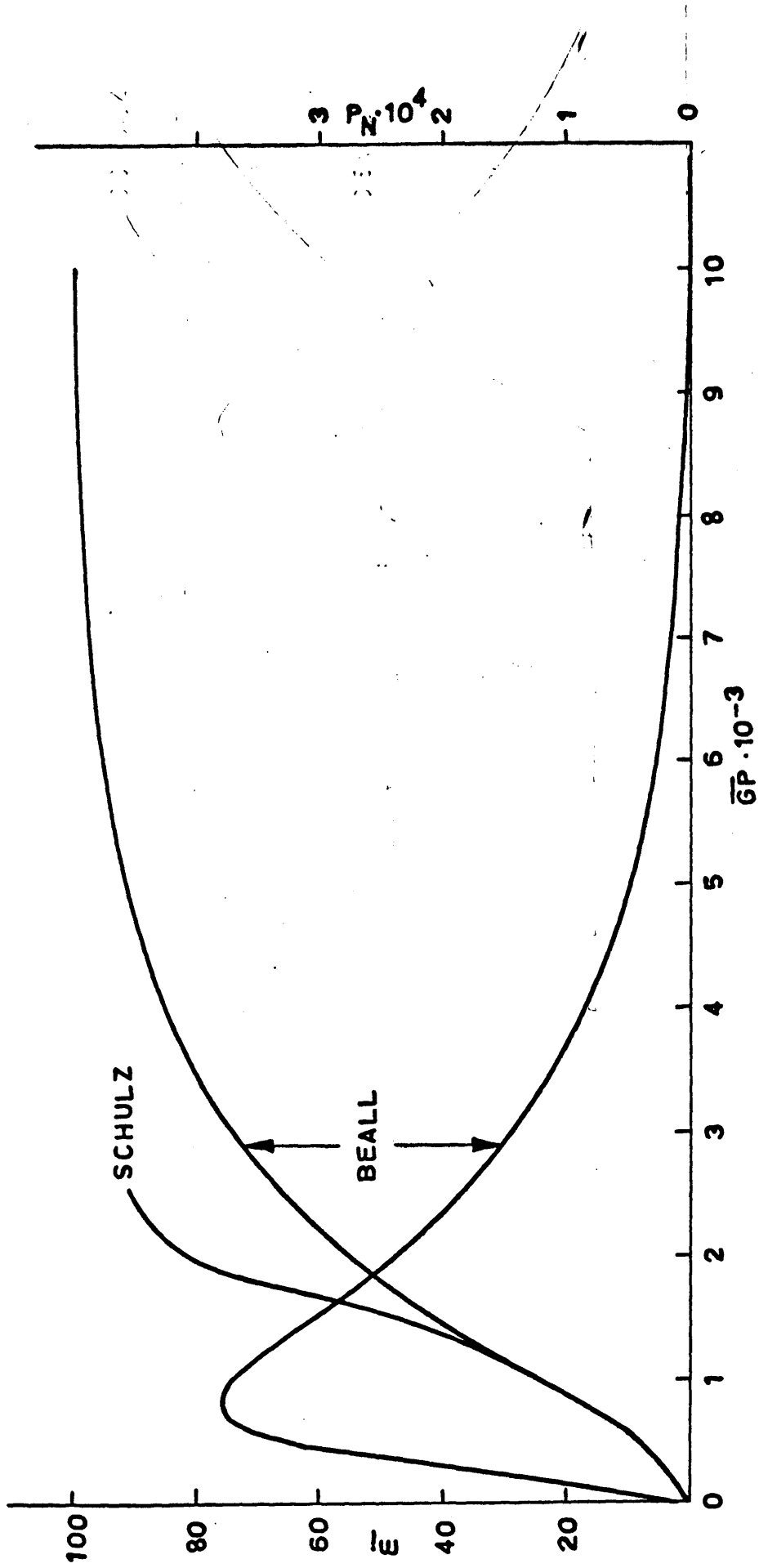


FIG. 20.-DISTRIBUCIONES PONDERALES EN ALGODON.

6) - DISCUSION

Como se puede ver en la Figura 19, en el caso de pasta de papel la curva de distribución integral obtenida por el método de Beall difiere considerablemente de la dibujada por el método clásico, de Schulz, sobre todo en la "cola" de pesos moleculares altos. No obstante, resulta significativo el hecho de que los dos fraccionamientos paralelos den resultados más concordantes cuando sus datos se someten a proceso estadístico, que con el tratamiento más simple de Schulz; mientras que los puntos de la curva integral de Schulz salen relativamente dispersos, los de la curva integral de ambos fraccionamientos obtenida por el método de Beall se superponen prácticamente.

Booth y Beason (64) aplicaron el método de Beall a un fraccionamiento de copolímero butadieno-estireno, con distribución de tipo "J". Y aunque la desviación entre ambos métodos, el clásico y el de Beall, no es tan acusada como en nuestro caso, sí resulta evidente.

En cuanto a las curvas acumuladas en "S" obtenidas para algodón, Figura 20, la clásica y la obtenida por el método de Beall se superponen en los pesos moleculares bajos y difieren sensiblemente en los altos, de forma en todo semejante a la encontrada por el mismo Beall (55) para celulosa, por Cle

verdon, Laker y Smith (65) para poliestireno de alta conversión polimerizado térmicamente y por Guzmán (66) para poliestireno fotopolimerizado de baja conversión.

A la vista de nuestros resultados, todo parece como si la discordancia entre el método clásico y el de Beall apareciese a partir del punto de inflexión de la curva acumulada. Por eso cuando se trata de curvas en "J", con la inflexión muy cerca del origen, las dos curvas se desvían desde los pesos moleculares más bajos.

En cualquier caso, nuestros resultados confirman lo que se dice en los trabajos hasta ahora citados y algún otro (67), (68) en que se aplicó el método de Beall a los datos de fraccionamiento: Que éste método difiere del tratamiento clásico en que encuentra una gran cola de pesos moleculares elevados. La existencia de estos pesos moleculares tan altos es prácticamente imposible de conocer mediante fraccionamiento, ya que haría falta refraccionar muchas veces las fracciones de más alto peso molecular con los riesgos que esto entraña. Y aunque lo consiguiésemos, bastaría la presencia de una pequeña cantidad de polímero de bajo peso molecular (cosa que siempre ocurre, como antes dijimos) para que el promedio en número descendiese mucho. Bien es cierto que podemos utilizar el promedio en peso, menos sensible a los pesos moleculares bajos; pero una vez que se hizo así los resultados no fueron mucho mejores (69).

Booth y Beason (62) han revisado los métodos de representación de la distribución molecular a partir de los datos de fraccionamiento. Para ello representaron los resultados de un fraccionamiento hipotético según los métodos de Schulz y de Beall. Además utilizaron lo que ellos llaman "método generalizado", suponiendo que el polímero se ajusta a una distribución dada por Schulz (70); y el método binomial directo, en que se obtienen los parámetros de la distribución binomial a partir de los dos primeros promedios del peso molecular. Los resultados de la aplicación de estos dos últimos métodos son idénticos, y los consideraron como los más próximos a la verdadera distribución molecular de la muestra. En comparación con ellos, los resultados del método de Beall estimarían unos pesos moleculares muy altos inexistentes, y el tratamiento de Schulz no llegaría a tener en cuenta los pesos moleculares elevados que realmente existen en la muestra. Sin embargo, cuando en el método de Schulz se hace la representación en función de los promedios en peso (en lugar de los promedios en número, como es lo usual) la curva de distribución integral obtenida se aproxima mucho a la cierta, aunque solo hasta el último punto obtenido, pues la extrapolación posterior resulta incierta. El hecho de obtener buenos resultados con el tratamiento de Schulz para promedios en peso se explica porque la distribución en peso de las fracciones es más simétrica alrededor de  $\bar{M}_w$  que de  $\bar{M}_n$ , y es esta simetría uno de los postulados previos del método de Schulz.

Las conclusiones de este primer trabajo de Booth y Beason respecto al método de Beall no son definitivas, como ellos mismos reconocen, ya que para reconstruir su fraccionamiento hipotético toman una función de solubilidad deducida por Flory en su libro (13), pág. 560, que es diferente a la que utiliza Beall. Es lógico por tanto que los resultados posteriores sean discordantes.

Con respecto a la función de solubilidad, ya vimos en su momento que Beall justificó su elección en una ecuación de Huggins (61). Resulta significativo que en una edición posterior de la enciclopedia sobre celulosa (71), a la colaboración de Huggins le falte el capítulo en que se basó el trabajo de Beall. Pero si desechamos la sencilla función de solubilidad que utilizó Beall y la cambiamos por la de Flory, que contiene dos variables y es más complicada, el método de aproximaciones sucesivas, que de por sí es largo, resultará inutilizable. Además en nuestro caso no conviene tampoco considerar adecuada la función de solubilidad de Flory, ya que está deducida para polímeros amorfos y la celulosa es parcialmente cristalina. La misma forma de las fracciones, que se obtienen como fina película adherida al fondo del matraz, hace pensar en una especie de cristalización fraccionada.

En un trabajo posterior (64), Booth y Beason aplicaron al poliestireno con que antes trabajó Guzmán (66) y a un copolímero butadieno-estireno el método generalizado, el binomial y consideraciones cinéticas. Encontraron las mismas dis-

crepancias que anteriormente, al comparar los resultados de estos métodos con los de los tratamientos de Beall y Schulz. Pero parece que el problema no ha de darse por definitivamente resuelto, ya que si en el fraccionamiento hipotético la validez de la discusión depende del cumplimiento de la función de solubilidad, en este caso práctico que ahora discutimos la bondad de los resultados depende del cumplimiento de la ecuación-viscosimétrica que utilizan para obtener los  $\bar{M}_w$  a partir de las viscosidades intrínsecas de cada fracción, que toman de Guzmán.

Es indudablemente cierto que el fallo del método de Beall reside en la elección de la función de solubilidad, que es necesario suponer al no conocer el valor del promedio en peso. Cuando se conocen tanto  $\bar{M}_n$  como  $\bar{M}_w$  se puede aplicar el método binomial directo, calculando a partir de ellos los momentos de la distribución. Es de lamentar no haber dispuesto de promedios en peso suficientemente seguros, pues un fraccionamiento para el que se calculasen directamente los dos promedios sería la única forma de comprobar los límites de aplicación del método de Beall.

III - COMPORTAMIENTO REOLOGICO

## 1) - FLUJO DE FLUIDOS EN TUBOS CILINDRICOS

La Reología es la parte de la Física que estudia los fenómenos de deformación y flujo de la materia. En nuestro trabajo, estos estudios han sido realizados con viscosímetros capilares; el comportamiento de las disoluciones de polímeros en estos viscosímetros permite obtener valiosa información sobre las características físicas de las mismas; no solo en cuanto a las consecuencias que se deducen directamente de los diversos valores de viscosidad obtenidos con las disoluciones, sino también, de forma más general, en relación con su comportamiento de flujo (reológico), considerando a las disoluciones de polímeros como sistemas que poseen un patrón propio en sus relaciones tensión-deformación. A continuación vamos a recordar brevemente las teorías sobre las que se basan los estudios reológicos (72).

El flujo de los líquidos en tubos estrechos, a pequeñas velocidades (régimen laminar), transcurre en forma de líneas rectas paralelas a las paredes del tubo, con velocidades que aumentan cuando nos aproximamos de la pared al eje central del tubo; en este eje la velocidad es máxima. Desde la pared - al centro del tubo existe, por tanto, un gradiente de velocidad.

Para calcular la distribución de velocidades en el tubo supongamos un capilar horizontal, para que el peso del líquido no tenga influencia, existiendo una diferencia de presión  $P$  entre sus extremos, que hace fluir al líquido. Tan pronto como empieza el flujo, se desarrolla un gradiente de velocidad, que produce una resistencia viscosa,  $\tau$ , opuesta a la acción de  $P$ . Esta resistencia viscosa aumenta al hacerlo la velocidad, hasta que iguala a la sobrepresión de flujo. Una vez alcanzado el equilibrio (estado estacionario), la velocidad permanece constante.

Sean  $R$  y  $L$  el radio y longitud del capilar, respectivamente. La fuerza impulsora que actúa sobre la capa de líquido en contacto con la pared del tubo valdrá  $\pi R^2 P$ , ya que dicha capa está a una distancia  $R$  del eje del capilar igual a su radio; la resistencia viscosa a todo lo largo de la superficie de esta capa será  $2 \pi RL \tau$ . Al alcanzarse el estado estacionario,  $\pi R^2 P = 2 \pi RL \tau$ , o sea:  $\tau = RP/2L$ , que es la expresión de la tensión de cizalla en esta capa.

Por otro lado, la ley de Poiseuille nos dá el volumen de líquido que ha fluído por unidad de tiempo:  $Q = V/t = \pi R^4 P / 8L \eta$ , fórmula en la que las letras tienen el significado ya conocido, siendo  $\eta$  la viscosidad absoluta del líquido que fluye. La ley de Poiseuille puede utilizarse para calcular el valor de  $\eta$ , cuando operemos en un viscosímetro capilar de  $R$  y  $L$  conocidos y midamos la velocidad de flujo,  $Q = V/t$  y la sobrepresión impulsora  $P$ ; para esta sobrepresión impul-

sora, en los viscosímetros capilares, se toma el valor del producto  $\rho gh$ , en donde  $\rho$  es la densidad de la disolución,  $g$  la aceleración de la gravedad y  $h$  la altura media logarítmica de caída, calculada por la fórmula de Meissner (73) y cuyo valor dimos en el capítulo dedicado a viscosimetría.

Dada la expresión matemática de la ley de Poiseuille, podemos representar  $Q$  vs.  $P$ , obteniendo una línea recta cuya pendiente vale  $\pi R^4/8L\eta$ . Comoquiera que esta pendiente depende no solo de  $\eta$  sino también de las dimensiones  $R$  y  $L$  del capilar, Reiner sugirió la conveniencia de utilizar los parámetros  $G = 4Q/\pi R^3$  y  $\tau = RP/2L$  que son los valores máximos del gradiente de velocidad y de la tensión de cizalla, denominándolos variables de consistencia; decimos valores máximos ya que tanto  $\tau$  como  $G$  varían según el punto considerado en una recta perpendicular al eje del capilar, que vá desde éste a su pared. Aunque otros autores (74) utilizan valores medios, es más conveniente y dá mejores resultados usar los máximos; o sea, los correspondientes a la vena líquida junto a la pared del capilar.

Utilizando estas variables de consistencia, la pendiente de la gráfica  $G$  vs.  $\tau$  será:

$$G/\tau = \frac{4Q/\pi R^3}{RP/2L} = 8QL/\pi R^4P = 1/\eta$$

o sea, la inversa de la viscosidad (denominada fluidez), que no depende de las dimensiones del capilar.

El que el valor de la pendiente de las gráficas  $G$  vs.  $\tau$  sea  $1/\eta$  lo hemos deducido de la ley de Poiseuille, y la expresión a que hemos llegado es  $G/\tau = 1/\eta$  o lo que es igual  $\tau = \eta G$ , denominada ley de Newton (análoga a la de Hooke) que considera a la tensión de cizalla proporcional al gradiente de velocidad, siendo el coeficiente de proporcionalidad el valor de la viscosidad.

## 2) - EL LIQUIDO DE NEWTON GENERALIZADO

Los líquidos que cumplen la ley de Newton anteriormente citada se denominan líquido newtonianos, y entre ellos - figuran todos los disolventes de polímeros; en contraposición, los no-newtonianos son aquellos en que la viscosidad no es un factor constante, sino que varía al hacerlo el gradiente de velocidad. Dentro del grupo de líquidos no-newtonianos se encuentran, precisamente, muchas disoluciones de polímeros; este hecho, comprobado hace mucho tiempo, es de la mayor importancia-práctica. Ya que al ser la viscosidad de las disoluciones de - un polímero un dato esencial a la hora de caracterizarlo, re--sulta de todo punto necesario el cálculo correcto de esta viscosidad, no utilizando para hacerlo leyes que solo se cumplen-teóricamente, como le pasa a la de Newton.

La representación gráfica  $G$  vs.  $\tau$  para un líquido newtoniano adopta la forma de una recta que pasa por el origen, cuya pendiente es el valor de la fluidez. Mientras que esta - misma gráfica, en el caso de un líquido no-newtoniano, toma la forma de una curva (curva de Ostwald) que pasa por el origen y se convierte en recta para valores de  $G$  muy altos, pasando - por un punto de inflexión.

De la misma forma que el comportamiento de un líqui-

do newtoniano viene definido por la ecuación  $\tau = \eta G$ , se han -  
propuesto otras ecuaciones para los que no lo son. Una de las-  
más útiles es la llamada ecuación potencial  $G = K \tau^n$ , en la  
que  $K$  y  $n$  son parámetros característicos del líquido en -  
cuestión. Tomando de ella logaritmos, adopta la forma:

$$\log G = \log K + n \log \tau .$$

Podemos observar que para un líquido newtoniano  $n=1$   
y  $K = 1/\eta$  ; para los no-newtonianos  $n$  es mayor que la uni-  
dad, y su diferencia frente a ella nos dá una idea del grado -  
de comportamiento no-newtoniano del líquido. El valor de  $n$  -  
es precisamente el de la pendiente de la gráfica  $\log G$  vs.  $\log \tau$  .

Para un líquido no-newtoniano, el valor del máximo -  
gradiente de velocidad no puede venir expresado por la fórmula  
antes dada,  $G = 4Q/\pi R^3$ , sino que al tener en cuenta  $n$  su-  
valor será:  $G = (n+3).Q/\pi R^3$  (75), fórmula que coincide con  
la anterior, como debe ocurrir, cuando  $n=1$ . Se trata, por tan-  
to, de una expresión generalizada.

### 3) - TECNICAS EXPERIMENTALES REOLOGICAS

Como hemos visto hasta ahora, un líquido no-newtoniano no tiene diferentes valores para su viscosidad según el gradiente de velocidad a que lo estudiemos. Por ello, es fundamental, para conocer su comportamiento al flujo, obtener los valores de los gradientes de velocidad en un amplio intervalo de tensiones de cizalla. Para lograr este amplio intervalo hemos utilizado dos viscosímetros: Uno Ubbelohde de nivel suspendido, - al cual adaptamos un sistema de sobrepresión que después detallaremos; y otro en U, con capilares de referencia. Ambos han sido construídos íntegramente en los talleres de soplado de vidrio del Centro, y el Ubbelohde ha quedado reseñado en otro lugar de la memoria.

En cuanto al viscosímetro en U, (Figura 21) es semejante al descrito en (76) y tiene las características que damos a continuación:

Radio del capilar C .....	$2,5 \cdot 10^{-2}$ cm.
Longitud del capilar C.....	34 cm.
Radio del tubo A.....	0,34 cm.
Longitud del tubo A.....	18 cm.
Sección reservorio B.....	$18 \text{ cm}^2$
Radio de los capilares D y D'..	$5 \cdot 10^{-2}$ cm.

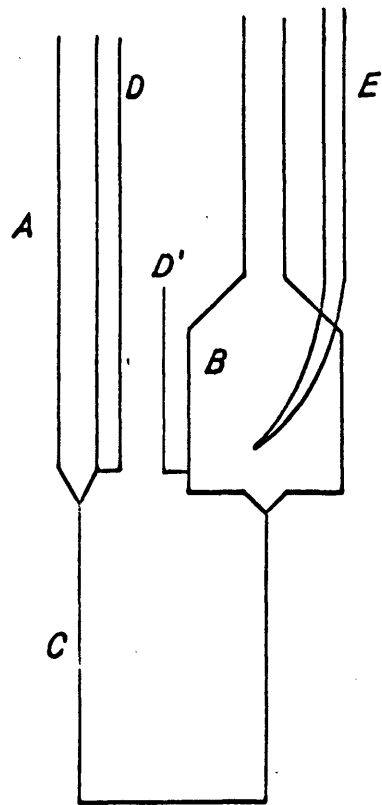


FIG.21. *Viscosimetro de gradiente cero*

Tanto el tubo A como el capilar C están calibrados. El diámetro interior del tubo A lo medimos con catetómetro de precisión. Los capilares de referencia, D y D' están tomados del mismo trozo de varilla con objeto de eliminar las diferencias de capilaridad. El tubo E se utiliza para insuflar aire o nitrógeno y homogeneizar la disolución.

El líquido a medir se introduce en B y se le obliga a pasar hasta la parte superior de A, a través del capilar C. Una vez conseguido esto, se le deja fluir libremente desde A hasta B a través de C. Y las alturas alcanzadas en ambos (que en B es prácticamente constante dada su sección, mucho mayor que la de A) se leen mediante los capilares de referencia, D y D', con objeto de hacerlo de forma más exacta, ya que los meniscos en ellos son pequeños y nítidos. El tiempo se lee con dos cronómetros a intervalos de altura en D convenientes para que podamos operar en la forma siguiente: Cuando el líquido alcanza un nivel en D ponemos en marcha el primer cronómetro. Bajamos el catetómetro hasta D' para leer su altura, e inmediatamente lo subimos antes de que el menisco en D alcance el nivel siguiente (1 cm. por debajo del anterior, generalmente). En el momento que lo alcance paramos el primer cronómetro y ponemos en marcha, simultáneamente, el segundo.

Así tenemos el volúmen que ha fluido por el capilar C en el tiempo marcado por el primer cronómetro, obteniéndose dicho volúmen de la diferencia de alturas entre dos niveles consecutivos de D. Y la sobrepresión que ha originado el flu-

jo se obtiene a partir de la diferencia de alturas entre los meniscos  $D$  y  $D'$ , tomando la media logarítmica de dos diferencias consecutivas.

Las medidas con los cronómetros y el catetómetro se siguen hasta que la diferencia de alturas entre  $D$  y  $D'$  sea tan pequeña (varios mm.) que no se obtenga precisión en la medida de los tiempos, dada la lentitud con que pasa el menisco por el retículo del anteojo.

La teoría del cálculo de viscosidades con el viscosímetro en  $U$  viene dada en (77). Mediante la pendiente de las rectas  $\log h_p$  vs.  $t_a$  (siendo  $h_p$  la diferencia de alturas entre los capilares  $D$  y  $D'$  alcanzada al cabo de un cierto tiempo  $t_a$ , obtenido por acumulación de todos los tiempos  $t$  leídos hasta entonces con el cronómetro) deducimos el valor de la viscosidad absoluta. Incluso haciendo algunas aproximaciones, se puede calcular con los valores de solo dos lecturas de alturas y tiempos. Pero en nuestro caso el viscosímetro no solo se ha utilizado para hallar las viscosidades absolutas, sino para determinar, de un modo más general, los gradientes de velocidad y tensiones de cizalla a que se obtiene cada viscosidad. Para ello hay que combinar las lecturas del catetómetro y los cronómetros, llegando finalmente a unos datos como los que consignamos en la Tabla XI a título de ejemplo.

En esta tabla  $h$  y  $h'$  son las lecturas de los ca-

TABLA XI

DATOS REOLOGICOS OBTENIDOS MEDIANTE EL VISCOSIMETRO DE GRADIENTE CERO

$h$ (cm)	$h'$ (cm)	$t$ (seg)	$h_1$ (cm)	$\Delta h$ (cm)	$V$ (cm <sup>3</sup> )	$h_m$ (cm)	$\tau$ (dinas/cm <sup>2</sup> )	$Q \cdot 10^4$ (cm <sup>3</sup> /seg)	$G$ (seg <sup>-1</sup> )
20'162	6'242	---	13'920	---	---	---	---	---	---
19'000	6'254	487'8	12'746	1'162	0'422	13'333	5'00	8'651	70'50
18'000	6'276	459'1	11'724	1'000	0'363	12'230	4'58	7'906	64'43
17'000	6'298	503'4	10'702	1'000	0'363	11'213	4'20	7'210	58'76
16'000	6'322	561'8	9'678	1'000	0'363	10'190	3'82	6'461	52'66
15'000	6'348	610'6	8'652	1'000	0'363	9'165	3'43	5'944	48'44
14'000	6'362	694'1	7'638	1'000	0'363	8'146	3'05	5'229	42'61
12'900	6'376	880'5	6'524	1'100	0'399	7'081	2'65	4'531	36'93
12'000	6'388	840'2	5'612	0'900	0'327	6'068	2'27	3'891	31'71
10'900	6'402	1249'7	4'498	1'100	0'399	5'055	1'89	3'193	26'02
10'000	6'414	1288'2	3'586	0'900	0'327	4'042	1'51	2'538	20'68
9'100	6'424	1605'4	2'676	0'900	0'327	3'131	1'17	1'963	15'99

En esta tabla  $h$  y  $h'$  son las lecturas de los capilares  $D$  y  $D'$ ;  $t$  los tiempos leídos con los cronómetros;  $h_v = h - h'$ ;  $\Delta h$  es la diferencia entre dos alturas consecutivas en  $D$ , que nos sirve para calcular  $V$  (el volumen de flujo) multiplicándola por la sección del tubo  $A$  calibrado;  $h_m$  es la altura media logarítmica entre dos valores consecutivos de  $h_v$ ; a partir de ella se halla  $\tau$ , la tensión de cizalla, mediante la fórmula ya conocida,  $\tau = RP/2L = R\rho g h_m/2L$ ;  $Q = V/t$ ; y  $G$  se obtiene mediante la conocida expresión  $G = 4Q/\pi R^3$ .

Determinadas de esta forma diversas parejas de valores de  $\tau$  y  $G$ , representamos la recta  $\log G$  vs.  $\log \tau$ , cuya pendiente nos dá el valor del exponente  $n$  en la ecuación potencial. Si este valor es superior a la unidad, es decir, si el líquido se comporta como no-newtoniano, hemos de corregir los valores de  $G$  antes hallados. Como antes determinábamos  $G$  por la fórmula  $G = 4Q/\pi R^3$  y la que debemos realmente aplicar es  $G = (n+3)Q/\pi R^3$ , nos basta multiplicar los valores de  $G$  antiguos por el factor de corrección  $(n+3)/4$ , con lo cual nos salen los valores corregidos,  $G_c$ .

El cociente entre cada valor de  $\tau$  y el correspondiente de estos corregidos  $G_c$ , nos dá la viscosidad de la disolución para los valores de  $\tau$  y  $G_c$  considerados. Conocida la viscosidad del disolvente y la concentración, fácilmente obtenemos los diferentes valores que necesitamos en cada caso.

Este viscosímetro en U, o viscosímetro de gradiente-cero, es muy útil para la medida de viscosidades de disoluciones de polímeros que se comporten como no-newtonianos. Si lo que queremos determinar es la viscosidad intrínseca no basta con que los datos de un viscosímetro convencional los extrapolemos a concentración cero e incluso a gradiente cero. Pues esta última extrapolación se hace suponiendo que la disolución cumple una determinada ley de flujo, cosa que puede ser totalmente falsa.

Por ello, en el caso de disoluciones no-newtonianas es imprescindible el cálculo directo de la viscosidad intrínseca en un viscosímetro de gradiente cero, como el que hemos reseñado. Con él se consiguen tensiones de cizalla en el intervalo 0,5 - 7 dinas/cm<sup>2</sup>.

También se puede utilizar el viscosímetro en U, como hemos hecho nosotros, para calcular los valores tensión-gradiente en las proximidades del gradiente cero.

Si queremos tener una información completa del comportamiento de flujo, hay que obtener los valores tensión-gradiente en un amplio intervalo. Para ello hemos aplicado al viscosímetro Ubbelohde un sistema de sobrepresión con nitrógeno rectificado, inspirado en líneas generales en el descrito por Golub (78). La utilización de nitrógeno rectificado es con objeto de impedir totalmente la pequeña degradación que sufre la celulosa disuelta en cadoxeno.

Según se vé en el esquema del sistema de sobrepresión (Figura 22), el nitrógeno rectificado que llega de la conducción general se recoge en una bala de 30 l., una vez pasado a través de cloruro cálcico para secarlo; este depósito evita toda fluctuación en la presión cuando las medidas son prolongadas. La corriente de nitrógeno a utilizar la secamos de nuevo mediante gel de sílice y previo paso por los manómetros la llevamos al viscosímetro.

Hemos instalado dos manómetros, uno de mercurio (densidad 13,546) y otro de ftalato de dibutilo (densidad 1,042). El primero lo utilizamos para medir sobrepresiones elevadas (entre 70 y 900 dinas/cm<sup>2</sup>) y el segundo para sobrepresiones medias (12 a 60 dinas/cm<sup>2</sup>). Como es natural, cuando estamos midiendo en el de mercurio cerramos el de ftalato de dibutilo mediante la correspondiente llave.

La aplicación de la sobrepresión al viscosímetro se hace mediante el dispositivo (A) del esquema. Consta de un cilindro hueco de vidrio resistente, con una llave de tres pasos en cada base y tres prolongaciones que salen del cuerpo del cilindro, cada una con su llave. Estas tres prolongaciones se conectan a los terminales del viscosímetro Ubbelohde (o del de gradiente cero, según sea el caso), y mediante adecuadas combinaciones de las posiciones en las llaves logramos subir la disolución a la altura conveniente en los viscosímetros; para después hacerla caer con la sobrepresión que marque el manómetro.

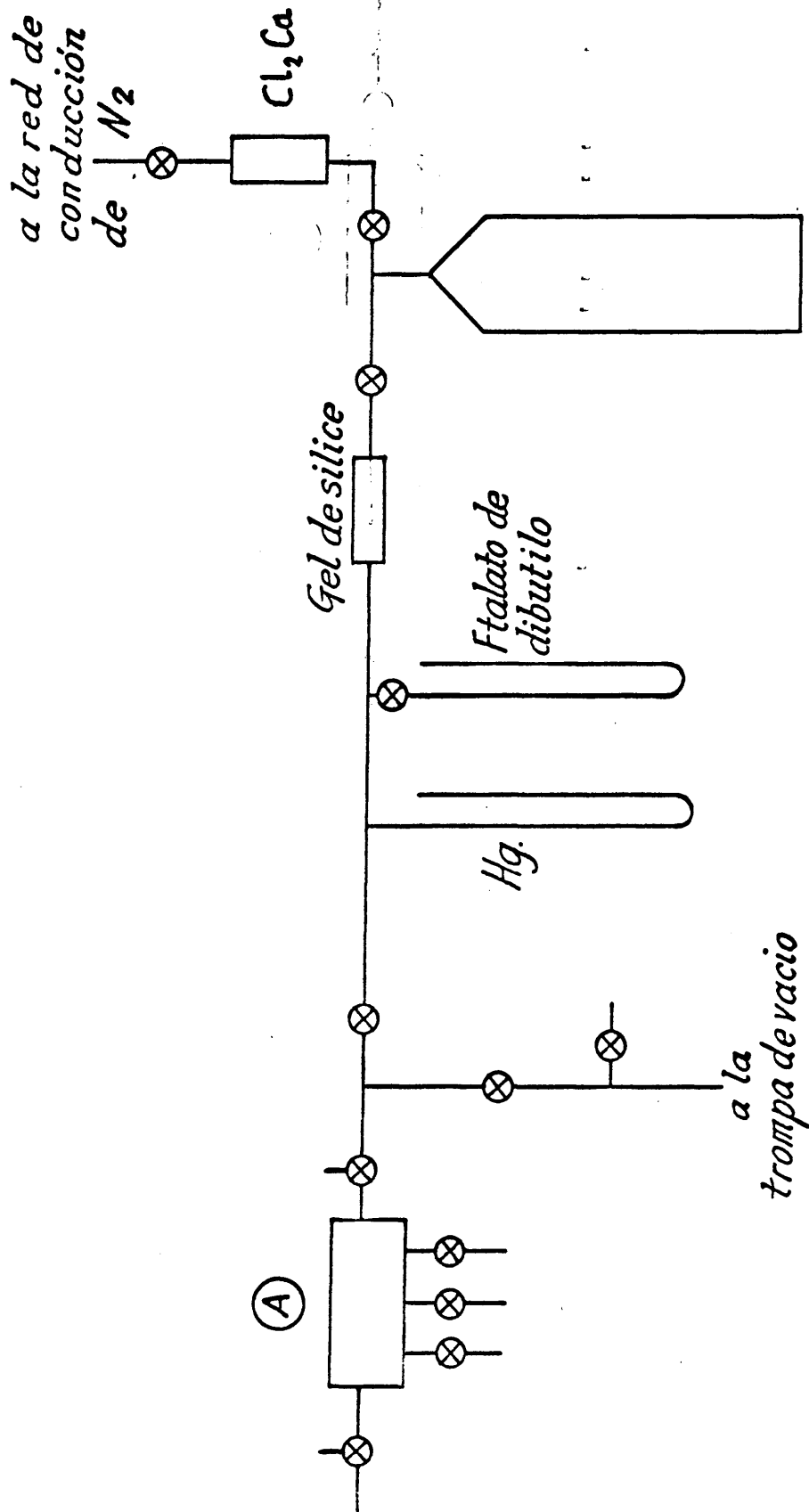


FIG.22.-Esquema de la instalacion de sobrepresion con nitrogeno rectificando.

Cuando las disoluciones son muy viscosas el llenado del viscosímetro se ayuda con la aplicación de vacío, lo cual se puede hacer por no ser volátil el cadoxeno; para lograr el vacío, y según se ve en el esquema, se utiliza una trompa de agua conectada al sistema de sobrepresión mediante un correcto juego de llaves.

A partir de las lecturas de los manómetros y del cronómetro, obtenemos tablas similares a la XII en la cual  $\Delta h = h - h'$ , siendo  $h$  y  $h'$  las alturas alcanzadas por el líquido manométrico en las dos ramas del manómetro. A partir de  $\Delta h$  se halla la sobrepresión aplicada ( $\rho \cdot g \cdot \Delta h$ ). A esta sobrepresión hay que sumarle la debida a la altura de caída del viscosímetro que en el nuestro vale  $12,146 \text{ dinas/cm}^2$ . Pero esta sobrepresión total (la aplicada más la debida a la columna capilar del viscosímetro) no es aún la que hemos de utilizar en los cálculos. En efecto, para tiempos de caída pequeños (debidos a elevadas sobrepresiones) el líquido cae a gran velocidad, y aunque se mantenga el flujo laminar el trabajo realizado por la sobrepresión aplicada no se transforma totalmente en calor, sino que parte se utiliza en comunicar energía cinética al líquido que sale del capilar. Si llamamos  $\Delta P$  a la parte de presión que se emplea en comunicar energía cinética, siendo  $P$  la total aplicada, la ley de Poiseuille se puede escribir:

$$\eta = \frac{\pi R^4 t}{8VL} (P - \Delta P) = \frac{\pi R^4 t}{8VL} P - \frac{\pi R^4 t}{8VL} \Delta P.$$

TABLA XII

DATOS REOLOGICOS OBTENIDOS MEDIANTE EL VISCOSIMETRO UBBELOHDE, CON EL SISTEMA

DE SOBREPRESION

<u>h</u> (cm)	<u>h'</u> (cm)	<u>t</u> (seg)	<u>Δh</u> (cm)	<u>t<sup>2</sup> · 10<sup>-3</sup></u> (seg <sup>2</sup> )	<u>ΔP · 10<sup>-3</sup></u> (dinas/cm <sup>2</sup> )	<u>Pe · 10<sup>-3</sup></u> (dinas/cm <sup>2</sup> )	<u>τ</u> (dinas/cm <sup>2</sup> )	<u>G</u> (seg <sup>-1</sup> )
30'9	1'2	41'5	29'7	1'722	2'658	403'755	409'9	7455
29'6	2'5	45'9	27'1	2'107	2'173	369'725	375'3	6741
28'2	3'9	51'3	24'3	2'632	1'739	332'989	338'0	6031
26'9	5'3	58'7	21'6	3'446	1'328	297'558	302'0	5271
25'8	6'5	66'3	19'3	4'396	1'041	267'312	271'3	4666
24'6	7'7	76'6	16'9	5'867	0'780	235'713	239'3	4039
23'4	9'0	91'2	14'4	8'317	0'550	202'756	205'8	3392
22'3	10'1	107'3	12'2	11'513	0'397	173'704	176'3	2884
21'4	11'1	127'2	10'3	16'180	0'283	148'595	150'8	2433
20'5	12'0	152'4	8'5	23'226	0'197	124'786	126'6	2030
19'6	13'0	196'2	6'6	38'494	0'119	99'642	101'1	1576
18'4	14'1	291'3	4'3	84'856	0'054	69'174	70'2	1062

Como vimos en el capítulo dedicado a viscosimetría, la ley de Poiseuille modificada, teniendo en cuenta la corrección de energía cinética, adopta la forma, para viscosímetros-

capilares:  $\eta = \frac{\pi R^4 t}{8VL} P - \frac{m \rho V}{8\pi Lt}$ ; por lo cual podemos

igualar los segundos miembros de ambas expresiones, quedando

$$\frac{m \rho V}{8\pi Lt} = \frac{\pi R^4 t}{8VL} \Delta P, \text{ de donde: } \Delta P = m \rho V^2 / \pi^2 R^4 t^2 = K/t^2,$$

agrupando en la constante  $K$  todos los valores constantes de nuestro viscosímetro.

Aplicando esta última fórmula obtenemos el valor de  $\Delta P$ , que siempre es sustractivo respecto a la sobrepresión total. En nuestro viscosímetro, la corrección de energía cinética no tiene importancia alguna para tiempos de caída mayores de 100 seg., pues para este tiempo la corrección solo vale 0,2 dinas/cm<sup>2</sup>; observemos, a este respecto, que el disolvente que normalmente utilizamos, cadoxeno (1:1), tiene un tiempo de caída mayor de los 400 seg.

Una vez restado al de la sobrepresión total el valor de  $\Delta P$  nos queda la sobrepresión efectiva,  $P_e$ , que nos conduce al valor de la máxima tensión de cizalla,  $\tau$ , según la fórmula tantas veces dada  $\tau = RP/2L$ . La última columna de la tabla son los valores de  $G$ , que se hallan con la fórmula  $G = 4Q/\pi R^3$ , en la que  $Q = V/t$ , siendo  $V$  el volumen de caída del bulbo del viscosímetro y  $t$  el tiempo de caída leído.

con el cronómetro.

Determinadas las parejas de valores de  $\tau$  y  $G$ , se procede en forma similar a la descrita para el viscosímetro de gradiente cero, para averiguar el valor de  $n$  que, como es natural para el comportamiento no-newtoniano, alcanza valores altos, hasta 1,35 con sobrepresiones elevadas (Figura 23). Una vez obtenido el valor de  $n$  se aplicarán las correcciones ya citadas, para deducir las viscosidades relativa, específica e intrínseca.

Es interesante hacer notar que aún para los tiempos de caída más pequeños (16 seg. cuando se aplican sobrepresiones muy elevadas a disoluciones muy diluídas) el número de Reynolds, dado por la expresión  $R_e = Dv\rho/\eta$  (en donde  $D$  es el diámetro del capilar y  $v$  la velocidad que lleva en él una disolución de densidad  $\rho$  y viscosidad  $\eta$ ) no llega a valer más de 150; pues tenemos  $v = V/at$ , siendo  $V$  el volumen del bulbo del viscosímetro y  $a$  la sección del capilar, que tiene de radio 0,02 cm. O sea:

$$R_e = Dv\rho/\eta = \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{2}{3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-4} \cdot 16} \cdot 1}{2,5} = 150.$$

Este valor de  $R_e$  se encuentra muy alejado del umbral ( $\approx 2.000$ ) (79) en que comienza el flujo turbulento, por lo que podemos asegurar que el flujo es laminar y se le pueden aplicar todas las ecuaciones que hemos puesto aquí.

#### 4) - RELACIONES TENSION DEFORMACION

Como aplicación práctica a nuestro trabajo de lo dicho en este capítulo, podemos ver en la Figura 24 una representación de valores pequeños de  $G_c$  frente a los correspondientes de  $\tau$ , obtenidos con el viscosímetro en U y reseñados en la tabla XI. Claramente se vé que la línea es recta; y la inversa de su pendiente es la viscosidad. Sin embargo, la misma disolución anterior, a gradientes de velocidad elevados, dá lugar a una representación  $G_c$  vs.  $\tau$  (Figura 25) (obtenida con los datos de la tabla XIII), ostensiblemente arqueada; y de cuya pendiente en el origen se obtiene una viscosidad que coincide muy bien con la del viscosímetro en U.

Podemos asegurar, a la vista de estas gráficas, que las disoluciones de celulosa en cadoxeno se comportan como no-newtonianas, cuando se estudian a gradientes de velocidad elevados, y aunque la concentración sea pequeña. En la Figura 26 se observa como el comportamiento no-newtoniano -arqueamiento- de las líneas  $G_c$  vs.  $\tau$  - es más marcado cuanto mayor es la concentración.

En la Figura 27 hemos representado la variación de viscosidad relativa con el gradiente de velocidad. Cuando los valores de éste son bajos, la línea es una recta prácticamente

80

$$F-[\eta] = 7.75$$

70

$$c = 0.202 \text{ g/dl}$$

60

*G. bajos*

50

(seg<sup>-1</sup>)

40

30

20

$$\eta = \frac{1}{\text{Pend.}} = 7.14 \text{ cp}$$

10

0



1

2

3

4

FIG. 24 - DIAGRAMA DE FLUJO A BAJAS TENSIONES DE CIZALLA.

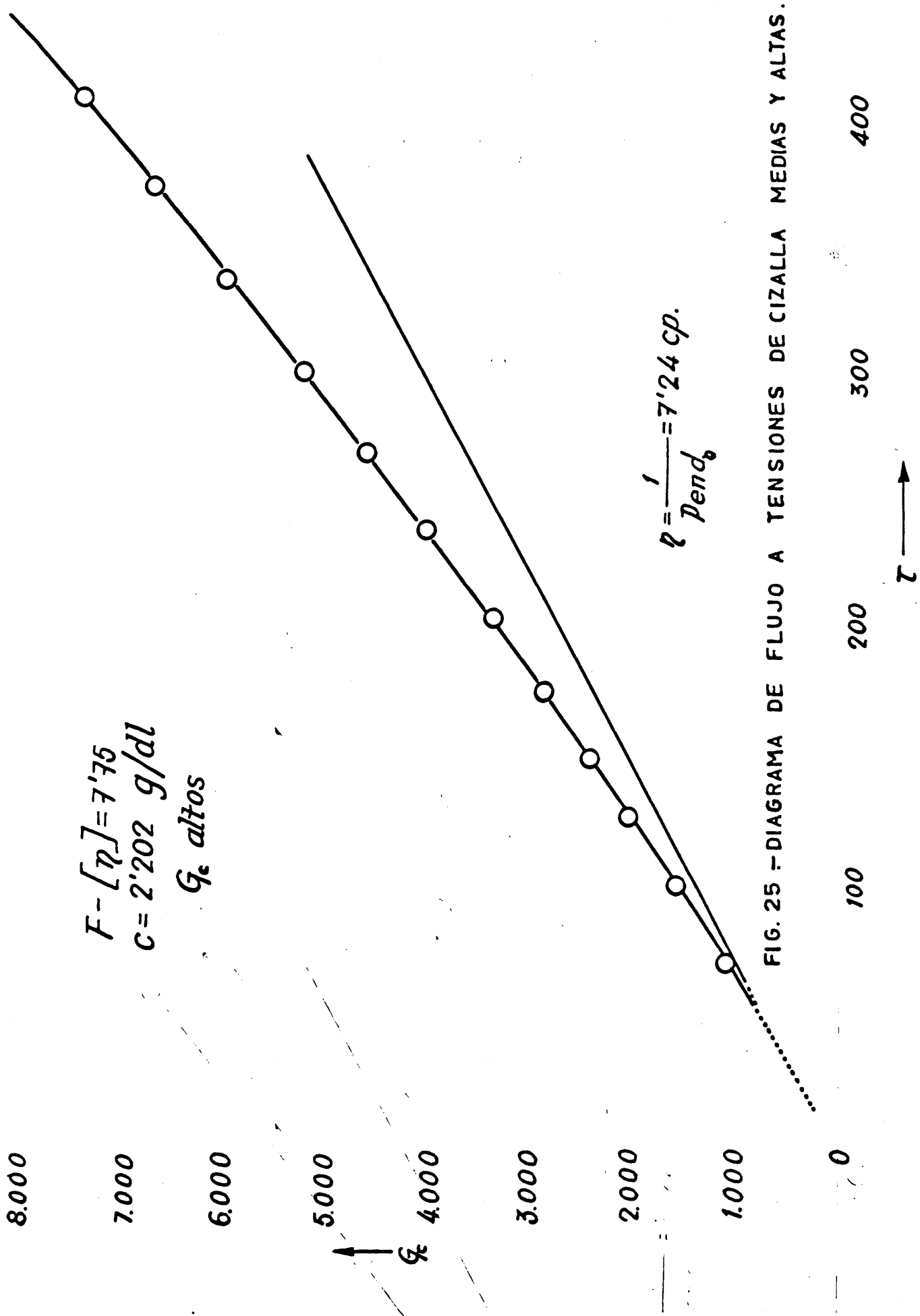


FIG. 25 - DIAGRAMA DE FLUJO A TENSIONES DE CIZALLA MEDIAS Y ALTAS.

$C_1 = 0.4467 \text{ g/dl}$   
 $C_2 = 0.3153 \text{ g/dl}$   
 $C_3 = 0.1787 \text{ g/dl}$   
 $C_4 = 0.1072 \text{ g/dl}$

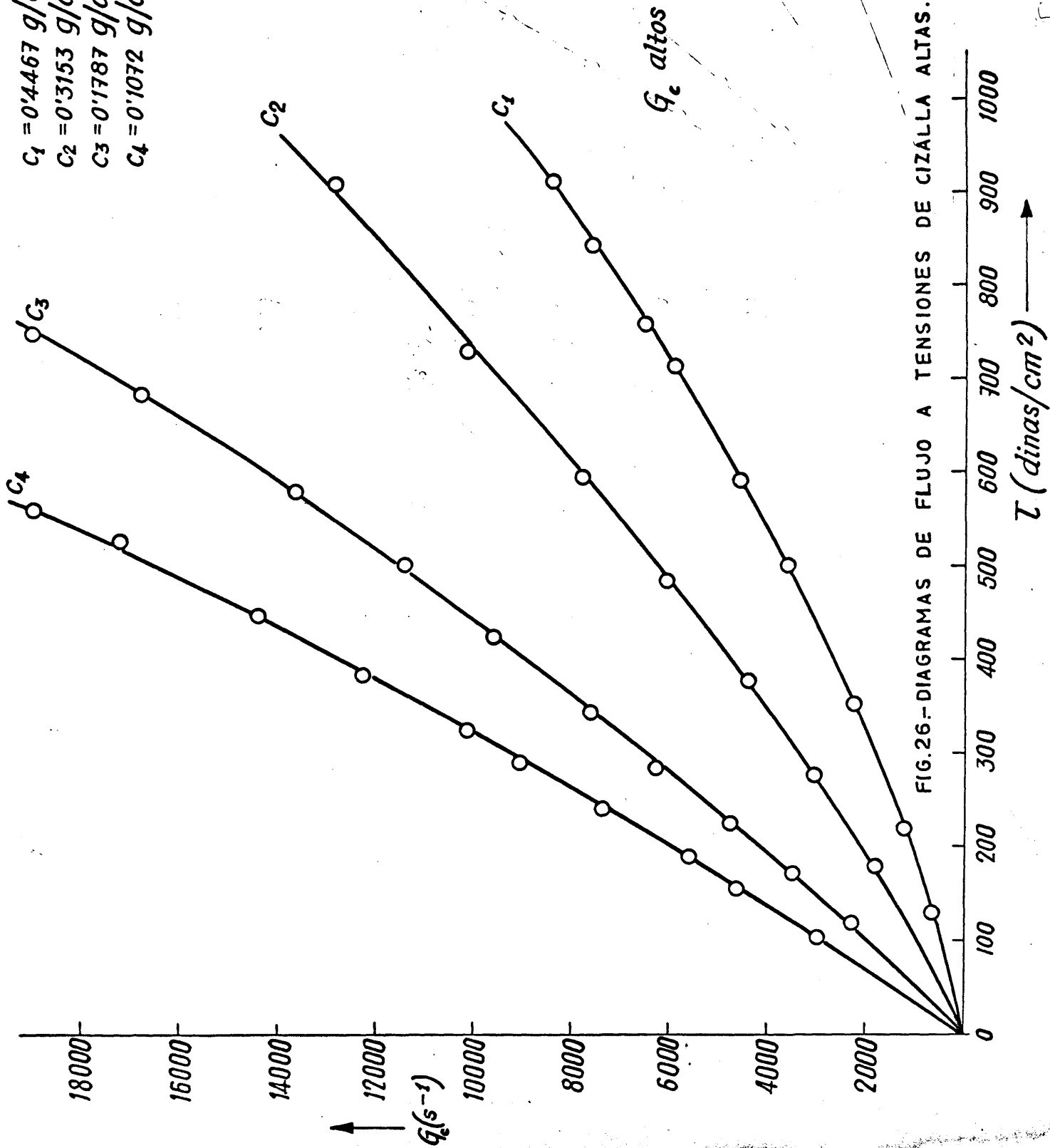


FIG. 26.-DIAGRAMAS DE FLUJO A TENSIONES DE CIZALLA ALTAS.

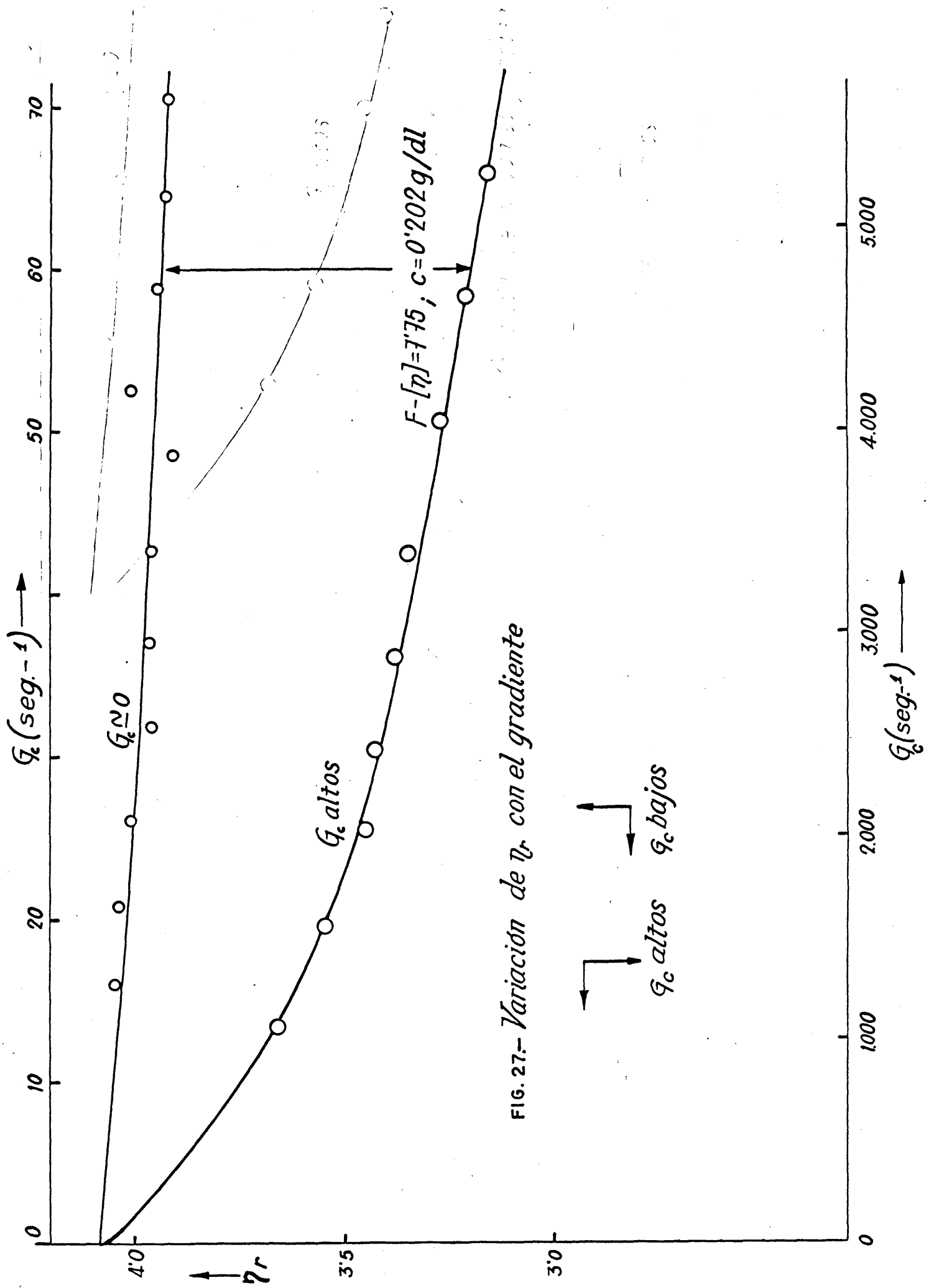


FIG. 27.- Variación de  $\eta_r$  con el gradiente

paralela al eje de abscisas; por el contrario, para valores de  $G_c$  elevados la viscosidad relativa aumenta a medida que disminuye  $G_c$ . Las dos líneas, extrapoladas a  $G_c = 0$ , coinciden - como era de esperar.

El exponente  $n$  de la ecuación potencial, como dijimos antes, es el valor de la pendiente de las gráficas  $\log G$  vs.  $\log \tau$ . Estas gráficas dan líneas rectas cuando se utiliza un intervalo de valores de  $\tau$  y  $G$  pequeño (Figura 23); y el valor de  $n$  obtenido se utiliza para corregir los valores de  $G$  en dicho intervalo, calculando a partir de ellos los de  $G_c$ .

Ahora bien, cuando hacemos la representación  $\log G$  vs.  $\log \tau$  para todo el intervalo de tensiones en que trabajamos se obtiene una típica curva de flujo que para valores bajos de  $G$  toma la forma de una línea recta con pendiente constante. A valores de  $G$  del orden de  $10^2 \text{ seg}^{-1}$  se empieza a presentar una ligera curvatura, que pasa por un punto de inflexión, para volver a convertirse en una recta a valores muy elevados de  $G_c$ . El primer tramo recto de la curva corresponde a la viscosidad "a gradiente cero"; y el último tramo, a la viscosidad "a gradiente infinito". Entre estos dos valores se dá el tramo curvado, con variación continua aunque muy pequeña de la pendiente y por tanto de la viscosidad: es la zona en que la disolución se comporta como no-newtoniana.

Lo que hemos dicho anteriormente se observa muy bien en la Figura 28, que es la curva de flujo de una de nuestras -

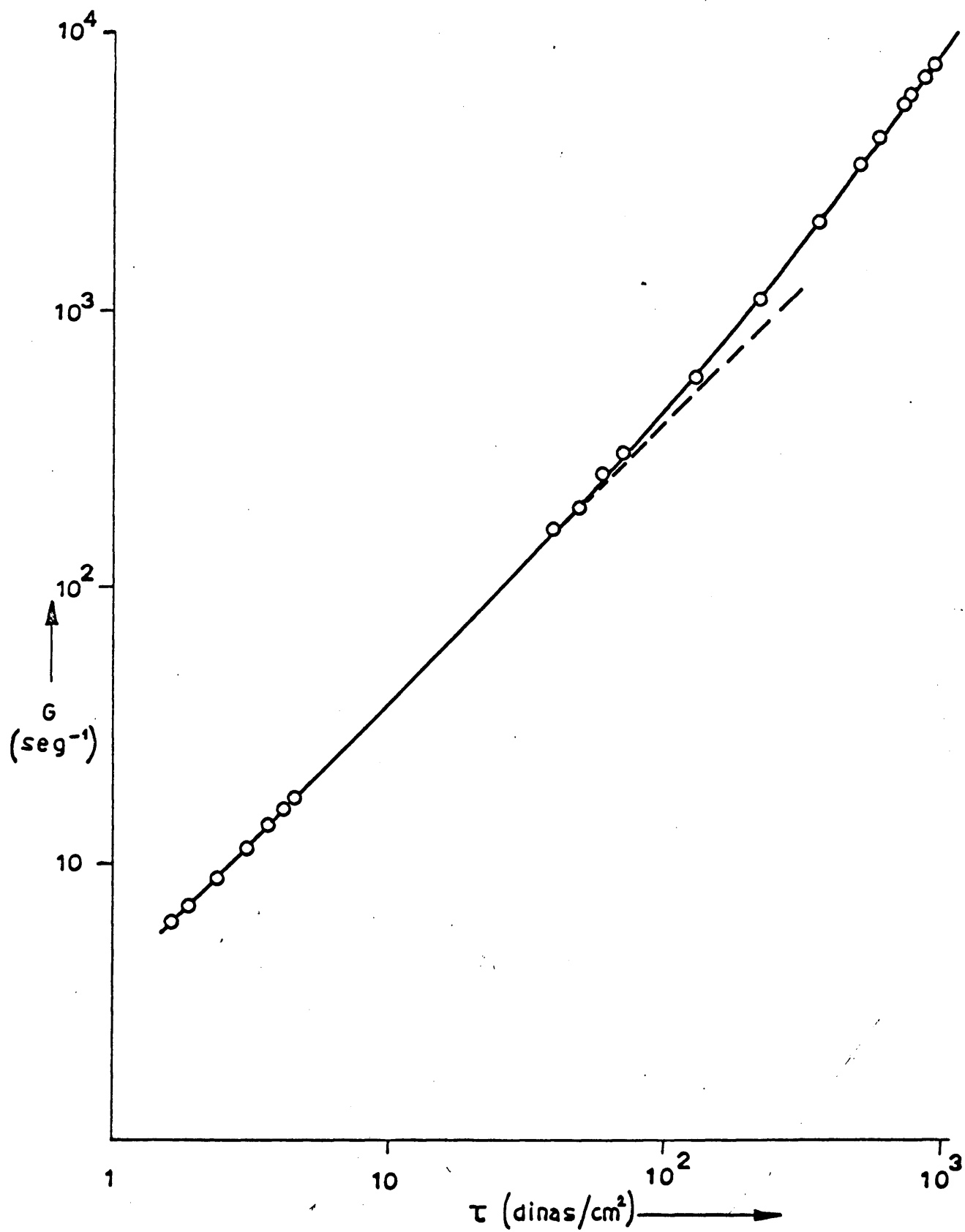


FIG.28-CURVA DE FLUJO DE CELULOSA EN CADOXENO.

disoluciones. En ella vemos la curvatura no-newtoniana, aunque por dificultades inherentes a la medida de tiempos de caída muy bajos no se puede apreciar el último tramo recto, que corresponde a la viscosidad "a gradiente infinito".

Todo ocurre como si a gradientes bajos las disoluciones de polímeros no poseyesen estructura o esta fuera lo más simple posible, por lo cual entonces se comportan como newtonianas. A partir de gradientes del orden de  $10^2 \text{ seg}^{-1}$  comienza a aparecer en las disoluciones algún tipo de estructura; esta aparición es debida, probablemente, a la orientación de las macromoléculas por efecto de la tensión de cizalla. Por último, la estructura desaparece para valores de  $G$  elevados, y la disolución vuelve a comportarse como newtoniana.

Hace ya mucho tiempo, Philippoff (80) demostró experimentalmente que la polidispersidad de una muestra de polímero amplía el tramo de comportamiento no-newtoniano; esto puede comprobarse con su curva de flujo, cuyo tramo curvado presenta pendientes menos pronunciadas y se extiende en un intervalo de  $G$  mayor. La dificultad reside en relacionar cuantitativamente el valor de la pendiente y la distribución molecular de la muestra heterodispersa. Se han realizado bastantes intentos en este sentido, (81) - (84), y como era de esperar cuanto menos pronunciado sea el cambio de pendiente la anchura de la distribución resulta mayor.

5) - ECUACION DE FLUJO

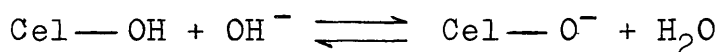
En la parte correspondiente a la preparación del cadoxeno, señalamos que este era el mejor de los disolventes de la celulosa hasta ahora conocido. Y que su poder disolvente se debía a la formación de complejos con la celulosa. En este capítulo vamos a ampliar lo que allí dijimos, desarrollando una teoría de las disoluciones de celulosa en cadoxeno que nos permitirá deducir una expresión para hallar la viscosidad de las disoluciones en función del gradiente de velocidad aplicado al viscosímetro.

Hace ya mucho tiempo que se descubrió como la etilendiamina (uno de los componentes del cadoxeno) forma complejos con la celulosa (85). Estos complejos han recibido atención posterior (86) (87) e incluso se utilizaron para rebajar el grado de cristalinidad de la celulosa de partida.

Por otro lado conforme se iban descubriendo los disolventes complejos de la celulosa aparecían una serie de trabajos en los que se señalaba que el mecanismo de solvatación tenía lugar a través de unos complejos metal-celulosa. Por ser los más afines con nuestro trabajo, podemos señalar los estudios de Vink sobre la CED y el cadoxeno (88) y los de Lindberg y Swan sobre el cadoxeno (89). Aunque las conclusiones de

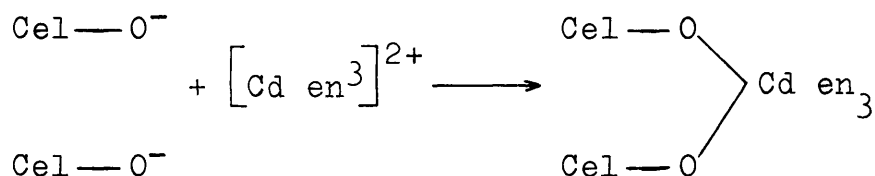
estos dos trabajos son dispares pues estudian el problema con técnicas experimentales diferentes (Vink mediante diálisis y Lindberg por polarimetría) podemos deducir de ambos los siguientes puntos:

a) Por efecto de la sosa que lleva el cadoxeno tiene lugar la siguiente reacción con los hidróxilos de la celulosa



Esta reacción, que normalmente está muy poco desplazada hacia la derecha, se dará de forma apreciable en este sentido cuando retiremos alguno de los productos del segundo miembro.

b) Los disolventes complejos de la celulosa existen como complejos entre el metal y la base; en nuestro caso en la forma:  $[\text{Cd en}_3]^{2+}$ . Estos iones forman a su vez complejos con los aniones celulósicos que vimos anteriormente:



c) Como vemos en la reacción anterior, por cada átomo de cadmio se necesitan, para formar el complejo, dos hidroxilos de la celulosa. Estos hidroxilos pueden pertenecer a la misma macromolécula (generalmente son los OH de los carbonos

2 y 3 de una determinada unidad de glucosa), o bien pertenecer a dos macromoléculas diferentes con dos OH próximos entre sí. En este último caso quedarán unidas dos macromoléculas por un puente de cadmio.

d) Los complejos cadoxeno-celulosa son, en cualquier caso, eléctricamente neutros (89); y son los responsables de la disolución de la celulosa.

Según el esquema anteriormente señalado, la sosa que contiene el cadoxeno favorece la formación de los grupos  $\text{Cel}-\text{O}^-$  que entran en el complejo celulosa-cadoxeno. Como el cadoxeno es de todos modos básico, disolverá a la celulosa aún sin sosa, pero lo hará más fácilmente en presencia de ésta, hecho que coincide con los datos de la bibliografía. También señala Vink (88) que los complejos cuprietilendiamina (CED)--celulosa son más robustos que los correspondientes con cadoxeno; lo cual está de acuerdo con el hecho de que las disoluciones de celulosa en CED se pueden diluir en mucha mayor proporción que las disoluciones en cadoxeno (90); y, así mismo, la mayor fuerza de los complejos CED--celulosa concuerda cualitativamente con la relación:

$$\frac{[\eta]_{\text{CED}}}{[\eta]_{\text{cadoxeno}}} = 1,23$$

encontrada por Henley (4).

Como hemos visto en el capítulo dedicado a reología,

las disoluciones de celulosa en cadoxeno presentan un flujo - no-newtoniano de tipo pseudoplástico; es decir, se produce una disminución de la viscosidad al aumentar el gradiente de velocidad que soporta la disolución. Vamos a continuación a evaluar esta disminución, desarrollando una ecuación de flujo que relacione la viscosidad con el gradiente de velocidad.

Hemos dicho que la celulosa se disuelve en cadoxeno debido a la formación de complejos entre el disolvente y los - OH de la celulosa. Lo más corriente es que estos complejos - sean intramoleculares o sea que se formen dentro de una misma macromolécula. Pero también puede ocurrir que se formen intermacromolecularmente con lo cual dos macromoléculas próximas - quedarán unidas mediante un puente de cadmio.

Cuando hacemos fluir una disolución aplicando un gra diente de velocidad al tubo capilar del viscosímetro, las ma-- cromoléculas se alinean con su dimensión mayor paralela al eje del capilar. Y es muy probable que el alineamiento de dos de - estas macromoléculas que estén unidas por un puente de cadmio- tenga como consecuencia la ruptura de dicho puente. Enfocado - el problema de esta forma, es lógico pensar que cuanto mayor - sea el gradiente mayor será el número de estos puentes que se romperán; y que cuando el gradiente se aproxime a infinito el número de estos puentes se aproximará a 0; o lo que es igual, en esas condiciones la viscosidad de la disolución tenderá al valor de su viscosidad límite,  $\eta_{\infty}$ , próxima a la del disolvente puro.

Si llamamos  $\underline{n}$  al número medio de puentes intermoleculares que ligan a cada macromolécula con las contiguas para un determinado gradiente  $G$ , y  $\underline{n}_0$  al número medio de estos puentes para  $G=0$ , según lo dicho antes será  $\underline{n}_\infty = 0$ . Ahora bien, dada la fragilidad de los complejos que se forman, podemos considerar su formación, y también su destrucción, debidas al mismo movimiento browniano de las macromoléculas (91) (92). El número de puentes intramoleculares que se formen valdrá  $KN$ , siendo  $K$  la cte. de velocidad y  $N$  el número total de macromoléculas por unidad de volumen.

Una vez formados los puentes su destrucción se deberá no solo al mismo movimiento browniano (con una constante de velocidad  $K'$ ) sino también al gradiente de velocidad  $G$  aplicado a la disolución; la constante de velocidad en este segundo caso adopta la forma  $K \cdot G^a$ , pues la ruptura debida al gradiente de velocidad es proporcional a una potencia de este. El exponente  $a$  debe tener, en primera aproximación, un valor par, ya que la ruptura es independiente de la dirección en que apliquemos el gradiente. Por tanto, el número total de puentes destruidos para un valor determinado del gradiente será:  $(K' + K \cdot G^a) \cdot n$ , suponiendo que las probabilidades de ruptura por cada mecanismo son independientes entre sí; multiplicamos por  $n$  porque solo pueden destruirse los puentes ya formados, mientras que en su formación pueden intervenir todas las macromoléculas presentes,  $N$ .

En el equilibrio se crearán y destruirán el mismo nú

mero de puentes, luego:

$$KN = (K' + K_1 \cdot G^a) \cdot n ; n = KN / (K' + K_1 \cdot G^a) \quad [1]$$

Para  $G = 0$ ,  $n = n_0$  tendrá el valor:  $n_0 = KN / K'$  [2].

Dividiendo [1] y [2] se tiene:  $n/n_0 = K' / (K' + K_1 \cdot G^a) =$   
 $= 1 / (1 + \alpha G^a)$  [3], en donde  $\alpha = K_1 / K'$ .

Es ahora preciso relacionar el número de puentes,  $n$ , con la viscosidad del sistema. Vimos anteriormente que cuando  $G \rightarrow \infty$ ,  $\eta \rightarrow \eta_\infty$ , al desaparecer todos los puentes ( $n \rightarrow n_\infty = 0$ ); es decir, aun cuando todos los puentes desaparezcan se mantiene una cierta viscosidad,  $\eta_\infty$ , próxima a la del disolvente, inherente a la disolución de que se trate. Luego para un valor cualquiera de  $G$ , la viscosidad será la suma de esta  $\eta_\infty$  y una cierta cantidad proporcional al número de puentes,

$$\eta = \eta_\infty + A \cdot n \quad [4]$$

expresión similar a la obtenida por Cross (93) mediante otros razonamientos. Cuando  $G = 0$ ,  $n = n_0$  y  $\eta = \eta_0$ , luego tendremos:  $\eta_0 = \eta_\infty + A \cdot n_0$  [5] que combinada con [4] dá lugar a  $(\eta - \eta_\infty) / (\eta_0 - \eta_\infty) = n/n_0$  [6]

De [6] y [3] obtenemos:  $(\eta - \eta_\infty) / (\eta_0 - \eta_\infty) =$   
 $= 1 / (1 + \alpha G^a)$ , o sea

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \alpha G^a} \quad [7]$$

Esta ecuación de flujo cumple con las condiciones indispensables a cualquier ecuación de este tipo. Pues posee el menor número posible de constantes independientes, que se pueden calcular con facilidad y tienen un significado físico definido. Así, el valor de  $\eta_0$  lo calculamos mediante el viscosímetro de gradiente cero. Y cuando no se conoce el de  $\eta_{\infty}$ , se determina junto con los valores de  $\alpha$  y  $a$  por métodos de aproximaciones sucesivas de los que ahora trataremos.

Como dijimos en su momento, el valor del exponente  $a$  debe ser par, para que cumpla el hecho evidente de que la constante de velocidad de la ruptura de puentes no depende de la dirección en que actúe el gradiente. El valor  $a = 2$ , el más sencillo exponente par, fué utilizado por Oldroyd en una ecuación de flujo deducida teóricamente (94). Cross (93) comprobó que este exponente resultaba demasiado elevado, y propuso utilizar exponentes fraccionarios,  $p/q$ , con valores de  $p$  pares y de  $q$  impares. Resulta evidente que cualquier exponente se puede expresar con suficiente aproximación mediante una fracción  $p/q$  que cumpla estos requisitos; lo cual, en definitiva, nos permite utilizar al exponente que encontremos más adecua-do para la ecuación de flujo. De hecho, se han propuesto otras ecuaciones con  $a = 1$ , como son las de Williamson (95) y Gillespie (91), muy parecidas entre sí. También tiene este exponente la ecuación de Goodeve (92), cuyas consideraciones so-

bre la formación y ruptura de puentes (enlaces débiles) tienen cierta semejanza con las que nosotros hacemos.

Recientemente, Cross (96) ha señalado la posibilidad de que los polímeros monodispersos lineales tengan de exponente  $a$  la unidad, relacionando incluso la dispersidad y el exponente por la expresión  $a = (\bar{M}_n / \bar{M}_w)^{1/5}$ , que recogió de Powell (97). Este último autor obtuvo ecuaciones similares a la de flujo relacionando las tensiones de cizalla oscilantes a que se somete un polímero con su módulo de rigidez (en lugar de tensiones de cizalla y gradientes de velocidad de las disoluciones, como en nuestro caso).

El valor de la constante  $\alpha$ , característica de cada sistema disolvente-soluto, nos mide la contribución del gradiente de velocidad a la ruptura de los puentes. Cuanto mayor sea el valor de  $\alpha$  se necesitarán gradientes de velocidad más pequeños para conseguir esta ruptura. Por ello los buenos disolventes, con elevada interacción disolvente-soluto, presentarán valores de  $\alpha$  menores que los malos disolventes. Y las disoluciones en las que se formen complejos en los procesos de solvatación (como es nuestro caso) darán valores de  $\alpha$  hasta 100 veces menores que las suspensiones y dispersiones.

También podemos relacionar el valor de  $\alpha$  con un tiempo de relajación característico de la disolución,  $t_r = \sqrt[3]{\alpha}$  que aumenta al hacerlo la anchura de la distribución; este tiempo de relajación de la disolución está alineado (aunque a

varias décadas de distancia, en papel logarítmico) con los que se obtienen en el estudio de la deformación del polímero en estado sólido.

#### Determinación de las constantes.-

Hemos medido las viscosidades a diferentes gradientes mediante un viscosímetro Ubbelohde al que aplicamos, con nitrógeno rectificado, sobrepresiones hasta de 1 atmósfera. Y otro viscosímetro en U nos permite conocer la viscosidad a gradientes de velocidad muy bajos. Con este último, como explicamos en su lugar, se deduce la viscosidad a gradiente cero,  $\eta_0$ , que es una de las constantes en la ecuación de flujo.

No ocurre igual con la  $\eta_\infty$  pues experimentalmente, con las disoluciones que nosotros utilizamos, es imposible calcularla; necesitaríamos utilizar una gran sobrepresión que, aparte las dificultades de tipo técnico para conseguirla y aplicarla sin riesgos, originaría un tiempo de caída muy pequeño, cuya medida con el cronómetro resultaría difícil e imprecisa.

Por ello nos quedan 3 constantes que evaluar gráficamente:  $\eta_\infty$ ,  $a$  y  $\alpha$ . Como es natural, este problema puede resolverse de muchas formas, y nosotros nos limitaremos a esbozar el método que nos dió más rápidos y mejores resultados.

Comenzamos por suponer un valor de  $\eta_\infty$ , intermedio entre la viscosidad más pequeña alcanzada (cuando actúa sobre-

la disolución el gradiente de velocidad más elevado) y la viscosidad del disolvente. Si ponemos la ecuación [7] en la forma  $\eta - \eta_{\infty} = (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + \alpha G^a)$ ; o sea,  $1/(\eta - \eta_{\infty}) = (1 + \alpha G^a) / (\eta_0 - \eta_{\infty})$  [8] la representación gráfica  $1/(\eta - \eta_{\infty})$  vs.  $G^a$  nos debe dar una línea recta de pendiente  $\alpha / (\eta_0 - \eta_{\infty})$  y ordenada en el origen  $1/(\eta_0 - \eta_{\infty})$ . Pero como aún no conocemos el valor de  $a$  lo que se hace es representar  $1/(\eta - \eta_{\infty})$  vs.  $G^x$ , obteniendo tantas líneas como valores demos para  $x$ ; suele ser suficiente probar con  $x$  igual a  $-2$ ,  $2/3$ ,  $4/5$  y  $6/7$ . Con uno de estos valores saldrá una línea recta; en nuestro caso fué para  $x = 4/5$ , con lo cual podemos usar en lo sucesivo  $a = 0,8$ ; valor que se mantiene constante para todas las disoluciones de celulosa en cadoxeno, sea cual sea el grado de empobrecimiento de éste.

Ahora bién, para esta gráfica,  $1/(\eta - \eta_{\infty})$  vs.  $G^{0,8}$  es necesario comprobar que la ordenada en el origen sea  $1/(\eta_0 - \eta_{\infty})$ , de acuerdo con el valor que nosotros supusimos para  $\eta_{\infty}$ . Si no fuese así se varía este valor, manteniendo constante el exponente  $a$ , hasta que en la gráfica obtengamos una ordenada en el origen correcta. Así tenemos calculados los valores de  $a$  y  $\eta_{\infty}$ , determinando el de  $\alpha$  de la pendiente de esta recta, que vale  $\alpha / (\eta_0 - \eta_{\infty})$ .

Calculadas de esta forma las 3 constantes de la ecuación de flujo, conviene comprobar su correcta determinación medianante otras dos representaciones gráficas, que se hacen supo-

niendo cierto el valor de  $\eta_{\infty}$  antes hallado.

De [8] se deduce:  $\eta_0 - \eta_{\infty} = \eta - \eta_{\infty} + (\eta - \eta_{\infty}) \cdot \alpha \cdot G^a$   
 es decir,  $\eta = \eta_0 - (\eta - \eta_{\infty}) \cdot \alpha \cdot G^a$  [9], con lo cual la gráfica  $\eta$  vs.  $(\eta - \eta_{\infty})G^a$  será una línea recta cuya ordenada en el origen debe coincidir con el valor experimental de  $\eta_0$ , y cuya pendiente vale  $-\alpha$ .

Por otro lado, la ecuación [9] puede escribirse:

$\eta_0 - \eta = (\eta - \eta_{\infty}) \cdot \alpha \cdot G^a$ , que conduce a:  $\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta) / \alpha G^a$   
 [10]; representando  $\eta$  vs.  $(\eta_0 - \eta) \cdot G^{-a}$  debemos obtener otra recta con la ordenada en el origen igual al valor supuesto para  $\eta_{\infty}$  y la pendiente igual a  $1/\alpha$ .

Si estas tres representaciones gráficas conducen a buenas líneas rectas y los valores de  $\eta_0$ ,  $\alpha$  y  $\eta_{\infty}$  para cada una concuerdan con los supuestos u obtenidos (mediante las otras gráficas o experimentalmente), podemos asegurar que están correctamente calculados los parámetros de la ecuación de flujo. Y estamos en disposición de dibujar, usando estos parámetros, una curva de flujo teórica, sobre la que pondremos los valores experimentales, para comprobar su adecuación a esta teoría.

Nosotros hemos trabajado con disoluciones de celulosa preparadas a partir de cadoxeno con tres grados distintos de empobrecimiento. En un caso el disolvente fué cadoxeno:agua (1:1), utilizado normalmente en las medidas viscosimétricas; -

en otro, cadoxeno sin diluir; y en tercer lugar, cadoxeno: propanol:agua (2:0,75:0,25). El objeto del uso de estos tres disolventes es conocer la variación que experimenta el parámetro  $\alpha$ , que como antes vimos podemos relacionarlo con la capacidad solvatante del disolvente. Además, los disolventes mezclados - están siendo muy utilizados en la actualidad para el estudio de la configuración macromolecular (98), ya que con ellos se pueden lograr las condiciones establecidas en los estudios teóricos.

En la Tabla XIII se muestra el valor de los parámetros en los tres casos, así como la numeración de las figuras -  $1/(\eta - \eta_{\infty})$  vs.  $G^{0'8}$  a partir de las cuales los hemos determinado. Para cada caso hemos construido, además de esta gráfica, las otras dos que antes mencionábamos,  $\eta$  vs.  $(\eta - \eta_{\infty})G^{0'8}$  y  $\eta$  vs.  $(\eta_0 - \eta)G^{-0'8}$ , con perfecta concordancia entre sí; por lo cual juzgamos suficiente reproducir una sola de ellas - en cada caso.

TABLA XIIIPARAMETROS DE LA ECUACION DE FLUJO

Disolvente	$\eta'$ disolvente (cp)	Concentracion disolucion (g/100 ml)	$\eta_0$ (cp)	$\eta_\infty$ (cp)	a	$\alpha \cdot 10^3$	Figs
Cadoxeno: agua (1:1)	1'75	0'45	26'95	7'0	0'8	2'7	29
Cadoxeno	3,69	0'40	27'53	9'5	0'8	1'3	30
Cadoxeno: propanol: agua (2:0, 75:0, 25)	5'10	0'49	23'82	12'0	0'8	1'3	31

Con estos parámetros estamos en condiciones de dibujar una curva de flujo para cada caso, y comprobar la concordancia con ella de los resultados experimentales. Así lo hemos hecho en la Figura 32 para las disoluciones en cadoxeno y en cadoxeno:agua (1:1); por su parte, en la Figura 33 hemos representado la curva de flujo  $\eta$  vs.  $\log G$  para la disolución en cadoxeno:propanol:agua (2:0,75:0,25). En ambos casos la concordancia entre los valores experimentales y las curvas teóricas es muy buena,

Para construir la curva teórica de flujo hemos determinado  $\eta$  a partir de la ecuación [7], utilizando los valores de los parámetros que antes tabulamos. Y los valores experimentales de  $\eta$  se han obtenido con nuestros viscosímetros, en la forma que detallamos en el capítulo de reología.

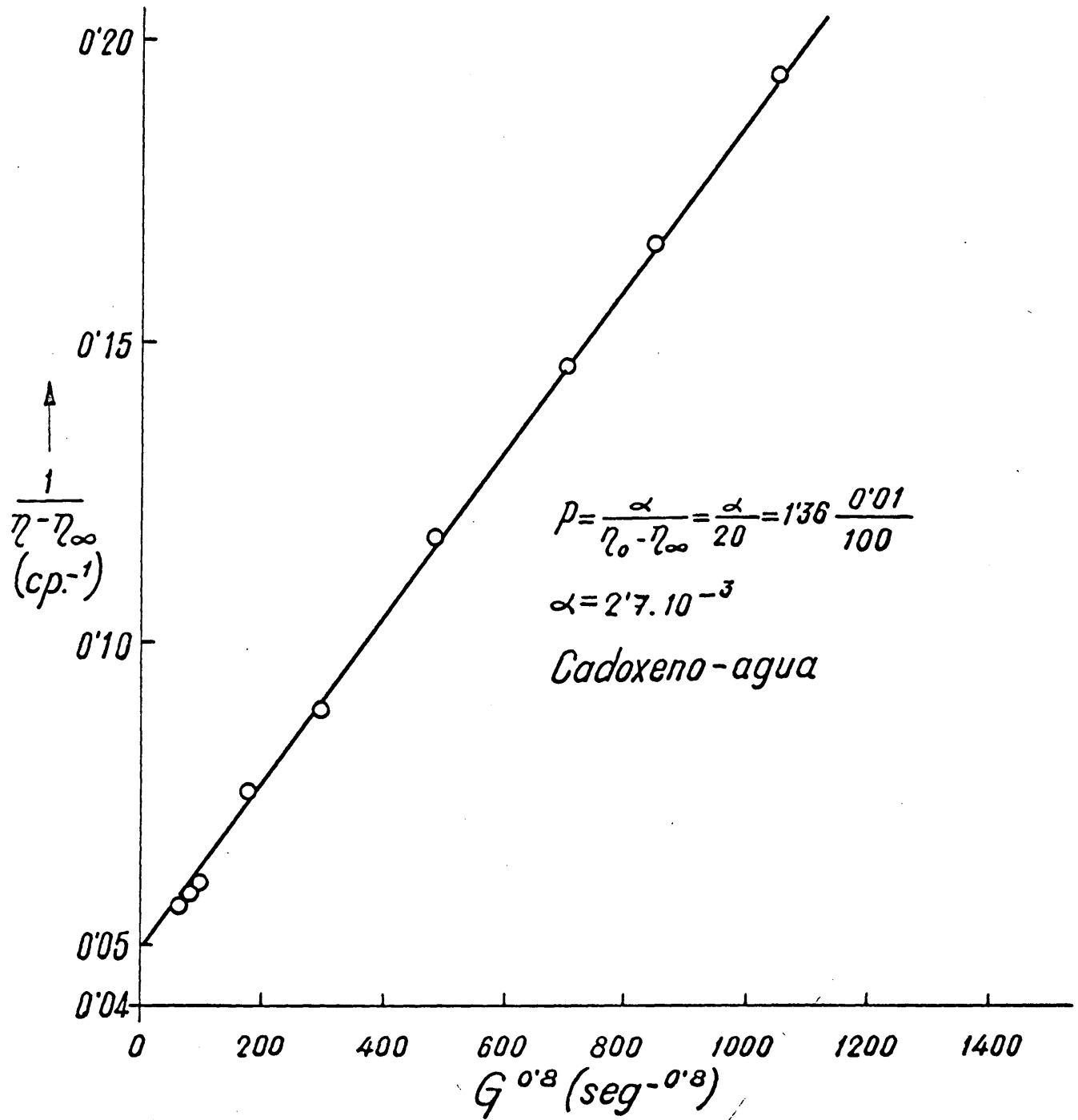


FIG. 29.-DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE LA ECUACION DE FLUJO.

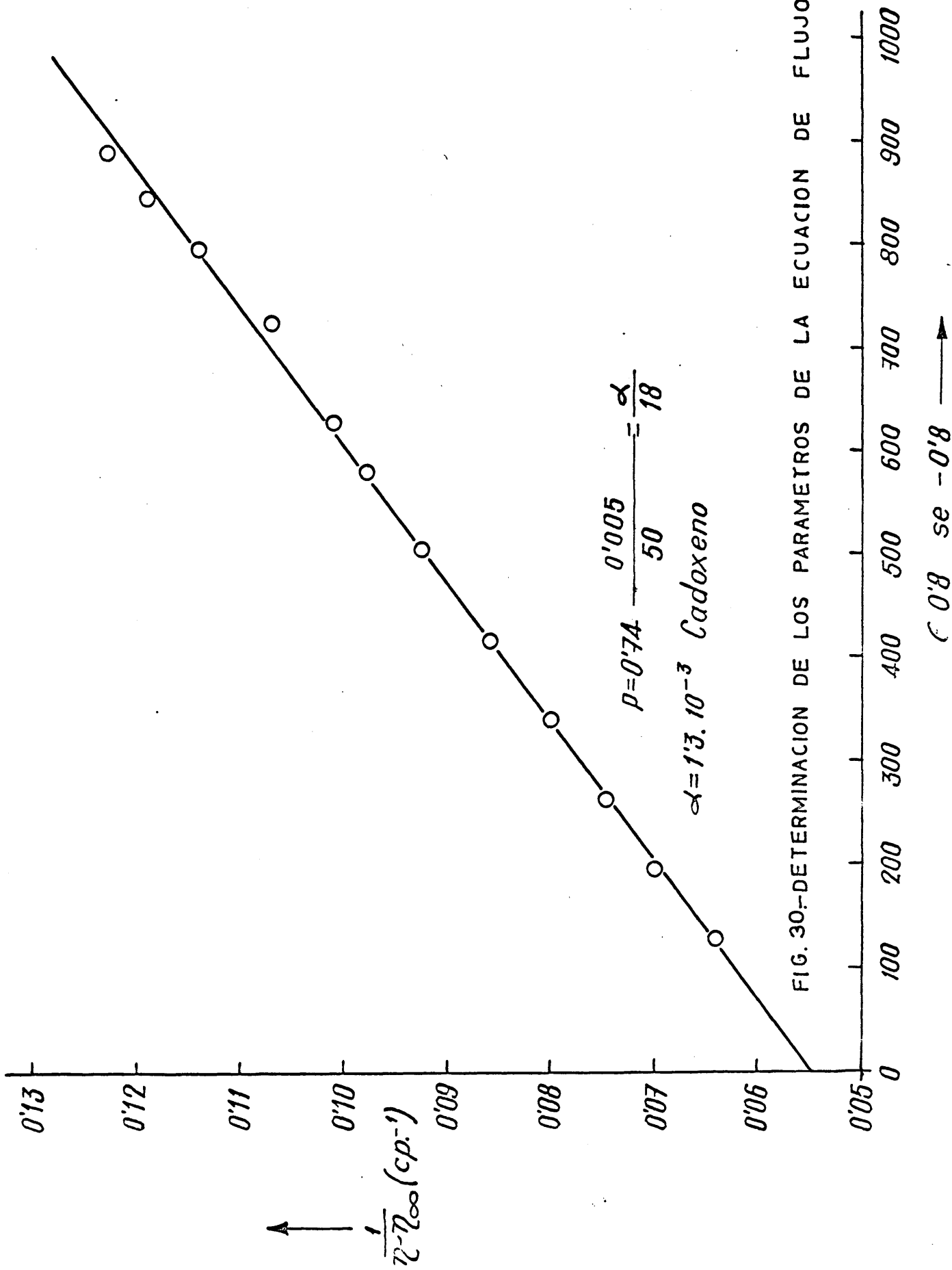


FIG. 30.-DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE LA ECUACION DE FLUJO.

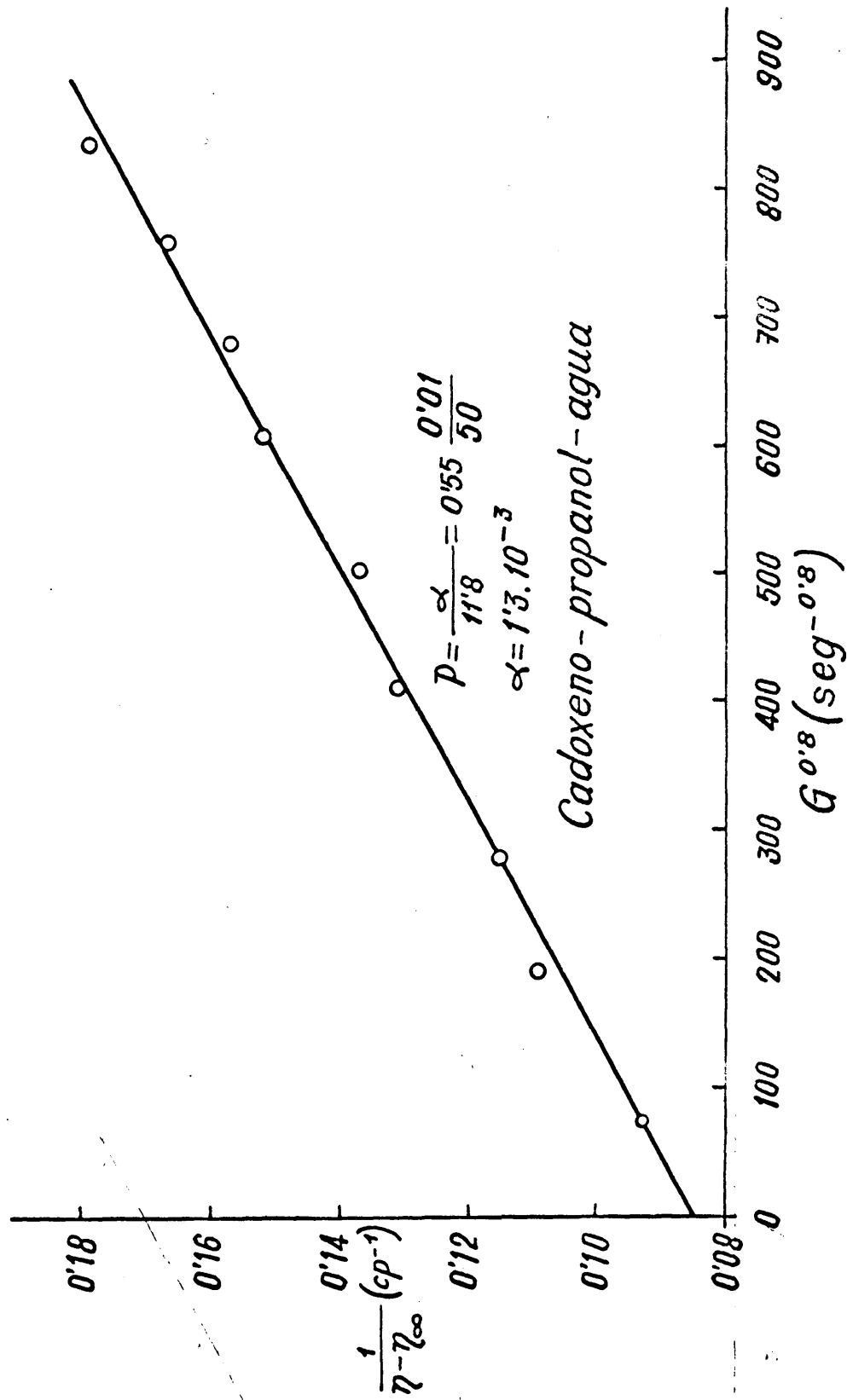


FIG. 31.-DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE LA ECUACION DE FLUJO.

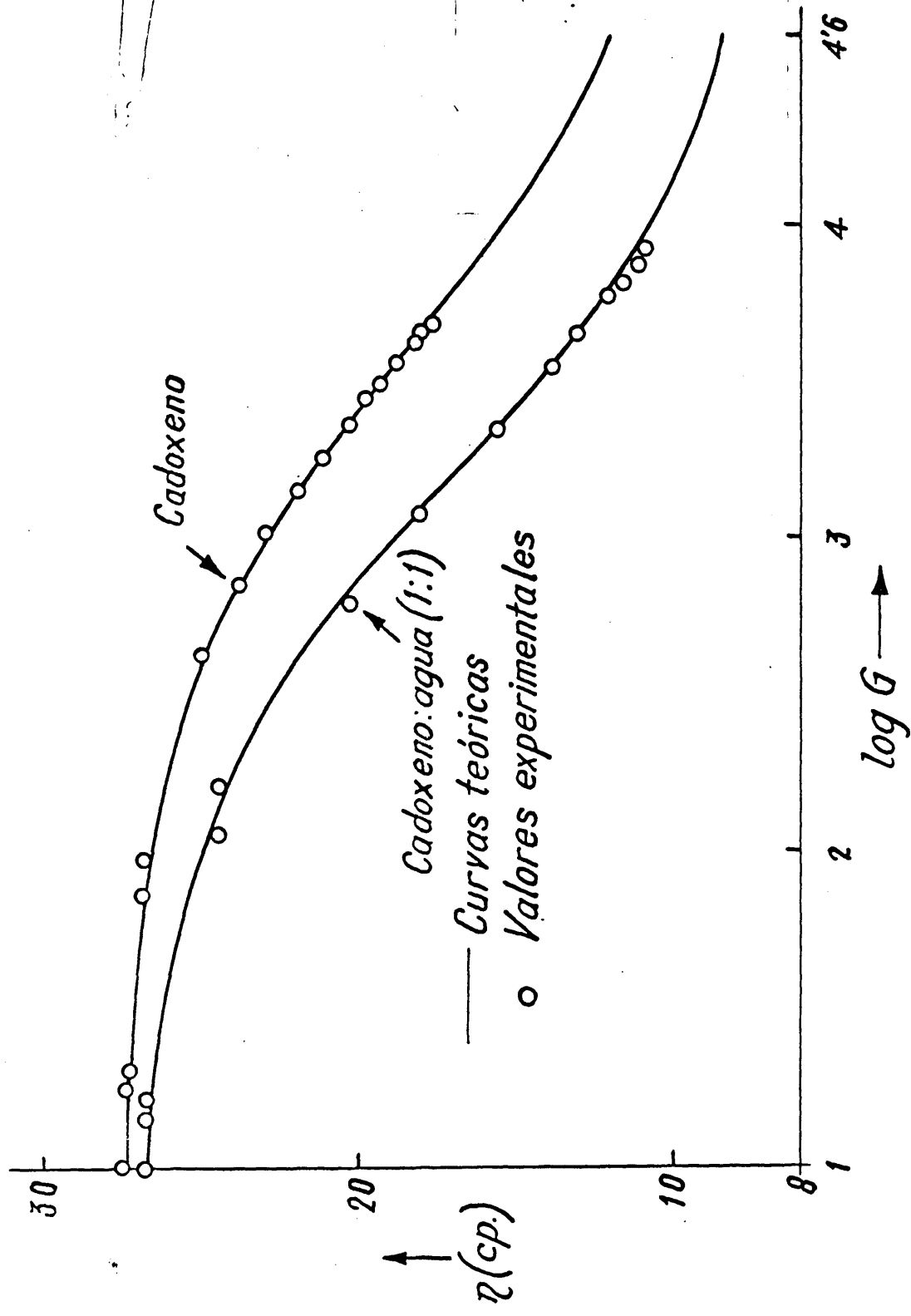


FIG. 32.- COMPROBACION DE LA ECUACION DE FLUJO.

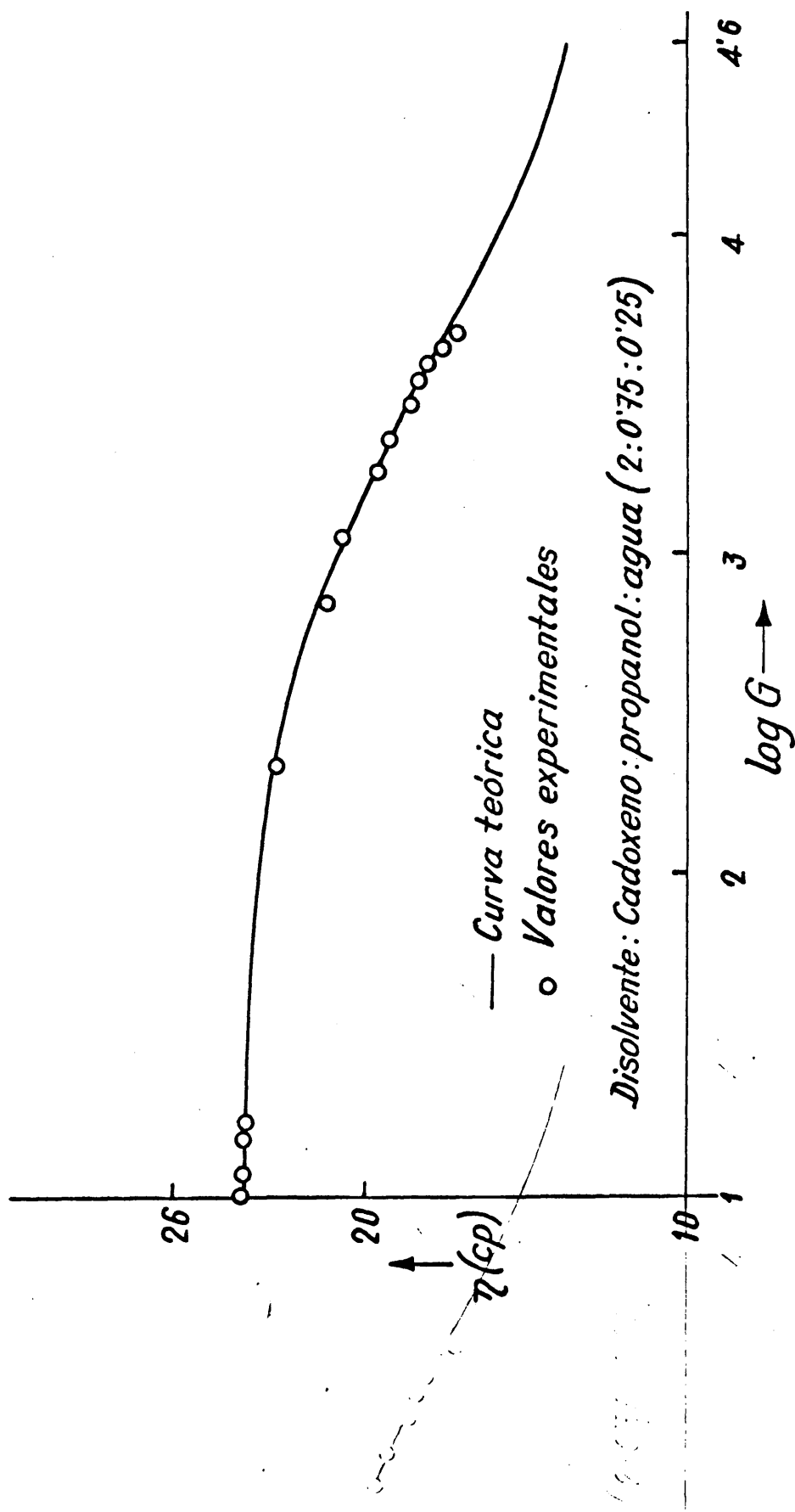


FIG. 33-COMPROBACION DE LA ECUACION DE FLUJO.

6) - DISCUSION

Es evidente la buena concordancia de los valores experimentales con la curva de flujo, lo cual demuestra la exactitud de la ecuación propuesta e, indirectamente, la bondad de nuestras medidas viscosimétricas. De la observación de las curvas y los valores de  $\alpha$  se deduce, como era de esperar, que el cadoxeno sin diluir se comporta como mejor disolvente que el cadoxeno:agua (1:1); la dilución no tiene otro objeto que rebajar la elevada viscosidad original de las disoluciones, y estabilizarlas de forma que no disuelvan más celulosa.

Más extraño resulta, a primera vista, que el cadoxeno:propanol:agua (2:0,75:0,25) -que nosotros preparamos mezclando en la proporción 2:1 cadoxeno y propanol diluído al 75%- sea tan buen disolvente, y aún mejor, que el cadoxeno, ya que crea más interacciones con la celulosa. En efecto, nosotros utilizamos el propanol al 75% como precipitante de la celulosa disuelta en cadoxeno:agua (1:1); pero como hay que añadir a la disolución casi otro tanto de propanol al 75% para que se inicie la precipitación, mientras no alcancemos este umbral (y no se alcanza en la disolución por nosotros estudiada) la celulosa permanecerá disuelta. Y la presencia en el disolvente de una molécula hidroxilada (el propanol) aumenta la posibilidad de formación de puentes intermoleculares, mejorándo-

se de este modo la eficacia del disolvente.

La intervención del hidroxilo del propanol en la formación de puentes queda confirmada por el hecho de que ya en el mismo disolvente existen interacciones, como lo demuestra el dato experimental de que la viscosidad del cadoxeno sea - - 3,69 cp; la del propanol al 75%, 3,35 cp; y la de la mezcla de ambos sea 5,10 cp, mayor que cualquiera de ellas.

IV - CONFIGURACION MOLECULAR

1) - TRATAMIENTOS GENERALES

Como hemos dicho anteriormente, la magnitud física - más fácil de medir en una disolución polimérica en su viscosidad. Por ello resulta lógico que sean muy antiguos los intentos de relacionar la viscosidad con las características configuracionales de la macromolécula. Ante la magnitud del problema la primera necesidad fué recurrir a aproximaciones, asignando a priori una determinada forma a la macromolécula y desarrollando la teoría bajo esta suposición, que después debía contrastar su adecuación frente a los resultados experimentales. Por este camino fué Einstein (99) el primero en encontrar una expresión para la viscosidad específica de una suspensión de partículas esféricas, partiendo de la ley de Stokes. Esta expresión resulta cierta para suspensiones de partículas coloidales, pues entonces se cumplen los supuestos de que las partículas esféricas son rígidas, muy grandes comparadas con las del disolvente, y no interaccionan entre sí. Para las disoluciones de polímeros, que no cumplen con estas condiciones, utilizando la ecuación de Einstein se obtienen viscosidades menores que las experimentales.

Posteriormente Simha desarrolló otra expresión (100) considerando las macromoléculas como elipsoides rígidos; la expresión permite hallar la relación de semejez del elipsoide -

de revolución conociendo la viscosidad intrínseca. Perfeccionando más estos intentos, Kuhn y Kuhn (101) suponen que las macromoléculas no son ni esferas ni elipsoides rígidos sino ovillos flexibles e impermeables al disolvente. Debye y Bueche (102) consideran al ovillo estadístico parcialmente permeable al disolvente, pero su teoría no se ajusta bien a algunos polímeros. Kirkwood y Riseman (103) tienen en cuenta las perturbaciones mutuas entre los segmentos de una misma macromolécula, que impide la libre rotación interna; esta teoría, que también puede aplicarse a macromoléculas rígidas (104), es perfeccionada por Kirkwood y Auer (105), teniendo en cuenta los efectos del movimiento browniano. Por su parte, Fox y Flory (106) estudian las interacciones intramoleculares de los segmentos de cadena de la macromolécula en disolución; e introducen el factor de expansión, que nos dá la deformación lineal de la macromolécula debido a las interacciones polímero-disolvente.

Tratamientos más perfeccionados son los de Kurata, Stockmayer y Roig (107) y Stockmayer y Fixman (108). De cualquier modo, el problema es obscuro y complicado; tal vez a causa de la existencia de tantas teorías, cada una con su terminología propia. Como ya señaló el mismo Flory (109) con motivo de un trabajo de Brown y Henley (110) sobre configuración de derivados celulósicos, la utilización indiscriminada de las teorías existentes puede llevarnos a conclusiones contrarias al comportamiento normal de polímero en disolución.

La celulosa ha sido tradicionalmente considerada co-

mo macromolécula rígida. No obstante, ya señaló Henley (4) y - confirmaron Brown y Wikstrom (111) que disuelta en cadoxeno resulta estar mucho menos extendida que sus derivados; incluso - los derivados celulósicos más extendidos pierden rigidez cuando se disuelven en cadoxeno, como le ocurre a la hidroxietilcelulosa que estudiaron Brown y Henley (112). Por ello, podemos- considerar a la celulosa, en principio, como una macromolécula semirrígida; y utilizar como modelo para su estudio un elipsoi- de revolución, del cual hallaremos la relación de semiejes.

2) - TEOREMA DE SCHERAGA

Como hemos visto hasta ahora, la dependencia de la viscosidad de las disoluciones con el tamaño y forma de las macromoléculas disueltas ha sido considerablemente estudiado. Scheraga (113), haciendo uso de la teoría de Saito (114) y con ayuda de una calculadora electrónica, relacionó las viscosidades intrínsecas de la macromolécula (a diferentes gradientes de velocidad) con su forma y la constante de difusión rotatoria. Esta constante de difusión rotatoria,  $\theta$ , se mide en segundos recíprocos y depende de la forma y volumen de la macromolécula (115); nos sirve para caracterizar el movimiento browniano a que está sometida, y que tiende a darle una orientación al azar en contraposición a la fuerza originada por el gradiente de velocidad que tiende a orientarla según las líneas de flujo.

Como sabemos, el coeficiente de viscosidad de un disolvente,  $\eta_d$ , nos mide la fricción interna entre dos capas de líquido de área  $A$ , una de las cuales desliza sobre la otra con un gradiente de velocidad  $G$ . Para lograr esto, se necesita aplicar una fuerza tangencial  $F = \eta_d \cdot G \cdot A$ , siendo el gradiente de velocidad  $G = dv/dr$  ( $v$  es la velocidad de una capa de fluido respecto a la otra, de la que le separa una distancia  $r$ ).

Para calcular el trabajo disipado en vencer la resistencia viscosa, multiplicamos los dos miembros de la expresión de la fuerza por  $G$ , y quedará:  $F \cdot dv/dr = \eta_d \cdot G^2 \cdot A$ . Como  $F \cdot dv = dP$  y  $A \cdot dr = dV$ , siendo  $dP$  y  $dV$  la potencia y el volumen (infinitesimales), respectivamente; nos quedará:  $dP/dV = \eta_d \cdot G^2$ , expresión que nos dá el trabajo realizado por unidad de volumen y unidad de tiempo.

Si añadimos al disolvente  $n$  macromoléculas por unidad de volumen, la disolución presentará una nueva viscosidad,  $\eta$ , y el trabajo disipado para vencer la resistencia viscosa valdrá ahora  $G^2 \cdot \eta$ , que se obtendrá por suma del anteriormente hallado y otro término debido a la presencia de las nuevas partículas, en la forma:  $G^2 \cdot \eta = G^2 \cdot \eta_d + n \cdot T$ . Esta expresión presupone el hecho de que no hay interacción entre las partículas disueltas, sino sólo entre estas y el disolvente; y que el trabajo empleado en vencer la fricción entre las capas de disolvente no varía por el hecho de haber partículas de soluto. La primera de estas condiciones está satisfecha con el procedimiento experimental para calcular las viscosidades intrínseca, ya que se mide la viscosidad a varias concentraciones y se extrapola a concentración cero.

El trabajo disipado, por fricción viscosa, por parte de cada macromolécula de volumen hidrodinámico  $V$ , valdrá:  $T = G^2 \cdot \eta_d \cdot V \cdot \nu$ , donde  $\nu$  es un parámetro que depende de la forma de la macromolécula. Si esta es esférica,  $\nu$  es independiente de  $G$  y vale 2,5, coincidiendo con el factor de la

ecuación de Einstein; si es elipsoidal,  $\nu$  es mayor de 2,5 y -  
varía con  $G$ , alcanzando su valor máximo para  $G = 0$ .

El trabajo total disipado vale entonces:

$$G^2 \cdot \eta = G^2 \cdot \eta_d + n \cdot G^2 \cdot \eta_d \cdot V \cdot \nu$$

o sea,

$$(\eta - \eta_d) / \eta_d = \eta_e = n \cdot V \cdot \nu$$

siendo  $\eta_e$  la viscosidad específica de la disolución. Como la  
concentración  $c$  suele venir expresada en g/100 cc (enton--  
ces la viscosidad intrínseca sale en dl/g) y  $n$  es el número  
de macromoléculas por unidad de volumen, podemos poner:

$n = c \cdot N / 100 \cdot M$ ;  $M$  es el peso molecular de la macromolécula y  
 $N$  el número de Avogadro. Con lo cual llegamos a la expresión:

$\eta_e = c \cdot N \cdot V \cdot \nu / 100 \cdot M$ . Ahora bien, sabemos que  $(\eta_e / c)_{c=0} = [\eta]$ ,  
luego, en definitiva, agrupando en una sola constante las que  
intervienen en la última fórmula, quedará

$$[\eta] = N \cdot V \cdot \nu / 100 \cdot M = K \cdot \nu$$

Si hallamos las viscosidades intrínsecas a diferen--  
tes gradientes de velocidad y designamos con el subíndice  $o$  -  
la determinada a gradiente de velocidad cero (con el viscosímetro  
tro en  $U$ ), podemos poner:

$$[\eta]_G = K \cdot \nu_G ; [\eta]_o = K \cdot \nu_o ; [\eta]_G / [\eta]_o = \nu_G / \nu_o$$

Tambien podemos utilizar en lugar del gradiente de - velocidad normal,  $G$ , el denominado gradiente de velocidad ge neralizado, definido por (116):

$$\beta = M [\eta]_0 \eta_d G / RT$$

en que  $M$  es el peso molecular de la macromolécula de viscosi dad intrínseca a gradiente cero  $[\eta]_0$ ,  $R$  la constante de los gases, y  $T$  la temperatura absoluta, estando los demás símbo- los ya definidos anteriormente. Para la mayoría de las teorías de configuración de macromoléculas, el cociente  $[\eta]_G / [\eta]_0$  viene dado en función de gradiente generalizado  $\beta$  (117).

3) - PARAMETROS MOLECULARES

Como antes dijimos, el factor  $\nu$  depende de la forma de la macromolécula, o sea del parámetro  $p$ , cociente entre los semiejes mayor y menor del elipsoide,  $p = a/b$ ; y también del parámetro  $\alpha$ , considerado como cociente entre el gradiante de velocidad y la constante de difusión rotatoria,  $\alpha = G/\theta$ . Scheraga (113) tabuló los valores de  $\nu$  para diversos de  $\alpha$  y  $p$ , en una tabla de doble entrada. Lo hizo tanto para elipsoides prolados ( $a > b$ ) como oblados ( $a < b$ ). Calculó los valores de  $\nu$  a partir del trabajo  $T$  disipado por las macromoléculas a causa de la fricción viscosa, con ayuda de una calculadora electrónica. Por su parte, Jen Tsi Yang (118), basándose en la relación antes demostrada

$$[\eta]_G / [\eta]_0 = \nu_G / \nu_0 ,$$

y en las tablas de Scheraga antes citadas, construyó otras nuevas, también de doble entrada, en las que figuran no ya los valores de  $\nu$ , sino sus valores relativos a  $\nu_0$  (dividiendo cada valor de  $\nu$  por el correspondiente a gradiente cero,  $\nu_0$ ). La ventaja de estas nuevas tablas es que nos basta conocer la relación  $[\eta]_G / [\eta]_0$  para poder comparar estos valores experimentales con los teóricos de Jen Tsi Yang, parte de los cuales reproducimos nosotros en la Tabla XIV.

TABLA XIV

VALORES DE  $[\eta]_G / [\eta]_0$  EN ELIPSOIDES PROLADOS, PARA DIFERENTES VALORES PEQUEÑOS DE  $p$ , EN FUNCION DE  $\alpha$ . (118).

$p \longrightarrow$	4	10	16	20
$\alpha$ ↓				
0'00	1'0000	1'0000	1'0000	1'0000
0'25	0'9996	0'9993	0'9989	0'9990
0'50	0'9979	0'9971	0'9960	0'9959
0'75	0'9953	0'9927	0'9912	0'9909
1'00	0'9916	0'9868	0'9846	0'9839
1'25	0'9874	0'9787	0'9765	0'9756
1'50	0'9820	0'9707	0'9669	0'9657
1'75	0'9762	0'9604	0'9559	0'9546
2'00	0'9698	0'9501	0'9441	0'9424
2'25	0'9629	0'9391	0'9316	0'9294
2'50	0'9558	0'9274	0'9187	0'9159
3'00	0'9408	0'9032	0'8918	0'8881
3'50	0'9256	0'8782	0'8642	0'8599
4'00	0'9106	0'8540	0'8378	0'8323
4'50	0'8962	0'8305	0'8120	0'8059
5'00	0'8825	0'8092	0'7877	0'7810
6'00	0'8576	0'7689	0'7439	0'7358
7'00	0'8357	0'7344	0'7060	0'6966
8'00	0'8171	0'7049	0'6733	0'6631
9'00	0'8008	0'6792	0'6450	0'6338
10'00	0'7866	0'6566	0'6203	0'6086
12'50	0'7583	0'6113	0'5706	0'5575
15'00	0'7367	0'5747	0'5305	0'5165
17'50	0'7208	0'5500	0'5037	0'4890
20'00	0'7077	0'5282	0'4801	0'4646
22'50	0'6970	0'5104	0'4606	0'4446
25'00	0'6880	0'4949	0'4437	0'4275

En el capítulo de reología hemos explicado la forma de hallar y corregir los datos de la tensión de cizalla y el gradiente de velocidad. Como allí dijimos, se calcula a partir de ellos la viscosidad específica,  $\eta_e$ , y representamos (Figura 34) los valores de  $\eta_e/c$  vs.  $\log \tau$ , para 3 concentraciones diferentes. A partir de cada tres valores de  $\eta_e/c$  a una  $\tau$  dada, sale la viscosidad intrínseca a esa  $\tau$ ,  $[\eta]_\tau$ , que es la ordenada en el origen de la gráfica  $\log \eta_e/c$  vs.  $c$ . O lo que es igual, hemos encontrado el valor de  $[\eta]_G$ , pues  $G = \tau / \eta_d$ .

Cada uno de estos valores  $[\eta]_G$  se divide por el de  $[\eta]_0$ , obteniéndose relaciones que varían entre 1,0 y 0,5 o 0,7 (según la celulosa estudiada). Las relaciones  $[\eta]_G / [\eta]_0 = \nu_G / \nu_0$  se representan frente a  $\log G$  por medio de círculos (Figura 35); resultando una curva sobre la cual tenemos que comprobar la adecuación de la teoría de Scheraga.

Las gráficas que incluimos, como ejemplo, se refieren a una fracción de  $[\eta]_0 = 6,43$  disuelta en cadoxeno sin diluir. Aplicando a la Figura 35 la Tabla XIV vemos que para  $\theta = 1500 \text{ seg}^{-1}$  los valores de  $\nu_G / \nu_0$  que mejor se ajustan (cruces en la gráfica) corresponden a una relación axial  $p=4$ . O sea, la celulosa disuelta en cadoxeno se puede considerar como una macromolécula semirrígida poco extendida.

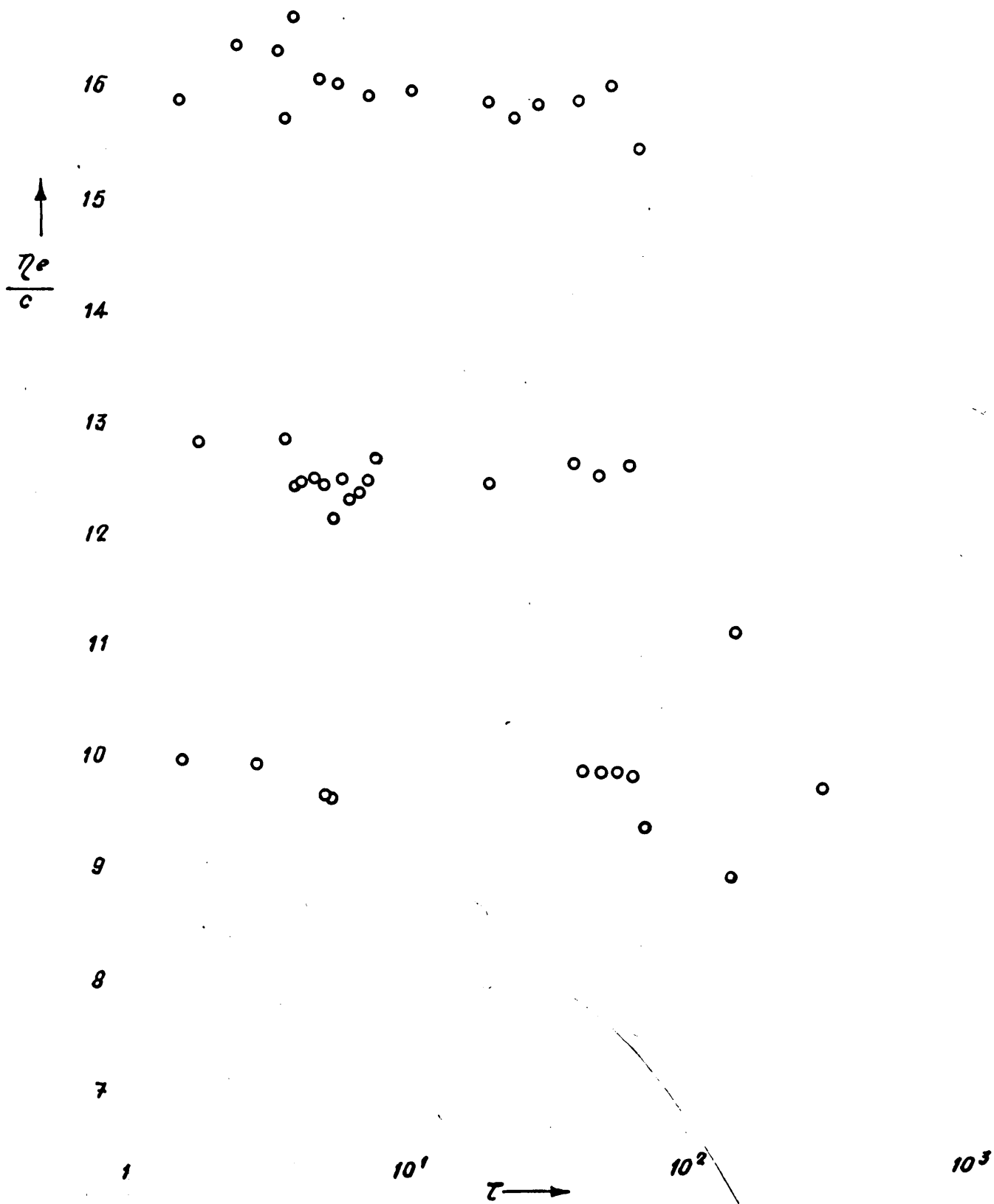


FIG. 34.-VISCOSIDADES REDUCIDAS, EN FUNCION DE LA TENSION DE CIZALLA.

X VALORES TEORICOS TOMADOS DE LA TABLA XIV

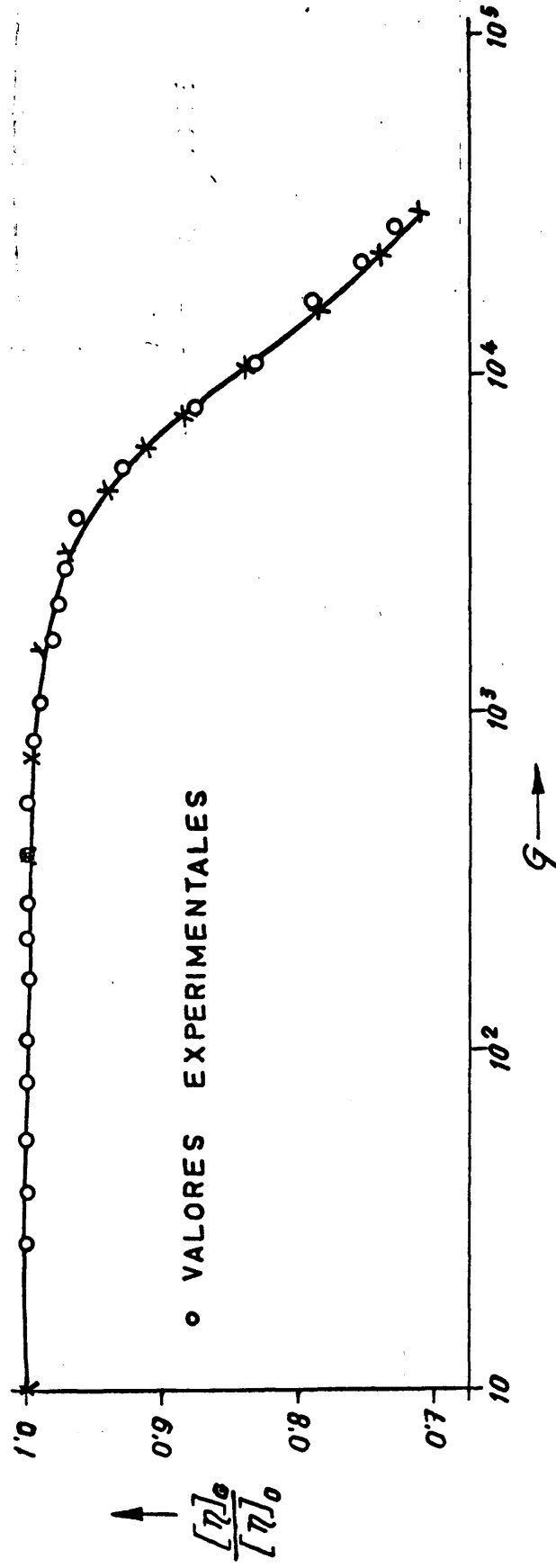


FIG. 35.-VISCOSIDADES INTRINSECAS RELATIVAS, EN FUNCION DEL GRADIENTE.

Las investigaciones expuestas en esta memoria quedan compendiadas en el siguiente

#### RESUMEN

1).- Se ha llevado a cabo la preparación de cadoxeno por un procedimiento modificado y más simple que el utilizado-usualmente.

2).- Se ha diseñado un nuevo tipo de osmómetro en - acero inoxidable, para la medida de pesos moleculares de macro moléculas en disolventes alcalinos.

3).- Se ha realizado un detallado fraccionamiento de celulosa en cadoxeno, con propanol acuoso como precipitante, - obteniendo quince fracciones.

4).- Se ha obtenido experimentalmente una ecuación - viscosimétrica para celulosa fraccionada disuelta en cadoxeno.

5).- Se ha calculado la distribución molecular de la celulosa a partir de los datos de fraccionamiento, utilizando el método de Schulz, las funciones de distribución de Tung y - Wesslau, y el método estadístico de Beall; y se han discutido-críticamente los resultados obtenidos.

6).- Se ha estudiado el comportamiento reológico de

la celulosa en diferentes cadoxenos, obteniendo relaciones experimentales tensión-deformación en un amplio intervalo de tensiones de cizalla (0 a 900 dinas/cm<sup>2</sup>); y se ha establecido la ecuación de flujo generalizada.

7).- Se han calculado parámetros moleculares de tipo-configuracional de la celulosa en cadoxeno, aplicando la teoría de Scheraga.

De todo lo dicho hasta ahora podemos extraer las siguientes

#### CONCLUSIONES

1).- Las técnicas y métodos de investigación utilizados en este estudio, por su reproducibilidad y exactitud, han conducido a un detallado conocimiento de la estructura físico-molecular de la celulosa.

2).- Se ha demostrado que las técnicas de fraccionamiento en cadoxeno desarrolladas, unidas a los métodos de cálculo de distribuciones moleculares, pueden ser utilizadas con seguridad en trabajos sistemáticos y de investigación.

3).- Los estudios reológicos realizados, junto con los cálculos de la configuración molecular, conducen al resultado de que las disoluciones celulósicas en cadoxeno presentan interesantes patrones de flujo no-newtoniano, y que las macromoléculas disueltas poseen una naturaleza semirrígida.

4).- Los resultados obtenidos en esta investigación, junto con las técnicas y métodos desarrollados, constituyen - una aportación positiva que abre nuevos cauces de trabajo para el estudio de los materiales celulósicos.

A P E N D I C E   N U M E R I C O

APROXIMACIONES PARA EL FRACCIONAMIENTO A DE PASTA DE PAPEL

## FRACCION A - 15

Número aprox.	$AA_{15N}^1$ ( $A_{15N}^1 = 57'410$ )	$AA_{15N}^2$	$APA_{15N}^2$	$\mu_{15N}^2$	$-P_{15}$	$-P_{15}$
1	65'142	9757'2	7578'4	16165	14'324	8'5489
2	64'035	10110	8126'4	17334	6'7681	18'093
3	62'909	10444	8698'0	18553	4'3657	28'050
4	61'851	10739	9252'4	19736	3'2475	37'708
5	60'921	10984	9755'0	20808	2'6356	46'463
6	60'148	11180	10186	21726	2'2693	53'962
7	59'528	11330	10539	22480	2'0370	60'116
8	59'041	11444	10821	23081	1'8833	65'022
9	58'665	11529	11041	23551	1'7782	68'865
10	58'374	11592	11212	23916	1'7044	71'849
11	58'151	11640	11345	24199	1'6514	74'152
12	57'980	11675	11447	24416	1'6128	75'928
13	57'848	11702	11525	24584	1'5843	77'296
14	57'747	11722	11586	24713	1'5630	78'349
15	57'669	11737	11632	24812	1'5470	79'159
16	57'609	11749	11668	24888	1'5349	79'783
17	57'563	11758	11695	24947	1'5257	80'263
18	57'528	11765	11717	24992	1'5187	80'632
19	57'501	11770	11733	25027	1'5134	80'916
20	57'480	11774	11746	25054	1'5093	81'135
21	57'464	11777	11755	25074	1'5062	81'303
22	57'451	11780	11763	25090	1'5038	81'432
23	57'442	11781	11768	25102	1'5019	81'532
24	57'434	11783	11773	25112	1'5005	81'609
25	57'429	11784	11776	25119	1'4994	81'668
26	57'424	11785	11779	25124	1'4986	81'713

FRACCION A<sub>14N</sub>- 14

Número aprox.	$-(e^{a-1}) \cdot 10^2$	AA <sub>14N</sub> <sup>1</sup> (A <sub>14N</sub> <sup>1</sup> =24'5'12)	AA <sub>14N</sub> <sup>2</sup>	APA <sub>14N</sub> <sup>2</sup>	$\mu_{14N}^2$	- n <sub>14</sub>	-P <sub>14</sub>
1	0'1513	16'780	2777'5	5926'9	53491	11'301	19'575
2	0'1526	17'887	3395'3	6376'0	57544	5'8376	37'896
3	0'1540	19'013	4058'3	6745'3	60877	4'1769	52'964
4	0'1553	20'071	4704'1	7016'0	63319	3'4563	64'005
5	0'1565	21'000	5283'5	7198'1	64964	3'0967	71'437
6	0'1575	21'774	5772'8	7316'1	66029	2'9013	76'250
7	0'1584	22'394	6170'9	7393'3	66725	2'7862	79'400
8	0'1590	22'880	6487'9	7446'1	67202	2'7126	81'554
9	0'1595	23'257	6737'6	7484'2	67545	2'6619	83'106
10	0'1599	23'547	6933'1	7512'6	67802	2'6253	84'265
11	0'1602	23'771	7085'5	7534'2	67997	2'5981	85'149
12	0'1605	23'942	7203'9	7550'9	68148	2'5775	85'829
13	0'1607	24'074	7295'8	7563'8	68264	2'5618	86'353
14	0'1608	24'175	7367'0	7573'7	68353	2'5499	86'757
15	0'1609	24'253	7421'9	7581'3	68422	2'5407	87'071
16	0'1610	24'313	7464'4	7587'2	68476	2'5337	87'311
17	0'1611	24'359	7497'2	7591'8	68517	2'5284	87'496
18	0'1611	24'394	7522'4	7595'3	68548	2'5242	87'639
19	0'1611	24'421	7541'9	7598'0	68573	2'5211	87'750
20	0'1612	24'442	7556'9	7600'1	68591	2'5186	87'835
21	0'1612	24'458	7568'4	7601'7	68606	2'5168	87'900
22	0'1612	24'471	7577'3	7602'9	68617	2'5153	87'951
23	0'1612	24'480	7584'2	7603'8	68625	2'5142	8'1988
24	0'1612	24'487	7589'4	7604'6	68632	2'5134	88'019
25	0'1612	24'493	7593'5	7605'1	68637	2'5127	88'041
26	0'1612	24'497	7596'6	7605'6	68641	2'5122	88'059

15

15

## FRACCION A - 13

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^3$	$\frac{AA_{13N}^1}{(A_{13N}^1 = 32'411)}$	$AA_{13N}^2$	$APA_{13N}^2$	$\mu_{13N}^2 \cdot 10^{-1}$	- n <sub>13</sub>	-P <sub>13</sub>
1	0'9442	24'676	8045'8	13880	14497	3'8141	88'752
2	0'9542	26'450	10307	15477	16164	2'4526	138'02
3	0'9596	27'344	11684	16415	17144	2'0275	166'95
4	0'9627	27'843	12524	16971	17725	1'8385	184'12
5	0'9645	28'130	13033	17301	18070	1'7421	194'31
6	0'9655	28'297	13338	17498	18275	1'6894	200'37
7	0'9661	28'396	13520	17615	18397	1'6596	203'96
8	0'9665	28'454	13629	17684	18469	1'6425	206'09
9	0'9667	28'488	13693	17725	18512	1'6325	207'36
10	0'9668	28'508	13731	17749	18537	1'6266	208'11
11	0'9669	28'520	13754	17763	18552	1'6231	208'55
12	0'9670	28'527	13768	17772	18561	1'6211	208'82
13	0'9670	28'531	13776	17777	18566	1'6199	208'97
14	0'9670	28'534	13780	17780	18569	1'6191	209'07
15	0'9670	28'535	13783	17782	18571	1'6187	209'12
16	0'9670	28'536	13785	17783	18572	1'6184	209'15

## FRACCION A - 12

Número aprox.	$-(e^{a-1}) \cdot 10^3$	$AA_{12N}^1$ ( $A_{12N}^1=23'863$ )	$AA_{12N}^2$	$APA_{12N}^2$	$\mu_{12N}^2 \cdot 10^{-1}$	-n <sub>12</sub>	-P <sub>12</sub>
1	0'4301	18'381	9050'11	15253	27557	2'0814	207'12
2	0'4331	19'982	11861	16914	30557	1'5579	276'71
3	0'4341	20'471	12980	17638	31864	1'4041	307'04
4	0'4345	20'677	13491	17968	32461	1'3435	320'89
5	0'4347	20'769	13728	18122	32739	1'3170	327'33
6	0'4348	20'812	13840	18194	32869	1'3050	330'35
7	0'4348	20'832	13892	18228	32930	1'2994	331'76
8	0'4348	20'842	13916	18243	32958	1'2968	332'42
9	0'4348	20'846	13928	18251	32972	1'2956	332'73

## FRACCION A - 11

Número aprox.	$-(e^{a-1}) \cdot 10^3$	$AA_{11N}^1$ ( $A_{11N}^1=26'766$ )	$AA_{11N}^2$	$APA_{11N}^2$	$\mu_{11N}^2 \cdot 10^{-1}$	-n <sub>11</sub>	-P <sub>11</sub>
1	0'3838	22'998	14564	19728	33594	1'6263	280'26
2	0'3869	25'176	18832	21287	36249	1'3465	338'50
3	0'3875	25'583	19897	21780	37088	1'2770	356'93
4	0'3877	25'709	20244	21944	37367	1'2555	363'04
5	0'3877	25'750	20360	21999	37461	1'2484	365'11
6	0'3877	25'764	20399	22018	37493	1'2460	365'81
7	0'3877	25'769	20413	22024	37504	1'2452	366'04

FRACCION A - 10

Número aprox.	$-(e^{a-1}) \cdot 10^3$	$\frac{AA^1_{10N}}{(A^1_{10N}=17'638)}$	$AA^2_{10N}$	$APA^2_{10N}$	$\mu^2_{10N} \cdot 10^{-1}$	- n 10	-p 10
1	0'1449	12'246	9920'3	20577	80543	1'4524	475'32
2	0'1453	13'263	13022	23029	90140	1'1237	614'34
3	0'1454	13'538	14194	24092	94300	1'0234	674'60
4	0'1455	13'655	14735	24584	96226	0'9827	702'50
5	0'1455	13'707	14991	24819	97145	0'9644	715'81
6	0'1455	13'733	15115	24931	97581	0'9560	722'13

FRACCION A - 9

Número aprox.	$-(e^{a-1}) \cdot 10^3$	$\frac{AA^1_{9N}}{(A^1_{9N}=25'957)}$	$AA^2_{9N}$	$APA^2_{9N}$	$\mu^2_{9N} \cdot 10^{-2}$	- n 9	-p 9
1	0'1540	17'654	18626	40269	13104	1'1970	705'66
2	0'1550	19'861	27404	46812	15233	0'8820	957'72
3	0'1553	20'557	31482	50195	16334	0'7763	1088'1
4	0'1555	20'901	33745	52047	16937	0'7285	1159'4
5	0'1556	21'085	35024	53082	17273	0'7043	1199'3
6	0'1556	21'186	35750	53667	17464	0'6913	1221'8
7	0'1556	21'242	36163	54001	17572	0'6841	1234'7
8	0'1556	21'275	36401	54190	17634	0'6801	1242'0
9	0'1556	21'293	36536	54297	17669	0'6779	1246'1

FRACCION A - 8

Número aprox.	$-(ea-1) \cdot 10^3$	$\frac{AA_{8N}^1}{(A_{8N}^1=20'547)}$	$AA_{8N}^2$	$APA_{8N}^2$	$\mu_{8N}^2 \cdot 10^{-2}$	$-n_8$	$-p_8$
1	0'1065	17'000	28513	41650	17748	0'7610	1150'5
2	0'1070	19'042	38451	44770	19078	0'6723	1302'4
3	0'1071	19'281	40228	45684	19467	0'6500	1346'9
4	0'1071	19'349	40765	45966	19587	0'6435	1360'6

FRACCION A - 7

Número aprox.	$-(ea-1) \cdot 10^3$	$\frac{AA_{7N}^1}{(A_{7N}^1=30'802)}$	$AA_{7N}^2$	$APA_{7N}^2$	$\mu_{7N}^2 \cdot 10^{-2}$	$-n_7$	$-p_7$
1	0'1251	25'849	50005	71004	23028	0'7654	1305'1
2	0'1262	29'669	71133	76675	24867	0'6708	1489'2
3	0'1263	30'131	75040	78423	25434	0'6462	1546'0
4	0'1264	30'271	76281	78985	25617	0'6387	1564'2
5	0'1264	30'314	76681	79171	25677	0'6362	1570'2

FRACCION A - 6

Número aprox.	$-(ea-1) \cdot 10^4$	$\frac{AA_{6N}^1}{(A_{6N}^1=19'409)}$	$AA_{6N}^2$	$APA_{6N}^2$	$\mu_{6N}^2 \cdot 10^{-2}$	$-n_6$	$-p_6$
1	0'6026	17'010	43405	56512	34659	0'6919	1720'3
2	0'6046	18'706	55141	59362	36407	0'6375	1867'1
3	0'6048	18'838	56533	60011	36806	0'6263	1900'6

FRACCION A - 5

Número aprox.	$-(e^{a_n}-1) \cdot 10^4$	$\frac{AA_{5N}^1}{(A_{5N}^1=23'461)}$	$AA_{5N}^2$	$APA_{5N}^2$	$\mu_{5N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 5	-p5
1	0'5725	19'752	56770	80088	47800	0'6958	2012'5
2	0'5749	21'989	74903	85268	50892	0'6270	2233'3
3	0'5751	22'206	77641	86663	51724	0'6107	2292'7
4	0'5752	22'265	78405	87050	51955	0'6064	2309'2

FRACCION A - 4

Número aprox.	$-(e^{a_n}-1) \cdot 10^4$	$\frac{AA_{4N}^1}{(A_{4N}^1=13'426)}$	$AA_{4N}^2$	$APA_{4N}^2$	$\mu_{4N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 4	-p4
1	0'2854	12'187	43198	52423	59254	0'6360	2386'1
2	0'2858	13'006	50753	54078	61125	0'6047	2509'4

FRACCION A - 3

Número aprox.	$-(e^{a_n}-1) \cdot 10^4$	$\frac{AA_{3N}^1}{(A_{3N}^1=45'873)}$	$AA_{3N}^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_{3N}^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_{3N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 3	-p3
1	0'7271	36'383	12512	19890	79715	0'7365	2496'4
2	0'7346	42'545	18892	21963	88024	0'6236	2948'3
3	0'7358	43'483	20406	22711	91022	0'5909	3111'4
4	0'7362	43'807	20971	22995	92161	0'5794	3173'3
5	0'7364	43'931	21189	23103	92594	0'5751	3196'9
6	0'7365	43'979	21273	23144	92757	0'5735	3205'7

FRACCION A - 2

Número aprox.	$-(e^a-1) \cdot 10^4$	$\overset{1}{AA}_{2N}$ ( $A_{2N}^1=45'084$ )	$AA_{2N}^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_{2N}^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_{2N}^2 \cdot 10^{-3}$	$-n'2$	$-P_2$
1	0'5299	38'113	17614	24646	12008	0'6719	3269'2
2	0'5345	44'052	25258	26455	12889	0'5984	3670'4
3	0'5350	44'670	26503	26997	13153	0'5795	3790'6
4	0'5352	44'854	26888	27164	13235	0'5738	3827'7

FRACCION A - 1

Número aprox.	$-(e^a-1) \cdot 10^4$	$\overset{1}{AA}_{1N}$ ( $A_{1N}^1=32'318$ )	$AA_{1N}^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_{1N}^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_{1N}^2 \cdot 10^{-3}$	$-n1$	$-P_1$
1	0'2965	29'008	17307	21483	17063	0'6292	4079'4
2	0'2978	32'247	22350	22449	17830	0'5863	4378'2
3	0'2979	32'460	22863	22664	18001	0'5775	4444'9

APROXIMACIONES PARA EL FRACCIONAMIENTO B DE PASTA DE PAPEL

FRACCION B - 15

Número aprox.	AA <sup>1</sup> <sub>15N</sub> (A <sup>1</sup> <sub>15N</sub> =66'521)	AA <sup>2</sup> <sub>15N</sub>	APA <sup>2</sup> <sub>15N</sub>	μ <sup>2</sup> <sub>15N</sub>	-n 15	-P <sub>15</sub>
1	75'824	11539	8881'6	16350	12'174	10'059
2	74'407	12058	9637'9	17742	5'7148	21'428
3	72'956	12550	10433	19207	3'6677	33'387
4	71'602	12980	11203	20624	2'7234	44'965
5	70'436	13334	11892	21892	2'2136	55'320
6	69'493	13608	12469	22954	1'9138	63'988
7	68'761	13814	12928	23800	1'7273	70'893
8	68'206	13965	13283	24452	1'6065	76'225
9	67'789	14074	13552	24948	1'5255	80'273
10	67'476	14153	13755	25321	1'4696	83'326
11	67'242	14211	13908	25603	1'4302	85'624
12	67'065	14254	14023	25815	1'4018	87'355
13	66'933	14285	14110	25975	1'3812	88'661
14	66'832	14309	14176	26096	1'3660	89'647
15	66'757	14326	14225	26187	1'3547	90'392
16	66'699	14340	14263	26256	1'3463	90'956
17	66'656	14350	14291	26309	1'3400	91'383
18	66'623	14357	14313	26348	1'3353	91'706
19	66'598	14363	14329	26378	1'3318	91'952
20	66'580	14367	14342	26401	1'3291	92'137
21	66'565	14370	14351	26418	1'3271	92'277
22	66'555	14372	14358	26431	1'3255	92'384
23	66'546	14374	14363	26441	1'3244	92'464
24	66'540	14377	14367	26448	1'3235	92'525

## FRACCION B - 14

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^2$	$\frac{AA^1_{14N}}{(A^1_{14N})^{27'322}}$	$AA^2_{14N}$	$APA^2_{14N}$	$\mu^2_{14N}$	- n 14	-P14
1	0'1384	18'019	3081'9	7085'6	60572	9'4303	24'768
2	0'1397	19'437	3908'9	7724'0	66030	4'8525	48'133
3	0'1411	20'887	4812'1	8234'2	70391	3'4962	66'806
4	0'1425	22'241	5687'2	8582'5	73369	2'9359	79'555
5	0'1437	23'407	6452'5	8791'8	75158	2'6781	87'213
6	0'1446	24'350	7076'0	8908'9	76159	2'5526	91'502
7	0'1454	25'082	7564'0	8975'8	76731	2'4862	93'947
8	0'1460	25'637	7939'6	9017'7	77089	2'4462	95'481
9	0'1464	26'054	8226'7	9047'0	77340	2'4190	96'557
10	0'1468	26'367	8446'0	9069'3	77530	2'3988	97'369
11	0'1470	26'601	8613'3	9086'5	77677	2'3834	97'999
12	0'1472	26'778	8740'8	9099'8	77791	2'3715	98'489
13	0'1474	26'911	8837'8	9110'3	77880	2'3624	98'870
14	0'1475	27'011	8911'6	9118'3	77949	2'3553	99'165
15	0'1476	27'086	8967'7	9124'5	78002	2'3500	99'390
16	0'1476	27'144	9010'3	9129'2	78042	2'3459	99'565
17	0'1477	27'187	9042'7	9132'8	78073	2'3428	99'696
18	0'1477	27'220	9067'2	9135'6	78097	2'3404	99'797
19	0'1478	27'245	9085'9	9137'6	78114	2'3387	99'872
20	0'1478	27'263	9100'0	9139'2	78128	2'3373	99'930
21	0'1478	27'278	9110'6	9140'4	78138	2'3363	99'975
22	0'1478	27'288	9118'8	9141'3	78146	2'3355	100'01
23	0'1478	27'297	9124'9	9142'0	78152	2'3349	100'03
24	0'1478	27'303	9129'6	9142'5	78156	2'3345	100'05

FRACCION B - 13

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^3$	$\frac{AA^1_{13N}}{(A^1_{13N}=27'457)}$	$AA^2_{13N}$	$APA^2_{13N}$	$\sqrt{M^2_{13N} \cdot 10^{-1}}$	- n 13	-P13
1	0'5959	18'644	6881'2	14925	22426	3'1740	129'99
2	0'6006	20'142	9245'4	17180	25815	1'9450	212'12
3	0'6034	21'000	10952	18722	28133	1'5378	268'29
4	0'6053	21'551	12194	19793	29742	1'3426	307'30
5	0'6066	21'919	13088	20538	30861	1'2337	334'42
6	0'6074	22'167	13723	21055	31638	1'1679	353'26
7	0'6080	22'336	14171	21413	32176	1'1264	366'30
8	0'6084	22'451	14483	21661	32549	1'0993	375'32
9	0'6087	22'531	14701	21832	32805	1'0813	381'55
10	0'6089	22'585	14851	21949	32983	1'0693	385'84
11	0'6090	22'622	14956	22031	33105	1'0612	388'80
12	0'6091	22'648	15028	22086	33188	1'0556	390'83
13	0'6092	22'665	15077	22125	33246	1'0519	392'24
14	0'6092	22'678	15111	22151	33286	1'0493	393'20
15	0'6093	22'686	15135	22170	33313	1'0475	393'86
16	0'6093	22'691	15151	22182	33332	1'0463	394'32
17	0'6093	22'696	15162	22191	33345	1'0455	394'62
18	0'6093	22'698	15169	22196	33354	1'0449	394'84

## FRACCION B - 12

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^3$	$AA_{12N}^1$ ( $A_{12N}^1 = 29'689$ )	$AA_{12N}^2$	$APA_{12N}^2$	$\mu_{12N}^2 \cdot 10^{-1}$	- n 12	-P <sub>12</sub>
1	0'4389	22'943	14704	24622	40359	1'4243	341'67
2	0'4446	26'045	21492	27926	45776	1'0744	452'97
3	0'4464	26'912	24148	29390	48175	0'9689	502'27
4	0'4471	27'276	25376	30065	49281	0'9270	524'99
5	0'4475	27'440	25951	30379	49796	0'9087	535'57
6	0'4476	27'516	26221	30526	50037	0'9003	540'54
7	0'4477	27'551	26348	30595	50151	0'8965	542'86
8	0'4477	27'568	26407	30628	50204	0'8946	543'97
9	0'4477	27'576	26436	30643	50229	0'8938	544'48
10	0'4477	27'579	26449	30651	50241	0'8934	544'72

## FRACCION B - 11

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^3$	$AA_{11N}^1$ ( $A_{11N}^1 = 22'696$ )	$AA_{11N}^2$	$APA_{11N}^2$	$\mu_{11N}^2 \cdot 10^{-1}$	- n 11	-P <sub>11</sub>
1	0'2242	18'201	17361	26995	73303	1'0771	572'15
2	0'2259	20'440	24076	29684	80603	0'8924	690'60
3	0'2262	20'847	25848	30637	83190	0'8413	732'58
4	0'2263	20'988	26502	30992	84155	0'8236	748'24
5	0'2264	21'040	26749	31126	84519	0'8172	754'14
6	0'2264	21'060	26843	31177	84656	0'8148	756'37

## FRACCION B - 10

Número aprox.	$-(e^a-1) \cdot 10^3$	$\frac{AA^1_{10N}}{(A^1_{10N}=16'657)}$	$AA^2_{10N}$	$APA^2_{10N}$	$\mu^2_{10N} \cdot 10^{-2}$	- n 10	-P <sub>10</sub>
1	0'1357	14'791	18569	23549	9498'1	0'9068	740'91
2	0'1362	16'181	23399	24796	10001	0'8236	815'74
3	0'1363	16'309	24046	25084	10117	0'8065	833'06
4	0'1363	16'338	24199	25154	10146	0'8024	837'28

## FRACCION B - 9

Número aprox.	$-(e^a-1) \cdot 10^3$	$\frac{AA^1_{9N}}{(A^1_{9N}=22'667)}$	$AA^2_{9N}$	$APA^2_{9N}$	$\mu^2_{9N} \cdot 10^{-2}$	- n 9	-P <sub>9</sub>
1	0'1183	16'750	23702	43402	17947	0'9598	976'52
2	0'1190	18'838	33629	48688	20133	0'7748	1209'7
3	0'1191	19'278	36775	50838	21021	0'7185	1304'6
4	0'1192	19'452	38123	51765	21405	0'6966	1345'5
5	0'1192	19'526	38717	52171	21573	0'6875	1363'4
6	0'1192	19'558	38979	52352	21648	0'6835	1371'4
7	0'1192	19'573	39097	52430	21680	0'6817	1374'8

## FRACCION B - 8

Número aprox.	$-(e^a-1) \cdot 10^4$	$\frac{AA_1^1}{A_8^1}$ ( $A_8^1=20'402$ )	$AA_8^2$	$APA_8^2$	$\mu_{8N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 8	-P8
1	0'8650	16'425	31782	49039	25199	0'7742	1354'2
2	0'8690	18'373	43069	53111	27291	0'6747	1553'8
3	0'8696	18'628	45333	54378	27942	0'6488	1615'9
4	0'8698	18'707	46064	54792	28155	0'6407	1636'2
5	0'8699	18'733	46307	54927	28225	0'6382	1642'8

## FRACCION B - 7

Número aprox.	$-(e^a-1) \cdot 10^3$	$\frac{AA_1^1}{A_7^1}$ ( $A_7^1=34'973$ )	$AA_7^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_7^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_{7N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 7	-P7
1	0'1178	29'028	6457'1	9372'8	31405	0'7775	1507'2
2	0'1191	33'629	9422'6	10191	34146	0'6731	1741'1
3	0'1192	34'233	10019	10456	35037	0'6449	1817'0
4	0'1193	34'424	10218	10546	35338	0'6359	1842'8
5	0'1193	34'488	10286	10577	35441	0'6329	1851'6
6	0'1193	34'511	10310	10588	35476	0'6319	1854'6

FRACCION B - 6

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^4$	$\frac{AA_6^1}{(A_6^1 = 16'250)}$	$AA_6^2$	$APA_6^2$	$\mu_{6N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 6	-P6
1	0'4426	15'188	46810	53581	43729	0'6731	1970'2
2	0'4436	16'419	56430	55272	45108	0'6393	2074'3

FRACCION B - 5

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^4$	$\frac{AA_5^1}{(A_5^1 = 18'771)}$	$AA_5^2$	$APA_5^2$	$\mu_{5N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 5	-P5
1	0'4060	16'334	54645	72170	60244	0'6882	2276'9
2	0'4071	17'822	68255	75718	63205	0'6354	2465'9
3	0'4072	17'935	69840	76500	63858	0'6249	2507'5

FRACCION B - 4

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^4$	$\frac{AA_4^1}{(A_4^1 = 23'517)}$	$AA_4^2$	$APA_4^2$	$\mu_{4N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 4	-P4
1	0'4627	21'887	8116'6	93700	64153	0'6784	2373'3
2	0'4644	24'053	10158	97108	66486	0'6394	2518'2
3	0'4645	24'172	10330	97778	66945	0'6322	2546'7

FRACCION B - 3

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^4$	$\frac{AA_3^1}{(A_3^1 = 18'522)}$	$AA_3^2$	$APA_3^2$	$\mu_{3N}^2 \cdot 10^{-3}$	- n 3	-P3
1	0'2781	16'048	67972	90539	9651'0	0'6778	2913'0
2	0'2787	17'361	83219	94715	10096	0'6291	3138'5
3	0'2788	17'458	84907	95565	10187	0'6200	3184'4

FRACCION B - 2

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^4$	$\frac{AA_2^1}{(A_2^1 = 19'194)}$	$AA_2^2$	$APA_2^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_{2N}^2 \cdot 10^{-3}$	- n 2	-P2
1	0'2533	16'984	80370	10265	11384	-0'6614	3218'2
2	0'2538	18'352	97716	10689	11854	-0'6190	3439'1

FRACCION B - 1

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^4$	$\frac{AA_1^1}{(A_1^1 = 54'522)}$	$AA_1^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_1^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_{1N}^2 \cdot 10^{-3}$	- n 1	-P1
1	0'5002	41'151	19655	34504	17338	0'7637	3587'6
2	0'5055	48'367	30626	38917	19556	0'6231	4397'0
3	0'5065	49727	33873	40720	20462	0'5795	4727'8
4	0'5069	50'257	35256	41495	20851	0'5626	4870'0
5	0'5071	50'483	35862	41831	21020	0'5556	4931'6
6	0'5072	50'581	36127	41977	21093	0'5526	4958'2

APROXIMACIONES PARA EL FRACCIONAMIENTO DE ALGODON

## FRACCION 11

Número aprox.	$AA_{11N}^1$ ( $A_{11N}^1=12'593$ )	$AA_{11N}^2$	$APA_{11N}^2$	$\mu_{11N}^2$	$-n_{11}$	$-P_{11}$
1	26'429	10067	2285'7	22226	2'1097	58'044
2	21'734	7832'2	2629'5	25569	1'4348	85'345
3	19'095	6437'5	2799'9	27227	1'2384	98'880
4	17'378	5509'6	2893'3	28135	1'1520	106'29
5	16'174	4867'4	2950'7	28692	1'1047	110'85
6	15'297	4411'4	2989'7	29071	1'0747	113'95
7	14'644	4081'6	3018'3	29350	1'0536	116'22
8	14'153	3839'9	3040'3	29564	1'0381	117'96
9	13'780	3661'0	3057'4	29731	1'0262	119'33
10	13'497	3527'6	3071'0	29863	1'0170	120'41
11	13'281	3427'6	3081'8	29967	1'0099	121'26
12	13'116	3352'4	3090'3	30050	1'0043	121'93
13	12'991	3295'7	3096'9	30114	1'0000	122'46
14	12'896	3252'8	3102'1	30165	0'9966	122'87
15	12'823	3220'4	3106'1	30204	0'9940	123'19
16	12'768	3195'9	3109'2	30234	0'9921	123'44
17	12'725	3177'3	3111'6	30257	0'9905	123'63
18	12'694	3163'3	3113'4	30275	0'9894	123'77
19	12'669	3152'6	3114'8	30288	0'9885	123'88
20	12'651	3144'5	3115'9	30299	0'9878	123'97
21	12'637	3138'4	3116'7	30307	0'9873	124'03
22	12'626	3133'8	3117'3	30313	0'9869	124'08
23	12'618	3130'3	3117'8	30317	0'9866	124'12
24	12'612	3127'6	3118'1	30321	0'9864	124'15
25	12'608	3125'6	3118'4	30324	0'9862	124'17
26	12'604	3124'0	3118'6	30326	0'9861	124'19
27	12'601	3122'9	3118'8	30327	0'9860	124'20
28	12'599	3122'0	3118'9	30328	0'9859	124'21
29	12'598	3121'3	3119'0	30329	0'9858	124'22
30	12'597	3120'8	3119'1	30330	0'9858	124'22
31	12'596	3120'5	3119'1	30330	0'9858	124'23

(continúa)

FRACCION 11  
(continuación)

Número aprox.	AA <sup>1</sup> <sub>11N</sub> (A <sup>1</sup> <sub>11N</sub> =12'593)	AA <sup>2</sup> <sub>11N</sub>	APA <sup>2</sup> <sub>11N</sub>	$\mu^2_{11N}$	- n 11	- p <sub>1</sub>
32	12'595	3120'2	3119'1	30331	0'9857	124'23
33	12'595	3120'0	3119'2	30331	0'9857	124'23
34	12'594	3119'8	3119'2	30331	0'9857	124'23
35	12'594	3119'7	3119'2	30331	0'9857	124'23
36	12'594	3119'6	3119'2	30332	0'9857	124'23
37	12'594	3119'5	3119'2	30332	0'9857	124'24

## FRACCION 10

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^2$	$AA_{10N}^1$ ( $A_{10N}^1 = 115'93$ )	$AA_{10N}^2$	$AA_{10N}^3$	$\mu_{10N}^2 \cdot 10^{-1}$	- n 10	-P10
1	0'3719	102'10	48739	62843	26714	10'217	48'237
2	0'4097	106'79	57297	67525	28705	5'5610	88'622
3	0'4397	109'43	63717	71514	30400	4'0059	123'03
4	0'4647	111'15	68804	74855	31821	3'2455	151'85
5	0'4856	112'35	72881	77601	32988	2'8076	175'53
6	0'5030	113'23	76141	79821	33931	2'5315	194'68
7	0'5172	113'88	78729	81590	34684	2'3475	209'94
8	0'5288	114'37	80769	82986	35277	2'2201	221'98
9	0'5380	114'75	82366	84078	35741	2'1297	231'40
10	0'5454	115'03	83608	84927	36102	2'0644	238'72
11	0'5512	115'25	84570	85583	36381	2'0166	244'38
12	0'5557	115'41	85312	86088	36595	1'9813	248'73
13	0'5592	115'54	85882	86475	36760	1'9551	252'07
14	0'5619	115'63	86319	86771	36886	1'9355	254'63
15	0'5640	115'70	86652	86997	36982	1'9208	256'58
16	0'5656	115'76	86907	87169	37055	1'9097	258'06
17	0'5668	115'80	87101	87300	37111	1'9014	259'19
18	0'5677	115'83	87248	87400	37153	1'8951	260'05
19	0'5684	115'86	87361	87476	37185	1'8904	260'71
20	0'5690	115'88	87446	87533	37210	1'8868	261'20
21	0'5694	115'89	87510	87577	37228	1'8841	261'58
22	0'5697	115'90	87560	87610	37242	1'8820	261'86
23	0'5699	115'91	87597	87635	37253	1'8804	262'08
24	0'5701	115'91	87625	87654	37261	1'8793	262'24
25	0'5702	115'92	87646	87668	37267	1'8784	262'37
26	0'5704	115'92	87663	87679	37272	1'8777	262'46
27	0'5704	115'92	87675	87687	37276	1'8772	262'53
28	0'5705	115'93	87684	87694	37278	1'8768	262'59
29	0'5705	115'93	87691	87699	37280	1'8765	262'63
30	0'5706	115'93	87697	87702	37282	1'8763	262'66

( continúa )

FRACCION 10  
(continuación)

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^2$	$AA^1_{10N}$ ( $A^1_{10N} = 115'93$ )	$AA^2_{10N}$	$APA^2_{10N}$	$\mu^2_{10N} \cdot 10^{-1}$	$-n_{10}$	$-P_{10}$
31	0'5706	115'93	87701	87705	37285	1'8761	262'68
32	0'5706	115'93	87704	87707	37284	1'8760	262'70
33	0'5706	115'93	87706	87708	37284	1'8759	262'72
34	0'5706	115'93	87708	87710	37285	1'8758	262'73
35	0'5706	115'93	87709	87711	37285	1'8758	262'73
36	0'5707	115'93	87710	87711	37286	1'8757	262'74
37	0'5707	115'93	87711	87712	37286	1'8757	262'74

FRACCION 9

Número aprox.	$-(ea-1) \cdot 10^2$	$AA_9^1$ ( $A_9^1 = 153,32$ )	$AA_9^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_9^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_9^2 \cdot 10^{-1}$	$-n$	$-p_9$
1	0'0955	138'86	11607	14151	72835	5'9394	132'86
2	0'0985	146'89	14108	15371	79110	3'7157	212'38
3	0'1003	151'18	15610	16057	82642	3'0688	257'14
4	0'1013	153'44	16455	16430	84564	2'8033	281'50
5	0'1018	154'63	16915	16630	85592	2'6793	294'53
6	0'1021	155'25	17160	16736	86137	2'6179	301'43
7	0'1023	155'58	17290	16792	86424	2'5868	305'06
8	0'1024	155'75	17358	16821	86574	2'5707	306'97
9	0'1024	155'84	17394	16836	86653	2'5623	307'97
10	0'1024	155'89	17413	16844	86695	2'5580	308'50
11	0'1024	155'91	17423	16848	86716	2'5557	308'77
12	0'1024	155'93	17428	16851	86728	2'5545	308'92
13	0'1024	155'93	17431	16852	86734	2'5538	309'00
14	0'1024	155'94	17432	16853	86737	2'5535	309'04
15	0'1024	155'94	17433	16853	86739	2'5533	309'06

## FRACCION 8

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^3$	$AA_{8N}^1$ ( $A_{8N}^1 = 103,170$ )	$AA_{8N}^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_{8N}^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_{8N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 8	-p8
1	0'2580	84'547	10185	15322	17406	3'9461	298'53
2	0'2605	89'930	12540	16675	18942	2'7460	428'99
3	0'2615	92'096	13665	17326	19682	2'3955	491'76
4	0'2620	93'103	14223	17646	20045	2'2541	522'61
5	0'2623	93'589	14502	17805	20226	2'1899	537'92
6	0'2624	93'827	14640	17884	20316	2'1593	545'56
7	0'2624	93'946	14710	17924	20361	2'1442	549'38
8	0'2625	94'005	14745	17944	20383	2'1368	551'29
9	0'2625	94'035	14762	17953	20394	2'1332	552'22

## FRACCION 7

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^3$	$AA_{7N}^1$ ( $A_{7N}^1 = 93,249$ )	$AA_{7N}^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_{7N}^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_{7N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 7	-p7
1	0'1532	77'354	12073	17544	26112	2'8178	492'54
2	0'1542	82'594	14863	18945	28197	2'1592	642'77
3	0'1545	84'070	15832	19478	28990	1'9830	699'90
4	0'1547	84'618	16213	19689	29304	1'9208	722'55
5	0'1547	84'834	16366	19774	29430	1'8970	731'63
6	0'1547	84'921	16428	19808	29481	1'8876	735'28

FRACCION 6

Número aprox.	$-(e^a-1) \cdot 10^3$	$\frac{AA_6^1}{(A_6^1=106'36)}$	$AA_6^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_6^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_6^2 \cdot 10^{-2}$	- n 6	- p 6
1	0'1346	94'416	17500	22209	30784	2'4062	612'70
2	0'1355	101'05	21344	23649	32780	1'9708	748'08
3	0'1357	102'40	22322	24083	33382	1'8687	788'95
4	0'1358	102'80	22624	24221	33573	1'8386	801'86
5	0'1358	102'92	22721	24264	33633	1'8292	805'98
6	0'1358	102'97	22752	24278	33652	1'8263	807'24

FRACCION 5

Número aprox.	$-(e^a-1) \cdot 10^3$	$\frac{AA_5^1}{(A_5^1=165'16)}$	$AA_5^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_5^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_5^2 \cdot 10^{-2}$	- n 5	- p 5
1	0'1449	144'73	30050	39135	40053	2'4926	678'14
2	0'1463	156'26	37727	42148	43136	1'9643	860'53
3	0'1467	159'08	40064	43188	44201	1'8303	923'54
4	0'1468	160'02	40893	43563	44584	1'7864	946'21
5	0'1469	160'36	41195	43698	44723	1'7711	954'41
6	0'1469	160'49	41305	43747	44773	1'7656	957'37

FRACCION 4

Número aprox.	$-(e^a-1) \cdot 10^4$	$AA_{4N}^1$ ( $A_{4N}^1=76'874$ )	$AA_{4N}^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_{4N}^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_{4N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 4	-P4
1	0'5366	72'919	18955	21067	49707	1'9595	925'64
2	0'5377	76'214	21382	21754	51327	1'7871	1014'9
3	0'5378	76'516	21665	21868	51597	1'7612	1029'9
4	0'5379	76'576	21715	21885	51636	1'7575	1032'0

FRACCION 3

Número aprox.	$-(e^a-1) \cdot 10^4$	$AA_{3N}^1$ ( $A_{3N}^1=76'667$ )	$AA_{3N}^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_{3N}^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_{3N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 3	-P3
1	0'4335	69'089	19173	23610	62701	1'9530	1042'5
2	0'4343	72'112	21674	24498	65060	1'7577	1158'4
3	0'4344	72'435	22013	24661	65490	1'7262	1179'5
4	0'4344	72'506	22080	24687	65561	1'7211	1183'0

FRACCION 2

Número aprox.	$-(e^a-1) \cdot 10^4$	$AA_{2N}^1$ ( $A_{2N}^1=56'261$ )	$AA_{2N}^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_{2N}^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_{2N}^2 \cdot 10^{-2}$	- n 2	-P2
1	0'2649	48'631	14692	19664	79360	1'8558	1223'5
2	0'2651	50'280	16233	20324	82026	1'6933	1340'9
3	0'2652	50'447	16421	20424	82429	1'6712	1358'7

FRACCION 1

Número aprox.	$-(e^a - 1) \cdot 10^4$	$AA_{1N}^1$ ( $A_{1N}^1 = 96,875$ )	$AA_{1N}^2 \cdot 10^{-1}$	$APA_{1N}^2 \cdot 10^{-1}$	$\mu_{1N}^2 \cdot 10^{-3}$	$-n_1$	$-p_1$
1	0,3710	78,246	24747	37933	10051	1,9045	1347,8
2	0,3719	82,426	29130	40238	10662	1,6188	1585,7
3	0,3720	83,115	30077	40861	10827	1,5557	1650,0
4	0,3721	83,314	30347	41031	10872	1,5394	1667,5

FRACCIONAMIENTO A DE PASTA DE PAPEL

FRECUENCIAS EN NUMERO PARA CADA FRACCION

Frac. →	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15
0	984'9	1804	2434	777'8	1529	1441	2855	2258	2449	472'0	376'1	297'7	166'8	14'01	6270
200	65'00	115'2	153'6	59'80	118'1	125'0	258'9	210'9	283'5	275'9	881'1	871'8	1905	3327	8738
400	46'38	81'43	107'4	42'00	82'45	86'86	177'2	142'2	193'2	202'9	604'9	586'9	1125	987'3	1083
500	41'27	72'14	94'66	36'95	72'32	75'82	153'3	122'1	165'9	175'0	486'3	464'3	801'5	446'9	358'6
600	37'36	65'02	84'89	33'04	64'46	67'20	134'6	106'3	144'4	151'1	387'1	363'0	556'7	190'2	116'3
800	31'63	54'59	70'55	27'23	52'79	54'32	106'8	82'82	112'1	113'2	240'7	216'8	256'2	30'69	11'79
1000	27'52	47'12	60'27	23'02	44'34	44'99	86'68	66'04	88'88	84'96	147'3	127'1	113'3	4'493	1'157
1500	20'72	34'78	43'37	16'07	30'44	29'72	54'40	39'58	52'23	41'78	41'58	31'94	13'40	0'029	0'003
2000	16'40	27'00	32'83	11'75	21'89	20'52	35'63	24'74	31'88	20'65	11'41	7'756	1'475		
2500	13'33	21'55	25'54	8'817	16'15	14'51	23'90	15'82	19'86	10'24	3'079	1'847	0'156		
3000	11'03	17'49	20'21	6'722	12'10	10'42	16'27	10'27	12'54	5'085	0'823	0'435	0'016		
3500	9'238	14'37	16'19	5'182	9'174	7'562	11'19	6'730	7'989	2'528	0'218	0'101	0'002		
4000	7'804	11'92	13'10	4'028	7'013	5'531	7'753	4'446	5'127	1'259	0'058	0'023			
4500	6'631	9'938	10'65	3'148	5'386	4'067	5'401	2'949	3'302	0'627	0'015	0'005			
5000	5'670	8'350	8'716	2'475	4'164	3'008	3'782	1'968	2'139	0'312	0'004	0'001			
5500	4'864	7'030	7'155	1'953	3'228	2'230	2'656	1'317	1'388	0'156	0'001				
6000	4'190	5'944	5'901	1'546	2'513	1'660	1'871	0'885	0'904	0'078					
6500	3'622	5'041	4'882	1'228	1'961	1'239	1'323	0'596	0'590	0'039					
7000	3'137	4'286	4'045	0'976	1'534	0'926	0'936	0'402	0'386	0'019					
7500	2'722	3'656	3'361	0'779	1'202	0'694	0'664	0'271	0'253	0'010					
8000	2'367	3'119	2'795	0'622	0'944	0'520	0'472	0'184	0'166	0'005					
8500	2'059	2'667	2'332	0'497	0'743	0'391	0'335	0'124	0'109	0'002					
9000	1'798	2'284	1'947	0'398	0'584	0'294	0'239	0'085	0'072	0'001					
9500	1'569	1'958	1'629	0'319	0'461	0'222	0'170	0'057	0'047						
10000	1'372	1'680	1'363	0'257	0'364	0'167	0'122	0'039	0'031						

F<sub>IN</sub> · 10<sup>7</sup>

FRACCIONAMIENTO DE PASTA DE PAPEL

FRECUENCIAS TOTALES Y ACUMULACIONES PONDERALES

N	$F_N \cdot 10^7$		$P_N \cdot 10^7$		$\sum P_N$	
	A	B	A	B	A	B
0	24130	31580	70'44	98'17	0'0018	0'0025
500	3567	3049	5218	4749	0'1339	0'1236
1000	967'1	892'6	2826	2777	0'3350	0'3118
1500	450'1	459'7	1972	2145	0'4550	0'4349
2000	263'9	271'0	1542	1686	0'5428	0'5306
2500	174'8	175'0	1276	1361	0'6133	0'6068
3000	123'4	120'6	1081	1125	0'6722	0'6689
3500	90'48	86'88	924'8	945'5	0'7224	0'7207
4000	68'06	64'69	795'0	804'6	0'7654	0'7644
4500	52'12	49'26	684'8	689'3	0'8024	0'8018
5000	40'59	38'25	592'6	594'6	0'8343	0'8339
5500	31'98	30'08	513'6	514'4	0'8620	0'8616
6000	25'49	23'97	446'6	447'2	0'8860	0'8856
6500	20'52	19'28	389'4	389'7	0'9069	0'9066
7000	16'65	15'64	340'2	340'5	0'9251	0'9248
7500	13'61	12'79	298'0	298'3	0'9411	0'9408
8000	11'19	10'53	261'4	261'9	0'9551	0'9548
8500	9'260	8'722	229'8	230'5	0'9673	0'9671
9000	7'701	7'269	202'4	203'4	0'9781	0'9780
9500	6'433	6'083	178'4	179'7	0'9877	0'9875
10000	5'394	5'121	157'5	159'2	0'9961	0'9960

FRACCIONAMIENTO DE ALGODON

FRECUENCIAS EN NUMERO PARA CADA FRACCION

Frac. →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
N ↓	$F_{iN} \cdot 10^7$										
0	4'135	1'437	1'933	2'137	5'317	3'532	2'604	1'240	0'845	67'63	8880
500	98'60	71'42	122'8	158'7	398'9	344'8	343'2	541'1	1903	2455	145'0
1000	106'1	78'68	132'6	165'2	402'1	329'0	321'5	479'7	1108	673'6	2'607
1500	97'85	71'48	116'4	138'3	325'4	247'6	233'4	307'2	413'4	143'7	0'047
2000	84'68	60'02	93'85	105'9	240'6	169'1	152'7	172'2	128'5	27'66	
2500	70'76	48'24	72'24	77'30	169'3	109'5	94'36	89'76	36'12	5'033	
3000	57'84	37'75	53'99	54'68	115'5	68'52	56'21	44'66	9'534	0'884	
3500	46'57	28'97	39'54	37'86	77'10	41'91	32'66	21'51	2'408	0'151	
4000	37'10	21'93	28'55	25'81	50'69	25'20	18'65	10'13	0'589	0'025	
4500	29'28	16'44	20'37	17'38	32'91	14'95	10'49	4'683	0'141	0'004	
5000	22'97	12'21	14'40	11'61	21'19	8'786	5'838	2'137	0'033		
5500	17'90	9'003	10'10	7'680	13'50	5'115	3'217	0'962	0'008		
6000	13'91	6'608	7'049	5'057	8'563	2'959	1'763	0'430	0'002		
6500	10'76	4'827	4'896	3'312	5'403	1'704	0'958	0'190			
7000	8'301	3'513	3'386	2'160	3'393	0'975	0'519	0'084			
7500	6'384	2'547	2'334	1'401	2'123	0'556	0'280	0'037			
8000	4'897	1'840	1'602	0'907	1'327	0'316	0'150	0'016			
8500	3'748	1'326	1'097	0'585	0'823	0'179	0'080	0'007			
9000	2'865	0'954	0'749	0'376	0'510	0'101	0'043	0'003			
9500	2'184	0'684	0'510	0'241	0'315	0'057	0'023	0'001			
10000	1'665	0'491	0'347	0'155	0'195	0'032	0'012				

FRACCIONAMIENTO DE ALGODON

FRECUENCIAS TOTALES Y ACUMULACION PONDERAL

N	$F_N \cdot 10^7$	$P_N \cdot 10^7$	$\sum P_N$
0	8890	8'572	0'0002
500	6582	3180	0'0799
1000	3799	3667	0'2511
1500	2095	3032	0'4185
2000	1235	2383	0'5539
2500	772'6	1863	0'6601
3000	499'6	1446	0'7428
3500	328'7	1109	0'8067
4000	218'7	843'6	0'8555
4500	146'6	636'4	0'8924
5000	99'17	478'2	0'9204
5500	67'48	357'9	0'9413
6000	46'34	268'1	0'9569
6500	32'05	200'9	0'9686
7000	22'33	150'7	0'9774
7500	15'66	113'3	0'9840
8000	11'05	85'24	0'9890
8500	7'844	64'29	0'9927
9000	5'600	48'60	0'9955
9500	4'015	36'78	0'9977
10000	2'897	27'93	0'9993

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Schweizer, E.; J. Prakt. Chem. 72, 109 (1.857)
- 2 - Tappi; 230 sm - 50
- 3 - Jayme, G.; Neuschäffer, K.; Naturwissenschaften, 44, 62 (1.957) Makromol. Chem. 23, 71 (1.957)
- 4 - Henley, D.; Arkiv Kemi, 18, 327 (1.962)
- 5 - Achwal, W.B. Gupta, A.B.; Angew. Makromol. Chem. 2, 190 (1.968)
- 6 - Staudinger, H.; Heuer, W.; Ber. 63, 222 (1.930)
- 7 - Ch'ien Jên - Yüan; "Determination of Molecular Weights of High Polymers" Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem, 1.963. Pags. 40, y 73 y ss.
- 8 - Kraemer, E.O.; Ind. Eng. Chem. 30, 1200 (1938)
- 9 - Ubbelohde, L.; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 9, 85 (1.937)
- 10 - Guzman, G.M.; "Aportación al estudio del peso molecular y de la distribución de tamaños moleculares en altos polímeros" Patronato "Juan de la Cierva". Madrid 1.956. Págs. 59 y 104 ss
- 11 - Wink, H.; Svensk Papperstidn. 64, 50 (1.961)
- 12 - Houwink, R.; J. prakt. Chem. 157, 15 (1.940)
- 13 - Flory, P.J.; "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press. New York, 1.953. pág. 271
- 14 - Gee, G.; Trans. Faraday Soc. 40, 261 (1.944)

- 15 - Krigbaum, W.R.; Flory, P.J.; J. Am. Chem. Soc. 75, 1775  
(1.957)
- 16 - Doty and Spurlin; "Cellulose and Cellulose Derivatives"  
Part III Interscience Publishers, inc. New York, 1955.  
Pág. 1141
- 17 - Carter, S.R.; Record, B.R.; J. Chem. Soc 1.939, 660
- 18 - Philipp, H.J.; J. Polymer Sci. 6, 371 (1.951)
- 19 - Bennett, C.F.; Timell, T.E.; Svensk Papperstidn. 58, -  
281 (1.955)
- 20 - Mitchell, R.L.; Ind. Eng. Chem. 45, 2526 (1.953)
- 21 - Bouchonnet, A.; Trombe, F.; Petitpas, G.; Bull. Soc. -  
Chim. France (5) 4, 560, 894, 1085 (1.937)
- 22 - Koningsveld, R. Tuijnman, C.A.F.; J. Polymer Sci. 39, -  
445 (1.959)
- 23 - Schulz. G.V.; Z. Physik. Chem. B 43, 25 (1.939)
- 24 - Lowry, G.G.; J. Polymer Sci. B 1, 489 (1.963)
- 25 - "Polymer Fractionation"; Edited by Manfred J.R. Cantow  
Academic Press. New York 1.967 pags. 73 y 379 ss.
- 26 - Scott, R.L.; Ind. Eng. Chem. 45, 2532 (1.953)
- 27 - Okamura, I.; Cellulosechem. 14, 135 (1.933)
- 28 - Morey, D.R.; Tamblyn, J.W.; J. Phys. Chem. 50, 12 (1.946)
- 29 - Sihtola, H.; Kaila, E.; Laamanen, L.  
J. Polymer Sci. 23, 809 (1.957)
- 30 - Battista, O.A.; Sisson, W.A.; J. Am. Chem. Soc 68, 915  
(1.946)
- 31 - Laamanen, L.; Sihtola, H.; Paperi Puu, 6-7, 419 (1.964)

- 32 - Bolotnikova, L.S.; Samsonova, T.I.  
Visokomol. Soyed, 6, 533 (1.964) (Tomado de Polymer -  
Science USSR 6, 590 (1.964)
- 33 - Mueller, W.A.; Rogers, L.N.; Ind. Eng. Chem. 45, 2522 -  
(1.953)
- 34 - Jayme, G.; Kleppe, P.; Das Papier 15, 6 (1.961)
- 35 - Staudinger, H.; Schulz, G.V.; Ber. 68, 2327 (1.935)
- 36 - Staudinger, H.; Mohr, R.; Ber. 70, 2296 (1.937)
- 37 - Alexander, W.J.; Mitchell, R.L.; Anal. Chem. 21, 1497 -  
(1949)
- 38 - Immergut, E.H.; Ranby, B.G.; Mark, H.F.  
Ind. Eng. Chem. 45, 2483 (1.953)
- 39 - Schulz, G.V.; Dinglinger, A.  
Z. Physik. Chem. B43, 47 (1.939)
- 40 - Schulz, G.V.; Z. Physik. Chem. B47, 155 (1.940)
- 41 - Bevington, J.C.; Guzmán, G.M.; Melville, H.W.  
Proc. Roy. Soc A221, 437 (1.954)
- 42 - Haseley, E.A.; J. Polymer Sci. 35, 309 (1.959)
- 43 - Lansing, W.D.; Kraemer, E.O.  
J. Am. Chem. Soc. 57, 1369 (1.935)
- 44 - Wesslau, H.; Makromol. Chem. 20, 111 (1.956)
- 45 - Yamaguchi, K.; Makromol. Chem. 132, 143 (1.970)
- 46 - Tanaka, S. Nakamura, A.; Makromol. Chem. 85, 164 (1.965)
- 47 - Boyer, R.F.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 342 (1.946)
- 48 - Mussa, C.; J. Polymer Sci. 26, 67 (1.957)
- 49 - Tung, L.H.; J. Polymer Sci. 20, 495 (1.956)
- 50 - Green, J.H.S.; Chem. & Ind. 1.959, 924

- 51 - "Handbook of Chemistry and Physics"; 46<sup>th</sup> edition. The Chemical Rubber Co. Cleveland (Ohio), 1.965. Pg. A 176
- 52 - Howard, G.J.; J. Polymer Sci. 59, 54 (1.962)
- 53 - Davis, T.; Tobias, R.; Peterli, E.  
J. Polymer Sci. 56, 485 (1.962)
- 54 - Curso de Matemáticas, Jose M<sup>a</sup> Iñiguez y Almech, Tomo III, 2<sup>a</sup> ed. Pg. 368 Libreria General. Zaragoza 1.960
- 55 - Beall, G.; J. Polymer Sci. 4, 483 (1.949)
- 56 - Herdan, G.; J. Polymer Sci. 10, 1 (1.953)
- 57 - Koningsveld, R.; Tesis Doctoral. Universidad de Leiden. 1.967
- 58 - Gee, G.; Melville, H.W.; Trans. Far. Soc. 40, 1 (1.944)
- 59 - Guzmán, G.M.; Anales Real Soc. Esp. Fis y Quim. 48B, 815 (1.952)
- 60 - Montroll, E.W.; J. Am. Chem. Soc. 63, 1215 (1.941)
- 61 - Huggins. M.L.; "Cellulose and Cellulose Derivatives" edited by Emil Ott. Interscience Publishers, inc. New York, 1.946 Pg. 907
- 62 - Booth, C.; Beason, L.R.; J. Polymer Sci. 42, 81 (1.960)
- 63 - Booth, C.; J. Polymer Sci. 45, 443 (1.960)
- 64 - Booth, C.; Beason, L.R.; J. Polymer Sci. 42, 93 (1.960)
- 65 - Cleverdon, D.; Laker, D.; Smith, P.G.  
Trans. Far. Soc. 47, 908 (1.951)
- 66 - Guzmán, G.M.; J. Polymer Sci. 19, 519 (1.956)
- 67 - Guzmán, G.M.  
An. Real Soc. Esp. Fis. Quim. 50 (B), 631 (1.954)

- 68 - Guzmán, G.M.; Fatou, J.M.G.  
An. Real Soc. Esp. Fis Quim. 54 (B), 601 (1.958)
- 69 - Guzmán G.M.; Fatou, J.M.G.  
An. Real Soc. Esp. Fis. Quim. 54 (B), 609 (1.958)
- 70 - Schulz, G.V.; Z. Physik. Chem. B 30, 379 (1.935)
- 71 - Huggins, M.L.; "Cellulose and Derivatives" Edited by  
Ott. Spurlin and Graffilin, Part III. Interscience Publishers,  
New York. 1.955 Pg. 1121
- 72 - Guzmán, G.M.  
"Fundamentos de Reología". Revista de Plásticos Modernos,  
nº 79. Enero 1.963.
- 73 - Schurz, J.; Immergut, E.H.; J. Polymer Sci. 9, 279  
(1.952).- Bury, C.R. J. Chem. Soc. 1.934, 1380
- 74 - Kroepelin, H.; Kolloid - Z. 47, 294 (1.929)
- 75 - Scott Blair, R.W.  
"Introduction to Industrial Rheology" Pitman. London 1.938  
pág. 78
- 76 - Guzmán, G.M.; Fatou, J.M.G.; J. Polymer Sci. 35, 441  
(1.959)
- 77 - Guzmán, G.M.; Alonso, L.  
An. Real Soc. Esp. Fis. Quim. 55B, 43 (1.959)
- 78 - Golub, M.A.; J. Polymer Sci. 18, 27 (1.955)
- 79 - "Techniques of Polymer Characterization" Edited by P.W.  
Allen. Butterworths. London 1.959. Pág. 180
- 80 - Philippoff, W.; Chem. Ber. 70, 827 (1.937)
- 81 - Umstätter, H.; Kolloid - Z. 139, 120 (1.954)
- 82 - Eldelmann, K.; Kolloid - Z. 145, 92 (1.956)

- 83 - Schurz, J.; Papier, 9, 45 (1.955)  
J. Colloid Sci. 14, 492 (1.959)
- 84 - Schurz, J.; Schäfer, K.H.; Papier, 14, 139 (1.960)
- 85 - Trogus, C.; Hess, K.; Z. Physik. Chem. 14B, 387 (1.931)
- 86 - Loeb, L.; Segal, L.; J. Polymer Sci. 15, 343 (1.955)
- 87 - Segal, L.; Loeb, L.; J. Polymer Sci. 42, 341 (1.960)
- 88 - Wink, H.; Makromol. Chem. 76, 66 (1.964)
- 89 - Lindberg, B.; Swan, B.; Acta Chem. Scand. 17, 913 (1.963)
- 90 - Vink, H.; Arkiv Kemi, 11, 29 (1.957)
- 91 - Gillespie, T.; J. Colloid Sci. 15, 219 (1.960)
- 92 - Goodeve, C.F.; Trans. Faraday Soc. 35, 342 (1.939)
- 93 - Cross, M.M.; J. Colloid Sci, 20, 417 (1.965)
- 94 - Oldroyd, J.G.; Proc. Roy. Soc. A245, 278 (1.958)
- 95 - Williamson, R.V.; Ind. Eng. Chem. 21, 1108 (1.929)
- 96 - Cross, M.M.; J. appl. Polymer Sci. 13, 765 (1.969)
- 97 - Powell, A.; Polymer, 7, 91 (1.966)
- 98 - Dondos, A.; Benoit, H.; Europ. Polymer J. 4, 561 (1.968)
- 99 - Einstein, A.; Ann. Phys. 19, 289 (1.906)
- 100 - Simha, H.; J. Phys. Chem. 44, 25 (1.940)
- 101 - Kuhn, H.; Kuhn, W.; J. Polymer Sci. 5, 519 (1.950)
- 102 - Debye, P.; Bueche, A.M.; J. Chem. Phys. 16, 573 (1.948)
- 103 - Kirkwood, J.G.; Riseman, J.  
J. Chem. Phys. 16, 565 (1.948)
- 104 - Riseman, J.; Kirkwood, J.G.  
J. Chem. Phys. 18, 527 (1.950)
- 105 - Kirkwood, J.G.; Auer, P.L.; J. Chem. Phys. 19, 281 (1.951)
- 106 - Fox, T.G.; Flory, P.J.; J. Am. Chem. Soc. 73, 1904 (1.951)

- 107 - Kurata, M.; Stockmayer, W.H.; Roig, A.  
J. Chem. Phys. 33, 151 (1.960)
- 108 - Stockmayer, W.H.; Fixman, M.  
J. Polymer Sci., C 1, 137 (1.963)
- 109 - Flory, P.J.; Makromol Chem. 98, 128 (1.966)
- 110 - Brown, W.; Henley, D.; Makromol Chem. 75, 179 (1.964)
- 111 - Brown, W.; Wikstrom, R.; Europ. Polymer J. 1, 1 (1.965)
- 112 - Brown, W.; Henley D.; Makromol Chem. 108, 153 (1.967)
- 113 - Scheraga, H.A.; J. Chem. Phys. 23, 1526 (1.955)
- 114 - Saito, N.; J. Phys. Soc. Japan 6, 297 (1.951)
- 115 - Perrin, F.; J. Phys. radium. 5, 497 (1.934)
- 116 - Noda, I; Yamada, Y; Nagasawa, M.  
J. Phys. Chem. 72, 2890 (1.968)
- 117 - Suzuki, H.; Kotaka, T; Inagaki, H.  
J. Chem. Phys. 51, 1280 (1.969)
- 118 - Jen Tsi Yang.  
J. Am. Chem. Soc. 80, 1783 (1.958)  
" " " " 81, 3902 (1.959)