

QUÍMICA FÍSICA III

Tema 6

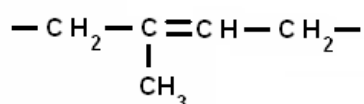
MACROMOLÉCULAS Y COLOIDES

Índice

6.1. Introducción	3
6.1.1. Historia	4
6.1.2. Definiciones y características	7
6.2. Clasificación y tipos de polímeros.....	8
6.2.1. Clasificación según la composición de los monómeros	8
6.2.2. Clasificación según el origen	9
6.2.3. Clasificación según la estructura de la cadena	9
6.2.4. Clasificación por comportamiento térmico	10
6.2.5. Clasificación por el mecanismo de polimerización	11
6.2.6. Clasificación según la aplicación.....	12
6.3. Distribución de tamaños moleculares. Masas moleculares promedio.....	13
6.4. Propiedades físicas de los polímeros	23
6.5. Termodinámica de polímeros en disolución.....	32
6.5.1. Entropía de mezcla según la teoría de Flory-Huggins.....	33
6.5.2. Evaluación de la variación de energía libre de mezcla	38
6.5.3. Comparación de la teoría con resultados experimentales	40
6.5.4. Solubilidad de polímeros y equilibrios de fases	41
6.5.5. Limitaciones de la teoría de Flory-Huggins	48
Problemas adicionales.....	61
Bibliografía	62

6.1. Introducción

En la naturaleza son abundantes las moléculas de gran tamaño, llamadas *macromoléculas*, que son parte esencial de los seres vivos. Las macromoléculas naturales (o *biomacromoléculas*) más representativas son las proteínas, los ácidos nucleicos, los polisacáridos y los poliisoprenos. Las **proteínas** son macromoléculas de origen biológico con funciones fisiológicas y químicas muy diversas. Su característica común es que están constituidas por cadenas polipeptídicas, resultantes de la unión de diferentes aminoácidos. Los **ácidos nucleicos** son los biopolímeros portadores y transmisores de la herencia genética y están constituidos por cadenas de polinucleótidos. Los nucleótidos son ésteres del ácido fosfórico y nucleósidos, que, a su vez, son azúcares sustituidos con bases nitrogenadas (pentosas sustituidas). Los **polisacáridos** son biopolímeros provenientes de la unión de monosacáridos, azúcares, principalmente pentosas y hexosas, tanto aldosas como cetosas. Por último, los **poliisoprenos** son cauchos naturales con la unidad repetitiva siguiente:



A las macromoléculas naturales hay que sumar las sintéticas, los polímeros sintéticos, que son ya una parte esencial de nuestra vida diaria. Solo hace falta mirarnos desde los pies hasta la cabeza (zapatos, calcetines, restantes piezas de la vestimenta, gafas...) o mirar a nuestro alrededor (el bolígrafo, la mesa, la silla en que nos sentamos...). Todas estas piezas están compuestas total o parcialmente con materiales poliméricos,. Para entender estos materiales, se necesita la introducción de una serie de conceptos específicos que diferencia los polímeros de los materiales no macromoleculares. Es importante destacar que la mayor parte de conceptos aplicables a los polímeros sintéticos que se describen en este tema son también aplicables en su gran mayoría a los biopolímeros.

Lo primero, pues, es definir qué son **los polímeros**: son moléculas grandes (por ello “macromoléculas”) formadas por la unión repetida de una o varias moléculas, que reciben el nombre de **monómeros**. Las reacciones a través de las cuales tiene lugar la formación de polímeros se denominan **polimerizaciones**. Se consideran polímeros aquellas moléculas con masas moleculares superiores a 10^3 - 10^4 , pudiendo llegar a valores del orden de 10^{10} como el

ácido desoxirribonucleico. Este elevado peso molecular, y consecuentemente tamaño, es lo que les confiere unas propiedades peculiares.

En general, el término **macromolécula** se utiliza casi siempre como sinónimo del término **polímero**. Así pues, los términos **biopolímero** y **biomacromolécula** son usados también indistintamente. No obstante, se debe dejar constancia que también hay quien considera que, de manera estricta, un *polímero* es aquella molécula formada por repetición de monómeros, mientras que una *macromolécula* puede estar formada por un número elevado de unidades distintas o iguales. Según esta distinción, todos los polímeros serían macromoléculas, pero podría darse el caso de macromoléculas que no fuesen polímeros (p. ej. las proteínas, que son macromoléculas formadas por un número elevado de aminoácidos normalmente distintos). En cualquier caso, lo más habitual es no hacer ninguna distinción entre los dos términos.

6.1.1. Historia

Aunque la ciencia macromolecular como disciplina es bastante reciente (empieza en el siglo XX con Hermann Staudinger), la humanidad ha utilizado las macromoléculas naturales desde muy antiguo. El asfalto, la goma arábiga, la lana, el algodón, el látex natural o la celulosa (papel) son ejemplos de ello. No obstante, el nacimiento como disciplina empieza con el descubrimiento de los procesos de polimerización industrializados, sobre todo a partir de los años cuarenta, que permitió la fabricación de plásticos, resinas, fibras sintéticas, cauchos artificiales, etc., que constituyen hoy en día una fracción muy importante de la industria química. Este extraordinario desarrollo impulsó enormemente la investigación en este campo, uno de los más activos en ciencia de materiales en la actualidad. Más recientemente se ha reconocido la naturaleza macromolecular de gran número de materiales biológicos y se ha empezado a saber su constitución física y química y su funcionalidad. Entre estos materiales se incluyen las proteínas y los ácidos nucleicos, que están en la base de los procesos vitales y cuya función biológica viene determinada por sus propiedades macromoleculares.

Los primeros polímeros que se sintetizaron se obtenían a través de transformaciones de polímeros naturales. En 1839 Charles Goodyear realizó el vulcanizado del caucho. El nitrato de celulosa se sintetizó accidentalmente en 1846 por el químico Christian Schönbein. El procedimiento de síntesis del celuloide se simplificó como resultado de un concurso realizado

en 1860 en los Estados Unidos, cuando se ofrecieron 10.000 dólares a quien produjera un sustituto del marfil (cuyas reservas se agotaban) para la fabricación de bolas de billar. Una de las personas que optaron al premio fue Wesley Hyatt quien obtuvo el celuloide disolviendo celulosa, un hidrato de carbono obtenido de las plantas, en una solución de alcanfor y etanol. Con él se empezaron a fabricar distintos objetos como mangos de cuchillo, armazones de lentes y películas fotográficas. Sin el celuloide no hubiera podido iniciarse la industria cinematográfica a fines del siglo XIX. Durante las décadas siguientes aparecieron de forma gradual más tipos de polímeros totalmente sintéticos. En 1907 Leo Baekeland inventó la baquelita, el primer plástico calificado como termofijo o termoestable. La baquelita es aislante y resistente al agua, a los ácidos y al calor moderado, por lo que se utilizó rápidamente en numerosos objetos de uso doméstico y componentes eléctricos de uso general. Entre los productos desarrollados durante este periodo están los polímeros naturales modificados, como el rayón, fabricado a partir de productos de celulosa. 4

En 1920 se produjo un acontecimiento que marcaría la pauta en el desarrollo de los materiales poliméricos. El químico alemán Hermann Staudinger (Premio Nobel en 1953) introdujo por primera vez la idea de que los polímeros son largas cadenas de unidades pequeñas unidas por enlaces covalentes. Esta idea fue confirmada por los trabajos de síntesis de Carothers en la preparación del nailon y del caucho artificial y, sobre todo, por la extraordinaria aportación a partir de 1937 de Paul Flory (Premio Nobel en 1974), quien puso los cimientos científicos y desarrolló extensamente las bases teóricas de la ciencia de polímeros.

En la década de los 30, químicos ingleses descubrieron que el gas etileno polimerizaba bajo la acción del calor y la presión para formar un termoplástico al que llamaron polietileno (PE). Hacia los años 50 aparece el polipropileno (PP). Al remplazar en el etileno un átomo de hidrógeno por uno de cloro se produjo el cloruro de polivinilo (PVC), un plástico duro y resistente al fuego, especialmente adecuado para cañerías de todo tipo. Al agregarles diversos aditivos se logra un material más blando, sustitutivo del caucho, comúnmente usado para ropa impermeable, manteles, cortinas o juguetes. Un plástico parecido al PVC es el politetrafluoretileno (PTFE), conocido popularmente como teflón y usado para rodillos y sartenes antiadherentes.

El poliestireno (PS) se desarrolló también en los años 30 en Alemania y es un material muy transparente comúnmente utilizado para vasos, manteles, tarros y hueveras por sus

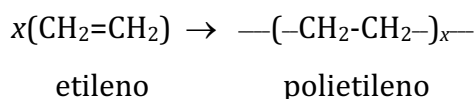
características de alta resistencia a la alteración química y mecánica a bajas temperaturas y la muy baja absorción de agua. El poliestireno expandido (EPS), una espuma blanca y rígida, se utiliza básicamente para embalaje y como aislante térmico. También en este periodo se obtuvo el poli(metacrilato de metilo) (PMMA), que se comercializó en Gran Bretaña como Perspex, como Lucite en USA y como Plexiglás en España. Este material tiene unas propiedades ópticas excelentes y puede utilizarse para gafas y lentes, o en el alumbrado público o publicitario. Asimismo, se creó la primera fibra artificial, el nailon. Su descubridor fue el químico Wallace Carothers, que trabajaba para la empresa Du Pont. Descubrió que dos sustancias químicas como la hexametildiamina y el ácido adípico podían formar un polímero que, bombeado a través de agujeros y estirado, podía formar hilos que podían tejerse. Su primer uso fue la fabricación de paracaídas para las fuerzas armadas estadounidenses durante la Segunda Guerra Mundial, pero se extendió rápidamente a la industria textil en la fabricación de medias y otros tejidos combinados con algodón o lana. Al nailon le siguieron otras fibras sintéticas como el orlón y el acrilán. Durante los años de la posguerra se mantuvo el elevado ritmo de los descubrimientos y desarrollos de la industria de los plásticos. Posteriormente, ya avanzado el siglo XX, tomaron especial interés los avances en los plásticos técnicos, como los policarbonatos, los acetatos y las poliamidas. Empezaron a utilizarse otros materiales sintéticos para sustituir metales en componentes para maquinaria, cascos de seguridad, aparatos sometidos a altas temperaturas y muchos otros productos empleados en lugares con condiciones ambientales extremas. En el envasado en botellas y frascos creció vertiginosamente el uso del tereftalato de polietileno (PET), material que desplazó rápidamente al vidrio y al PVC en el mercado de envases.

En los últimos años, ya en el siglo XXI, la comunidad internacional ha empezado a tomar conciencia de que las grandes propiedades mecánicas y de resistencia de los polímeros, alabadas y admiradas durante muchos años, pueden ser también un arma de doble filo con graves consecuencias medioambientales. La creciente mala prensa entre la población general de los materiales poliméricos es la consecuencia del mal uso y del abuso de los plásticos a lo largo del siglo XX. Es evidente, sin embargo, que muchos de estos materiales son beneficiosos e insustituibles para un gran número de aplicaciones y que nuestra vida es ya inconcebible sin ellos. En este contexto, en las últimas décadas, el desarrollo de polímeros biocompatibles y biodegradables centra una cantidad considerable de los esfuerzos de investigación en el área.

6.1.2. Definiciones y características

A pesar de su enorme tamaño, las estructuras químicas de las macromoléculas no son muy complicadas. Su relativa simplicidad se debe a que están formadas por una estructura química sencilla que se repite muchas veces. Las macromoléculas son, pues, *poli-meros* (muchas partes iguales). El elevado tamaño molecular se alcanza por unión repetida de moléculas pequeñas (*mono-meros*). La unión de las moléculas de monómero para dar el polímero se realiza en secuencia, una molécula detrás de otra, y la estructura molecular que resulta es una cadena de eslabones consecutivos, unidos entre si mediante enlaces covalentes. Cada unidad repetida, o unidad monomérica, es un eslabón de dicha cadena macromolecular. Por debajo de 10^4 de peso molecular, los polímeros están formados por solo unas pocas unidades repetitivas de monómero y se llaman **oligómeros**. El número de eslabones que componen esta cadena o número de moléculas de monómero que se han unido en secuencia, es su **grado de polimerización**, x .

Por ejemplo, x monómeros vinílicos se unen para dar polímeros lineales:



La cualidad requerida por una pequeña molécula para ser clasificada como monómero es que posea dos o más sitios de enlace a través de los cuales se puede unir a otros monómeros para formar la cadena polimérica. El número de sitios de enlace se denomina funcionalidad. Monómeros bifuncionales dan lugar a polímeros lineales, pero si los monómeros son polifuncionales (tres o más sitios de enlace, como por ejemplo el glicerol, $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$), dan lugar a polímeros ramificados. Estos pueden incluso dar lugar a grandes redes tridimensionales que tienen ramificaciones y entrecruzamientos.

Cuando se utiliza una sola especie de monómero para construir la macromolécula, el producto se denomina **homopolímero**. Si las cadenas están formadas por dos tipos de unidades monoméricas, el material se denomina **copolímero**; y si son tres, **terpolímero**.

Una característica fundamental de la mayoría de polímeros es que son **polidispersos**. Frecuentemente, tras el proceso de polimerización, se obtiene una mezcla de cadenas moleculares que, teniendo todas la misma estructura química, difieren en su tamaño o grado

de polimerización, de manera que se obtiene un peso molecular promedio. Cuando por el contrario el polímero tiene un tamaño molecular bien definido y único para todas sus cadenas, se dice que es **monodisperso**. Los polímeros monodispersos se obtienen solamente en condiciones especiales (polímeros biológicos). Los polímeros sintéticos son polidispersos en mayor o menor medida en su práctica totalidad.

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

6.2. Clasificación y tipos de polímeros

Se pueden utilizar distintos criterios para clasificar los polímeros: según la composición de los monómeros, según el origen, según la estructura de la cadena, según el comportamiento térmico, de acuerdo con el mecanismo de polimerización y, finalmente, según la aplicación.

6.2.1. Clasificación según la composición de los monómeros

- i) **Homopolímeros** formados por monómeros idénticos.
- ii) **Copolímeros** formados por tipos diferentes de monómeros. Los copolímeros se pueden dividir en:

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

~AAABABBABABBBBABAAB~

- b) **Copolímeros alternados:** con un ordenamiento regular

~ABABABABA~

- c) **Copolímeros de bloque:** formados por bloques sucesivos de dos monómeros

~AAABBBBBBAAABBBB~

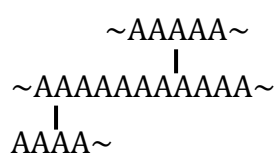
- d) **Copolímeros de injerto**, donde sobre los puntos específicos de una cadena de polímero ya formada se hace crecer una ramificación de otro monómero
- e) **Copolímeros entrecruzados**, en los que uno de los comonómeros tiene una funcionalidad mayor que dos y da lugar a estructuras ramificadas tridimensionales
- f) **Terpolímeros**: formados por más de dos monómeros

6.2.2. Clasificación según el origen

- i) **Naturales**. En la naturaleza existen muchos polímeros, como la celulosa o el caucho natural. Además, los seres vivos están constituidos por macromoléculas biológicas o biopolímeros (proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos), que son estructuras monodispersas muy complejas y que no estudiaremos específicamente en el presente curso.
- ii) **Polímeros sintéticos orgánicos**. Constituyen el grupo más importante de polímeros y comprenden todos aquellos que se pueden sintetizar a partir monómeros orgánicos. Son ejemplos representativos el poliestireno, el poli(metacrilato de metilo) o el PVC.
- iii) **Polímeros semisintéticos**. Se obtienen a partir de reacciones químicas aplicadas a polímeros naturales. Algunos ejemplos son la nitrocelulosa, los esteres o éteres de celulosa y el caucho natural vulcanizado.
- iv) **Polímeros inorgánicos**. Esta denominación es un poco vaga y, en principio, se consideran inorgánicos todos los polímeros que presentan en su cadena átomos distintos de C, O y N. En el sentido más estricto los polímeros inorgánicos son los silicatos (SiO_4^{4-}) naturales y los polisiloxanos $[-\text{O}-\text{Si}(\text{R}, \text{R}')-\text{O}-]_n$ sintéticos.

6.2.3. Clasificación según la estructura de la cadena

- i) **Cadena lineal**: formados por una única cadena de monómeros ~AAAAAAAAAAAA~
- ii) **Cadena ramificada**: la cadena lineal de monómeros presenta ramificaciones



- iii) **Redes poliméricas** en dos o tres dimensiones al formarse entrecruzamientos provocados por el enlace entre átomos de distintas cadenas
- iv) **Polímeros en escalera:** cuando se unen dos cadenas mediante diversos enlaces

6.2.4. Clasificación por comportamiento térmico

- i) **Termoplásticos:** son polímeros que funden al aumentar la temperatura y pueden ser moldeados fácilmente para darles su forma definitiva, que se estabiliza al enfriar. Este ciclo se puede repetir y permite reciclarlos. Comprenden el 90% de los polímeros.

Se dividen en: (i) **crystalinos**, que cristalizan al enfriar a una temperatura característica, que es la temperatura de fusión, T_f ; y (ii) **amorfo**s, que no presentan estructura cristalina y en los que la fusión es un tránsito menos brusco de líquido subenfriado (estado vítreo o duro) a líquido (estado gomoso o blando).

Existe la denominada **temperatura de transición vítrea**, T_g , inferior a la de fusión (si el polímero es cristalino o semicristalino), por debajo de la cual el polímero no posee movilidad molecular, excepto las vibraciones y pequeños desplazamientos locales de unos pocos segmentos; las cadenas no se mueven una respecto a la otra, y el polímero es rígido. Por encima de la T_g existe esta movilidad, que produce principalmente dos efectos: la posibilidad de moverse unas cadenas respecto de las otras (flujo plástico al aplicar una fuerza) y el fenómeno de la elasticidad.

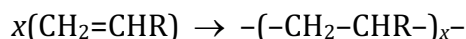
Son termoplásticos el poliestireno, el poli(metacrilato de metilo), el acetato de polivinilo o el PVC.

- ii) **Termoestables** o **termofijos** (en inglés *thermosets*): son polímeros entrecruzados que se obtienen a partir de monómeros que reaccionan entre ellos en las tres dimensiones. El proceso de polimerización o curado parte inicialmente de los monómeros en un estado más o menos fluido para finalizar con un material sólido, debido al entrecruzamiento que se produce durante el curado o la polimerización de las cadenas de monómero. Estos polímeros conservan su forma al calentar debido a que sus cadenas están entrecruzadas entre sí por uniones covalente. Ejemplos de estos polímeros son las resinas epoxi entrecruzadas, los poliuretanos (isocianato + poliol) y la bakelita (formaldehído + fenol).

6.2.5. Clasificación por el mecanismo de polimerización

i) Polimerización por **adición**

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



Son polímeros de adición los siguientes: polietileno, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_x-$; poli(cloruro de vinilo), $-(\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_x-$; poli(acetato de vinilo), $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{CH}_3)-)_x-$; poli(acrilonitrilo), $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_x-$; poliestireno, $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_x-$; poli(metacrilato de metilo), $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}-\text{CH}_3)-)_x-$; poliisobutileno, $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)-)_x-$.

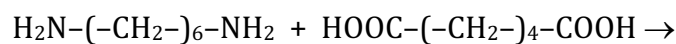
El proceso de polimerización requiere la apertura del doble enlace del monómero para iniciar y propagar la reacción. La apertura puede ser radical, iónica (aniónica o catiónica) y de coordinación o Ziegler-Natta. Los distintos tipos de polimerización proporcionan polímeros distintos en cuanto a su polidispersidad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

ii) Polimerización por **condensación**

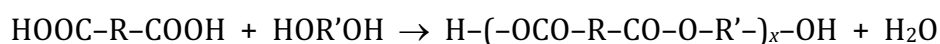
Tiene lugar cuando reaccionan dos o más moléculas de monómero polifuncionales con la pérdida de una molécula pequeña, generalmente agua o amoníaco. Se forman mediante este mecanismo las poliamidas (nylon), los poliésteres, las resinas fenólicas (bakelita), los poliuretanos y las siliconas.

Por ejemplo:

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



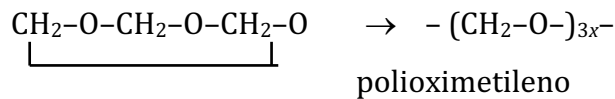
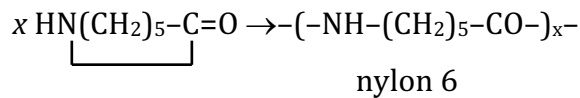
- Ácido dicarboxílico + glicol \rightarrow poliéster + agua



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

iii) Polimerización por **apertura de anillo**

Polimerización de monómeros cíclicos por apertura de su anillo mediante un catalizador adecuado:



6.2.6. Clasificación según la aplicación

- i) **Plásticos o termoplásticos**, como el poliestireno, el polietileno o el policarbonato, que poseen, durante un intervalo de temperaturas, propiedades de elasticidad y flexibilidad que permiten moldearlos y adaptarlos a diferentes formas y aplicaciones.
- ii) **Fibras sintéticas o semi-sintéticas** como el nylon. Actualmente, entre los diversos polímeros se encuentran una gran variedad de fibras sintéticas como el acrilán o el orlón (que se usan para suéteres, sarapes y alfombras) y el dacrón, tela de planchado permanente que se emplea en la ropa. Las fibras son hebras largas y finas de polímero parecidas a cabellos que se emplean para fabricar tejidos.
- iii) **Elastómeros o cauchos**: son materiales que presentan propiedades elásticas (elastómeros) y pueden sufrir grandes deformaciones, con una recuperación de su forma original una vez que cesa la causa que produjo la deformación. Un ejemplo es la goma de caucho.

iv) **Recubrimientos y adhesivos**:

Un **recubrimiento** (*coating* en inglés) es un material que es depositado sobre la superficie de un objeto, por lo general denominado sustrato. En muchos casos los recubrimientos son realizados para mejorar algunas propiedades o cualidades de la superficie del sustrato, tales como el aspecto, la adhesión, las características de mojado, la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste o la resistencia a las rayaduras, entre muchas otras. En otras ocasiones, particularmente en procesos de impresión y fabricación de dispositivos semiconductores (en los cuales el sustrato es un disco de material

semiconductor), el recubrimiento es una parte esencial para la funcionalidad del producto terminado.

El **adhesivo** es una sustancia que puede mantener unidos a dos o más cuerpos por contacto superficial. Es sinónimo de cola o pegamento. Su importancia en la industria moderna es considerable. Aunque la adherencia puede obedecer a diversos mecanismos de naturaleza física y química, como son el magnetismo o las fuerzas electrostáticas, desde el punto de vista tecnológico, los adhesivos son los productos, naturales o sintéticos, que permiten obtener una fijación de carácter mecánico. Dentro de los adhesivos encontramos los adhesivos sintéticos, a base de polímeros derivados del petróleo (colas de poli(acetato de vinilo), colas etilénicas, colas de poliuretano, colas de caucho sintético, adhesivos anaeróbicos o de cianoacrilato).

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

6.3. Distribución de tamaños moleculares. Masas moleculares promedio

Las propiedades de los polímeros dependerán, como en el caso de los materiales convencionales, no solo de su estructura química, sino también de su estructura física. Es al analizar con detalle ambas estructuras, cuando constatamos en los polímeros diferencias respecto a los materiales convencionales, que son justamente las que les confieren propiedades características. Destaca en primer lugar dentro de esas características diferenciales la **heterogeneidad en tamaños moleculares**. Concretamente, una muestra de polímero es, casi siempre, una mezcla de macromoléculas de tamaños diversos, de grados de polimerización variados. En los polímeros de adición, la longitud de la cadena viene determinada por el tiempo de crecimiento de la misma, hasta que ocurra la etapa de terminación, etapa que, como las de iniciación y propagación, responden a procesos aleatorios. En las reacciones de condensación, la longitud de cadena viene determinada

principalmente por la disponibilidad local de grupos reactivos en los extremos de la cadena en crecimiento. Esta variedad de tamaños moleculares dentro de una muestra polimérica se refleja normalmente en sus propiedades físicas y mecánicas y, por tanto, en sus aplicaciones. Debido a ello, la descripción adecuada de una muestra polimérica exige conocer la función de distribución de sus tamaños moleculares.

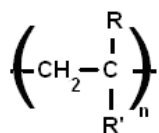
Como ocurría con las moléculas de una muestra gaseosa, que debido a la aleatoriedad de los procesos de colisión mostraban un espectro de energías, expresable mediante la función de distribución de Maxwell-Boltzmann, los procesos de polimerización, como cualquier otra reacción química, son también procesos aleatorios, lo que implica que no todas las cadenas en crecimiento colisionen igual número de veces con otras cadenas (en procesos de terminación) o con moléculas de monómero (en procesos de propagación), de manera que no se alcanzan tamaños iguales. Dicho de otra forma: una muestra de polímero es una mezcla de especies de diferentes tamaños moleculares y la descripción adecuada de la muestra exige conocer el número de las macromoléculas de cada tamaño que componen la muestra, expresable matemáticamente mediante una **función de distribución**, que vendrá en función de la

fracción en número $n_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$ o en peso $w_i = \frac{W_i}{\sum W_i}$ de las N_i especies de masa W_i con **grado**

de polimerización x_i o **masa molecular** M_i (ya que x_i y M_i están directamente relacionados).

Aunque la función de distribución esperable se puede deducir teóricamente a partir del conocimiento de la cinética de los procesos de polimerización, no es experimentalmente fácil obtener esta distribución, por lo que generalmente se emplean magnitudes medias o promedio, de manera análoga a como se hace cuando se pretende definir la renta de un colectivo, que queda definida mediante el concepto de renta per cápita, promedio numérico de las rentas de los componentes que forman el colectivo, y que no indica, si hay muchos pobres y pocos ricos, o si la renta está distribuida racionalmente entre los componentes de ese colectivo. Es análogo al tratamiento que hicimos en el caso de una muestra gaseosa definiendo diferentes tipos de velocidad media (o energía media).

A la hora de definir el tamaño molecular, o los promedios de tamaño molecular, se emplean indistintamente el grado de polimerización o la masa molecular. Como ya se indicó, una molécula de polímero vinílico, por ejemplo, puede representarse como la repetición n veces de la unidad estructural:



El **grado de polimerización**, como se indicó anteriormente, es el número n de veces que se repite la unidad estructural y se suele representar por x , en el caso ilustrado $x = n$. La **masa molecular** representa la masa molar relativa expresada en gramos y, obviamente, será igual al producto del grado de polimerización por la **masa molar de la unidad estructural**, M_0 . En el caso que nos ocupa, $M = x \cdot M_0$. Dada esta simple relación entre grado de polimerización y masa molecular, como el paso de uno a otra o viceversa es inmediato, es indistinto referirse a los promedios de grado de polimerización o a los promedios de masa molecular.

Para indicar la cantidad de macromoléculas de un tamaño determinado que hay en una muestra de polímero se suelen emplear dos magnitudes: el número de moléculas de tamaño i , N_i , y la masa de moléculas de tamaño i , W_i , cuyas fracciones correspondientes son:

- la fracción en número de moléculas de tamaño i

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (6.1)$$

- y la fracción másica de moléculas de tamaño i

$$w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} \quad (6.2)$$

donde los sumatorios se extienden a todos los tamaños, a todas las moléculas de la muestra de polímero.

Cuatro son los promedios más utilizados para expresar la masa molecular de una muestra de polímero:

- Masa molecular promedio en número, \bar{M}_n
- Masa molecular promedio en peso, \bar{M}_w
- Masa molecular promedio Z, \bar{M}_z
- Masa molecular promedio viscoso, \bar{M}_v

■ Grado de polimerización y masa molecular promedios en número

Se obtienen realizando el promedio sobre el número de moléculas de cada tamaño (N_i) que tienen un grado de polimerización x_i y una masa molecular M_i :

$$\begin{aligned}\bar{x}_n &= \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \sum_{i=1}^{i=\infty} x_i \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \sum x_i n_i \\ \bar{M}_n &= \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \sum_{i=1}^{i=\infty} M_i \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \sum M_i n_i\end{aligned}\quad (6.3)$$

Este valor promedio está relacionado con (o puede evaluarse a través de) medidas de propiedades coligativas de las disoluciones macromoleculares (presión osmótica, crioscopía, ebulloscopía...), ya que dichas propiedades son función del número de moléculas de soluto.

■ Grado de polimerización y masa molecular promedios en peso

Se obtienen realizando el promedio a partir del peso de las cadenas de tamaño i (W_i):

$$\begin{aligned}\bar{x}_w &= \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i} = \sum x_i w_i \\ \bar{M}_w &= \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i} = \sum M_i w_i\end{aligned}\quad (6.4)$$

Estos promedios son evaluables a partir medidas de dispersión de luz (DLS, *dynamic light scattering*), propiedad que depende del tamaño de las moléculas más que del número.

Estos valores promedios pueden expresarse también a partir de la fracción en número, teniendo en cuenta que el peso de las cadenas de tamaño i es igual a su peso por el número de moléculas ($W_i = M_i N_i$) y que el peso de la cadena es la del monómero (M_0) por el grado de polimerización ($M_i = M_0 x_i$):

$$\begin{aligned} \bar{x}_w &= \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i^2 N_i M_0}{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i N_i M_0} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i^2 n_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i n_i} \\ \bar{M}_w &= \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i^2 n_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i n_i} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Si comparamos (6.5) con (6.3), podemos observar que el promedio en número y el promedio en peso son los momentos estadísticos primero y segundo de la distribución respecto del número de especies N_i . Es posible demostrar que, para cualquier distribución, el momento estadístico de orden $n+1$ es mayor o igual que el momento estadístico de orden n .

Usando las relaciones anteriores también es posible expresar la masa molecular promedio en número a partir de la fracción en peso:

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i \frac{W_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{w_i}{M_i}} \\ \bar{x}_n &= \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{w_i}{x_i}} \end{aligned} \quad (6.6)$$

■ Grado de polimerización y masa molecular promedios zeta

De forma equivalente, es posible definir el momento estadístico tercero de la distribución, al que llamaremos “promedio Z” (*Z-average* en inglés) y que puede determinarse experimentalmente por ultracentrifugación (*Z* proviene precisamente del término alemán *Zentrifugation*)

$$\begin{aligned} \bar{x}_z &= \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i^2 N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i^3 n_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} x_i^2 n_i} \\ \bar{M}_z &= \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i^2 N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i^3 n_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} M_i^2 n_i} \end{aligned} \quad (6.7)$$

Habida cuenta de la relación entre fracción en número y fracción en peso, se obtiene la siguiente relación, que es útil a la hora de realizar cálculos de promedios:

$$w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{x_i N_i M_0}{\sum x_i N_i M_0} = \frac{x_i N_i}{\sum x_i N_i} = \frac{\frac{x_i N_i}{\sum N_i}}{\frac{\sum x_i N_i}{\sum N_i}} = \frac{x_i n_i}{\sum x_i n_i} = \frac{x_i n_i}{\bar{x}_n} \quad (6.8)$$

■ Grado de polimerización promedio viscoso y masa molecular promedio viscosa

Además de los anteriores, existe un promedio muy habitual por su fácil determinación experimental, el **promedio viscoso**, dado por las expresiones

$$\begin{aligned} \bar{x}_v &= \left(\frac{\sum x_i^{1+a} n_i}{\sum x_i n_i} \right)^{1/a} = \left(\sum x_i^a w_i \right)^{1/a} \\ \bar{M}_v &= \left(\frac{\sum M_i^{1+a} n_i}{\sum M_i n_i} \right)^{1/a} = \left(\sum M_i^a w_i \right)^{1/a} \end{aligned} \quad (6.9)$$

con valores $0.5 \leq a \leq 0.8$, según la "calidad" del disolvente para el polímero (a mayor valor de a , mejor disolvente). El parámetro a puede determinarse empíricamente a partir de medidas de viscosidad de las disoluciones poliméricas.

Por último, indicar que la definición general de los promedios en términos de w_i se puede escribir de la forma:

$$\bar{x} = \left(\sum w_i x_i^a \right)^{1/a} \quad ; \quad \bar{M} = \left(\sum w_i M_i^a \right)^{1/a} \quad (6.10)$$

Cuando $a = -1$ se tiene el promedio en número, \bar{x}_n o \bar{M}_n ; cuando $a = 1$, se tiene el promedio en peso, \bar{x}_w o \bar{M}_w ; y valores de a entre 0.5 y 0.8 sirven para definir los promedios viscosos, \bar{x}_v o \bar{M}_v .

Para un polímero polidisperso, el valor relativo de cada uno de los promedios es: $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w < \bar{M}_z$, tal como se muestra en la figura 6.1.

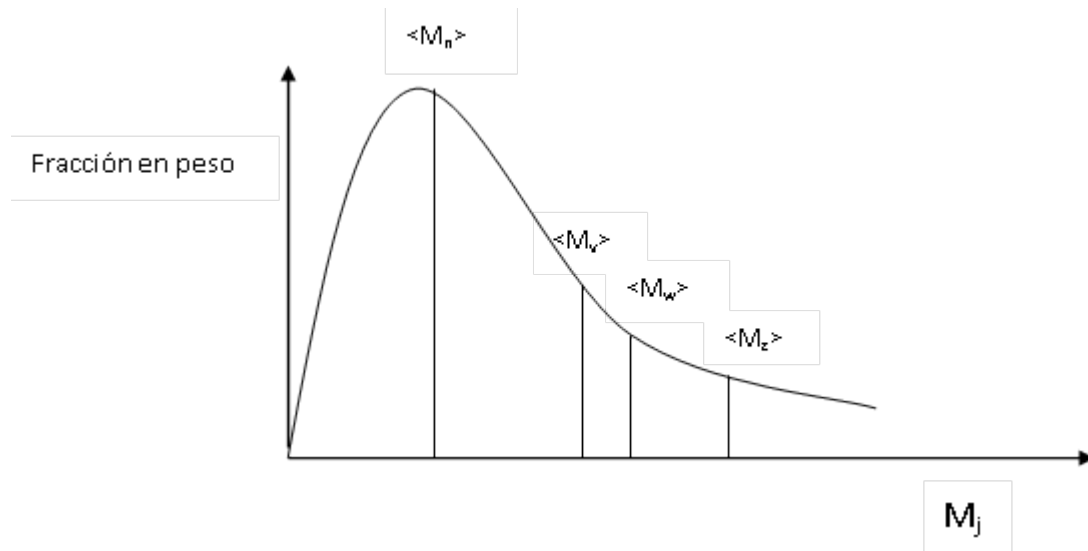


Figura 6.1. Distribución de masas moleculares.

Un parámetro característico que mide la distribución de las masas moleculares es la **dispersidad** (o **índice de polidispersidad**), representada por el símbolo \mathcal{D} , que nos indica la anchura y distribución de tamaños moleculares y que es la relación entre el promedio en peso y el promedio en número:

$$\mathcal{D} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} \quad (6.11)$$

Aunque el término “índice de polidispersidad” (representado a veces como I , PI o PDI) es muy frecuente entre los especialistas en polímeros, la IUPAC desaconseja actualmente su uso y lo ha sustituido por *dispersidad*.

Para valores de $\mathcal{D} = 1$, la muestra es monodispersa y cuanto más alejado de 1 sea el valor de \mathcal{D} , más polidispersa (o, más correctamente y según la IUPAC, simplemente *dispersa*) es la muestra y más ancha la distribución de masas moleculares.

El parámetro \mathcal{D} da sólo una idea de la polidispersidad de la muestra, pero no nos permite conocer como es la distribución completa de pesos moleculares. Una forma más precisa es hacer uso de funciones que describan la totalidad de la curva de distribución, entre las que podemos destacar la **distribución más probable** y la **distribución de Schulz-Flory**.

i) Distribución más probable

Viene dada por la expresión

$$w_x = x(1-p)^2 p^{x-1} \quad (6.12)$$

donde w_x es la fracción en peso de polímero que posee un grado de polimerización x ; es decir, por cada gramo de polímero hay w_x gramos de polímero de grado de polimerización x , y p es un parámetro empírico muy próximo a 1. La figura 6.2 muestra la representación gráfica de la fracción de moléculas para diversos valores de p . Cuanto mayor es p , más ancha es la distribución y más bajo son el máximo y el promedio de x . Según esta distribución $I = 1+p$.

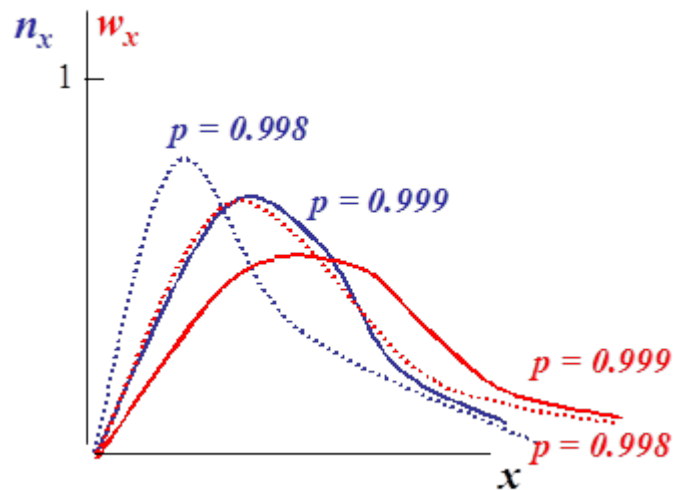


Figura 6.2. Distribución más probable para diversos valores de p .

ii) Función de Schulz-Flory

Viene dada por la expresión

$$w_i = \frac{y^{z+1} x_i}{\Gamma(z+1)} \exp(-yx_i) \quad (6.13)$$

donde Γ es la función matemática gamma y z e y son los dos parámetros de la distribución. Los promedios se calculan analíticamente a partir de esta función, de manera que se obtiene:

$$\bar{x}_n = \frac{z}{y} \quad (6.14)$$

$$\bar{x}_w = \frac{z+1}{y} \quad (6.15)$$

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

Ejercicio 6.1. Del fraccionamiento de una muestra de un determinado polímero se obtuvieron los siguientes resultados:

Fracción nº	W_i , g	$M_i \times 10^{-5}$, g/mol
1	0.0329	0.236
2	0.0778	0.389
3	0.1163	0.475
4	0.1342	0.526
5	0.1538	0.638
6	0.1584	0.824
7	0.1340	1.050
8	0.1045	1.290
9	0.0881	1.440
10	0.0565	1.760

Evalúe las masas moleculares medias en número, en peso, zeta y viscosa ($a = 0.76$) y dibuje las funciones de distribución en número y en peso.

Solución. Teniendo en cuenta (6.2) y las expresiones (6.7) y (6.8) aplicables a M_i , se puede preparar la siguiente tabla:

Fr. nº	W_i , g	M_i $\times 10^{-5}$, g/mol	w_i	(w_i / M_i) $\times 10^5$	$(w_i M_i)$ $\times 10^{-5}$	$(w_i M_i^2)$ $\times 10^{-10}$	$w_i M_i^{0.76}$	n_i
1	0.0329	0.236	0.0312	0.1321	0.0076	0.0017	65.7	0.0886
2	0.0778	0.389	0.0737	0.1895	0.0287	0.0112	226.9	0.1271
3	0.1163	0.475	0.1101	0.2318	0.0523	0.0248	394.5	0.1555
4	0.1342	0.526	0.1270	0.2415	0.0668	0.0351	491.9	0.1620
5	0.1538	0.638	0.1455	0.2281	0.0928	0.0592	652.6	0.1530
6	0.1584	0.824	0.1499	0.1819	0.1235	0.1018	816.4	0.1220
7	0.1340	1.050	0.1268	0.1208	0.1332	0.1398	830.4	0.0810
8	0.1045	1.290	0.0989	0.0767	0.1277	0.1647	757.7	0.0515
9	0.0881	1.440	0.0834	0.0579	0.1201	0.1729	693.9	0.0388
10	0.0565	1.760	0.0534	0.0304	0.0940	0.1655	518.0	0.0204
Σ	1.0565			1.4906	0.8464	0.87674	5447.9	

De la tabla se obtienen los siguientes promedios:

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{1.4906 \times 10^{-5}} = 6.709 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 8.46 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

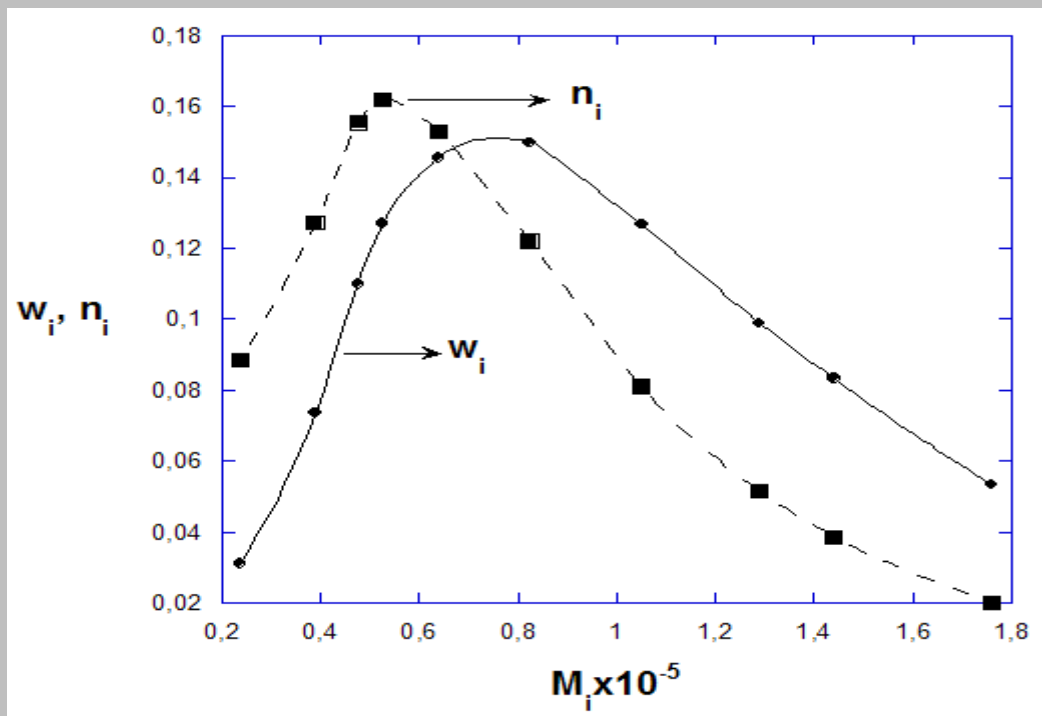
$$\bar{M}_z = \frac{\sum M_i^2 w_i}{\sum M_i w_i} = \frac{0.8767 \times 10^{10}}{0.8464 \times 10^5} = 1.036 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_v = \left(\sum M_i^{0.76} w_i \right)^{1/0.76} = (5447.9)^{1/0.76} = 8.24 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

La representación de la función de distribución en peso será la de la representación w_i frente a M_i y la función en número la de n_i frente a M_i . La evaluación de n_i se puede realizar a través de su relación con w_i mediante (6.6), concretamente de

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{W_i / M_i}{\sum W_i / M_i} = \frac{w_i / M_i}{1 / \bar{M}_n} = \bar{M}_n \frac{w_i}{M_i}$$

siguiente se muestran ambas funciones de distribución.



6.4. Propiedades físicas de los polímeros

Las propiedades de los polímeros dependen de su constitución química y de la estructura. La estructura global la determinan la configuración y la conformación. La **configuración** describe el ordenamiento espacial de los enlaces de la macromolécula y es también responsable de diferentes propiedades que puede presentar el polímero. Las distintas configuraciones que se generan por rotación alrededor de enlaces sencillos suelen denominarse conformaciones o isómeros rotacionales (las longitudes y ángulos de enlace pueden considerarse fijos). La **conformación** describe la disposición espacial de la macromolécula, variable con la energía térmica.

Configuración. Consideremos un polímero vinílico (obtenido a partir de un monómero vinílico) en el que el átomo de carbono de la cadena tenga un grupo lateral, $-(\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HR}-)_n-$. Existen varias formas de distribución de este grupo a lo largo de la cadena, lo que se conoce como **tacticidad**. Si todos los grupos se encuentran del mismo lado de la cadena tenemos un polímero **isotáctico** (figura 6.3). Si los grupos se encuentran perfectamente alternados, a un lado y a otro de la cadena, el polímero es **sindiotáctico** (figura 6.4). Si la distribución es al azar, se dice que el polímero es **atáctico**. En las figuras 6.3 y 6.4 se han dibujado las cadenas en su posición “todo *trans*” para facilitar la visualización de la disposición de los grupos, pero en la mayoría de los casos las cadenas se encuentran enrolladas. Un polímero cuya composición estérica o tacticidad se aproxime a cualquiera de los límites de iso- o sindiotacticidad, es un polímero estéricamente regular o estereorregular. Esta microestructura de la cadena es fundamental en muchos casos ya que las propiedades de dos muestras de un mismo polímero, una atáctica y otra estereorregular pueden ser muy diferentes. Por ejemplo, los polímeros estereorregulares pueden cristalizar y los atácticos no, así el polipropileno isotáctico es cristalino y tiene una temperatura de fusión de 170 °C, mientras que el polipropileno atáctico es amorfo.

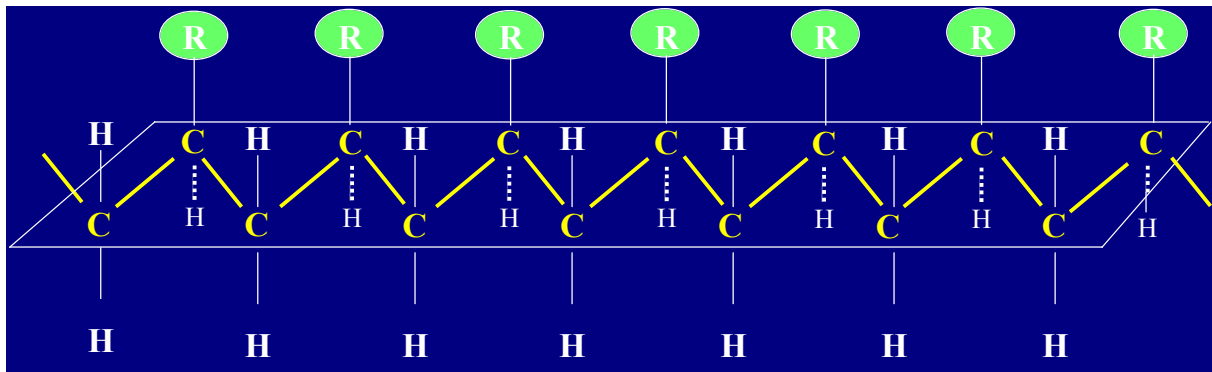


Figura 6.3. Disposición espacial de cadenas isotácticas.

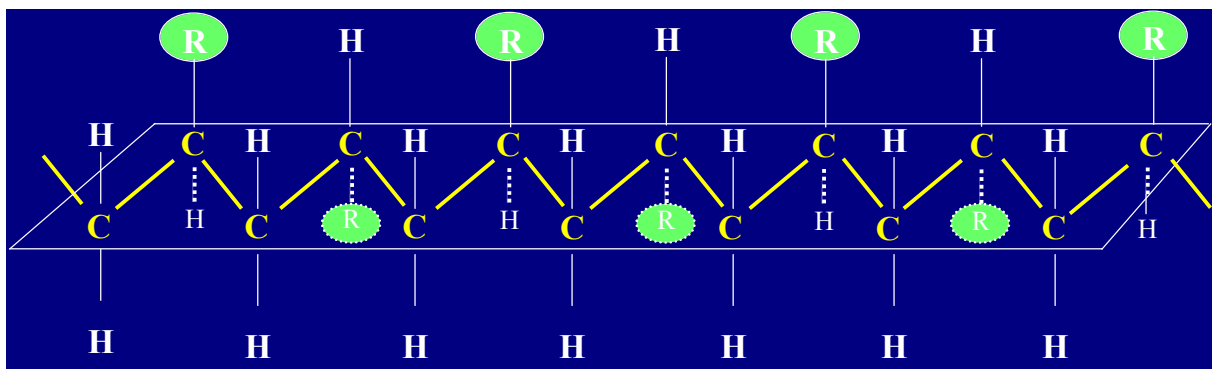


Figura 6.4. Disposición espacial de cadenas sindiotácticas.

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

Las magnitudes conformacionales que nos darán la posición en el espacio de una cadena macromolecular (figura 6.5) son: i) la longitud de enlace, l ; ii) el ángulo de enlace, θ ; y iii) el ángulo de rotación interna, φ , que es el ángulo diedro que forman entre sí los dos planos definidos por el enlace al cual se atribuye φ con cada uno de los enlaces contiguos a él en la cadena. Aparte del tamaño, una gran diferencia entre una molécula pequeña (p. ej. un monómero) y el polímero resultante proviene del hecho de que mientras la primera (p.ej. el

etileno) tiene una geometría bien definida por las distancias interatómicas y los ángulos de enlace (véase figura 6.5a), no ocurre lo mismo en el polímero, ya que al ser los enlaces de la cadena simples enlaces C-C permiten cierta rotación, lo que hace que las formas geométricas, **conformaciones**, que pueda adoptar una macromolécula sean muy numerosas. Visualicemos cuatro unidades consecutivas del polietileno, limitándonos únicamente al esqueleto (figura 6.5b). Tanto la distancia como los ángulos de enlace, l y θ , son constantes y la forma de la molécula de tres enlaces se podrá definir mediante los valores de l , θ y el ángulo de rotación φ , que podrá ser cualquiera dentro del cono de rotación indicado en la figura. Generalmente no es este el caso y habrá ángulos preferidos que corresponden a mínimos de energía. Supongamos que son tres los mínimos. Si se añade una nueva unidad habrá que especificar el correspondiente ángulo φ .

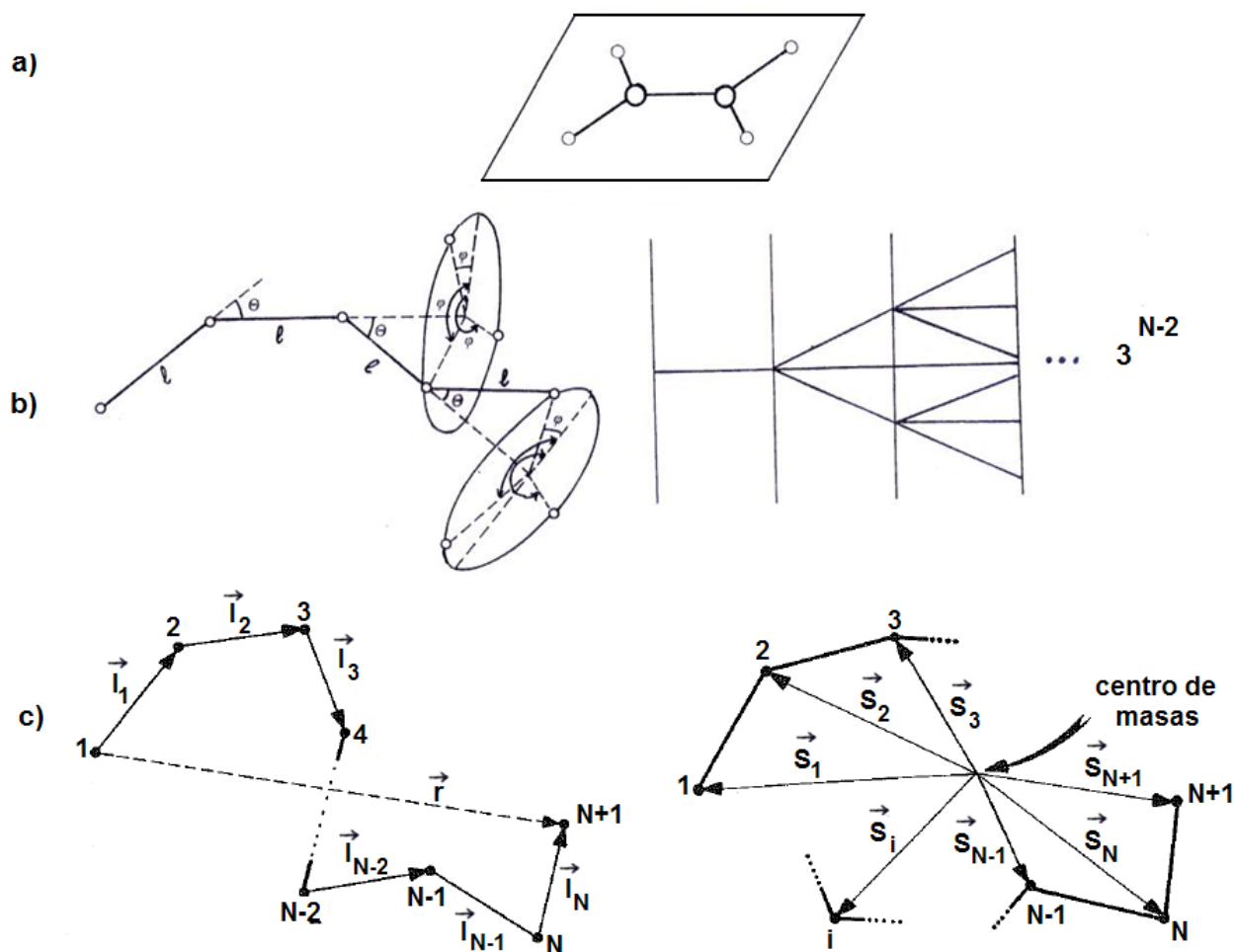


Figura 6.5. Geometría de una molécula pequeña (etileno, parte a), de un tetrámero (parte b) y descripción de la conformación de una macromolécula (parte c).

Es decir, para especificar la forma de la cadena habría que detallar el ángulo de enlace y la longitud del enlace y tantos valores de los ángulos de rotación como enlaces en la cadena menos dos. El número de conformaciones, si hay tres posibilidades para los ángulos de rotación, será pues de 3^{N-2} , siendo N el número de unidades de la cadena. Por ello, si una propiedad física o mecánica depende de la geometría, mientras que en una molécula pequeña estará bien definida ya que lo está su geometría, no ocurrirá así en el polímero ya que cada molécula tendrá su propia geometría y la propiedad en cuestión solo podrá estudiarse en función de la geometría media, de la media de las diferentes conformaciones que pueden adoptar las moléculas del polímero. De nuevo, aquí solo podemos hablar de magnitudes promedio.

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

Así, no todas las conformaciones que puede adoptar una cadena son de la misma energía, y globalmente podemos considerar dos límites:

- a) La **cadena rígida**, que la presentan ciertos estados de polímeros biológicos que adoptan una conformación bien definida, estabilizada por diversas causas (enlaces de hidrógeno, fuertes interacciones electrostáticas, etc). También los polímeros que cristalizan lo hacen en una conformación determinada, que es la que da lugar a su mejor empaquetamiento.

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

La descripción detallada de la conformación de una macromolécula exigiría conocer los vectores \vec{l}_i que representan los N diferentes enlaces (véase la figura 6.5.c), pero ese conocimiento tan detallado puede simplificarse mediante el vector \vec{r} , la denominada **distancia entre extremos**, expresable mediante:

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad (6.16)$$

o mediante el **radio de giro**, s , definido respecto al centro de masa de la macromolécula, mediante los vectores \vec{s}_i , que van desde el centro de masas a los átomos i de masa m_i . Generalmente se emplean valores cuadráticos (escalares), que en el caso de la distancia entre extremos vendrá dado por:

$$r^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \quad (6.17)$$

y en el caso del radio de giro por:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N+1} m_i s_i^2}{\sum_{i=1}^{N+1} m_i} \quad (6.18)$$

expresión esta última que si todos los átomos son iguales (m_i iguales) se simplifica a:

$$s^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} s_i^2 = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} r_{ij}^2 \quad (6.19)$$

si se expresa a través de los vectores \vec{r}_{ij} que unen los átomos i y j .

Para una determinada conformación de la cadena, las posiciones de los átomos están fijadas y, por tanto, r^2 y s^2 adquieren valores determinados. Sin embargo, en el estado real, los ovillos estadísticos van cambiando de una a otra conformación variando los vectores \vec{l}_i y \vec{s}_i . Por tanto, los valores de r^2 y s^2 son fluctuantes. En la práctica, lo que interesa es conocer los valores observables de esas magnitudes y, de nuevo, solo se podrá hablar de promedios, los

promedios estadísticos de todas las conformaciones que puedan alcanzar los ovillos, expresados mediante paréntesis angulares, $\langle \rangle$:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle \quad ; \quad \langle s^2 \rangle = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} \langle r_{ij}^2 \rangle \quad (6.20)$$

Debe quedar claro que las magnitudes promedio anteriores representan la media de las distintas conformaciones que puede ir adoptando **una** macromolécula a lo largo del tiempo o la media de las conformaciones que en un momento determinado presentan el **conjunto** de macromoléculas de una determinada muestra. Los valores que corresponderían al estado no perturbado se indican con subíndice 0: $\langle r^2 \rangle_0$ y $\langle s^2 \rangle_0$.

Así pues, la libertad rotacional, característica fundamental de la estructura de los polímeros es la responsable de la forma de ovillo al azar que adquieren las moléculas de polímero tanto en disolución, como en estado fundido y en estado de sólido amorfo. Los materiales poliméricos se emplean en una amplia gama de formas en el estado condensado. Así, por ejemplo, mientras que los utensilios y objetos de menaje de polietileno muestran un aspecto cerúleo y con gran turbidez, hay películas del mismo material que son transparentes, como lo son también las de policarbonatos; las piezas de poliestireno son frágiles, mientras que las de poliamida son muy tenaces; las resinas fenólicas son muy rígidas, mientras que el poliisopreno es elástico, etc. Todas estas propiedades pueden, en parte, relacionarse con la estructura física y la morfología de las muestras poliméricas. No hay diferencias entre los polímeros y los compuestos no macromoleculares en los tipos de enlace, ni tampoco en los tipos de **interacciones intermoleculares**, por lo que las diferencias en propiedades físicas y mecánicas que presentan los polímeros frente a los compuestos orgánicos convencionales de naturaleza química similar habrá que buscarla en la **gran longitud de las cadenas**, ya que al hablar de interacciones intermoleculares, aunque sean débiles al considerarlas individualmente, en el caso de los polímeros al repetirse muchas veces a lo largo de la cadena confieren a éstos una **fuerte cohesión**, que es la que marca las propiedades físicas y mecánicas que los hacen diferentes e interesantes. Es decir, en el estado físico de un polímero influyen no solo su constitución química y la heterogeneidad en tamaños moleculares, sino también los aspectos configuracionales y conformacionales.

Debido pues a las interacciones intermoleculares entre las cadenas poliméricas, éstas deben organizarse en estado sólido, es decir, deberían organizarse de forma análoga a como lo hacen las moléculas pequeñas, es decir, formando cristales. Sin embargo, no es esto lo que

ocurre en los polímeros sintéticos que o bien son totalmente amorfos o solo muestran una organización parcial, una cristalinidad parcial. Estos polímeros son los que de ahora en adelante llamaremos **semicristalinos**, que se forman cuando las moléculas sean química y geoméricamente regulares. Los polímeros no cristalinos típicos son, por el contrario, aquellos en que existan claras irregularidades estructurales. El que un polímero sea amorfo o semicristalino le confiere unas propiedades que lo hacen útil o no para una aplicación determinada. Veámoslo describiendo el cambio en propiedades que sufren ambas clases de materiales, polímeros amorfos y cristalinos, al elevar la temperatura, eligiendo como ejemplo de propiedad el módulo de elasticidad o módulo de Young, E (el módulo E es la relación entre el esfuerzo aplicado a una muestra y la deformación producida), que se ilustra en la figura 6.6. En un material amorfo (figura 6.6a) las cadenas se encuentran retorcidas en forma de ovillos, ovillos al azar. A temperaturas lo suficientemente bajas, los movimientos de las cadenas son nulos, están congelados y solo existirá una pequeña movilidad en los grupos laterales. Los polímeros amorfos a estas temperaturas tienen muchas de las propiedades asociadas a los vidrios inorgánicos ordinarios: dureza, rigidez, fragilidad y transparencia. Es el llamado **estado vítreo de los polímeros** (zona A), caracterizado por un alto cociente entre el esfuerzo aplicado y la deformación producida (módulo de Young, E , como hemos dicho). Llega un momento a una determinada temperatura, específica de cada polímero, denominada temperatura de transición vítrea, T_g , en que la energía térmica permite ya mover segmentos o porciones de cadena (del orden de 10 unidades).[‡] Se produce en este punto un cambio abrupto en el módulo de elasticidad, aunque todavía al someter el material a tensión los movimientos moleculares son insuficientes para que se produzcan grandes deformaciones (zona B).

Al seguir aumentando la energía térmica —es decir, al seguir aumentando la T —, aumenta el tamaño de la porción de cadena que puede moverse. Los polímeros se comportan como elastómeros (zona C). En este caso, al someter el material a tensión, los ovillos macromoleculares se deforman, se producen rotaciones que dan lugar a conformaciones más estiradas en el sentido de la tensión. El estiramiento de las cadenas va acompañado de la aparición de fuerzas retráctiles de tipo entrópico o configuracional, que son las que confieren el carácter elástico del material en esta zona de temperaturas. A medida que aumenta la temperatura, se hace mayor la movilidad de las moléculas, hasta que éstas se deslizan o

[‡] La transición vítrea no es exclusiva de los polímeros, se presenta también en algunos compuestos inorgánicos y orgánicos

desplazan unas respecto de otras, el sólido entonces fluidifica a la temperatura característica de fluidificación, T_f , y se convierte en un líquido viscoso (flujo viscoso) que sometido a tensión fluye (zona D).

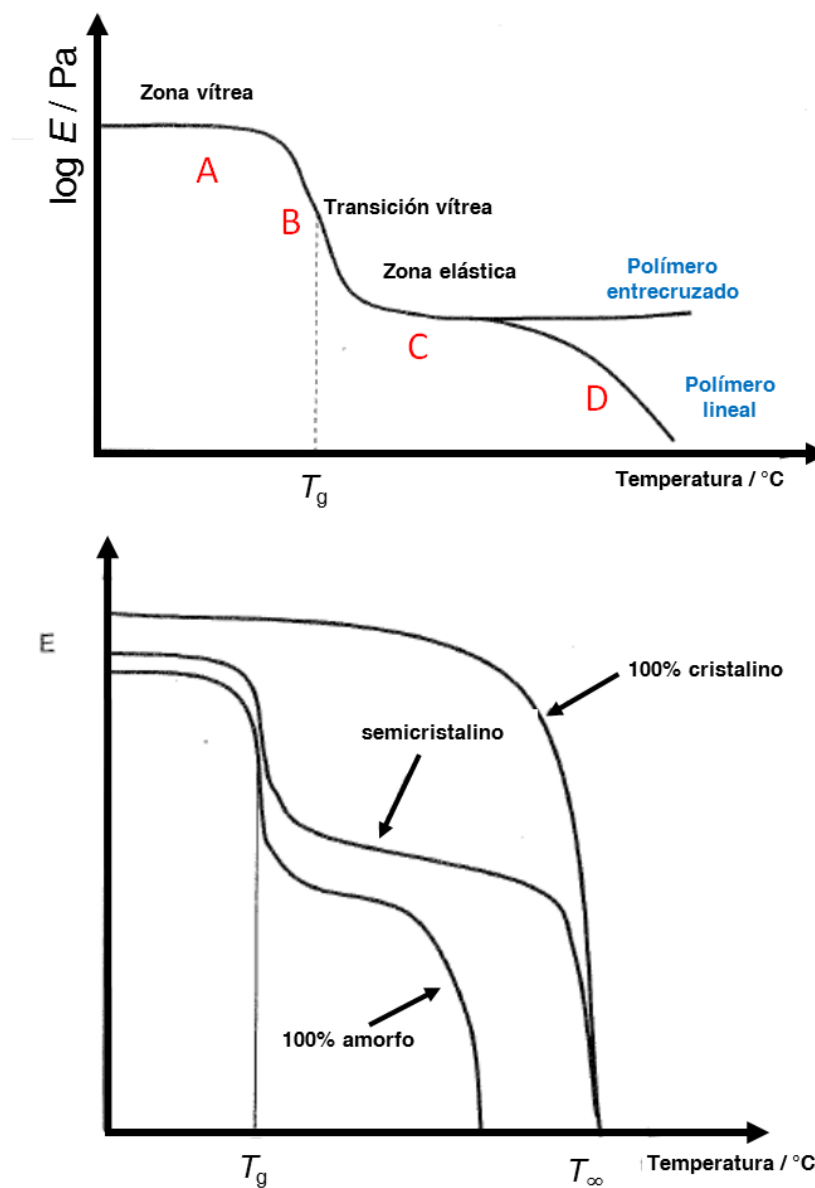


Figura 6.6. Variación del logaritmo del módulo de elasticidad, E , con la temperatura en un polímero amorfo (a), y dependencia con la cristalinidad (b).

Cuando el polímero está entrecruzado químicamente no hay posibilidad de flujo viscoso y la rama C se alarga con el aumento de temperatura (curva II). ¿Por qué las cadenas lineales presentan en C un comportamiento similar al de las mallas elastoméricas? Porque, como dijimos, las cadenas son ovillos enredados entre sí que forman una maraña. Los enredos actúan como los nudos de una malla, son nudos físicos, no químicos, transitorios y no

permanentes (enredos y desenredos continuos). El comportamiento de los polímeros cristalinos (figura 6.6.b) es básicamente igual al de los polímeros amorfos excepto en la zona de temperaturas comprendida entre la transición vítrea (T_g) y la fusión del polímero cristalino (T_f). Por debajo de la T_g , los polímeros cristalinos muestran propiedades análogas a las de los polímeros amorfos en su estado vítreo. Por encima de la T_g , sin embargo, el ordenamiento impide la deformación del material y mantendrá sus propiedades de dureza y poca elasticidad, dependiendo el grado de ambas propiedades del grado de cristalinidad. El edificio cristalino se derrumba, como en cualquier otro material, a la temperatura de fusión, T_f , a partir de la cual actuará como un líquido elástico. Sólo en el caso de polímeros semicristalinos se puede denominar T_f como *temperatura de fusión* y no *de fluidificación*, que sería el término a aplicar en el caso de materiales amorfos.

Deberíamos ahora comentar cómo la estructura química influye en las temperaturas de fusión o fluidificación y de transición vítrea, que son a fin de cuentas las características que marcan la potencial utilidad de un polímero. Aunque el tema es amplio, se va a intentar ilustrarlo brevemente con un par de ejemplos:

1º. Temperaturas de fluidificación de poliundecanamidas, $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_{11}-$, parcialmente metiladas:

<u>% Metilación</u>	<u>T_f, °C</u>	
0	186	Se observa como a medida que aumenta la metilación, que conlleva la desaparición de puentes de hidrógeno entre los grupos NH y los CO de cadenas vecinas y, por tanto, una disminución de las interacciones intermoleculares, disminuye la energía de cohesión y, por tanto, T_f .
25	160	
50	104	
75	66	
100	60	

2º. Temperaturas de transición vítrea de una serie homóloga de polimetacrilatos

	<u>R</u>	<u>T_g, °C</u>
$\begin{array}{c} \text{COOR} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metilo	72
	Etilo	47
	Propilo	33
	<i>n</i> -Butilo	17

Un aumento del volumen del grupo lateral impide el empaquetamiento del material, de manera que aparece más volumen libre y aumenta la posibilidad de movimiento de los segmentos de cadena; así se pueden adoptar más conformaciones y se necesita menos energía térmica para los movimientos y, por tanto, para alcanzar la T_g . Siempre pues que haya desorden, debido a ramificaciones o entrecruzamientos, aumentan las posibilidades de movimiento de los segmentos de cadena y se reduce la T_g .

Resumiendo, a temperaturas lo suficientemente bajas, los polímeros o cristalizan o vitrifican. Cristalizan, solo parcialmente como regla general, los que presentan estructuras regulares; los que no, vitrifican. A temperaturas superiores se hacen gomosos, viscoelásticos, y a temperaturas más elevadas fluyen (siempre que no sean entrecruzados). A una temperatura dada, por ejemplo a temperatura ambiente, los polímeros se pueden presentar como:

- a) Sólidos duros (ya sean cristales o vidrios): $T_g > T_{amb}$
- b) Sólidos viscoelásticos, polímeros amorfos lineales: $T_g < T_{amb}$, $T_f > T_{amb}$
- c) Sólidos elásticos (polímeros entrecruzados): es el caso anterior cuando se eliminan los fenómenos de flujo viscoso debido al entrecruzamiento.
- d) Líquidos elásticos y pegajosos: el caso anterior cuando $T_f < T_{amb}$
- e) Líquidos oleosos: $T_f < T_{amb}$

Estas diferentes formas de presentarse los polímeros hacen que, en relación con su aplicación, los materiales poliméricos se clasifiquen en **plásticos o termoplásticos**, con $T_g \gg T_{amb}$, cuando son lineales y en **termoestables** cuando están entrecruzados; en **cauchos**, polímeros entrecruzados con $T_g < T_{amb}$ y $T_f > T_{amb}$; y en **fibras**, polímeros semicristalinos con T_g y T_f altas, que cuando se someten a tensión externa experimentan reordenamiento del material cristalino. Muchos materiales empleados como fibras pueden también utilizarse como plásticos.

6.5. Termodinámica de polímeros en disolución

Anteriormente se han visto las **propiedades diferenciales** de las macromoléculas, tanto en lo referente a los **tamaños moleculares**, como, en general, a las **propiedades en**

estado sólido. De nuevo, al estudiar las propiedades de las disoluciones poliméricas se va a encontrar un comportamiento diferencial respecto a las disoluciones de moléculas “pequeñas”. En este contexto, cabe recordar que cuando se estudió la termodinámica de las disoluciones, las disoluciones se clasificaron en ideales y reales. En las disoluciones ideales se cumplía

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (6.21)$$

que conducía a las funciones de mezcla:

$$G_M = RT\{n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2\} \quad ; S_M = -R\{n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2\} \quad ; H_M = 0 \quad (6.22)$$

En cambio, en las disoluciones reales ya no se cumplía (6.21), y hacía falta introducir el concepto de actividad:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (6.23)$$

Las funciones de mezcla antes indicadas ya no son validas y aparecen las denominadas funciones de exceso.

Está claro que para el conocimiento de las propiedades termodinámicas de las disoluciones basta con conocer la variación de energía libre de mezcla, ΔG_M , de las mismas (la diferencia entre la energía libre de Gibbs de la disolución y la de los componentes puros). A temperatura constante, $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$. A ΔG_M contribuyen dos términos, el primero, ΔH_M , relacionado con el efecto térmico de la disolución (calor de mezcla), y el segundo, el término entrópico, relacionado con el reordenamiento molecular que ocurre tras la mezcla. Las disoluciones de macromoléculas son siempre disoluciones muy reales y se apartan del comportamiento ideal, principalmente por su comportamiento entrópico. El estudio de la termodinámica de las disoluciones macromoleculares se va a iniciar con la evaluación de la contribución entrópica de la mano de un modelo, el de Flory-Huggins, aplicado, en principio, al estudio de disoluciones moderadamente concentradas.

6.5.1. Entropía de mezcla según la teoría de Flory-Huggins

Como se sabe, la entropía de un sistema puede evaluarse por medio de la ecuación de Boltzmann:

$$S = k \ln \Omega \quad (6.24)$$

siendo Ω el número de configuraciones del sistema. La teoría de Flory-Huggins para macromoléculas flexibles utiliza un modelo de red para el cálculo de las configuraciones que puede adoptar una macromolécula en disolución. El modelo de red supone que el volumen total de la disolución está dividido en celdas iguales y que en cada una se puede ubicar una molécula de disolvente. Como la macromolécula es mucho mayor (su volumen molar V_2 es mucho mayor que el del disolvente, V_1), supondremos que está formada por segmentos unidos entre sí y de volumen aproximado al del disolvente, por lo que cada segmento ocupa una celda. Para ubicar una cadena de polímero promedio será necesario ocupar r celdillas ($r = \frac{\bar{V}_2}{V_1}$, siendo \bar{V}_2 el volumen molar medio del polímero). El proceso de disolución de N_1

moléculas de disolvente y de N_2 moléculas de polímero de tamaño medio $r = \frac{\bar{V}_2}{V_1}$ sería el mostrado esquemáticamente en la figura 6.7 (en el caso gráfico de la figura el número de segmentos de polímero, número de celdas ocupadas por el polímero, se ha hecho coincidir con el número de moléculas de disolvente). En cualquier caso, el número de celdas totales en que se ubica la disolución será N_0 :

$$N_0 = N_1 + r N_2 \quad (6.25)$$

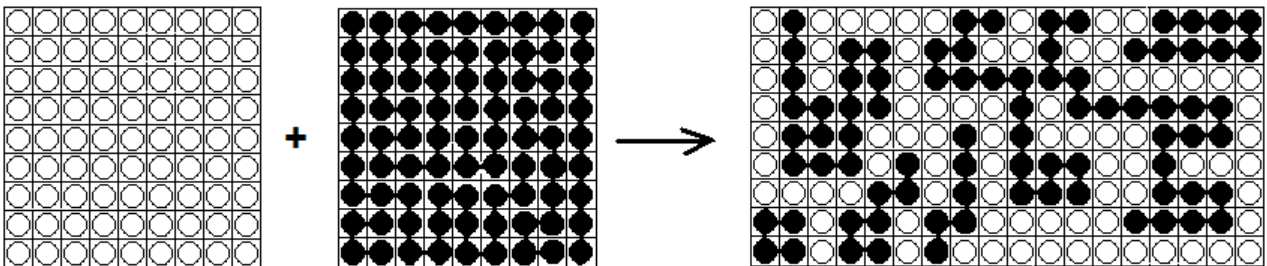


Figura 6.7. Esquema del proceso de disolución de un polímero, según el modelo reticular (ilustrado bidimensionalmente)

El cálculo del número de configuraciones Ω se realiza contando el número de modos posibles de colocar las N_2 macromoléculas en el retículo de N_0 celdillas, pues, una vez situadas éstas, el disolvente rellena los huecos de un modo único, por ser sus moléculas indiscernibles. Supóngase que ya hay j macromoléculas colocadas en el retículo, y veamos cual es el número de configuraciones posibles para colocar una molécula más, la $j+1$. El número de celdillas libres para el primer eslabón de la molécula j es $N_0 - jr$. Una vez colocado el primer eslabón en

una de estas celdillas, el segundo eslabón solo podrá colocarse en una de las z celdillas contiguas a la primera (caso (a) de la figura 6.8). Como algunas de éstas pudieran estar ya ocupadas por las j macromoléculas anteriores, sea f_j la probabilidad de que una celdilla cualquiera del retículo esté ocupada después de haber introducido j macromoléculas, el segundo eslabón de la cadena $j+1$ podrá ocupar $z(1-f_j)$ lugares. El tercer eslabón podrá ocupar $(z-1)(1-f_j)$, pues se halla en la misma situación que el segundo, salvo que uno de los z lugares contiguos a éste se encuentra ya ocupado por el primer eslabón (caso (b) de la figura 6.8). Los siguientes eslabones, del cuarto hasta r , se encontrarán en situación análoga al tercero y, como se puede visualizar en la parte (c) de la figura, a medida que la cadena va rellorando huecos en la red va disminuyendo el número de celdillas libres para ir colocando los segmentos sucesivos.

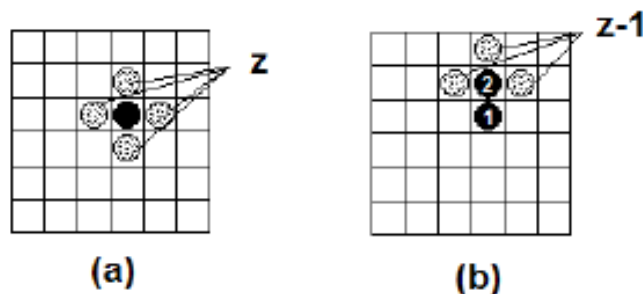


Figura 6.8. Ilustración del número de celdillas vacías contiguas a un eslabón de cadena .

El número de formas de acomodar la macromolécula $j+1$, el número de configuraciones, será pues:

$$\omega_{j+1} = (N_0 - jr) \overset{\text{Esl } 1^{\text{o}}}{z} \overset{\text{Esl } 2^{\text{o}}}{(1-f_j)} \overset{\text{Esl } 3^{\text{o}}, \dots, r}{\prod_{r-2} (z-1)(1-f_j)} = (N_0 - jr) z (z-1)^{r-2} (1-f_j)^{r-1} \quad (6.26)$$

Y el número total para las N_2 macromoléculas será

$$\Omega = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} \omega_i \quad (6.27)$$

puesto que al ser indistinguibles las permutas de macromoléculas no hacen sino repetir configuraciones ya contadas. Para el cálculo del número de complejiones se necesita conocer f_j , la probabilidad de ocupación de una celda. Flory supone que las celdas ocupadas por los r segmentos de las j macromoléculas están repartidas al azar, es decir que

$$f_j = \frac{\text{celdas ocupadas}}{\text{celdas totales}} = \frac{j r}{N_0} \quad (6.28)$$

valor que, sustituido en (6.27), lleva a:

$$\Omega = \frac{1}{N_2!} \left[\frac{z(z-1)^{r-2}}{N_0^{r-1}} \right]^{N_2} \prod_{l=1}^{N_2} [N_0 - (l-1)r]^r \quad (6.29)$$

El último producto puede ponerse en forma de cociente de factoriales:

$$\Omega = \frac{1}{N_2!} \left[\frac{z(z-1)^{r-2}}{N_0^{r-1}} \right]^{N_2} r^{r N_2} \frac{[(N_0/r)!]^r}{[(N_1/r)!]^r} \quad (6.30)$$

Aplicando logaritmos a la expresión anterior, haciendo uso de la aproximación de Stirling y teniendo en cuenta (6.24) se obtiene:

$$S = k \left\{ N_2 [\ln(zr) + (r-2)\ln(z-1) + 1 - r] - N_1 \ln \frac{N_1}{N_0} - N_2 \ln \frac{N_2 r}{N_0} \right\} \quad (6.31)$$

para la entropía total de la disolución. Para el cálculo de la entropía de mezcla, habrá que restar las entropías de los componentes puros, fácilmente deducibles de la expresión anterior, considerando $N_1=0$ (soluto puro) y $N_2=0$ (disolvente puro), con lo que se obtiene finalmente:

$$\Delta S_M(\text{conf}) = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_0} + N_2 \ln \frac{N_2 r}{N_0} \right] \quad (6.32)$$

Esta es la variación de entropía debida a las posibles configuraciones del sistema, o entropía configuracional de la mezcla, expresión similar a la ec. (6.22) para disoluciones ideales de moléculas pequeñas, salvo por las funciones que aparecen en los logaritmos: en la ec. (6.22) aparecen fracciones molares mientras que en este caso aparecen fracciones en número de celdas, por lo que es útil el definir las fracciones en volumen de disolvente y del polímero, ϕ_1 y ϕ_2 , respectivamente, como:

$$\phi_i = \frac{N_i V_i}{\Sigma(N_i V_i)} \quad ; i = 1, 2 \quad (6.33)$$

Teniendo en cuenta que $r=V_2/V_1$ y $N_0=N_1+r N_2$, se obtiene que $\phi_1=(N_1/N_0)$ y $\phi_2=(N_2 r/N_0)$ por lo que la expresión (6.32) se reduce a

$$\Delta S_M(\text{conf}) = -k[N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2] = -R[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \quad (6.34)$$

expresión ahora sí idéntica a la de la disolución ideal, salvo por la aparición de fracciones en volumen en vez de fracciones molares. Ese pequeño “cambio” en la fórmula ejerce una enorme influencia en el aspecto cuantitativo, como se puede observar en el siguiente ejercicio.

Ejercicio 6.2. Comparar las entropías de mezcla de disoluciones equimoleculares de:

- Moléculas pequeñas
- Macromoléculas de masa molecular media de $100000 \text{ g mol}^{-1}$ (suponiendo $r=1000$)

Solución.

a) En este caso $N_1=N_2$ ($n_1=n_2$, supondremos 1 mol), con lo que $x_1=0.5$ y $x_2=0.5$ y la aplicación de (6.22) resulta:

$$S_M = -R\{n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2\} = -R(n_1 \ln 0,5 + N_1 \ln 0.5) = -2Rn_1 \ln 0.5 \approx 2.8 \text{ cal mol}^{-1}$$

b) Las macromoléculas de masa molecular $100\ 000$ tienen un tamaño aproximado de 1000 veces superior a las de disolvente ($M \approx 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), con lo que $r \approx 1000$. La aplicación de (6.27) exige el conocimiento de ϕ_1 y de ϕ_2 :

$$\phi_1 = \frac{N_1 V_1}{N_1 V_1 + N_2 V_2} = \frac{N_1 V_1}{N_1 V_1 + N_1 r V_1} = \frac{1}{1+r} \approx 0.001; \quad \phi_2 = \frac{N_2 V_2}{N_1 V_1 + N_2 V_2} = \frac{r}{1+r} \approx 1$$

$$S_M = -R\{n_1 \ln \phi_1 + n_1 \ln \phi_2\} = -Rn_1(\ln 0.001 + \ln 1) \approx 13.7 \text{ cal mol}^{-1}$$

Como se deduce de los anteriores valores, en una disolución polimérica el sistema se aparta mucho de la idealidad y solo en el caso en que $\phi_1 \rightarrow 1$ (disolución muy diluida) el comportamiento de una disolución macromolecular tiende al de una disolución ideal. Es de destacar, asimismo, que ΔS_M no depende de z , de las características de la red, y sólo tiene en cuenta la mezcla de posiciones, de ahí el nombre de **configuracional**. En el caso en que la disolución sea atérmica ($\Delta H_M=0$), ya puede evaluarse ΔG_M para el estudio del equilibrio y las restantes magnitudes termodinámicas. Frecuentemente este no es el caso, como se mostrará en el siguiente apartado.

6.5.2. Evaluación de la variación de energía libre de mezcla

La aparición de diferencia en entalpía entre la disolución y los componentes puros, ΔH_M , nace del hecho de que mientras en estos últimos la energía de interacción entre las moléculas sólo es entre moléculas iguales, 1-1 o 2-2, en la disolución además de estas interacciones aparecen otras diferentes: 1-2 o 2-1. Mientras que ΔH_M representa el balance energético de estos contactos, las distintas configuraciones no tienen igual energía pues el número de contactos polímero-disolvente varía de unas a otras. Esto supone que no todas las configuraciones tienen la misma probabilidad de producirse, lo que se traduce en que la entropía real del sistema no coincide con la configuracional antes evaluada. Concretamente, en el cálculo configuracional no se tuvo en cuenta el aspecto energético que venimos comentando. Así pues, en el cálculo ΔG_M de la disolución se debe incluir tanto ΔH_M como ΔS_M , pero en esta última contribución habrá una componente energética, además de la configuracional. O, dicho de otra forma, en ΔG_M habrá dos contribuciones: una energética debida a la aparición de los contactos 1-2 (tanto en su aportación entálpica, como entrópica) y el término entrópico configuracional:

$$\Delta G_M = \Delta G_{12} - T\Delta S_M (\text{config}) \quad (6.35)$$

La formación de un contacto 1-2 se hará a expensas de medio ($\frac{1}{2}$) contacto 1-1 y $\frac{1}{2}$ contacto 2-2, o dicho de otra forma, si la energía asociada a cada tipo de contacto es w_{1-2} , w_{1-1} y w_{2-2} , la diferencia de energía al formarse el contacto 1-2 valdrá:

$$\Delta W_{1-2} = w_{1-2} - \frac{1}{2}(w_{1-1} + w_{2-2}) \quad (6.36)$$

y si en la disolución se han establecido p_{12} contactos disolvente-polímero, se cumple

$$\Delta G_{12} = p_{12}\Delta W_{1-2} \quad (6.37)$$

debiéndose conocer el número de contactos p_{12} para el cálculo de ΔG_{12} .

Cada segmento polimérico estará en contacto con $z-2$ celdas, menos los segmentos terminales que estarán en contacto con $z-1$ celdas ($z-1=z-2+1$), con lo que una cadena de r segmentos tendrá $r(z-2) + 2 \approx rz$ contactos y si se tienen N_2 moléculas el número de contactos será rzN_2 , contactos que pueden ser 2-2 ó 2-1. Realmente estamos interesados en estos

últimos, que serán tantos más numerosos cuanto mayor sea la cantidad de disolvente, cuanto mayor sea ϕ_1 , con lo que:

$$p_{12} = r \cdot z \cdot N_2 \cdot \phi_1 \quad (6.38)$$

y

$$\Delta G_{12} = r \cdot z \cdot N_2 \cdot \phi_1 \cdot \Delta W_{1-2} = r \cdot z \cdot N_2 \cdot \frac{N_1}{N_0} \cdot \Delta W_{1-2} = z \cdot N_1 \cdot \phi_2 \cdot \Delta W_{1-2} \quad (6.39)$$

Se define el **parámetro** adimensional **de interacción polímero-disolvente**, χ_1 , como:

$$\chi_1 \equiv \frac{z \cdot \Delta W_{12}}{kT} \quad (6.40)$$

Utilizando la expresión anterior, la ecuación 7.39 puede reescribirse como:

$$\Delta G_{12} = kT \cdot \chi_1 \cdot N_1 \cdot \phi_2 \quad (6.41)$$

La sustitución en (6.35) del valor de ΔG_{12} dado por (6.41) y del término entrópico configuracional expresado mediante (6.34) permite evaluar el valor de ΔG_M previsto por el formalismo de Flory-Huggins,

$$\Delta G_M = kT \chi_1 N_1 \phi_2 + kT (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (6.42)$$

en función de un parámetro de interacción propio de cada sistema disolvente-polímero-temperatura, en principio constante con la concentración, a determinar de medidas experimentales de propiedades de las disoluciones, ya que una vez conocido ΔG_M se pueden deducir los valores de los potenciales químicos o de la actividad de las disoluciones. En la realidad, se ha encontrado que χ_1 suele ser función de la concentración de la disolución. La teoría de Flory-Huggins, aunque solo sea aplicable a disoluciones moderadamente concentradas, es una guía **cualitativamente** útil para describir las propiedades de las disoluciones poliméricas.

Como corolario de este apartado se destaca lo siguiente: el estudio aproximado y en primera aproximación de la termodinámica de las disoluciones poliméricas, nos lleva de nuevo a constatar **la diferencia** entre los sistemas de moléculas pequeñas y de macromoléculas y a la aparición de conceptos diferenciales, como es el de **entropía configuracional** y el del **parámetro de interacción** disolvente-polímero.

6.5.3. Comparación de la teoría con resultados experimentales

La validez de la teoría de Flory-Huggins puede comprobarse determinando experimentalmente el potencial químico del disolvente a partir de medidas de presión de vapor de la disolución o de la presión osmótica. La teoría proporciona valores de $\Delta\mu_1$ en función de la concentración de polímero expresada como fracción en volumen con un parámetro χ_1 . El valor de este parámetro es característico de cada pareja polímero-disolvente a cada temperatura. Comparando los resultados experimentales de $\Delta\mu_1$ con la expresión teórica permite determinar el valor de χ_1 . Según su definición, χ_1 es independiente de la composición del sistema y sólo depende de la temperatura, lo que no se cumple para la mayoría de los sistemas polímero-disolvente, como se observa en la figura 6.9 donde se ve una cierta variación del valor de χ_1 con la composición de polímero. En general, la expresión de $\Delta\mu_1$ describe satisfactoriamente el comportamiento seguido por sistemas no muy polares a concentraciones no muy diluidas.

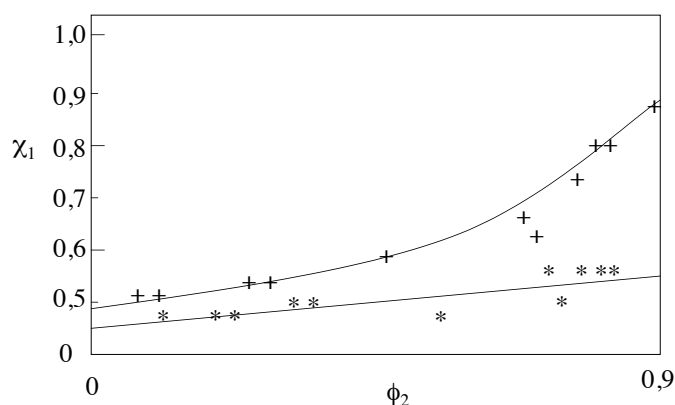


Figura 6.9. Valores del parámetro de interacción en función de la fracción de polímero a 25 °C para (*) poliisobutileno en ciclohexano y (+) poliestireno en metiletilcetona.

Los parámetros de interacción se dan a dilución infinita en función de la temperatura como se muestra en la tabla 6.1. Valores de χ_1 menores que 0.50 indican una buena miscibilidad entre el polímero y el disolvente. En presencia de un buen disolvente las interacciones polímero-disolvente son muy favorables, el disolvente solvata al polímero y las “dimensiones aparentes” del polímero aumentan. Un valor de χ_1 de 0.50 implica que tenemos un disolvente denominado theta (Θ) y en estas condiciones el polímero presenta sus dimensiones sin perturbar.

Tabla 6.1. Valores del parámetro de interacción χ_1 a 25 °C a dilución infinita.

Polímero	Disolvente	χ_1
Caucho natural	Benceno	0.42
Poli(dimetil siloxano)	Clorobenceno	0.47
Poliisobutileno	Ciclohexano	0.43
Poliisobutileno	Benceno	0.50
Poliestireno	Ciclohexano	0.505
Poliestireno	Metiletilcetona	0.47
Poli (metacrilato de metilo)	Cloroformo	0.377
Poli (metacrilato de metilo)	4-heptanona	0.509

6.5.4. Solubilidad de polímeros y equilibrios de fases

El proceso de disolución de un polímero es lento y consiste en un hinchamiento del polímero por penetración (solvatación) de las moléculas de disolvente y desenmarañamiento de las cadenas al solvatare el disolvente. Si las condiciones termodinámicas son favorables se formará una única fase líquida homogénea; si no lo son la disolución será sólo parcial y la fase en disolución líquida coexistirá con la fase de sólido hinchado. La existencia de una o dos fases se estudiará en función de como varía el potencial químico con la concentración de polímero, con la temperatura y con el disolvente, como es habitual, pero además aquí tendrá importancia el peso molecular. Así, el sistema puede evolucionar desde un sistema homogéneo, donde sólo tenemos una fase con dos componentes cuya composición es ϕ_1 y ϕ_2 y un potencial para cada uno de ellos, hacia un sistema heterogéneo, donde aparecen dos fases. En cada una de las fases (fases ' y ") tendremos distintas composiciones de los dos componentes ((ϕ_1', ϕ_2') y (ϕ_1'', ϕ_2'')) y una vez alcanzado el equilibrio se cumplirá que:

$$\Delta\mu_1(\phi_1', \phi_2') = \Delta\mu_1(\phi_1'', \phi_2'') \text{ y } \Delta\mu_2(\phi_1', \phi_2') = \Delta\mu_2(\phi_1'', \phi_2'') \quad (6.43)$$

Utilizamos el potencial químico obtenido a partir de la teoría de Flory-Huggins para el disolvente, $\Delta\mu_1$, y para cada una de las especies i del polímero considerado como polidisperso, $\Delta\mu_i$, los cuales vienen en función de ϕ_1 , ϕ_i , r_i , \bar{r}_n , χ_1 y T :

$$\Delta\mu_1 = RT \left(\ln\phi_1 + \left(1 - \frac{1}{\bar{r}_n}\right)\phi_2 + \chi_1\phi_2^2 \right) \quad (6.44)$$

$$\Delta\mu_i = RT \left(\ln\phi_i + 1 - r_i\phi_i - \frac{r_i}{\bar{r}_n}\phi_2 + r_i\chi_1\phi_1^2 \right) \quad (6.45)$$

Vamos a ver como se comporta el potencial químico y la energía libre de mezcla en el caso de sistemas homogéneos (una fase) y de sistemas heterogéneos o dos fases (figura 6.10). Así, para un **sistema miscible** ΔG_M presenta un mínimo y $\Delta\mu_1 = f(\phi_2)$ es una función monótona decreciente al aumentar la composición. En el caso de una **separación de fases** ΔG_M presenta dos mínimos a ϕ_2' y ϕ_2'' , que serán las composiciones de las dos fases en equilibrio. La función que representa a $\Delta\mu_1$ presenta un mínimo y un máximo (correspondientes a los puntos de inflexión). Una mezcla de composición ϕ_2 dará lugar a dos fases de composición ϕ_2' y ϕ_2'' .

En la figura 6.11 se representa $\Delta\mu_1/RT=f(\phi_2)$ para un valor dado del peso molecular promedio o \bar{r}_n y diversos $\chi_1 = z\Delta W_{12}/RT$ o varias T . Cada curva es una isoterma del sistema. A medida que χ_1 aumenta, T disminuye. Estas isotermas indican que para $\chi_1 = 0.30$, es decir, a alta temperatura o χ_1 baja, $\Delta\mu_1$ es función uniforme de ϕ_2 , el sistema es homogéneo. Al aumentar χ_1 o disminuir la temperatura, llega un momento que $\Delta\mu_1/RT$ no es una función uniforme y hay más de una composición con igual valor del potencial químico. El sistema es heterogéneo, condición de equilibrio de dos fases: $\Delta\mu_1(\phi_2') = \Delta\mu_1(\phi_2'')$.

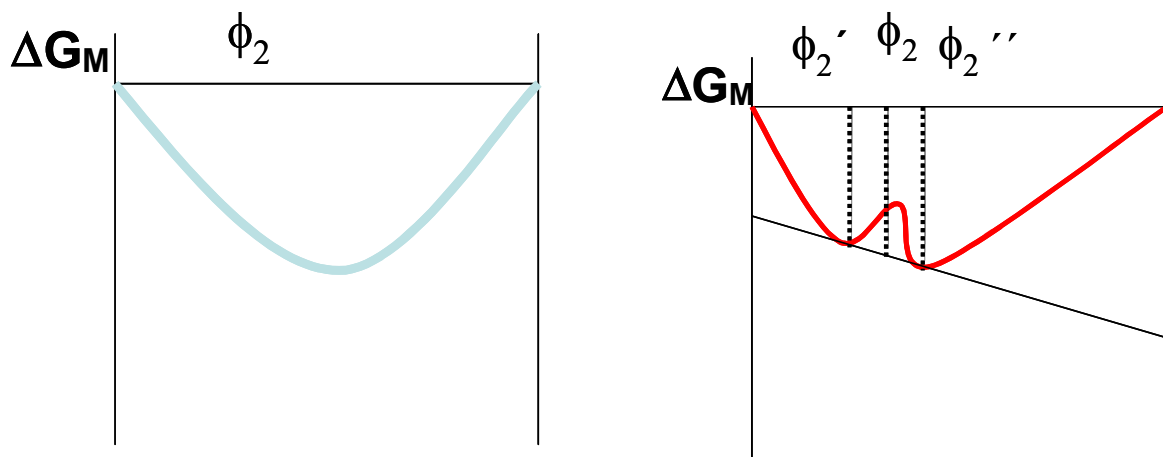


Figura 6.10. Variación de la energía libre de Gibbs de mezcla, ΔG_M , y del potencial químico del disolvente, $\Delta\mu_1$, para un sistema polímero-disolvente en función de la composición de polímero, ϕ_2 .

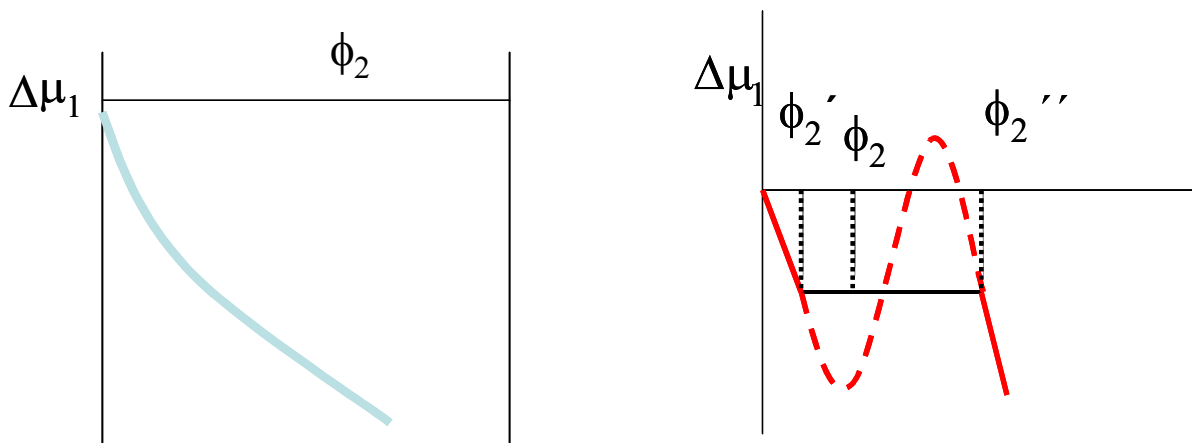


Figura 6.11. Variación del potencial químico del disolvente, $\Delta\mu_1$, del sistema polímero-disolvente en función de la composición de polímero, ϕ_2 para diversos valores de χ_1 o de la temperatura.

Las curvas punteadas en la figura 6.10 son las isothermas teóricas; en realidad para un sistema heterogéneo sufren una discontinuidad. La rama de la isoterma para una composición ϕ_2 tal que $0 \leq \phi_2 \leq \phi_2'$ representa la variación de $\Delta\mu_1$ con ϕ_2 en las disoluciones diluidas, antes de alcanzarse la separación de fases. La otra rama ($\phi_2 \geq \phi_2''$) representa la variación de $\Delta\mu_1$ con ϕ_2 para las disoluciones más concentradas o polímero hinchado de disolvente. Para $\phi_2' < \phi_2 < \phi_2''$, el sistema se separa en dos fases en equilibrio de composición ϕ_2' y ϕ_2'' . El tramo de composición para el cual el sistema se separa en dos fases se acorta al aumentar la temperatura (al disminuir χ_1). A una determinada temperatura (denominada **temperatura crítica**, T_c) el intervalo de coexistencia entre dos fases se reduce a un solo punto. La isoterma correspondiente se denomina isoterma crítica. Matemáticamente, el punto de inflexión de pendiente nula es el punto crítico. Para temperaturas superiores a la crítica el sistema se mantiene homogéneo a cualquier concentración. Para temperaturas inferiores a ella hay un intervalo de concentraciones ($\phi_2' < \phi_2 < \phi_2''$) dentro del cual el sistema se separa en dos fases (como se observa en la figura 6.12 donde se representa la temperatura a la que se produce la separación de fases en función de la composición del sistema, ϕ_2 , que se obtiene a partir de los valores de $\Delta\mu_1/RT=f(\phi_2)$ a varias temperaturas. La diferencia de composición entre las dos fases en equilibrio disminuye a medida que la temperatura se acerca al valor crítico, T_c , valor para el cual ambas fases coinciden en composición. Este comportamiento teórico está de acuerdo con la mayoría de los diagramas de fases experimentales que se obtienen tras

determinar la temperatura a la cual se produce una separación de fases. El tratamiento que estamos realizando se refiere al equilibrio de fases que tiene lugar cuando el sistema presenta una temperatura crítica o consoluta superior (UCST), es decir, cuando la separación de fases se alcanza por descenso de temperatura y T_c es la temperatura más alta (superior) a la cual puede establecerse equilibrio entre las dos fases.

El conocimiento del **punto crítico** de un sistema polímero-disolvente da información acerca de la mayor o menor solubilidad, ya que dicho punto representa el máximo que delimita la zona de temperaturas y composiciones dentro de la cual el sistema no es homogéneo y se separa en fases. Podemos localizar teóricamente el punto crítico imponiendo sobre $\Delta\mu_1$ la condición de que pase por un punto de inflexión cuya pendiente sea nula, tras lo que se obtiene:

$$\phi_{2c} = \frac{1}{1 + \sqrt{\bar{r}_n}} \quad (6.46)$$

$$\phi_{1c} = \frac{1}{1 + 1/\sqrt{\bar{r}_n}} \quad (6.47)$$

$$\chi_{1c} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{\bar{r}_n}} \right)^2 \quad (6.48)$$

Para altos pesos moleculares o valores de \bar{r}_n , $1/\sqrt{\bar{r}_n}$ se puede despreciar y $\chi_{1c} \approx 1/2$, es decir, el sistema se encuentra en condiciones Θ o sin perturbar. Los valores de ϕ_{2c} y χ_{2c} disminuyen al aumentar el peso molecular o \bar{r}_n , lo que implica que la solubilidad de un polímero depende de su peso molecular (figura 6.13). Como χ_1 disminuye al aumentar la temperatura, el punto crítico se desplaza a temperaturas superiores y concentraciones menores al aumentar el peso molecular o \bar{r}_n , de acuerdo con los resultados experimentales en los que se observa una disminución de la solubilidad al aumentar la masa molecular del polímero.

Los valores del parámetro de interacción son útiles para dilucidar la calidad termodinámica del disolvente para el polímero. Así:

χ_1 muy pequeño (o negativo): buen disolvente, una única fase.

χ_1 cercano a 0.5: mal disolvente

$\chi_1 = 0.5$ disolvente theta.

$\chi_1 > 0.5$: no disolvente o precipitante.

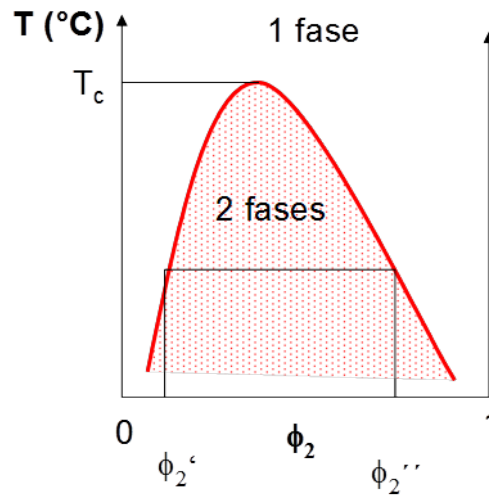


Figura 6.12. Variación de la temperatura de separación de fases en función de la composición del sistema polímero-disolvente, ϕ_2 .

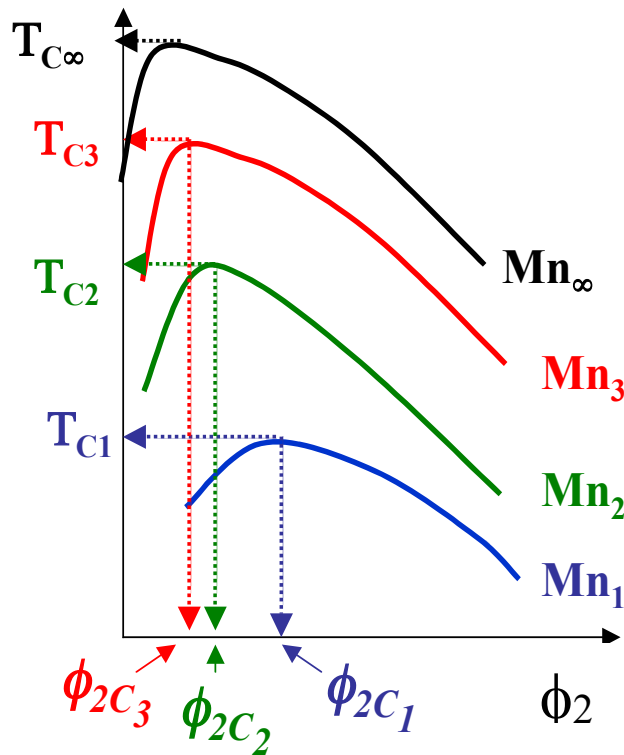


Figura 6.13. Variación de la separación de fases con el peso molecular del polímero.

La temperatura crítica cuando el peso molecular tiende a infinito ($\bar{r}_n \rightarrow \infty$) coincide con la temperatura Θ del par polímero/disolvente (ϕ_{2c} muy pequeña) (figura 6.13). El parámetro Θ es el valor límite o asintótico de T_c correspondiente a $\bar{r}_n \rightarrow \infty$ e indica el límite de solubilidad de un polímero. La temperatura Θ es la temperatura crítica correspondiente al polímero de peso molecular infinito. Cualquier muestra de peso molecular finito tiene una T_c inferior a Θ y es tanto menor cuanto más pequeño es su peso molecular. Además la

temperatura Θ es aquella a la cual las disoluciones diluidas del polímero siguen el comportamiento ideal (sin perturbar). Cuando $T=\Theta$, $\chi_1=1/2$.

Otra característica importante es que a la temperatura Θ se anula en el sistema el efecto de volumen excluido (estado no perturbado de las macromoléculas). La tabla 6.2 recoge valores de temperatura Θ para diversos sistemas polímero-disolvente. Estos valores son útiles para seleccionar el disolvente y rango de temperatura adecuado para disolver un polímero.

Una aplicación útil del equilibrio de fases es el **fraccionamiento** de pesos moleculares (figura 6.14). Según acabamos de ver, la solubilidad de las cadenas poliméricas en un determinado sistema polímero/disolvente y a una temperatura dada decrece a medida que aumenta el peso molecular de dichas cadenas. Por tanto, el equilibrio de fases, el reparto de polímero entre las dos fases, no es el mismo para todos los pesos moleculares, con lo cual se puede lograr una separación parcial de estos. El fraccionamiento de polímeros tiene gran interés tanto desde un punto de vista analítico como preparativo. Analítico porque permite caracterizar la distribución de pesos moleculares, lo cual es importante debido a que las propiedades de un polímero de estructura dada dependen de dicha distribución. Preparativo porque fraccionando se pueden conseguir muestras más homogéneas, cuyos valores de índice de polidispersidad sean menores que los del polímero original. En este reparto desigual de los pesos moleculares se basan los métodos de fraccionamiento por precipitación o por solubilidad.

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

b) Por solubilidad en condiciones de temperatura constante se puede insolubilizar al polímero progresivamente añadiendo a la disolución un precipitante. Como tal puede actuar un líquido cuya temperatura Θ para el polímero que se fracciona sea muy superior a la temperatura constante de la disolución. Añadiendo el precipitante de forma gradual se consigue ir separando fracciones, en orden decreciente de pesos moleculares.

En cada fracción no se obtiene un peso molecular único, sino una distribución de pesos moleculares, aunque, en condiciones adecuadas, ésta es más estrecha que la del polímero original. Entre las distribuciones de las fracciones sucesivas hay solapamiento. (véase la figura 6.14)

Tabla 6.2. Temperatura Θ para diversos sistemas polímero-disolvente.

Polímero	Disolvente	Θ (° C)
Caucho natural	2-pentanona	21
Poliisobutileno	tolueno	-13
Poliisobutileno	benceno	24
Polietileno	1-dodecanol	137.3
Polioxietileno	metilisobutilcetona	50
Poliestireno (atáctico)	ciclohexano	34.8
Poliestireno (atáctico)	cicloexanol	83.5
PMMA (atáctico)	acetato de butilo	-20
PMMA (atáctico)	trans-decalina	23.5
PMMA (atáctico)	<i>n</i> -propanol	84.4
PMMA (sindiotáctico)	<i>n</i> -propanol	85.2
Polidimetilsolixano	<i>n</i> -hexano	-173.2
Polidimetilsiloxano	butanona	19.8
Polidimetilsiloxano	bromobenceno	78.3
Amilopectina	agua	25

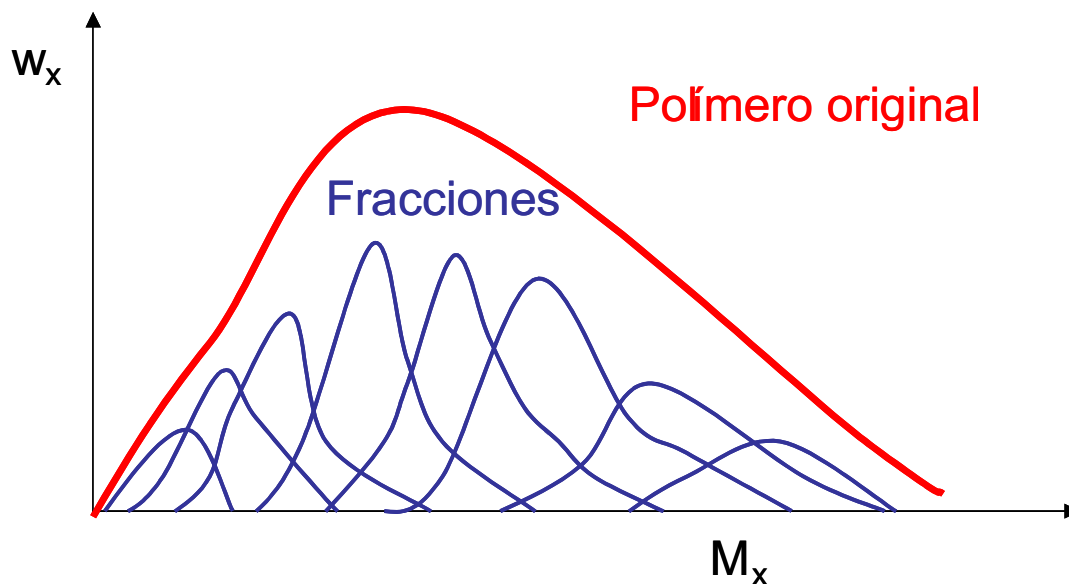


Figura 6.14. Fraccionamiento de un polímero.

6.5.5. Limitaciones de la teoría de Flory-Huggins

La teoría de Flory-Huggins no es válida para reproducir los resultados experimentales cuando se aplica a disoluciones concentradas o diluidas debido a los siguientes puntos:

- i) El parámetro de interacción χ_1 se supone independiente de la fracción en volumen del polímero, ϕ_2 , lo cual no es válido para disoluciones concentradas, ya que se ha comprobado experimentalmente que para disoluciones concentradas sí que depende de la concentración de polímero.
- ii) La teoría de Flory-Huggins no es válida para disoluciones diluidas porque en ese caso la densidad de eslabones no es uniforme; hay mucho espacio ocupado solo por disolvente y falla el cálculo de ΔS_{conf} en el que se supone una distribución aleatoria. En este tipo de disoluciones es muy importante el efecto de volumen excluido y hay que tener en cuenta las interacciones de corto alcance. Para disoluciones diluidas se utiliza la teoría de Flory-Krigbaum.
- iii) La teoría de Flory-Huggins presupone que las mezclas polímero/disolvente son endotérmicas ($\Delta H_M > 0$ y $\chi_1 > 0$). Se han observado muchos sistemas exotérmicos como poliisobuteno/n-alcanos a 25 °C, para los cuales $\Delta H_M < 0$ y $\chi_1 < 0$, valores fuera del rango definido por la teoría de Flory-Huggins.

iv) En la teoría de Flory-Huggins, el calor de mezcla, ΔH_M , no depende de la temperatura, χ_1 es inversamente proporcional a la temperatura y, consecuentemente, un sistema polímero/disolvente sólo puede tener una temperatura crítica superior (UCST: *upper critical solution temperature*), aumenta la solubilidad al aumentar la temperatura. Sin embargo, la experiencia muestra que hay sistemas que poseen curvas de separación de fases con una temperatura crítica inferior (LCST: *lower critical solution temperature*); en estos sistemas la solubilidad disminuye al aumentar la temperatura. Por ejemplo, sistemas polares, como polietilenglicol/agua, donde el hecho de que $\Delta H_M < 0$ explica, al menos cualitativamente, la miscibilidad por disminución de la temperatura. Este comportamiento también se observa en sistemas poco polares, como poliestireno/benceno y poliisobutileno/pentano que presentan a la vez comportamiento UCST y LCST (figura 6.15). LCST se da a una T por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente. La T_c inferior suele ser más alta que la T_c superior. El comportamiento LCST se ha explicado con otras teorías como la desarrollada por Prigogine y adaptada por Flory y Patterson para polímeros. Tiene en cuenta la disparidad de volúmenes libres entre disolvente y polímero (gran diferencia de tamaños moleculares). La fracción de espacio total que queda sin ocupar entre moléculas o volumen libre es mayor en el disolvente que en el polímero.

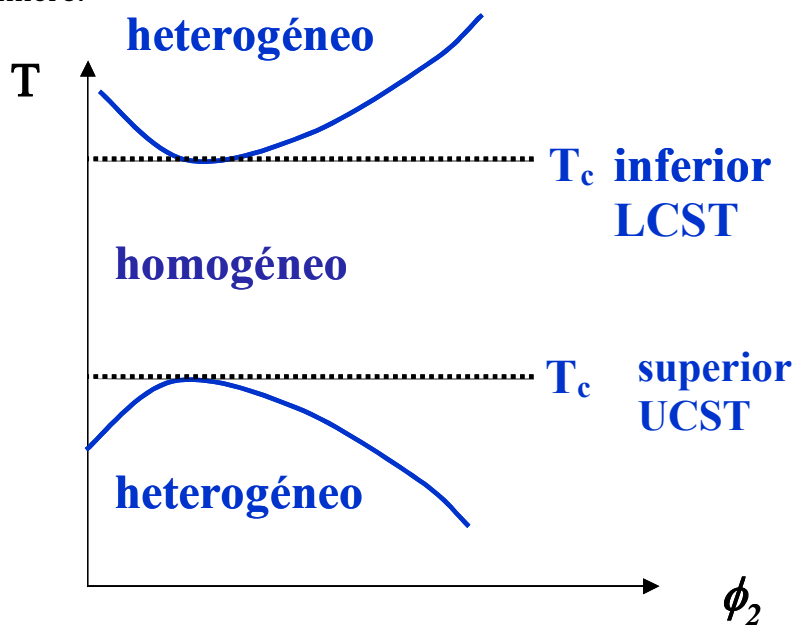


Figura 6.15. Curvas de separación de fases con una temperatura crítica inferior, LCST, y una temperatura crítica superior, UCST.

6.6. Coloides: introducción

En cursos anteriores se dedicaron varios temas al estudio de sistemas bicomponentes, concretamente de **disoluciones**, estudiando los equilibrios líquido-vapor y otras propiedades de equilibrio, como las coligativas. En este curso (tema 3) se han estudiado las de transporte de unas disoluciones específicas como son las electrolíticas. Desde una perspectiva cotidiana visual y de manejo, uno tiene asumido que las disoluciones son transparentes, que sus solutos no son visibles a simple vista, ni al microscopio, ni aún al microscopio electrónico. También se sabe que cuando se filtran las disoluciones, los solutos no son retenidos por los filtros, ni por membranas semipermeables ni por ultrafiltros y que las disoluciones permanecen homogéneas en toda su extensión aunque se mantengan en reposo durante dilatados periodos de tiempo. Esas propiedades intrínsecas a las disoluciones son consecuencia del tamaño del soluto, del mismo orden que el del disolvente (del orden de los Å), por lo que si disolvente pasa a través de los huecos de un filtro, también lo harán las entidades de tamaños similares como son los habituales solutos. Sin embargo, cuando aumenta el tamaño de las entidades dispersas, las propiedades ópticas y macroscópicas anteriores dejan de cumplirse y dependiendo del tamaño se tienen otros sistemas diferentes, los **sistemas coloidales** o las **dispersiones macroscópicas**. Los sistemas coloidales, con tamaños de la fase dispersa del orden de las decenas a las centenas de Å, suelen ser traslúcidos, las partículas son visibles con ultramicroscopios y microscopios electrónicos y se pueden separar mediante membranas semipermeables o por ultrafiltración. La leche es un ejemplo de este tipo de sistemas. Por último, cuando las partículas dispersas tienen tamaños superiores, las partículas son visibles a simple vista y se separan fácilmente por filtración; sería el caso, por ejemplo, de las dispersiones macroscópicas de tierra provocadas por una lluvia intensa. En la tabla 6.3 se muestran las propiedades que diferencian a los tres tipos de sistemas binarios constituidos por un disolvente (o dispersante) y un soluto (o material disperso), como son las disoluciones, los sistemas coloidales o coloides y las dispersiones macroscópicas.

Thomas Graham demostró que las soluciones coloidales no pueden pasar el papel pergamino, mientras que los solutos de una solución verdadera sí pasan. Inventó así el proceso conocido como *diálisis*, el cual hace posible separar coloides de un sistema que contiene tanto coloides como sustancias en solución verdadera. Es éste el principio que se

utiliza en medicina para la *hemodiálisis*, el llamado lavado de la sangre, inventado en plena Segunda Guerra Mundial por un médico holandés.

Tabla 6.3. Características de las partículas dispersas en los diversos sistemas binarios dispersos.

Disoluciones	Sistemas coloidales	Dispersiones macroscópicas
$\leq 10 \text{ \AA}$ Invisibles al ME Pasan ultrafiltros y membranas semipermeables Difusión rápida	$10\text{-}1000 \text{ \AA}$ Visibles al ME y ultramicroscopio Pasan ultrafiltros, no membranas semipermeables Difusión lenta	$>1000 \text{ \AA}$ Visibles al microscopio convencional No pasan filtros Difusión nula

Fue precisamente Graham quien a mediados del siglo XIX acuñó el término coloide para distinguir este tipo de sistemas de las disoluciones. A finales de ese mismo siglo, algunos padres de la química moderna, como van't Hoff, Ostwald y Nernst, entre otros, mostraron su admiración e interés por las sorprendentes propiedades de esos sistemas (por ejemplo el efecto Tyndall). No obstante, ese interés no fue seguido por la mayoría del mundo químico y no fue hasta el primer tercio del siglo XX, gracias a la importancia industrial que fueron adquiriendo los coloides y su frecuente presencia en los sistemas bioquímicos, que se despertó la atención científico-técnico y académica por los coloides.

6.7. Coloides: clasificación y características

Un sistema coloidal es un sistema bifásico con gran energía superficial debido al pequeño tamaño del material disperso, consistente en una fase interna (el material disperso, fase dispersa) y una externa (fase continua) en la que están dispersas las partículas coloidales. Tanto los materiales dispersos como los dispersantes pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos, por lo que se pueden formar ocho tipos diferentes de sistemas coloidales, ya que los sistemas gas-gas son miscibles entre sí. En la tabla 6.4 se indican los diferentes tipos de sistemas coloidales, la terminología con que suelen nombrarse y algún ejemplo característico.

Tabla 6.4. Clasificación de los sistemas coloidales

Partículas dispersas	Medio dispersante	Denominación	Ejemplos
Sólido	Sólido	Sol (sólido)	Gemas (rubí, turquesa...)
	Líquido	Sol	Pinturas de latex, tinta china
	Gas	Aerosol (sólido)	Nubes a T bajo $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, humo
Líquido	Sólido	Gel	Gelatina, geles para cabello
	Líquido	Emulsión	Mayonesa, margarina, leche
	Gas	Aerosol (líquido)	Nubes, niebla
Gas	Sólido	Espuma (sólida)	Piedra pómez, espuma de PS, aerogeles
	Líquido	Espuma	Crema batida, espuma de afeitado

Los coloides formados por partículas coloidales dispersas en agua se conocen como **hidrocoloides**. Los hidrocoloides pueden tomar la forma de *sol* o de *gel*. En la forma de sol, el coloide presenta en lo principal las características de un líquido; es el coloide más parecido a una solución común. En la forma de gel, el hidrocoloide presenta las características básicas de un sólido. Pueden ser *hidrófobos* (repulsión al agua) e *hidrófilos* (atracción al agua). Hay hidrocoloides reversibles, que pueden existir en cualquiera de los dos estados y alternar entre sol y gel. Un ejemplo de éstos es el agar, polisacárido que se extrae de ciertas algas marinas. El agar forma un gel cuando se dispersa en agua y se usa para solidificar medios de cultivo de microorganismos, así como para espesar alimentos (¡aunque también es laxante!).

Como se ha comentado, el medio de dispersión de un coloide no tiene que ser por fuerza un líquido. Tenemos coloides en los que un líquido o un sólido se encuentra disperso en un gas. Como el aire es el medio de dispersión más común de estos coloides, los llamamos *aerosoles*. La niebla es un aerosol formado por partículas de agua dispersas en el aire. En el caso del humo, lo que tenemos es un aerosol formado por partículas sólidas resultantes de la combustión incompleta de un combustible, dispersas en el aire. Hay también sólidos dispersos en sólidos, como el ópalo y el rubí. Hay una familia de sistemas coloidales complejos en los que es prácticamente imposible distinguir entre fase dispersa y fase dispersante, ya que

ambas están formadas de retículas entrelazadas. Hay coloides múltiples, en los que coexisten varias fases dispersas en este grupo encontramos *biocoloides* como la leche. Muchos de los materiales que nos rodean y un buen número de los que llevamos dentro son coloides. Entre ellos se cuentan productos de limpieza, medicamentos, gelatinas, pinturas, tintas, pegamentos, etc. La elaboración de muchas fibras sintéticas, como el nailon, depende del uso de coloides. Lo mismo se puede decir de multitud de alimentos procesados.

La ciencia de los coloides es esencial para entender los procesos biológicos. Por mencionar un ejemplo, la formación de micelas es indispensable para la absorción de ciertos lípidos, como la lecitina, y de vitaminas liposolubles (como las vitaminas A y D) en nuestro organismo. Las funciones celulares dependen asimismo de las propiedades de los coloides. El *citosol*, la porción fluida del citoplasma, es una dispersión coloidal; el plasma sanguíneo es otra.

Aunque la ciencia de los coloides es una disciplina que nació en el siglo XIX, se encuentra en pleno auge. Basta pensar un momento en las dimensiones de las partículas coloidales para darse cuenta de que la ciencia de los coloides está muy relacionada con lo que se conoce hoy día como *nanotecnología*. Aunque no es la única ciencia que interviene en este campo tecnológico —otras, como la física del estado sólido, también tienen un papel central— la ciencia de los coloides ha aportado las bases para crear sistemas avanzados de diagnóstico, métodos refinados de administración de fármacos o biomateriales.

Los coloides pueden clasificarse según la magnitud de la atracción entre la fase dispersa y la fase continua o dispersante. Si esta última es líquida, los sistemas coloidales se subdividen en liófilos y liófilos.

a) Liófilos o termodinámicamente inestables: presentan poca atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante. Pertenecen a esta clase las dispersiones coloidales que consisten en suspensiones de sustancias insolubles en el medio en forma de agrupaciones de muchas partículas individuales. Ejemplos de estas son las dispersiones coloidales de oro o las emulsiones (aceite en agua o al revés). La dispersión liofóbica puede prepararse moliendo el sólido con el medio dispersante en un molino de esferas, que durante un tiempo prolongado reduce la sustancia a tamaños que se encuentran en el intervalo coloidal, $<1\mu\text{m}$. La dispersión liofóbica también se puede producir por precipitación en condiciones especiales en las cuales se produce gran número de núcleos al tiempo que

limita su crecimiento. Un ejemplo es la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que forma un sol rojo al verter una solución de FeCl_3 en un recipiente con agua hirviendo. Uno de los métodos clásicos para producir soles metálicos es pasando un arco entre los electrodos del metal sumergido en agua (arco de Bredig). El metal vaporizado forma agregados de tamaño coloidal. Como veremos a continuación la estabilidad de un coloide liofóbico depende de la formación de una doble capa eléctrica en la superficie de las partículas coloidales.

- b) Liófilos o termodinámicamente estables: son los que presentan gran atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante. La estabilidad del coloide liofílico es una consecuencia de las interacciones fuertes favorables disolvente-soluto. Entre ellos se distinguen dos clases:
- i) Disoluciones macromoleculares: son disoluciones verdaderas de moléculas tan grandes que quedan dentro del intervalo del tamaño coloidal. Ejemplos son las soluciones acuosas de proteínas y almidón, caucho en benceno, y nitrato de celulosa o acetato de celulosa en acetona.
 - ii) Coloides de asociación que consisten en soluciones de sustancias solubles y de relativamente bajo peso molecular, las cuales, para una concentración particular según el caso, se asocian formando agregados de tamaño coloidal llamados micelas, como por ejemplo las soluciones jabonosas.

6.8. Doble capa y coloides

El estado coloidal de la materia se caracteriza por la presencia de una fase dispersa o discontinua, formada por partículas de tamaño entre 1 y 1000 nm, distribuida uniformemente en un medio de dispersión o fase continua. Estas partículas pueden ser el resultado de una agregación de moléculas o átomos o bien una única macromolécula. Las partículas presentes en las suspensiones o dispersiones coloidales presentan frecuentemente superficies cargadas debido a la adsorción de iones o a la presencia de grupos funcionales ionizados (por ejemplo residuos ácido/base en las proteínas). Por lo tanto, en general, las partículas coloidales dispersas en disoluciones electrolíticas tienen asociadas una atmósfera iónica y muchas de las propiedades de estas dispersiones coloidales pueden ser entendidas en términos de la doble capa eléctrica estudiada en el tema de la Interfase Electrizada. Por ejemplo, el movimiento de un coloide cargado bajo el efecto de un campo eléctrico o las condiciones en las que se mantiene estable un coloide, es decir, el hecho de que las partículas permanezcan separadas

en el medio sin agregarse unas a otras, puede interpretarse a partir de los conceptos teóricos introducidos en el tema de la interfase electrizada.

Antes necesitaremos adaptar las ecuaciones deducidas en el tema de la Interfase Electrizada a las particularidades de los coloides. Vamos a abordar el caso más sencillo, el de partículas coloidales esféricas que se desplazan por la disolución con un radio efectivo a . Este radio engloba la partícula coloidal y aquellos iones o moléculas de agua que son desplazados con la partícula cuando ésta se mueve. Físicamente, este radio vendría dado por la distancia a la que se hace nula la velocidad (superficie de deslizamiento). En el caso de partículas esféricas, tendremos que plantear y resolver la ecuación correspondiente de Poisson-Boltzmann, que será más convenientemente expresada en coordenadas esféricas. Si consideramos una distribución homogénea de cargas, para la que el potencial es función solamente de la distancia r al origen de coordenadas, situado en el centro de la partícula, y no depende por tanto de la orientación, la ecuación de Poisson-Boltzmann queda:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i C_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F \phi(r)}{RT}\right) \quad (6.49)$$

Si consideramos el caso límite de campo débil, $zF\phi \ll RT$, de manera que tenemos:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = \frac{\phi(r)}{x_D^2} \quad (6.50)$$

Esta ecuación diferencial, que es la *ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada*, es fácilmente resoluble haciendo un cambio de variable ($x=r\phi$). La solución general es del tipo:

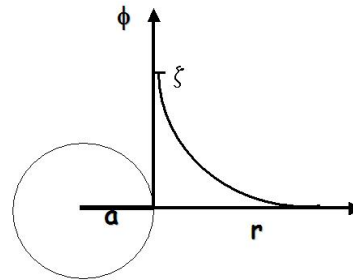
$$\phi(r) = \frac{A}{r} \exp\left(-\frac{r}{x_D}\right) + \frac{B}{r} \exp\left(\frac{r}{x_D}\right) \quad (6.51)$$

Teniendo en cuenta que el potencial debe anularse a una distancia infinita de la partícula coloidal cargada (cuando $r \rightarrow \infty$), $B=0$. Para obtener la constante A , definimos el potencial sobre la superficie de deslizamiento, que define el radio efectivo de la partícula en su movimiento (a), como potencial zeta (ζ). Así nos queda:

$$\phi(r) = \zeta \left(\frac{a}{r} \right) \exp\left(-\frac{a-r}{x_D}\right) \quad (6.52)$$

La representación de esta función a partir de $r=a$, es decir, en el exterior de la partícula coloidal, aparece en la siguiente figura.

Una vez conocido el potencial creado por la distribución de cargas de la partícula y su atmósfera iónica, podemos obtener la carga sobre la superficie de deslizamiento a partir del teorema de Gauss:

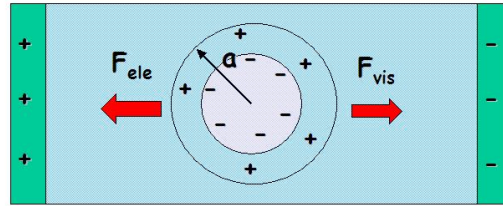


$$\sigma = -\varepsilon \left(\frac{d\phi(r)}{dr} \right)_{r=a} = \frac{\varepsilon \zeta}{a} \left(1 + \frac{a}{x_D} \right) \quad (6.53)$$

La aplicación de estas ecuaciones permite abordar el estudio de aspectos importantes de las dispersiones coloidales, como pueden ser la electroforesis, el desplazamiento de las partículas coloidales por aplicación de diferencias de potencial y la floculación o aglutinamiento de las partículas y su posterior sedimentación.

Cuando se aplica un campo eléctrico (E) a una disolución conteniendo iones, éstos se aceleran bajo el efecto de una fuerza igual al producto de la carga por el campo, $F_{el}=(z_i F)E$, hasta que alcanzan una velocidad tal que la fuerza eléctrica se compensa exactamente por la fuerza viscosa. Si los iones pueden ser tratados como pequeñas esferas, entonces la fuerza viscosa viene dada por la *ley de Stokes* $F_v=-6\pi\eta a v$, siendo η la viscosidad del medio y a el radio del ion. Así, la movilidad del ion, definida como la velocidad por unidad de campo eléctrico, vendrá dada por $u=Ze/6\pi\eta a$. Es decir, mediante determinaciones de la conductividad de un ion podemos conocer su movilidad y, usando la ley de Stokes, estimar su radio iónico conocida su carga o viceversa.

La movilidad de macromoléculas, como las proteínas, o de partículas de mayor tamaño, bajo el efecto de un campo eléctrico se denomina electroforesis. Bajo la acción del campo eléctrico las partículas coloidales sufren una fuerza que las pone en movimiento hacia uno de los electrodos. Su velocidad va aumentando debido a la presencia de esta fuerza, pero también aumenta la fuerza viscosa de rozamiento con la disolución. Esta fuerza es proporcional a la velocidad y llega un momento, situación estacionaria, que ambas fuerzas se equilibran, de manera que la partícula alcanza entonces una velocidad constante.



En estos casos, suele ser habitual poder determinar movilidad (por simple inspección visual bajo microscopio, si las partículas son suficientemente grandes), mientras que la carga eléctrica de la partícula es desconocida. Hemos de tener en cuenta que la carga eléctrica desplazada por el campo eléctrico será toda aquella comprendida por la superficie de desplazamiento, es decir, la carga de la partícula misma más parte de la carga de la atmósfera iónica que la rodea, como se observa en la figura. Por lo tanto, el estudio de la electroforesis requiere el conocimiento de los fenómenos de doble capa eléctrica.

Conocida la carga sobre la superficie de deslizamiento, podemos obtener la fuerza eléctrica que actúa sobre la partícula cuando se aplica un campo eléctrico de intensidad E :

$$F_{el} = qE = (A\sigma)E = 4\pi a^2 \frac{\varepsilon\zeta}{a} \left(1 + \frac{a}{x_D}\right) E \quad (6.54)$$

La fuerza de rozamiento vendrá dada por la ley de Stokes:

$$F_v = 6\pi a \eta v \quad (6.55)$$

Cuando se alcance el régimen estacionario, la fuerza viscosa igualará la fuerza eléctrica:

$$F_{el} = F_v$$

$$4\pi a \varepsilon \zeta \left(1 + \frac{a}{x_D}\right) E = 6\pi a \eta v \quad (6.56)$$

de donde la movilidad electroforética será:

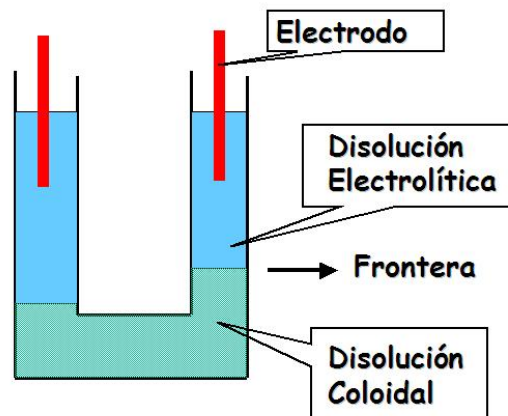
$$u = \frac{v}{E} = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{a}{x_D}\right) \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (6.57)$$

En general, la ecuación de la movilidad electroforética se presenta de la forma:

$$u = f \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad \frac{2}{3} < f < 1 \quad (6.58)$$

donde f es un factor numérico que depende del tamaño de las partículas. Si la partícula es pequeña y $a \ll x_D$ entonces $f=2/3$. Si la partícula es muy grande, entonces podemos despreciar los efectos de curvatura, no siendo válida la ecuación de Stokes. En ese caso, puede demostrarse que f vale 1.

La electroforesis presenta numerosas aplicaciones en el estudio de macromoléculas biológicas, tales como las proteínas. Mediante electroforesis es posible resolver mezclas de enzimas y, mediante la aplicación combinada con reacciones antígeno-anticuerpo, es posible su uso en la identificación de las proteínas de una mezcla (*inmunolectroforesis*). La electroforesis permite también caracterizar las propiedades de una enzima, como por ejemplo su carga eléctrica a distintos valores de pH y por lo tanto el carácter ácido/base de diferentes residuos. Conocida la movilidad, es posible calcular ζ (ec. 6.58) y con él la carga (ec. 6.53). Además, mediante un calibrado previo puede utilizarse la medida de la movilidad para estimar el peso molecular de la proteína. La electroforesis tiene también importantes aplicaciones industriales para la separación de partículas coloidales, tales como la eliminación de contaminantes (por ejemplo detergentes) o deposición de lacas sobre metales. Existe una gran cantidad de técnicas de electroforesis disponibles actualmente. La técnica original, conocida bajo el nombre de electroforesis de frontera móvil, consistía esencialmente en un tubo en forma de U (dispositivo de Tiselius) cuyo fondo se rellenaba con la dispersión coloidal, situando encima de la misma, en ambas ramas del tubo, una disolución electrolítica. Al aplicar una diferencia de potencial y migrar las partículas coloidales hacia uno de los electrodos, la frontera entre la dispersión coloidal y la disolución electrolítica se desplaza, de manera que se puede relacionar este desplazamiento con la movilidad electroforética. En la práctica, el desplazamiento de la frontera puede observarse mediante determinaciones del índice de refracción. Actualmente existen otras técnicas que evitan los problemas originados por la mezcla convectiva que puede tener lugar utilizando medios líquidos. Estas técnicas, denominadas electroforesis de zona, utilizan soportes sólidos tales como papel de filtro, geles o celulosas, y el movimiento de las partículas coloidales suele determinarse mediante microscopios.



Las dispersiones coloidales presentan también otras propiedades que son interpretables mediante fenómenos relacionados con la capa eléctrica. El *efecto electroviscoso* consiste en la disminución de la viscosidad de las dispersiones coloidales en medio líquido al añadir un electrolito. Esta disminución se debe, por una parte, a la disminución del tamaño de la doble capa (λ_D) y, por otra, a un mejor apantallamiento de las repulsiones electrostáticas entre los grupos funcionales que conforman la partícula coloidal. Ambos efectos provocan una disminución del volumen hidrodinámico de la partícula y, en consecuencia, una disminución de la viscosidad.

La formación de una doble capa eléctrica alrededor de las partículas de una dispersión coloidal resulta también determinante en la estabilidad de dichas dispersiones. Las partículas coloidales están sometidas a las mismas interacciones que moléculas o agrupaciones más pequeñas. En concreto, entre las partículas coloidales existen fuerzas dispersivas (Van der Waals) atractivas muy importantes debido a su tamaño. El motivo por el que estas partículas no se atraen agrupándose y sedimentándose se debe a que todas las partículas coloidales de la misma clase presentarán un mismo tipo de carga (positiva o negativa) y por lo tanto existirá un término de repulsión carga-carga entre ellas. Esta repulsión evita el acercamiento de las partículas y estabiliza al coloide. La curva (a) de la figura 6.16 muestra la energía potencial debida a la fuerza atractiva de van der Waals como una función de la distancia de separación entre las dos partículas; la curva (b) muestra la energía de repulsión. La curva combinada para la repulsión de doble capa y la atracción de van der Waals se muestra en la curva (c). En tanto la curva (c) presente un máximo, el coloide, con partículas separadas, tendrá cierta estabilidad. Si añadimos un electrolito a la disolución se formará una doble capa eléctrica

alrededor de cada una de las partículas. Esta doble capa neutraliza parcialmente la carga total de la partícula coloidal y apantalla el potencial creado por ella. El proceso aparece representado esquemáticamente en la figura 6.17. Esto permite que las partículas coloidales se acerquen entre sí, aumentando las interacciones atractivas y llegando incluso a agruparse y sedimentarse. Este proceso se conoce como floculación y es el que explica la formación de importantes sedimentos en las desembocaduras de los ríos (por ejemplo la formación de deltas). Los ríos arrastran cantidad de partículas coloidales que al llegar al mar (que contiene electrolito) se rodean de una atmósfera iónica que les permite disminuir su repulsión eléctrica y agruparse. La formación del Delta del Ebro es consecuencia de este fenómeno.

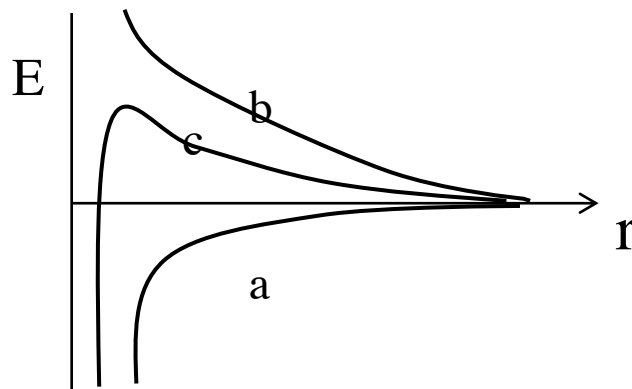


Figura 6.16. Variación de la energía de interacción de partículas coloidales en función de la distancia de separación.

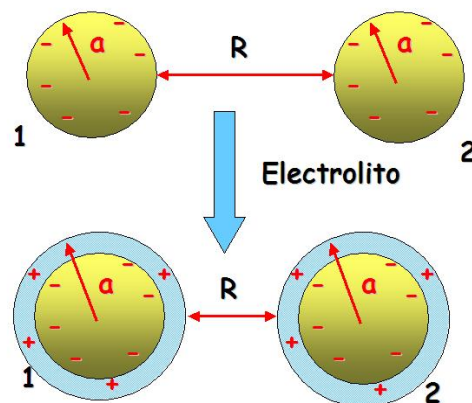


Figura 6.17. Formación de una doble capa alrededor de una partícula coloidal.

Problemas adicionales

Ejercicio 6.3. Un polímero monodisperso de masa molecular $300\,000\text{ g mol}^{-1}$ está contaminado en un 1% en peso con una impureza de peso molecular 1000 g mol^{-1} . Calcule $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$

Solución: $297010, 75188$ y 299990 g mol^{-1}

Ejercicio 6.4. Una suspensión contiene números iguales de partículas con masas moleculares de $10\,000$ y $20\,000\text{ g mol}^{-1}$. Otra suspensión contiene *masas* iguales de partículas con las masas moleculares anteriores. Calcule \bar{M}_n y \bar{M}_w en ambos casos.

Solución: a) 15000 y 167600 g mol^{-1} b) 13300 y 150000 g mol^{-1}

Ejercicio 6.5. Calcular la polidispersidad definida por (\bar{M}_w / \bar{M}_n) que resulta de mezclar tres poliestirenos con las siguientes características:

1 mol de poliestireno A con grado de polimerización 1.0×10^3 .

5 moles de poliestireno B con grado de polimerización 2.0×10^3 .

1 mol de poliestireno C con grado de polimerización 1.0×10^4 .

Solución: 1.92

Ejercicio 6.6. Se mezclan las cantidades que se indican en la tabla de los polímeros A y B con las características que también se indican en la tabla. Calcule la masa molecular de la mezcla promedio en peso y promedio en número, sabiendo que la masa molecular del monómero es 100 g mol^{-1} .

Muestra	\bar{x}_n	\bar{x}_w	gramos
A	2000	5000	1.0
B	6000	10000	2.0

Solución: 833333 y $3.6 \cdot 10^5\text{ g mol}^{-1}$

Ejercicio 6.8. Calcule la diferencia entre la entropía de mezcla configuracional de una disolución polimérica y la entropía de mezcla de una disolución ideal. ¿En qué caso se anula la diferencia? **Solución:** $r=1$

Ejercicio 6.9. ¿Es posible que una muestra de poliisobuteno sea totalmente soluble en benceno a 20 °C si la temperatura Θ para el sistema poliisobuteno-benceno es de 23 °C?

Solución: *sí*

Bibliografía

- Atkins, P.; de Paula, J. *Química Física*, 8ª edición, Editorial Médica Panamericana, Buenos Aires, 2008.
- Bertrán Rusca, J.; Núñez Delgado, J. (coords). *Química Física*, vol II, Editorial Ariel, Barcelona, 2002.
- Katime, I.; Cesteros, C. *Química Física Macromolecular. II. Disoluciones y estado sólido*, Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao.
- Castellan, G. W. *Fisicoquímica*, 2ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.
- Díaz Peña, M.; Roig Muntaner, A. *Química Física*, vol 2, Editorial Alhambra, 1980.
- Horta, A. *Macromoléculas*, UNED, Madrid, 1982.
- Myers, D. *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*, 2ª edición, John Wiley & Sons, Inc, 1999.