

Problemas de Polímeros

Química Física III

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

Fracción nº	W _i , g	M _i x10 ⁻⁵ , g/mol
1	0,0375	0,236
2	0,0886	0,389
3	0,1324	0,475
4	0,1527	0,526
5	0,1934	0,638
6	0,1802	0,824
7	0,1525	1,05
8	0,1326	1,29
9	0,1158	1,44
10	0,0642	1,76

Evaluar el número, en peso, zeta y viscoso (a=0,76) y dibujar las funciones de distribución en número y en peso.

Solución.- Teniendo en cuenta la expresión $w_i = \frac{W_i}{\sum W_i}$ y las expresiones

$$\bar{x}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{x_i}} ; \quad \bar{x}_w = \sum w_i x_i ; \quad \bar{x}_z = \frac{\sum x_i^2 w_i}{\sum x_i w_i} \quad \text{y} \quad \bar{x}_v = \left(\frac{\sum x_i^{1+a} n_i}{\sum x_i n_i} \right)^{1/a} = \left(\sum x_i^a w_i \right)^{1/a}$$

aplicables a M_i se puede preparar la siguiente tabla:

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

Fr.n°	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	

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

De la que se obtienen los siguientes promedios:

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{1,4906 \times 10^{-5}} = 6,709 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 8,46 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

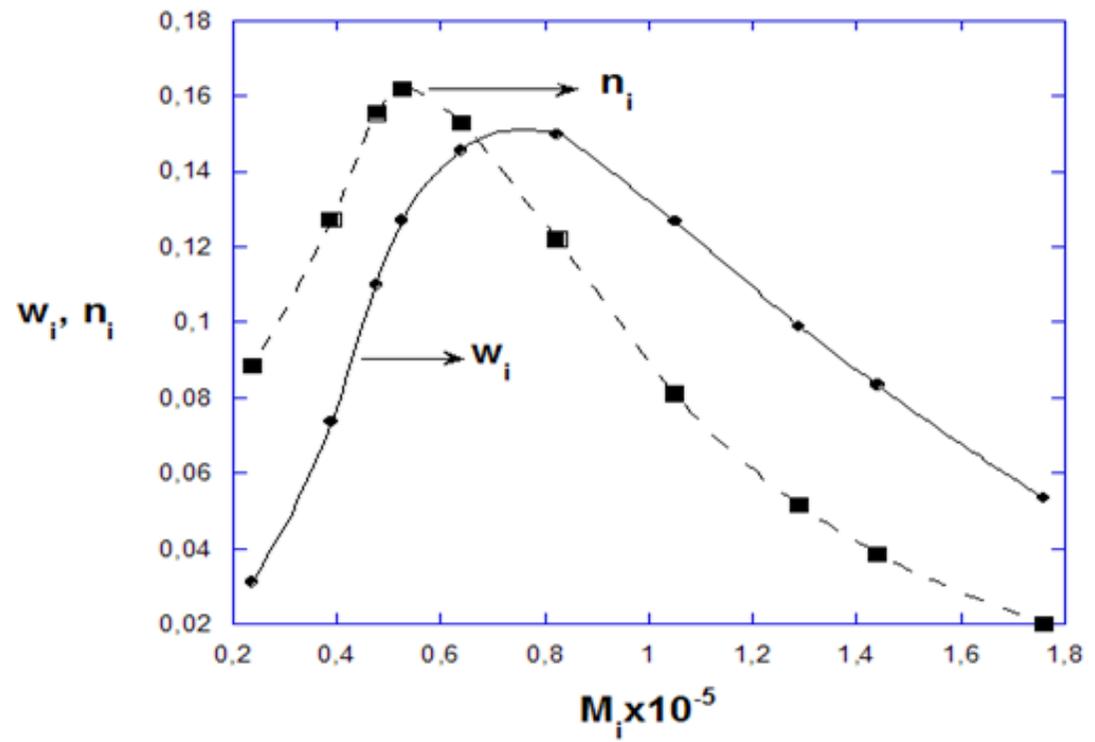
$$\bar{M}_z = \frac{\sum M_i^2 w_i}{\sum M_i w_i} = \frac{0,8767 \times 10^{10}}{0,8464 \times 10^5} = 1,036 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_v = \left(\sum M_i^{0,76} w_i \right)^{1/0,76} = (5447,9)^{1/0,76} = 8,24 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

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 a través de (7.6), concretamente de: $n_i = \bar{M}_n \frac{w_i}{M_i}$

con los valores indicados arriba en la tabla. En la figura siguiente se muestran ambas funciones de distribución

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



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

a) Moléculas pequeñas

b) Macromoléculas de masa molecular media de 100000 g mol⁻¹ (suponiendo r=1000).

a) En este caso N₁=N₂ (n₁=n₂, supondremos 1mol), con lo que x₁=0,5 y x₂=0,5 y la aplicación de (7.21) resulta:

$$S^M = -R\{n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2\} = -Rn_1(\ln 0,5 + \ln 0,5) = -2R \cdot n_1 \cdot \ln 0,5 \approx 2,8 \text{ cal mol}^{-1}$$

b) Las macromoléculas de masa molecular 100 000 tienen un tamaño aproximado de 1000 veces superior a las de disolvente (M ≈ 100 g mol⁻¹), con lo que r ≈ 1000. La aplicación de (7.28) exige el conocimiento de φ₁ y de φ₂:

$$\phi_1 = \frac{N_1 V_1}{N_1 V_1 + N_2 V_2} = \frac{N_1 V_1}{N_1 V_1 + N_1 r V_1} = \frac{1}{1+r} \approx 0,001; \quad \phi_2 = \frac{N_2 V_2}{N_1 V_1 + N_2 V_2} = \frac{r}{1+r} \approx 1$$

$$S^M = -R\{n_1 \ln \phi_1 + n_1 \ln \phi_2\} = -Rn_1(\ln 0,001 + \ln 1) \approx 13,7 \text{ cal mol}^{-1}$$

6.3.-Un polímero monodisperso de masa molecular $300.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ está contaminado en un 1% en peso con una impureza de peso molecular $1.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcular $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$

Con los datos que nos dan podemos calcular directamente el promedio en peso:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum w_i M_i = 0.01 \cdot 1000 + 0.99 \cdot 300000 = 297010 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

El promedio en número puede obtenerse a partir de las fracciones en peso w_i ya que el número de cadenas de longitud i pueden obtenerse como el peso de dichas cadenas dividido por su peso molecular:

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} M_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{W}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \\ &= \frac{1}{\frac{1}{W} \sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \end{aligned}$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0.01}{1000} + \frac{0.99}{300000}} = 75188 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Por último el promedio z también puede obtenerse a partir de las fracciones en peso:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} M_i^3}{\sum \frac{W_i}{M_i} M_i^2} = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}$$

Sustituyendo los datos:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} = \frac{0.01 \cdot (1000)^2 + 0.99 \cdot (300000)^2}{0.01 \cdot 1000 + 0.99 \cdot 300000} = 299990 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

6.4.- Una suspensión contiene “números” iguales de partículas con masas moleculares de 10.000 y 20.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Otra suspensión contiene “masas” iguales de partículas con las masas moleculares anteriores. Calcular en ambos casos \bar{M}_n, \bar{M}_w

a) Números iguales ($n_i=0.5$)

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum n_i M_i = 0.5 \cdot 10^4 + 0.5 \cdot 2 \cdot 10^4 = 15000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum (N_i M_i) \cdot M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \\ &= \frac{0.5 \cdot (10^4)^2 + 0.5 \cdot (2 \cdot 10^4)^2}{0.5 \cdot (10^4) + 0.5 \cdot (2 \cdot 10^4)} = 1.67 \cdot 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

b) Pesos iguales ($w_i=0.5$)

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum w_i M_i = 0.5 \cdot 10^4 + 0.5 \cdot 2 \cdot 10^4 = 15000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0.5}{10^4} + \frac{0.5}{2 \cdot 10^4}} = 13300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

1 mol de poliestireno A con grado de polimerización $1,0 \times 10^3$.

5 moles de poliestireno B con grado de polimerización $2,0 \times 10^3$.

1 mol de poliestireno C con grado de polimerización $1,0 \times 10^4$.

Necesitamos calcular las masas promedio en número y en peso. Con los datos podemos calcular directamente la primera. En un homopolímero la masa molecular es igual al grado de polimerización por la masa molecular del monómero:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i X_i M_0}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i X_i}{\sum N_i} M_0$$

Donde X_i es el grado de polimerización y M_0 la masa molecular del monómero

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i X_i}{\sum N_i} M_0 = \frac{1 \cdot 10^3 + 5 \cdot 2 \cdot 10^3 + 1 \cdot 10^4}{1 + 5 + 1} M_0 = 3 \cdot 10^3 M_0$$

La masa molecular promedio en peso también puede expresarse a partir del grado de polimerización:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i (X_i M_0)^2}{\sum N_i X_i M_0} = \frac{\sum N_i X_i^2}{\sum N_i X_i} M_0$$

Con los datos que tenemos:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i X_i^2}{\sum N_i X_i} M_0 = \frac{1 \cdot (10^3)^2 + 5 \cdot (2 \cdot 10^3)^2 + 1 \cdot (10^4)^2}{1 \cdot (10^3) + 5 \cdot (2 \cdot 10^3) + 1 \cdot (10^4)} M_0 = 5.76 \cdot 10^3 M_0$$

Y el índice de polidispersidad será:

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{5.76 \cdot 10^3 M_0}{3 \cdot 10^3 M_0} = 1.92$$

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. Calcular la masa molecular de la mezcla promedio en peso y promedio en número, sabiendo que la masa molecular del monómero es $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Muestra	X_n	X_w	gramos
A	2.000	5.000	1,0
B	6.000	10.000	2,0

La masa molecular promedio en peso se puede obtener a partir del grado de polimerización promedio en peso:

$$\bar{M}_w = M_0 \cdot X_w$$

El grado de polimerización promedio en peso se obtendrá a partir de las fracciones en peso de cada polímero y su grado de polimerización promedio en peso $X_{w,i}$

$$X_w = \frac{\sum W_i X_{w,i}}{\sum W_i} = \frac{1 \cdot 5000 + 2 \cdot 10000}{1 + 2} = 8333.33$$

Quedando:

$$\bar{M}_w = M_0 \cdot X_w = 10^2 \cdot 8333.33 = 8.33 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La masa molecular promedio en número también se puede obtener a partir del grado de polimerización promedio en número:

$$\bar{M}_n = M_0 \cdot X_n$$

En este caso, para calcular el grado de polimerización promedio en número hay que relacionar el número de cadenas de cada polímero N_i con el peso:

$$\begin{aligned} \bar{X}_n &= \frac{\sum N_i \bar{X}_{n,i}}{\sum N_i} = \frac{\sum \frac{W_i}{\bar{M}_{n,i}} \bar{X}_{n,i}}{\sum \frac{W_i}{\bar{M}_{n,i}}} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_0 \bar{X}_{n,i}} \bar{X}_{n,i}}{\sum \frac{W_i}{M_0 \bar{X}_{n,i}}} = \\ &= \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{\bar{X}_{n,i}}} = \frac{3}{\frac{1}{2000} + \frac{2}{6000}} = 3600 \end{aligned}$$

Quedando:

$$\bar{M}_n = M_0 \cdot \bar{X}_n = 3.6 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.7.- Calcula 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?

En una disolución de polímero la entropía de mezcla configuracional es:

$$\Delta S_{conf} = -R[n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2]$$

Donde las fracciones volumétricas de disolvente (1) y soluto (2) son:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + rn_2} \quad \phi_2 = \frac{rn_2}{n_1 + rn_2}$$

En una disolución ideal la entropía de mezcla es:

$$\Delta S_{id} = -R[n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2]$$

Donde las fracciones molares de disolvente (1) y soluto (2) son:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

La diferencia entre ambas entropías es:

$$\begin{aligned}\Delta\Delta S &= \Delta S_{conf} - \Delta S_{id} = -R[n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2] + R[n_1 \cdot \ln x_1 + n_2 \cdot \ln x_2] = \\ &= -R[n_1 \cdot (\ln \phi_1 - \ln x_1) + n_2 \cdot (\ln \phi_2 - \ln x_2)] = -R\left[n_1 \cdot \ln \frac{\phi_1}{x_1} + n_2 \cdot \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right]\end{aligned}$$

El cociente entre las fracciones volumétricas y molares es:

$$\frac{\phi_1}{x_1} = \frac{n_1 + n_2}{n_1 + rn_2} \qquad \frac{\phi_2}{x_2} = \frac{rn_1 + rn_2}{n_1 + rn_2}$$

En el caso en que $r=1$, dichos cocientes son la unidad. El logaritmo de la unidad es cero y por lo tanto sería cero la diferencia entre ambas entropías. Cuando el soluto y el disolvente son del mismo tamaño ($r=1$) la entropía de mezcla configuracional es igual a la entropía de mezcla ideal.

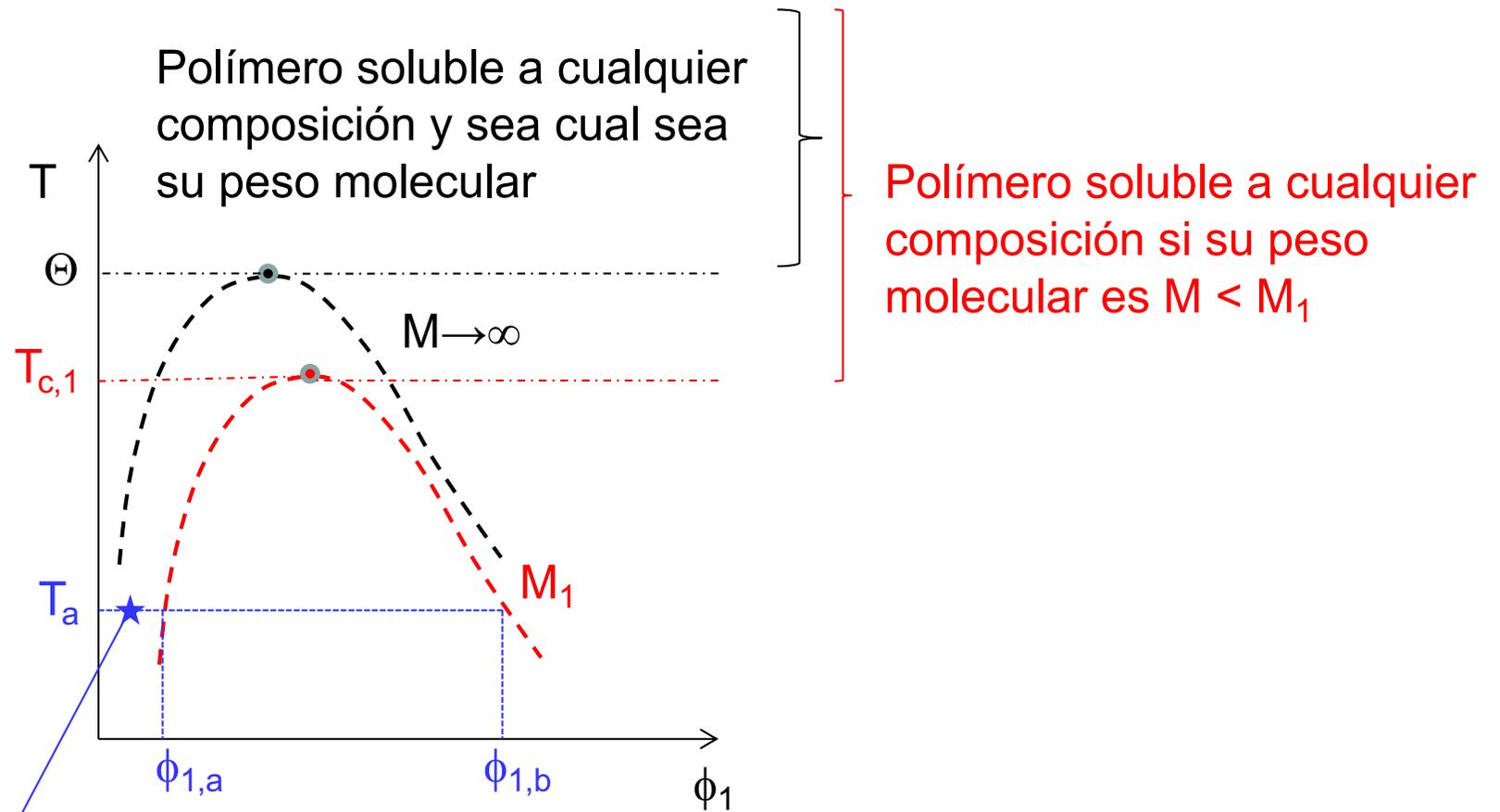
6.8.- ¿Es posible que una muestra de poliisobuteno sea totalmente soluble en benceno a 20°C si la temperatura Θ para el sistema poliisobuteno-benceno es de 23°C?

La temperatura Θ nos da la temperatura crítica del par disolvente-polímero de masa molecular infinita. Cualquier muestra de polímero de tamaño finito tendrá una temperatura crítica inferior a la temperatura Θ .

La temperatura crítica nos da el valor por encima del cual la el polímero siempre está disuelto en ese disolvente, sea cual sea la composición de la mezcla.

La respuesta a la pregunta es que sí que podemos tener una muestra totalmente soluble a una temperatura de 20°, inferior a 23° C que es la temperatura Θ , siempre que la temperatura crítica de dicha muestra, que dependerá de la longitud de las cadenas, sea igual o inferior a 20° C.

Además, hay que recordar que también sería posible tener mezclas de polímero-disolvente solubles a temperaturas inferiores a la crítica, pero en ese caso dependería de la composición. Para algunas composiciones tendríamos dos fases y para otras una sola fase



El polímero de peso molecular M_1 es soluble a la temperatura $T_a < T_{c,1}$ si la composición de la mezcla es $\phi_1 < \phi_{1,a}$ o $\phi_1 > \phi_{1,b}$