

Tema 9

Química Física de los Polímeros

Química Física de los Polímeros

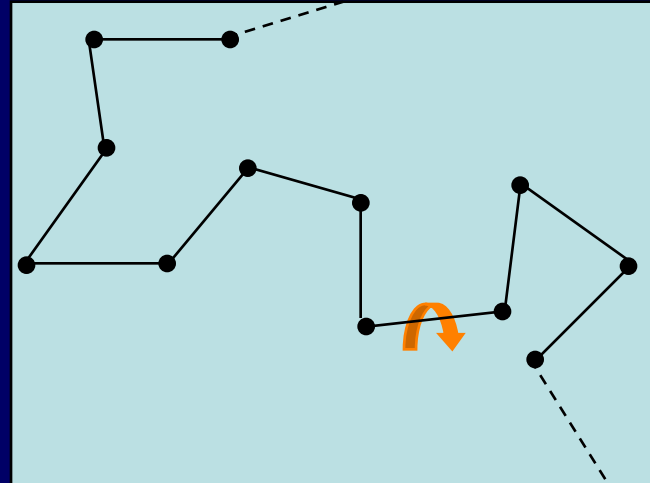
- 1. Introducción y Definiciones**
- 2. Clasificación**
- 3. Distribución de Pesos Moleculares**
- 4. Conformación y Configuración**
- 5. Termodinámica de las Disoluciones Poliméricas**

Bibliografía

- Química Física. Eds. Bertrán-Núñez. Temas 64-69.
- Macromoléculas, A. Horta; UNED.
- Polymer Chemistry; G. Challa; Ellis Horwood.

Características de Macromoléculas

- * Formadas por unión de monómeros
- * Polidispersas
- * Flexibles



Clasificación de Macromoléculas

por el origen

polímeros orgánicos sintéticos: PVC, PE

naturales: proteínas, polinucleótidos, celulosa

polímeros semi-sintéticos: ésteres de celulosa

*polímeros inorgánicos: Poli(dimetil siloxano)
-Si(CH₃)₂-O-*

Clasificación de Macromoléculas

por la composición de sus monómeros

homopolímeros

-AAAAAAAA-

copolímeros

aleatorios

-ABAABABBBAAA-

alternados

-ABABABABA-

en bloque

-AAA BBB AAA BBB-

de injerto

-AAAAA-

|
BBBBBB-

terpolímeros

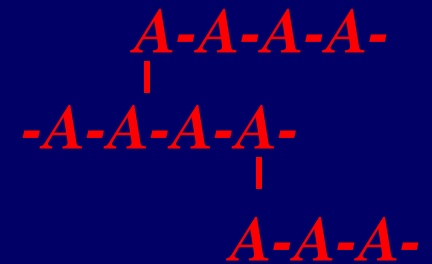
Clasificación de Macromoléculas

por la estructura de la cadena

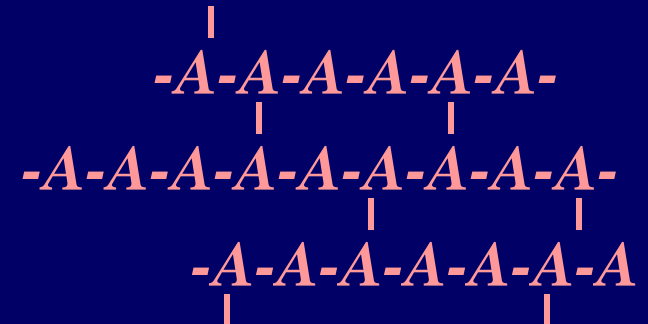
cadena lineales:



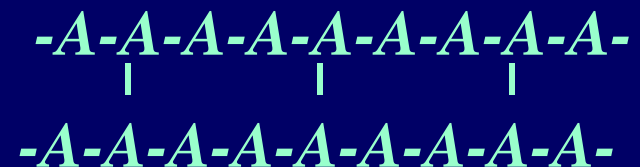
cadena ramificadas:



polímeros en red: 2D o 3D



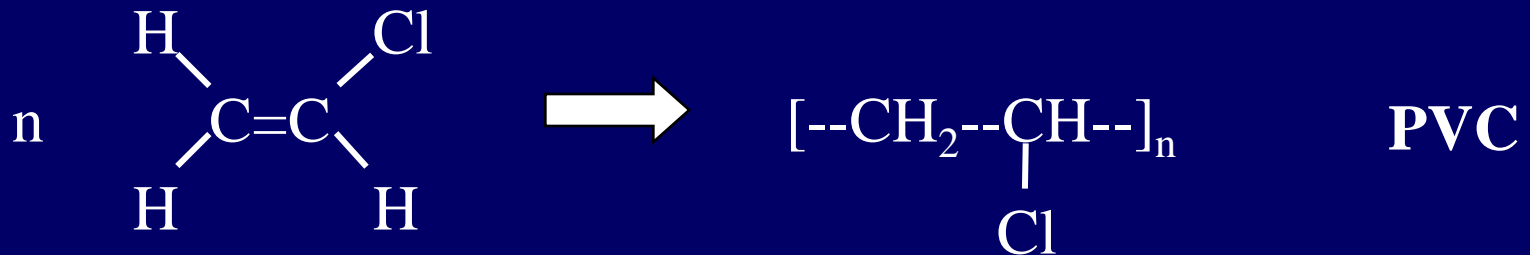
polímeros escalera:



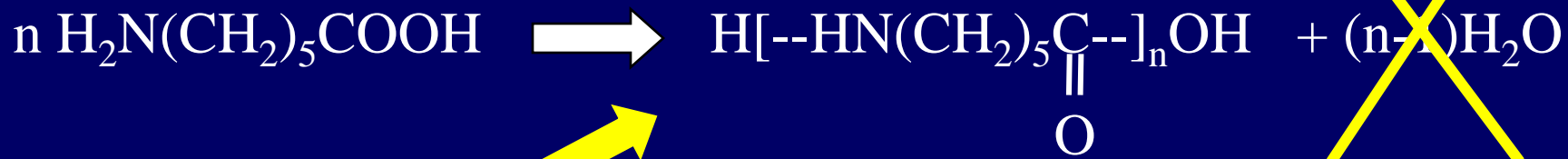
Clasificación de Macromoléculas

por el mecanismo de polimerización

Por adición



Por condensación

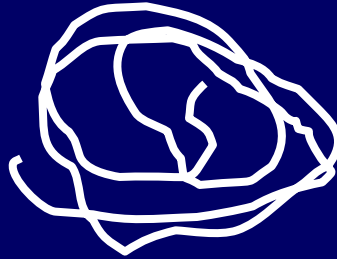


Por apertura de anillo

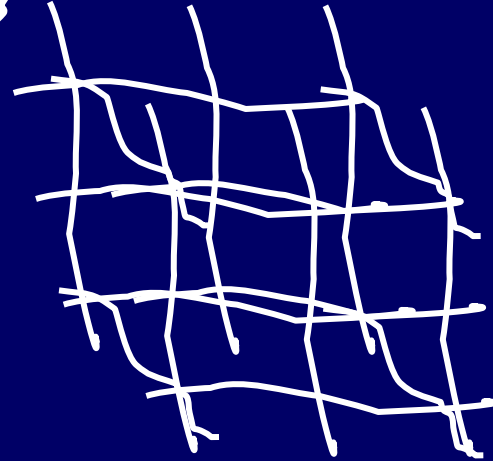
Clasificación de Macromoléculas

por sus propiedades

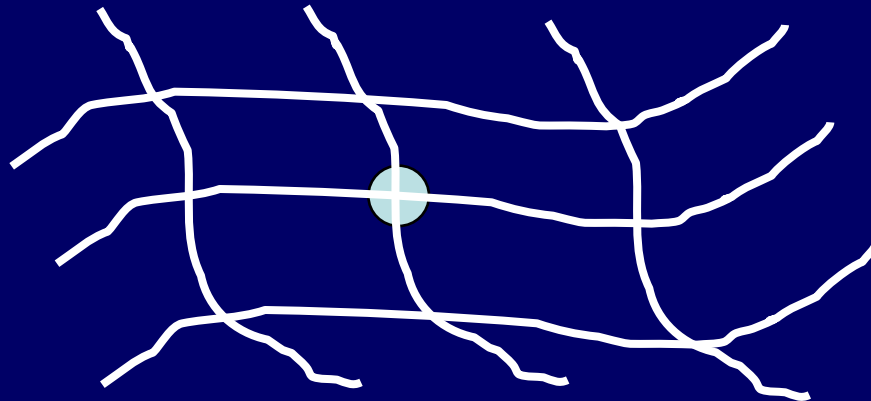
Termoplásticos



Termoestables



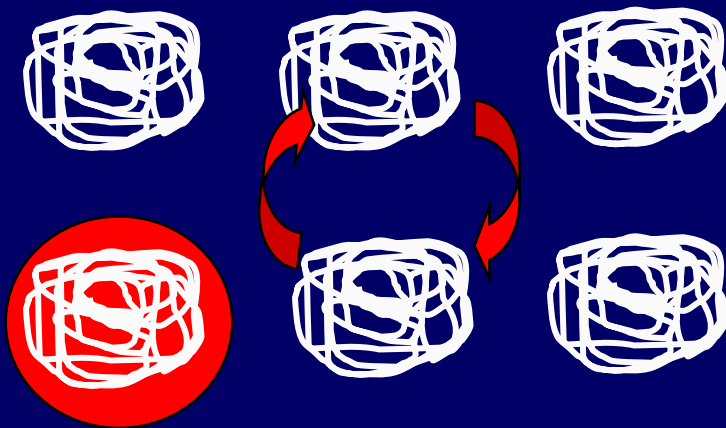
Elastómeros



Clasificación de Macromoléculas

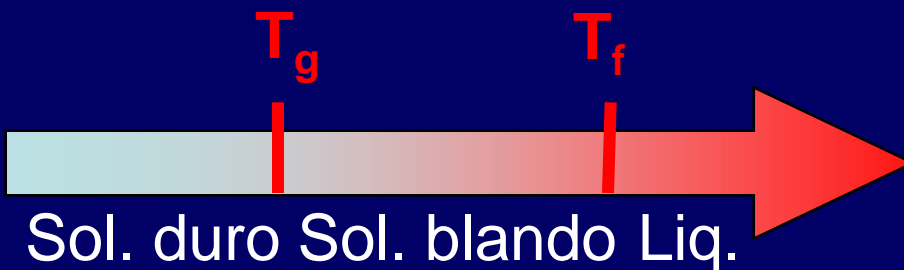
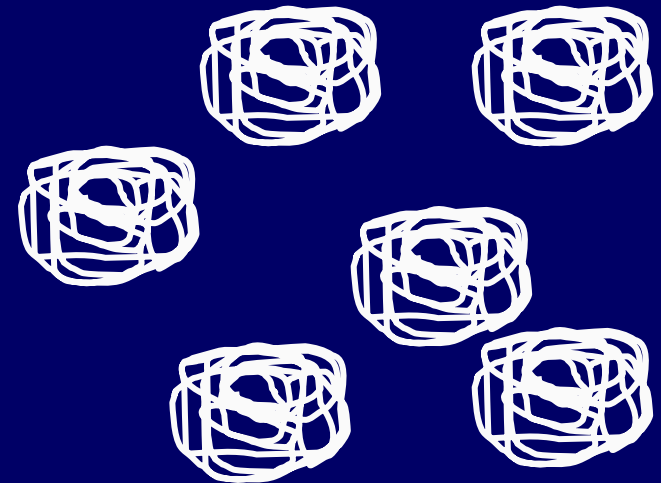
por sus propiedades

Cristalinos



Termoplásticos

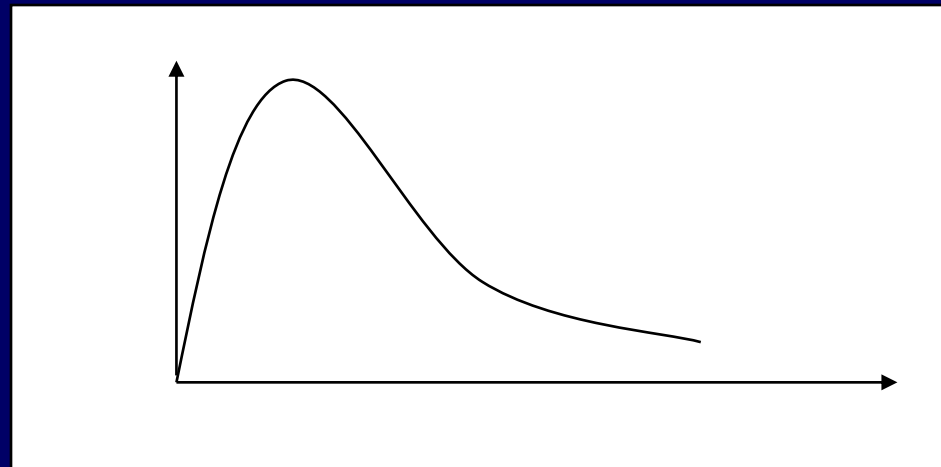
Amorfos



Distribución de pesos moleculares

Cuando se sintetiza un polímero se obtiene una distribución de longitudes de cadena que puede caracterizarse por cromatografía

Fracción
en peso



M_j

La anchura de la curva depende del método síntesis (mecanismo y condiciones)

Promedio en número:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i$$

Promedio en peso:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum w_i M_i$$

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

Las ecuaciones anteriores pueden escribirse también en función del **grado de polimerización** X_i (número de monómeros que forman la cadena)

Si la masa molar del monómero es M_0

$$M_i = X_i M_0$$

Promedio en número:

$$M_n = \sum x_i M_i$$

$$X_n = \sum x_i X_i$$

Promedio en peso:

$$M_w = \sum w_i M_i$$

$$X_w = \sum w_i X_i$$

Promedio z:

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

Promedio z+1:

$$\bar{M}_{z+1} = \frac{\sum N_i M_i^4}{\sum N_i M_i^3}$$

Promedio viscoso:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a}$$

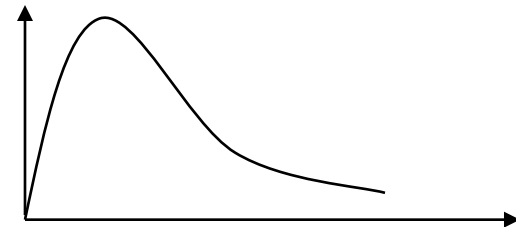
$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_w \leq \bar{M}_z \leq \bar{M}_{z+1}$$

$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_w \leq \bar{M}_z \leq \bar{M}_{z+1}$$

Formas de caracterizar la distribución

Indice polidispersidad $I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \geq 1$

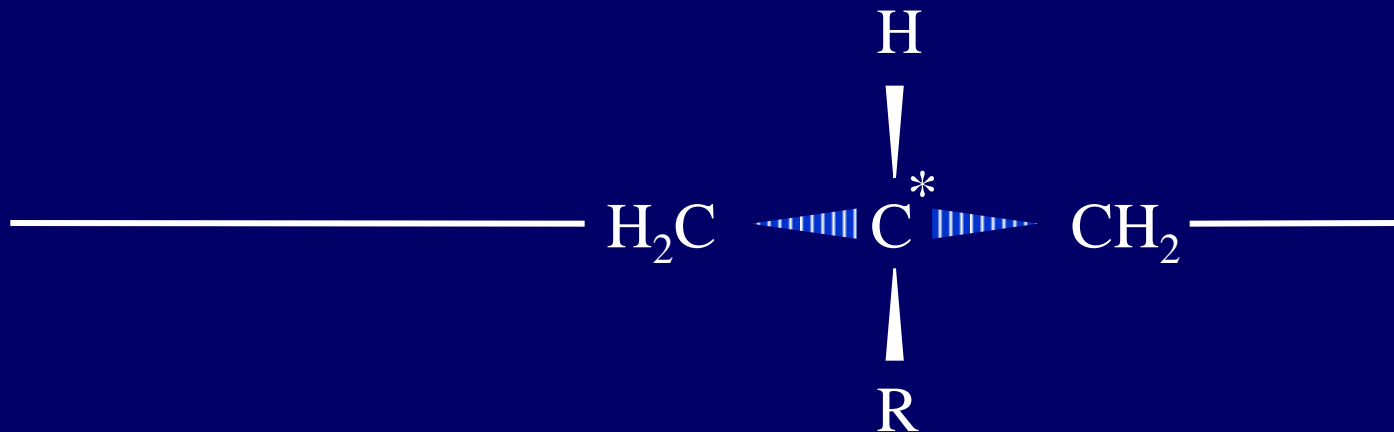
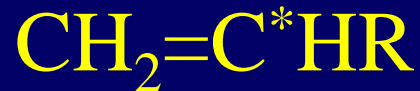
Distribución más probable $w_x = X(1-p)^2 p^{X-1}$



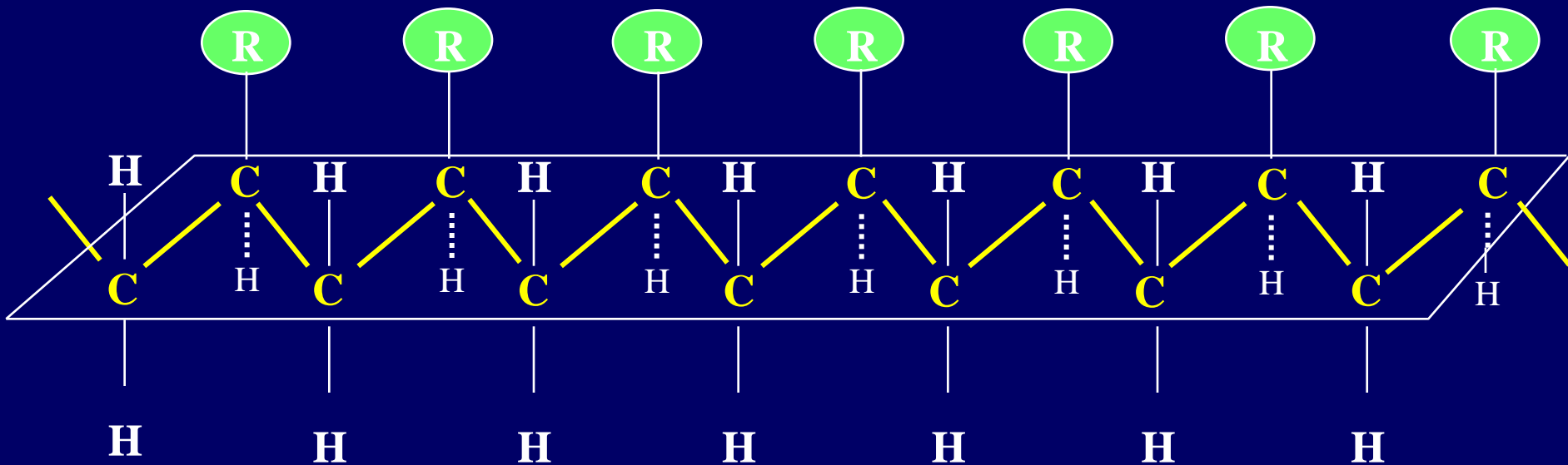
Configuración y Conformación

Configuración: ordenamiento espacial de los enlaces de la macromolécula.

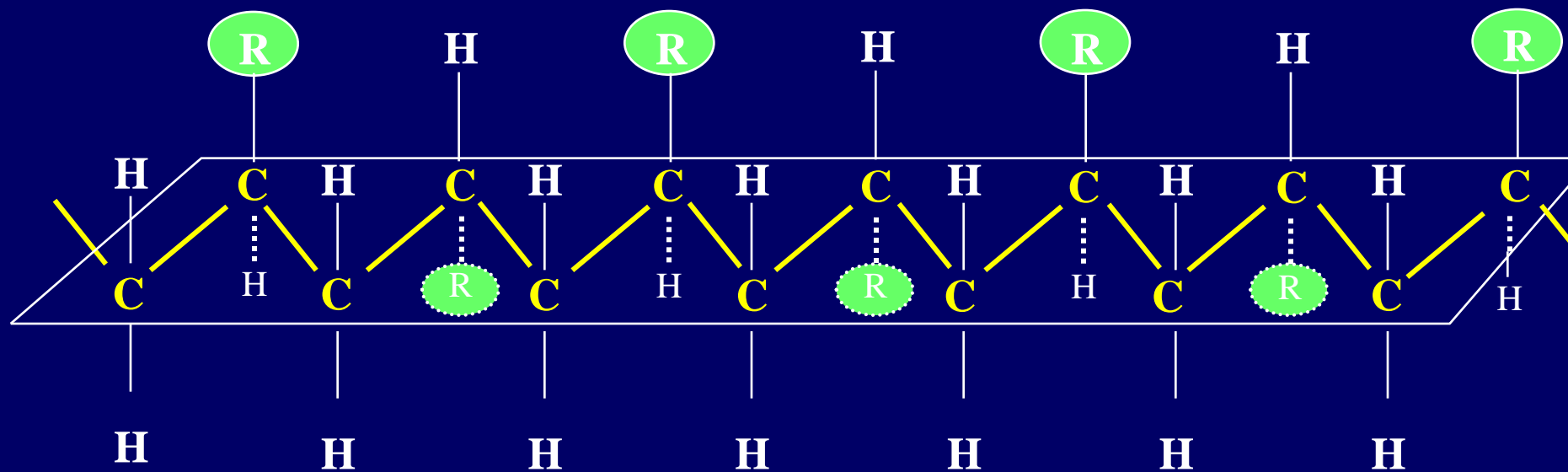
Conformación: disposición espacial de la macromolécula.



cadena isotáctica

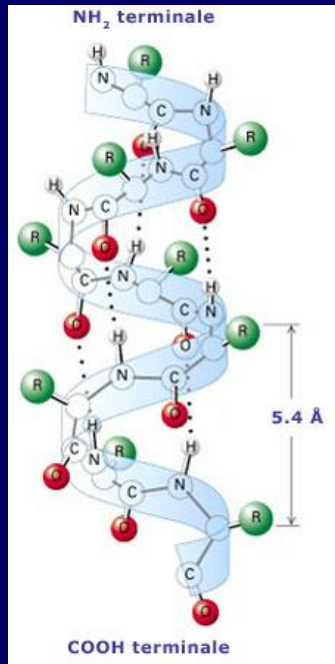


cadena sindiotáctica



Configuración y Conformación

Cadena Rígida



Ovillo Estadístico

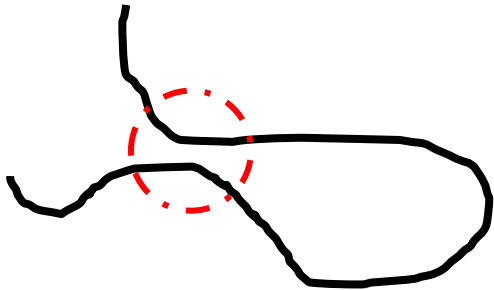


Configuración y Conformación

La conformación viene determinada por las interacciones que aparecen en la cadena polimérica:

- Interacciones de **corto alcance**: las que aparecen entre grupos cercanos en la *secuencia*
- Interacciones de **largo alcance**: las que aparecen entre grupos lejanos en la secuencia, pero que estarán cerca espacialmente.

Este tipo de interacciones dan lugar al llamado efecto de **volumen excluido** que suele ser más importante en disolución



Se llama estado Θ al estado conformacional del polímero no perturbado, donde el efecto de volumen excluido se minimiza

Termodinámica

$$\Delta G_{mezcla} = RT [n_1 \ln(n_1/n) + n_2 \ln(n_2/n)] \xrightarrow{\text{comportamiento ideal}} \begin{cases} \Delta H = \Delta V = 0 \\ \Delta S = -\Delta G / T \end{cases}$$

*disolución
de polímeros*



$$V_1 \lll V_2$$

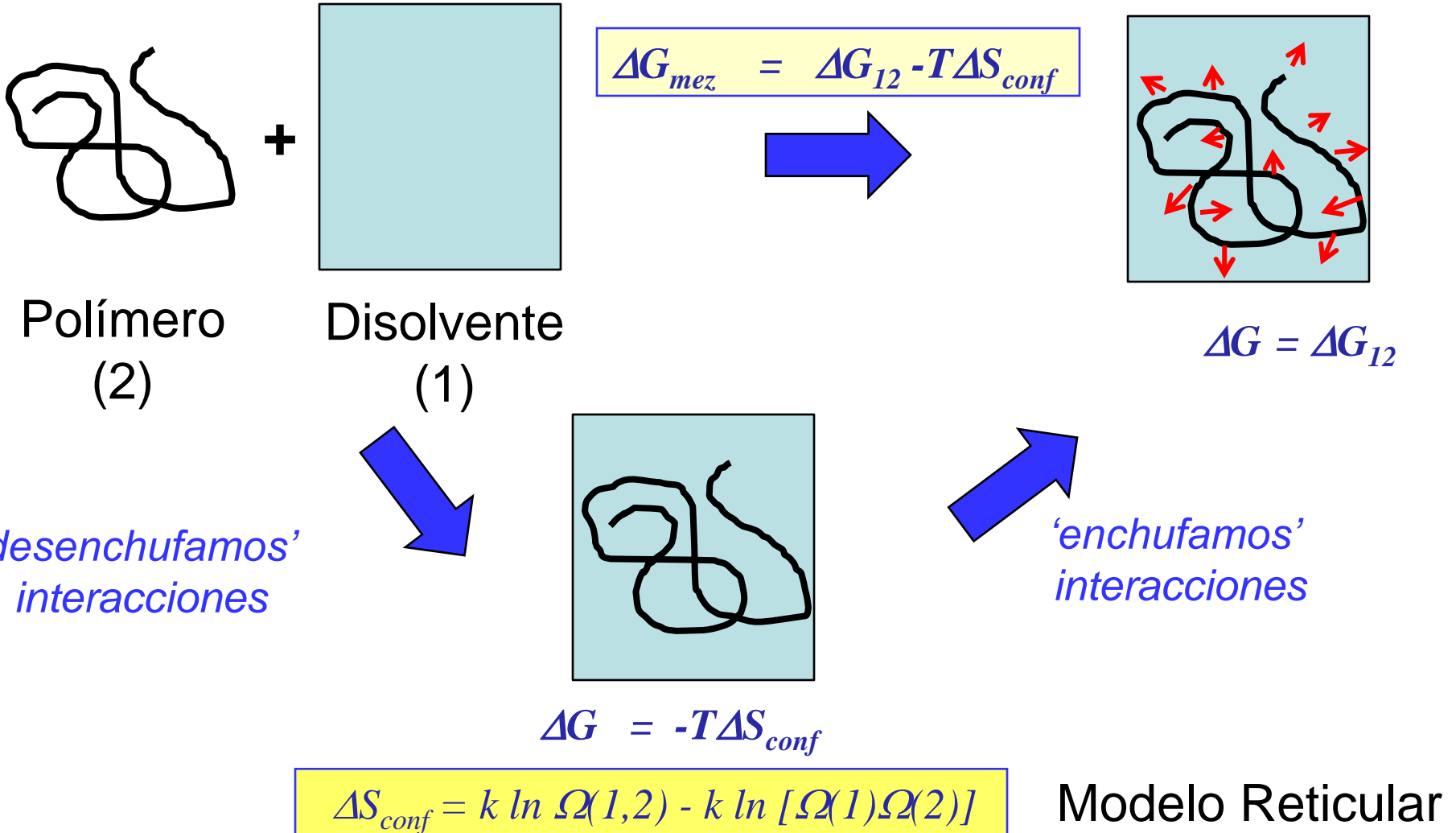


*grandes desviaciones
respecto al
comportamiento ideal !*

$$\Delta H \neq 0 \quad \Delta V \neq 0 \quad \Delta S \ll \Delta S_{ideal}$$

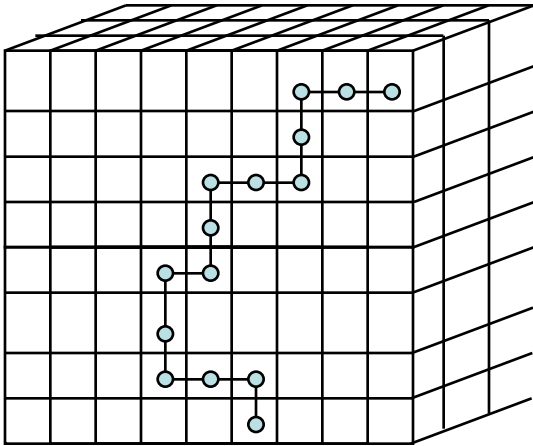
Termodinámica

Teoría Flory-Huggins

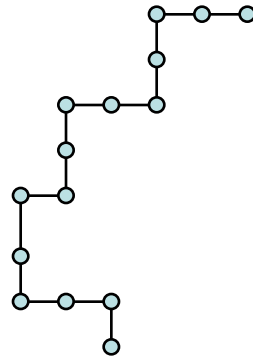


Termodinámica

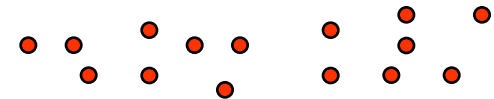
Modelo reticular



polímero



soluto convencional



$N_0 = n^\circ$ total de celdillas

$N_1 = n^\circ$ moléculas disolvente

$N_2 = n^\circ$ moléculas soluto

Z índice coordinación de la red

1 molécula de dte en 1 celdilla

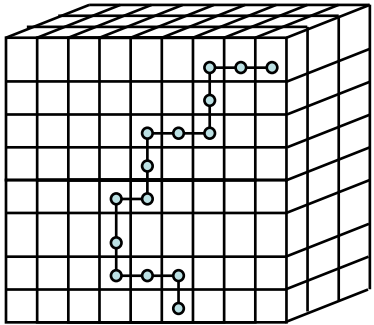
1 molécula de sto en r celdillas

$$r = \frac{V_{\text{molar pol}}}{V_{\text{molar disolv.}}}$$

$$N_0 = N_1 + rN_2$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \ln \Omega(1,2) - k \ln[\Omega(1)\Omega(2)]$$

Termodinámica



$\Omega(1,2) = n^\circ$ modos posibles de colocar N_2 moléculas en el retículo, con la restricción de que cada una de ellas ocupe r celdillas concatenadas

Para la cadena polimérica $j+1$

Primer eslabón $N_0 - jr$

Segundo eslabón $z(1 - p_j) = z(1 - jr/N_0)$

Tercer eslabón $(z-1)(1 - p_j)$

Cuarto eslabón $(z-1)(1 - p_j)$

.....

$$\Omega_{j+1} = (N_0 - jr)z(z-1)^{r-2}(1 - p_j)^{r-1}$$

Para N_2 cadenas poliméricas

$$\Omega(1,2) = \frac{1}{N_2!} \prod_{j=1}^{N_2} \Omega_j$$

Termodinámica

$$\Delta S_{conf} = S_{disolución} - S_{componentes\ puros} = k \ln \Omega(1,2) - k \ln[\Omega(1)\Omega(2)]$$

Modelo reticular



$$\Omega(1,2) = \frac{1}{N_2!} \prod_{j=1}^{N_2} \Omega_j$$

$$\Delta S_{conf} = -k [N_1 \ln(N_1/N_0) + N_2 \ln(rN_2/N_0)]$$

Si $r=1$
Ideal !!!

$$\phi_1 = \frac{N_1 V_1}{N_1 V_1 + N_2 V_2} = \frac{N_1}{N_1 + N_2 r} = \frac{N_1}{N_0}$$



$$\phi_2 = \frac{N_2 V_2}{N_1 V_1 + N_2 V_2} = \frac{r N_2}{N_0}$$

$$\Delta S_{conf} = -k [N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2]$$

Termodinámica

$$\Delta G_{12} = \Delta W_{12} \cdot \text{número de contactos}$$

ΔW_{12} = Energía libre asociada al proceso de formación de un contacto P-D $\frac{1}{2} (1-1 + 2-2) \longrightarrow 1-2$

número de contactos:

Celdas ocupadas por polímero \times celdas contiguas \times fracción ocupada por dte.

$$N_2 r \cdot z \cdot \phi_1$$

χ_1 = parámetro empírico de interacción P-D



$$\Delta G_{12} = \Delta W_{12} \cdot N_2 \cdot r \cdot z \cdot \phi_1$$

$$\Delta G_{12} = \chi_1 \frac{kT}{z} \cdot N_2 \cdot r \cdot \cancel{z} \cdot \phi_1$$

$$\chi_1 = z \cdot \Delta W_{12} / kT$$

$$N_2 r \phi_1 = N_2 r N_1 / N_0 = N_1 \phi_2$$



$$\Delta G_{12} = k T \chi_1 N_1 \phi_2$$

Termodinámica

$$\Delta G_M = \Delta G_{12} - T\Delta S_{\text{conf}}$$

$$\Delta G_{12} = k T \chi_1 N_1 \phi_2$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = -k(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

$$\Delta G_M = k T \chi_1 N_1 \phi_2 + T k(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

Termodinámica

$$\Delta\mu_i = \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$$

$$\Delta\mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{12}}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} - T \left(\frac{\partial \Delta S_M^{\text{conf}}}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2}$$

$$\Delta\mu_1 = RT \left(\underbrace{\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2}_{\text{configuracional}} + \underbrace{\chi_1 \phi_2^2}_{\text{energética}} \right)$$

En un polímero polidisperso r se sustituye por \bar{r}

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

Termodinámica

P (sólido) + D (líquido) → disolución

hinchamiento → gel embebido

separación de cadenas

polímero entrecruzado 3D
STOP

disolución

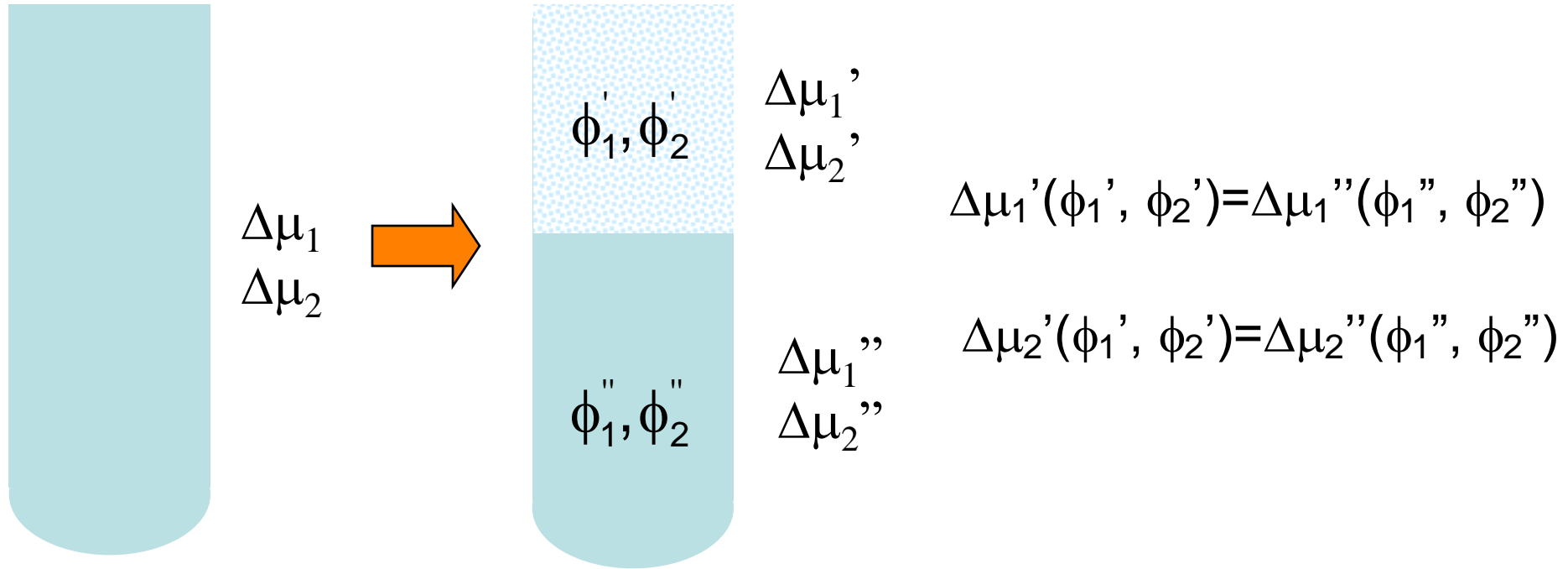
“mal disolvente”

“buen disolvente”

dos fases

una fase

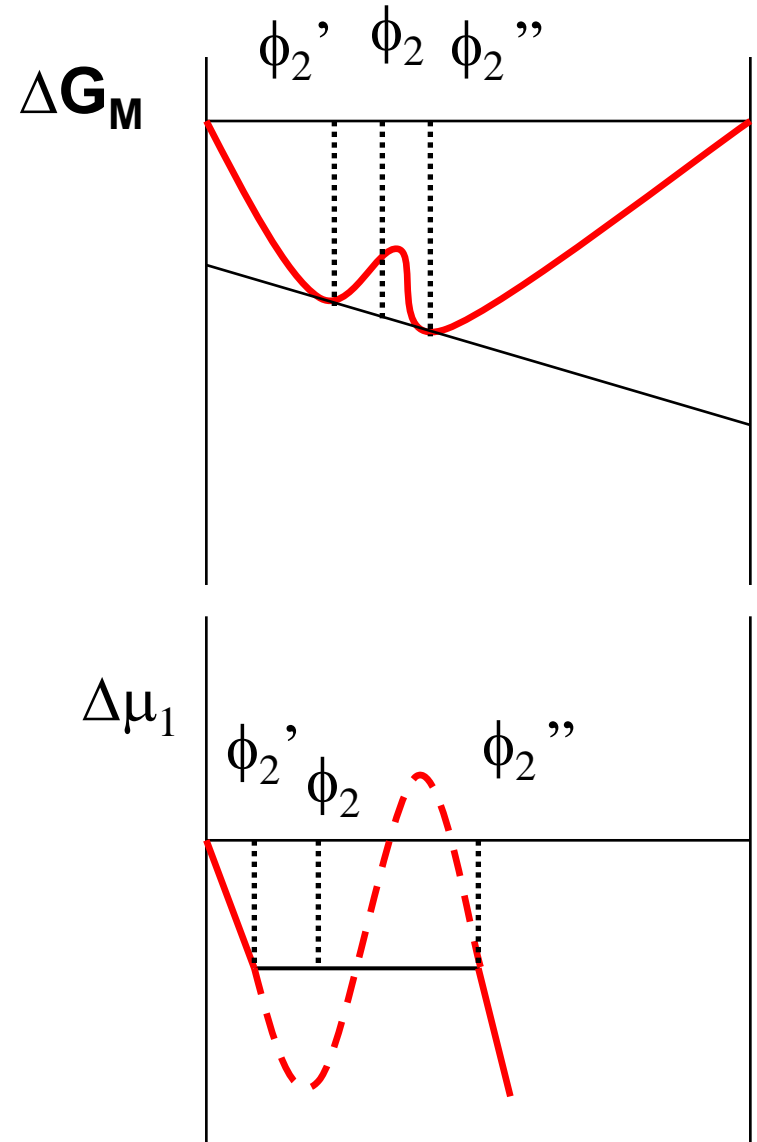
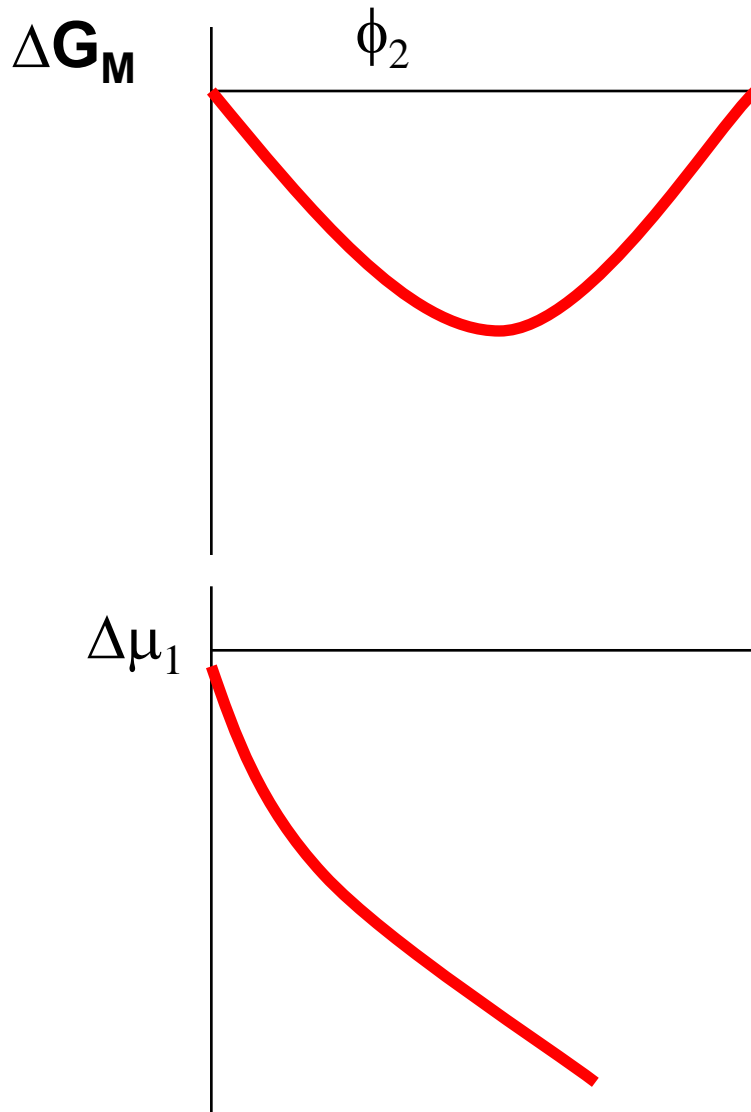
Termodinámica



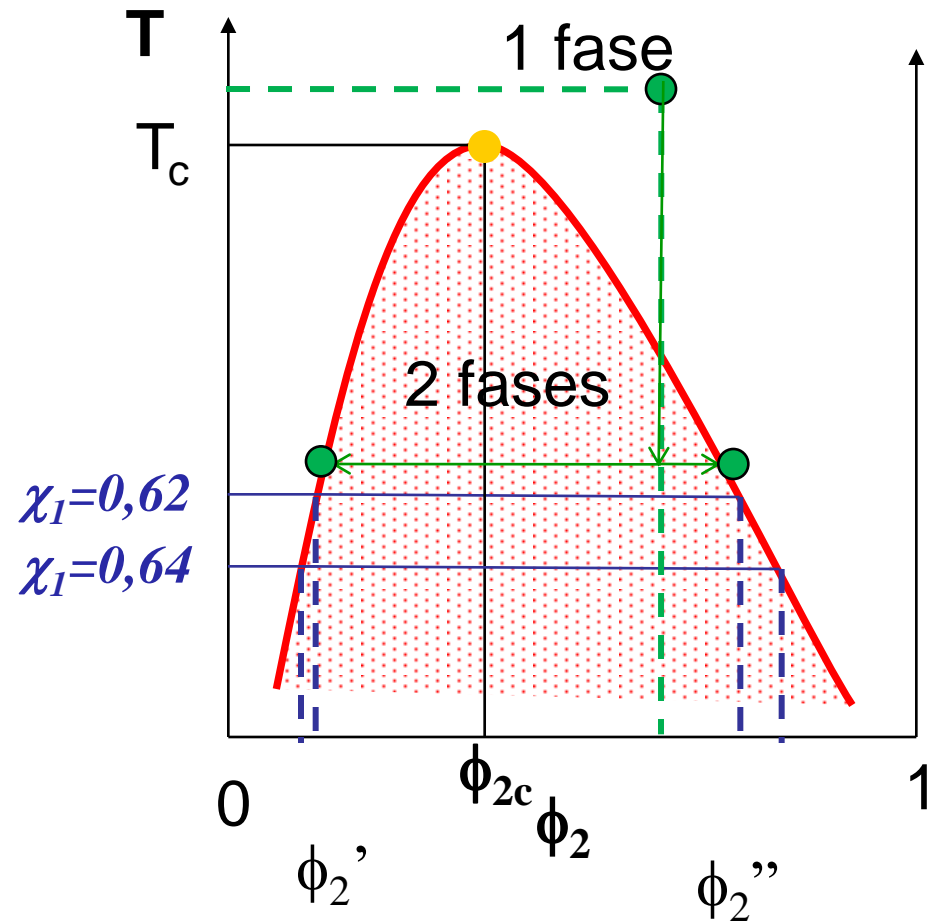
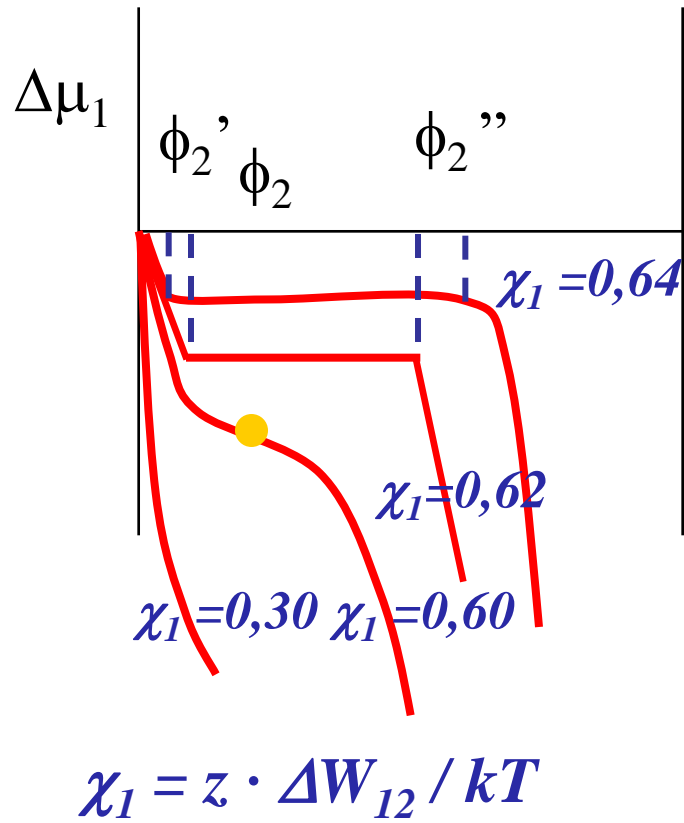
$$\Delta G_M = k_B T \chi_1 N_1 \phi_2 + T k_B (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

$$\Delta\mu_1 = RT \left(\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r_n} \right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right)$$

Termodinámica



Termodinámica



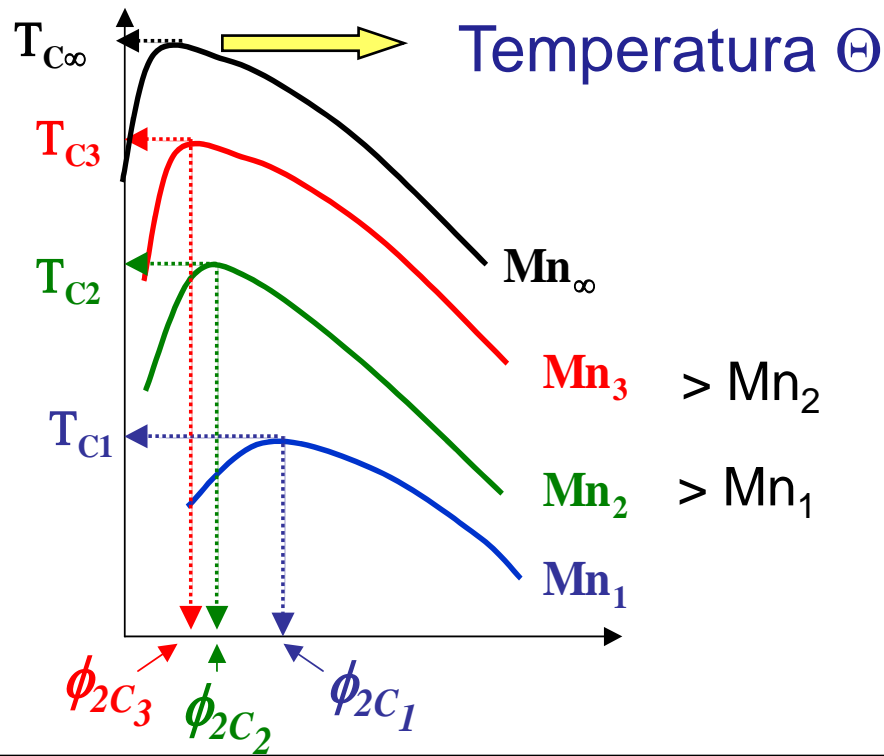
Termodinámica

Punto Crítico

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial \phi_2} &= 0 \\ \frac{\partial^2 \Delta\mu_1}{\partial \phi_2^2} &= 0 \end{aligned} \right\}$$

$$\phi_{2c} = \frac{1}{1 + \sqrt{r_n}}$$

$$\chi_{1c} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{r_n}} \right)^2$$



Termodinámica

Temperatura Θ

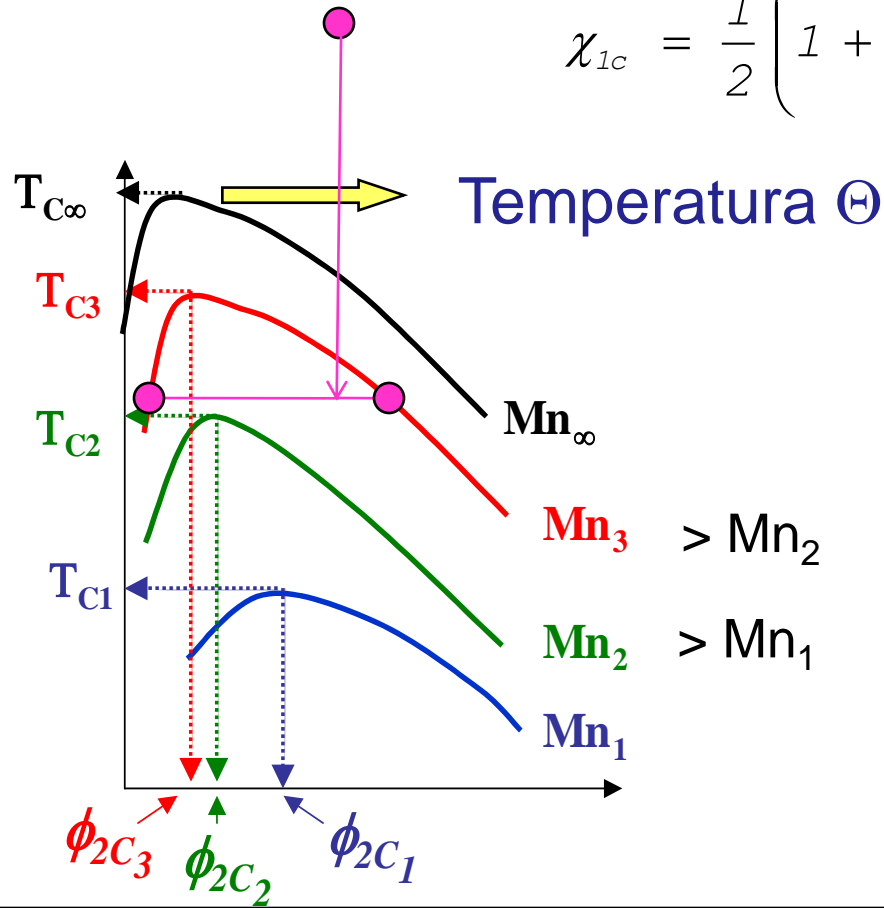
Polímero	Disolvente	Θ (° C)
Caucho natural	2-pentanona	21
Poliisobutileno	tolueno	-13
Poliisobutileno	benceno	24
Polietileno	1-dodecanol	137,3
Polioxietileno	metilisobutilcetona	50
Poliestireno (atáctico)	ciclohexano	34,8
Poliestireno (atáctico)	cicloexanol	83,5
PMMA (atáctico)	acetato de butilo	-20
PMMA (atáctico)	trans-decalina	23,5
PMMA (atáctico)	n-propanol	84,4
PMMA (sindiotáctico)	n-propanol	85,2
Polidimetilsiloxano	n-hexano	-173,2
Polidimetilsiloxano	butanona	19,8
Polidimetilsiloxano	bromobenceno	78,3
Amilopectina	agua	25

Termodinámica

Punto Crítico

$$\phi_{2c} = \frac{1}{1 + \sqrt{r_n}}$$

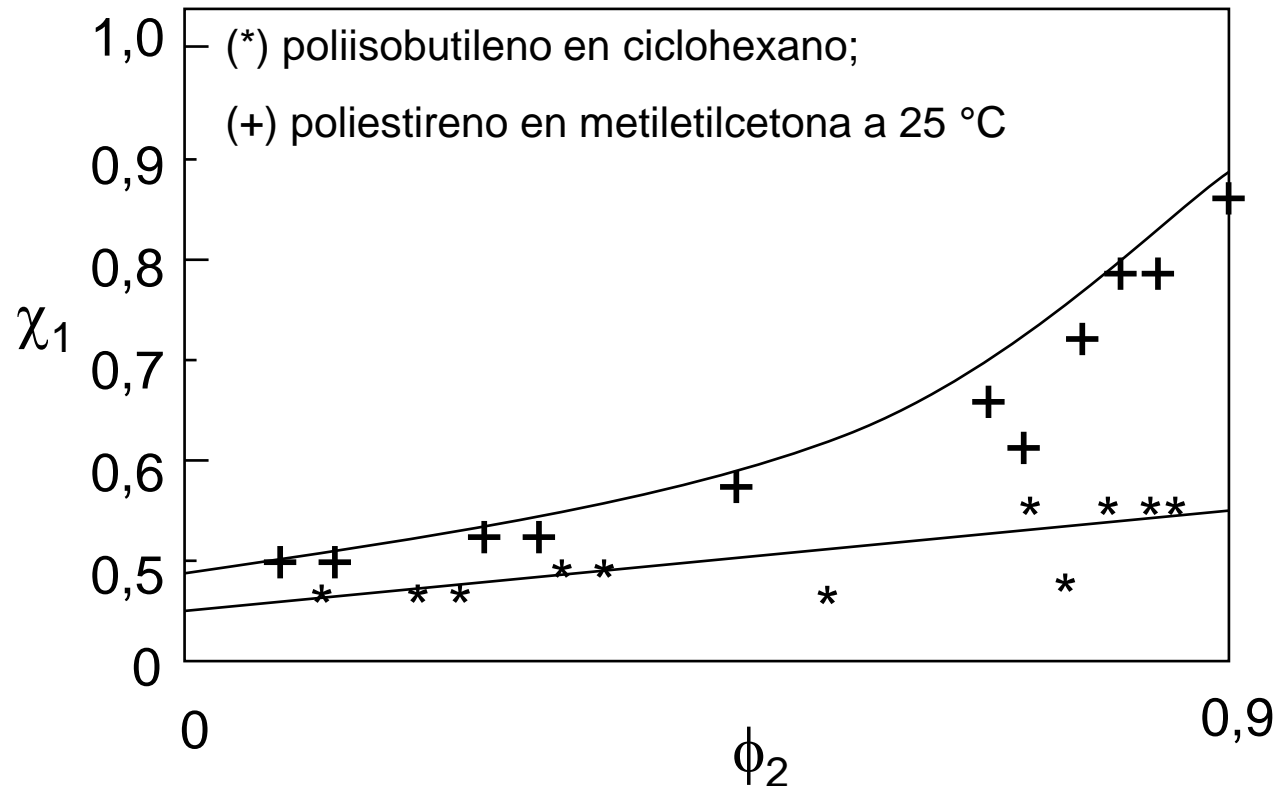
$$\chi_{1c} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{r_n}} \right)^2$$



Termodinámica

Limitaciones de la teoría F-H

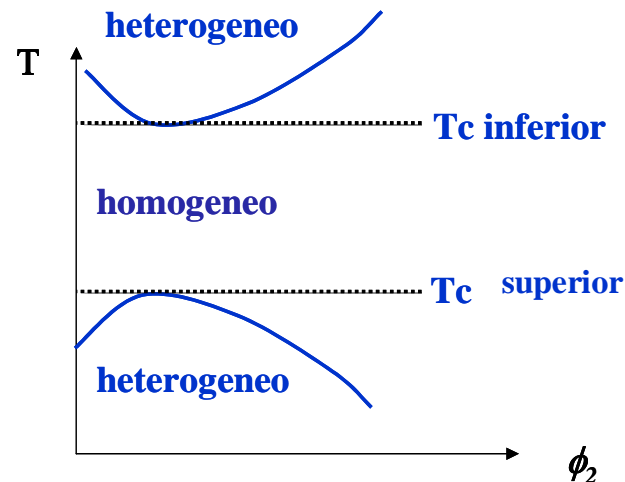
- el parámetro de interacción depende de la concentración de polímero, especialmente si hay interacciones polares



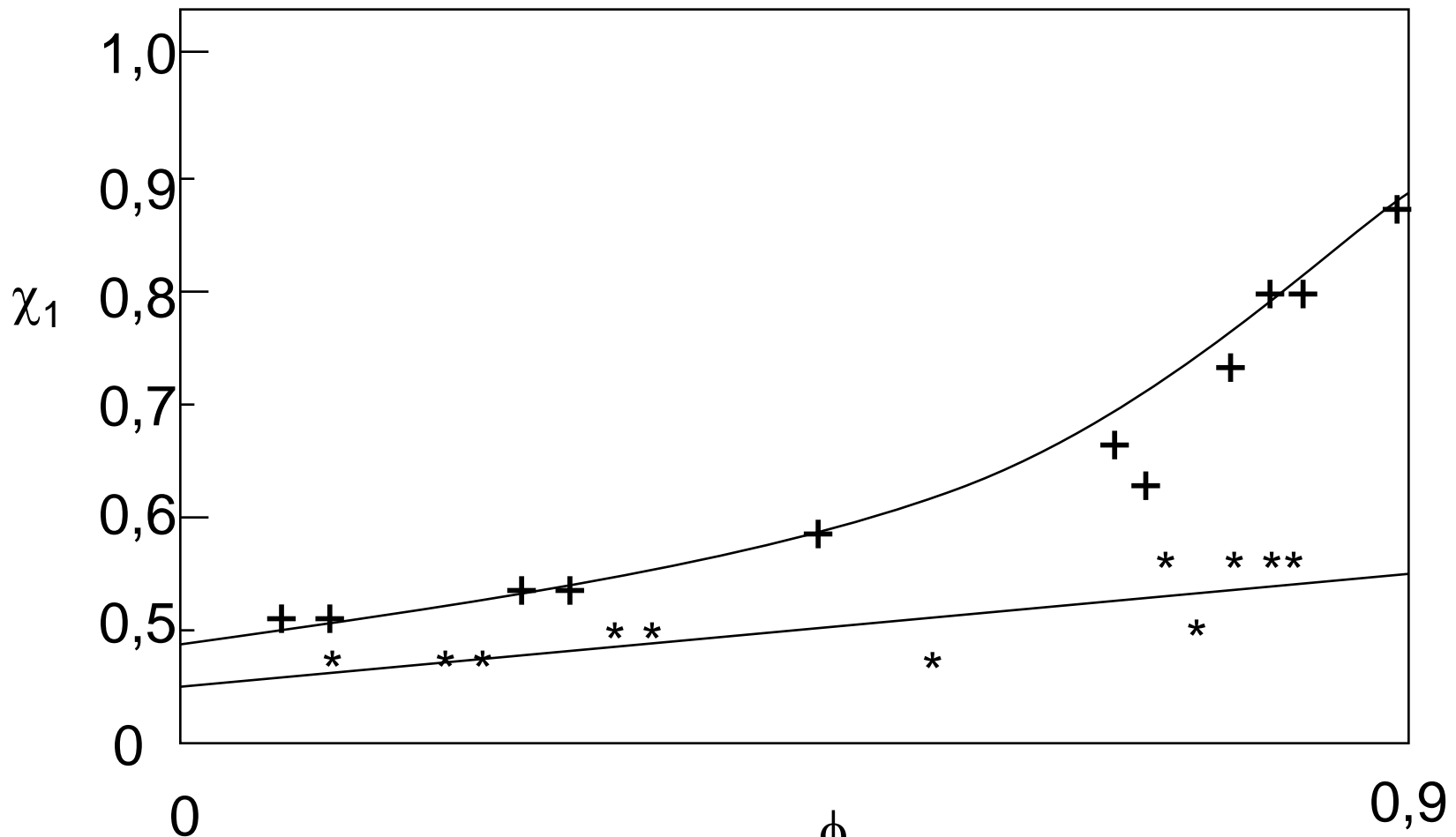
Termodinámica

Limitaciones de la teoría F-H

- el parámetro de interacción depende de la concentración de polímero, especialmente si hay interacciones polares
- La teoría de Flory-Huggins no es válida para disoluciones diluidas donde la densidad de eslabones no es uniforme y falla el cálculo de ΔS_{conf}
- La teoría de Flory-Huggins supone que las disoluciones son endotérmicas ($\chi_1 > 0$) pero hay casos de disoluciones exotérmicas
- La teoría de Flory-Huggins no tiene en cuenta la existencia de sistemas con temperatura crítica inferior



Termodinámica



(*) poliisobutileno en ciclohexano; (+) poliestireno en metiletilcetona a 25 °C

Termodinámica

¿ cómo comprobar la validez de la teoría F-H ?



determinación experimental del potencial químico:

P^v , presión osmótica, etc...



determinación del parametro $\chi_1 = f(T) \neq f(\phi_1)$

Termodinámica

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

F-H funciona cualitativamente para disoluciones no muy diluídas

Termodinámica

$$\Delta S_{\text{configuracional del modelo}} \neq \Delta S_{\text{real}}$$



$$\Delta H_{\text{mezcla}} \neq 0$$

$\Delta H = f$ (interacciones P-D, rotura interacciones P-P + D-D)

Calor de mezcla: P(s) + D(l) \rightarrow disolución de polímero líquida

$$\Delta G = \Delta G_{12} - T\Delta S_{\text{conf}}$$

Termodinámica

$$\Delta G_{mez} = \Delta G_{12} - T \Delta S_{conf}$$

Teoría Flory-Huggins

Termodinámica estadística

+

Modelo reticular

$$\Delta S_{conf} = k \ln \Omega(1,2) - k \ln [\Omega(1)\Omega(2)]$$

*$\Omega = n^\circ$ modos disponer el sistema
(estados igualmente probables)*