

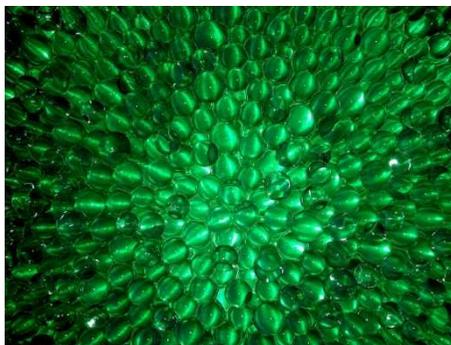


Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA FÍSICA



Enrique Dans. Creative commons
<http://www.flickr.com/photos/edans/1239466879/>

TEMA 7. MACROMOLÉCULAS

Jorge Bañuelos, Luis Lain, Leyre Pérez, Maria Nieves Sánchez Rayo, Alicia Torre, Miren Itziar Urrecha

Dpto Química Física

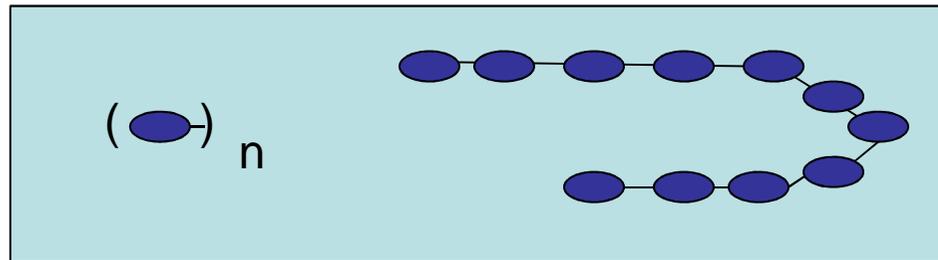
Fundamento teórico

- **Definiciones generales.**
- **Breve historia.**
- **Clasificación, propiedades y aplicaciones.**
- **Síntesis y mecanismos de reacción.**
- **Configuración de la cadena polimérica.
Tacticidad.**
- **Pesos moleculares.**

1. Definiciones generales

En la naturaleza existen **moléculas enormes** llamadas **macromoléculas**. Estas moléculas están formadas por cientos de miles de átomos, por lo que sus **pesos moleculares son muy elevados**.

Los polímeros son un tipo particular de macromolécula que se caracteriza por tener una unidad que se repite a lo largo de la misma.

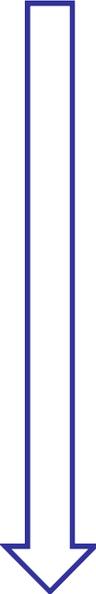


Polímero: Es una macromolécula formada por la unión de moléculas de menor tamaño que se conocen como monómeros.

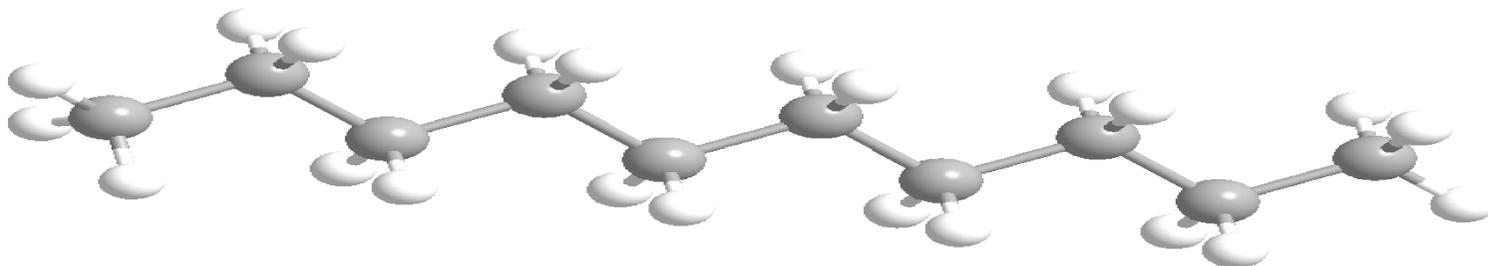
La unión de todas estas pequeñas moléculas dan lugar a una estructura de constitución repetitiva en el polímero y la unidad que se repite regularmente a lo largo de toda la molécula, se conoce con el nombre **de unidad constitucional repetitiva (ucr) o unidad monomérica**.

Los monómeros se combinan entre si mediante un proceso químico, llamado **reacción de polimerización**

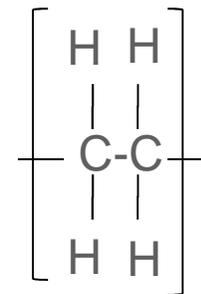
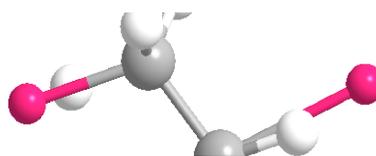
La longitud de la cadena del polímero viene determinada por el número de ucr que se repiten en la cadena. **Esto se llama grado de polimerización (X), y su peso molecular viene dado por el peso de la unidad constitucional repetitiva multiplicado por el grado de polimerización**

<u>Número de Carbonos/cadena</u>		<u>Propiedades de la serie de los alcanos</u>	
1-4	⇒	Gas	 <p>Aumento longitud cadena</p> <p>Cambio propiedades</p>
5-16	⇒	Líquido	
16-25	⇒	líquido de viscosidad alta	
25-50	⇒	Ceras parafinas	
1000-3000	⇒	Plásticos duros	

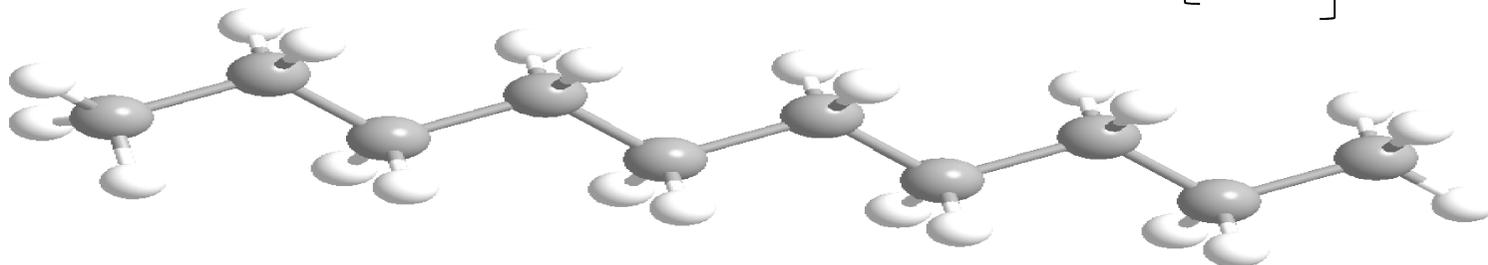
Introducción a las macromoléculas



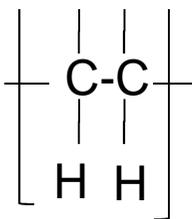
Unidad estructural repetitiva



Grupo termin



Grupo erminal



4

Grado de polimerización

Introducción a las macromoléculas

<i>Structure</i>	<i>Chemical Name</i>	<i>Trade Name or Common Name</i>
$(\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---})_n$	polyethylene	
$(\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---})_n$	poly(tetrafluoroethylene)	Teflon
$(\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---})_n$	polypropylene	Herculon
$(\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---})_n$	polyisobutylene	butyl rubber
$(\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\text{---})_n$	polystyrene	

Introducción a las macromoléculas

$\left(\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\text{---} \right)_n$	polyacrylonitrile	Orlon
$\left(\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{---} \right)_n$	poly(vinyl chloride)	PVC
$\left(\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---} \right)_n$	poly(methyl acrylate)	
$\left(\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---} \right)_n$	poly(methyl methacrylate)	Plexiglas, Lucite
$\left(\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{---CH}_2\text{---} \right)_n$	polybutadiene	
$\left(\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{---CH}_2\text{---} \right)_n$	polychloroprene	neoprene
$\left(\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{---CH}_2\text{---} \right)_n$	poly(<i>cis</i> -1,4-isoprene)	natural rubber

2. Breve historia

Desde la antigüedad

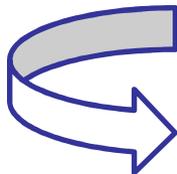
- El asfalto era empleado en el oriente medio en tiempos bíblicos.
- El látex era conocido por los mayas. Colón y otros exploradores quedaron fascinados con este material y lo trajeron a Europa.

- Al látex de los mayas se le encontraron algunas aplicaciones, siendo las mas importantes aquellas derivadas del **descubrimiento de su proceso de vulcanización**. Este descubrimiento tuvo lugar de forma accidental por el norteamericano **Charles Goodyear** en 1839 y dió origen a la industria del caucho.

[GST HBK
public domain.
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Used_tires.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Used_tires.jpg)



- En el siglo XIX tuvo lugar el descubrimiento de la **nitrocelulosa** en 1846 por Christian Schönbein.
- En el mismo año se pudo obtener el **celuloide** en 1860 y que permitió la fabricación de peines y películas fotográficas entre otras cosas. A partir del celuloide, se fabricaron las primeras bolas de billar en 1869, y en 1875 Alfred Nobel descubre la dinamita.
- Leo Baekeland descubrió en 1907 una **resina termoestable preparada por reacción entre el fenol y formaldehído a la que denominó bakelita.**



Todos estos descubrimientos sirvieron de estímulo a otros en la búsqueda de nuevos materiales

• En la década de los 30 Wallace Hume Carothers (Du Pont) obtiene la primera fibra sintética, una poliamida sintética denominada **Nylon**.

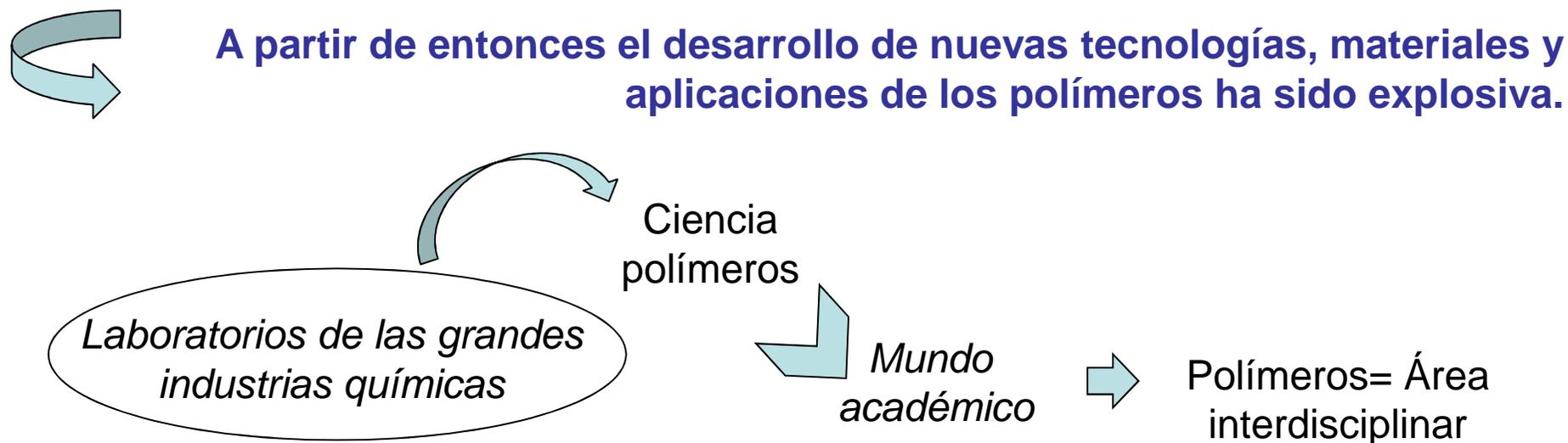
• Mientras tanto, Bayer en Alemania hacía avances significativos en el campo de **los poliuretanos**. En esos años también se descubrió el **teflón** y el **poli metacrilato de metilo**.

Sin embargo, **se creía que los polímeros eran agregados moleculares** de muchas moléculas pequeñas y sus propiedades se atribuían a diversas fuerzas atractivas que mantenían unidos a sus componentes.

El **concepto de polímero**, tal y como lo conocemos en la actualidad se debe a **Staudinger**, quien en **1920 introdujo por primera vez la idea de una cadena macromolecular constituida por enlaces covalentes**. En reconocimiento a su trabajo Staudinger recibió el premio Nobel en 1953.

En 1955 gracias a los trabajos combinados de **Karl Ziegler y Giulio Natta** se obtuvo un polipropileno cristalino y surgió el concepto de estereorregularidad que les valió la concesión del premio Nobel en 1955.

Posteriormente las investigaciones **Paul J. Flory**, también le hicieron acreedor del premio Nobel en 1974.

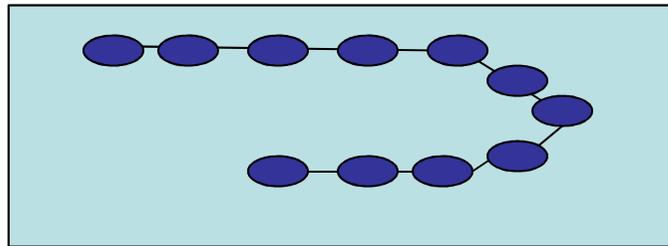


3. Clasificación propiedades y aplicaciones

Tipos de polímeros: naturaleza de los monómeros

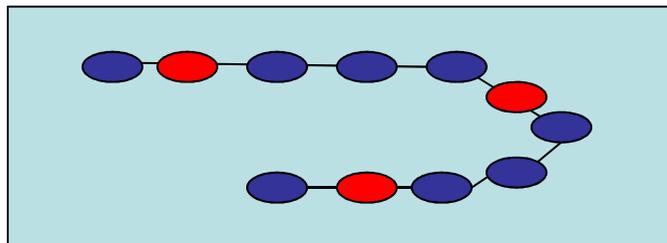
Homopolímeros

Todos los monómeros que los constituyen son iguales .



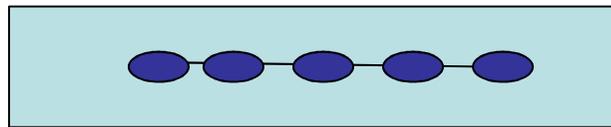
Copolímeros

Están formados por 2 o más monómeros diferentes.

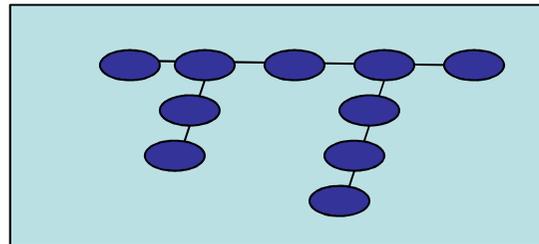


Tipos de polímeros: Estructura de la cadena

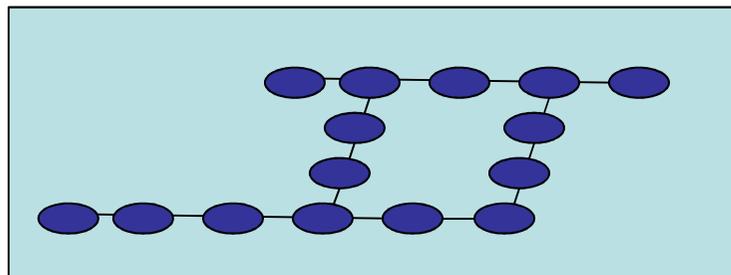
Lineal: Se repite siempre el mismo tipo de unión .



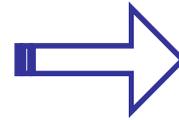
Ramificado: Con cadenas laterales unidas a la principal.



Entrecruzado: Si se forman enlaces entre cadenas vecinas.



La presencia de ramificaciones



**propiedades físicas del
polímero**

- **Disminución en la cristalinidad:**

Los polímeros ramificados no pueden acomodarse fácilmente en una red cristalina como lo hacen los polímeros lineales.

- **Disminución de la solubilidad:**

Los polímeros ramificados son mucho menos solubles que sus homólogos lineales y los polímeros entrecruzados son materiales insolubles.

- **El entrecruzamiento** es usado para impartir buenas propiedades elásticas en algunos elastómeros, así como también para proporcionar rigidez y estabilidad dimensional a algunos materiales llamados termoplásticos.

Los polímeros sintéticos se pueden clasificar en tres diferentes tipos de materiales:

Elastómeros: Sustancias que poseen elasticidad (caucho). Se emplean para fabricar gomas, mangueras o neumáticos.

Fibras: Materiales capaces de orientarse para formar filamentos largos y delgados como el hilo. Tienen su principal aplicación en la industria textil .

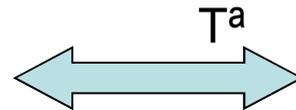
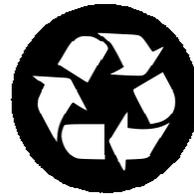
Plásticos: Son polímeros que pueden ser moldeados a presión y transformados en diversos objetos con formas diferentes.

Los polímeros sintéticos se pueden clasificar de acuerdo con su comportamiento a temperaturas altas en:

TERMOPLÁSTICOS

Tg: Transición vítrea

SE ABLANDAN



LÍQUIDO

Movilidad de las cadenas

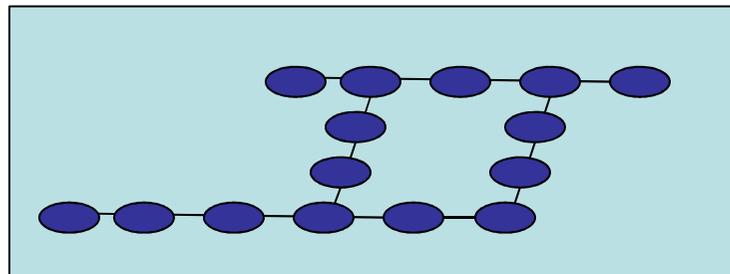


MOLDEABLES (UNA Y OTRA VEZ)

TERMOESTABLES



RUPTURA ESTRUCTURA



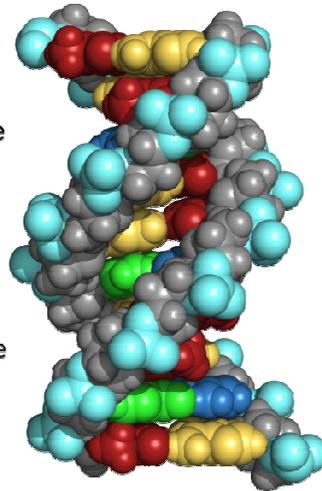
De acuerdo con su naturaleza natural ó sintética:

NATURALES

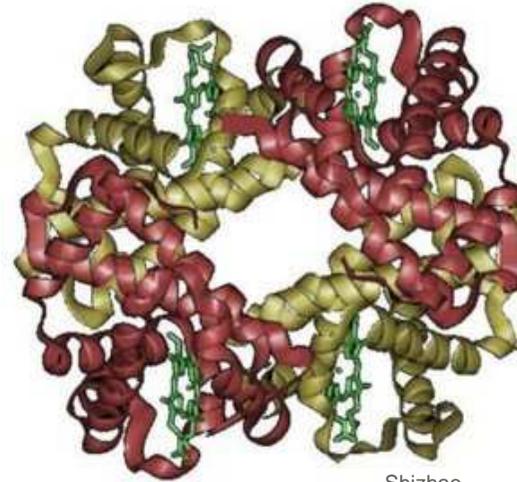
ADN

große Furche

kleine Furche



Allen Gathman, (CC BY-NC-SA 2.0)
<http://www.flickr.com/photos/>

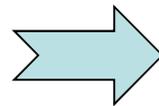


HEMOGLOBINA

Shizhao
User:Kku
Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported license
<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hemoglobin.jpg>

SINTÉTICOS

primeras síntesis

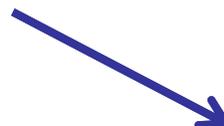


obtención de sustitutos de macromoléculas naturales como el caucho y la seda

En sólo unas pocas décadas



Propiedades inimaginables



Cientos de materiales



Cjp24
public domain
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plastic_object_s.jpg

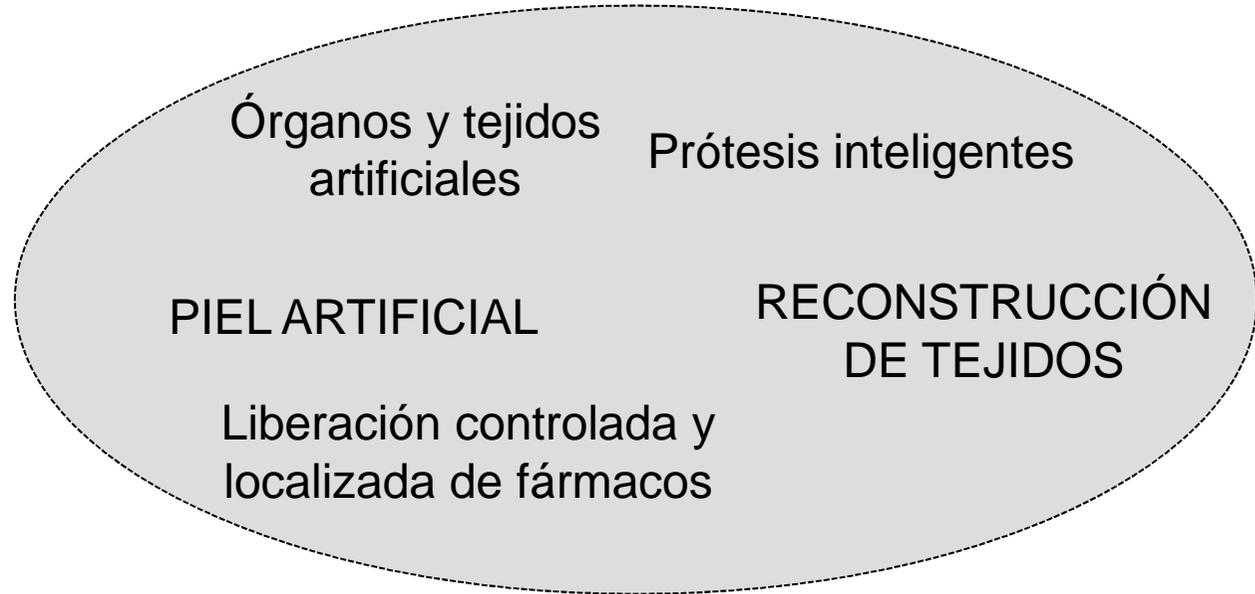
APLICACIONES POLÍMEROS SINTÉTICOS

- todos los ámbitos del desarrollo y la elaboración de productos.
- sustituyendo materiales usados tradicionalmente, tales como la madera, metales y materiales cerámicos.
- medicina, ingeniería, agricultura, etc.
- en objetos de uso diario, como recipientes y utensilios de todo tipo.

- **Envases...**
- **Ropa...**
- **Juguetes....**
- **Construcción...**
- **Biomedicina...**
- **Electrónicos...**
- **Automoción...**
- **Equipamiento deportivo...**
- **Agricultura...**

Materiales del futuro

BIOMEDICINA



FUENTES RENOVABLES

Polímeros fabricados por **bacterias**

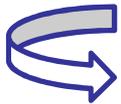
POLÍMEROS INTELIGENTES

Polímeros biodegradables

POLÍMEROS CONDUCTORES

4. Síntesis y mecanismos de reacción

MECANISMOS DE REACCIÓN



depende de la estructura química de los monómeros que les dan origen



la mayoría de estos mecanismos, son los mismos que se observan en las reacciones químicas de moléculas orgánicas sencillas.

*Los procesos de polimerización fueron clasificados originalmente por **Carothers en 1929 como polimerización por condensación y adición**, basándose en la comparación de la fórmula molecular de los polímeros obtenidos con la de los monómeros de los cuales fueron formados.*

Sin embargo un mismo polímero puede obtenerse por condensación, por adición o por apertura de anillo.



*Para evitar esta ambigüedad **Flory en 1953** proporcionó una nueva base para la clasificación, de acuerdo al mecanismo de la polimerización, definiéndolos como **polimerización en etapas y polimerización en cadena**.*

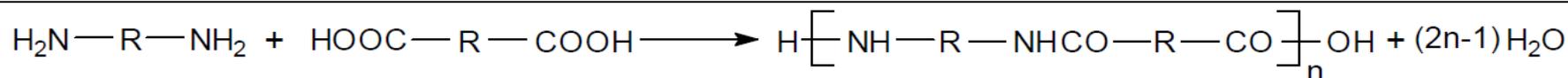
Las características generales de **LA POLIMERIZACIÓN EN ETAPAS** son las siguientes:

A) La polimerización transcurre mediante reacción entre grupos funcionales, usualmente de distinta naturaleza.

tales como hidroxilo (-OH), cloruros de acilo (-COCl), carboxilo (-COOH), amina (-NH₂), etc.

B) Por lo general tiene lugar la eliminación de una molécula pequeña.

C) El grupo funcional resultante de la reacción de los grupos funcionales de los monómeros forma parte de la cadena principal del polímero, repitiéndose ininterrumpidamente a lo largo de ella.



D) En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción consiste en una distribución continua de tamaños moleculares que comprende desde el mismo monómero hasta polímero de elevado peso molecular.

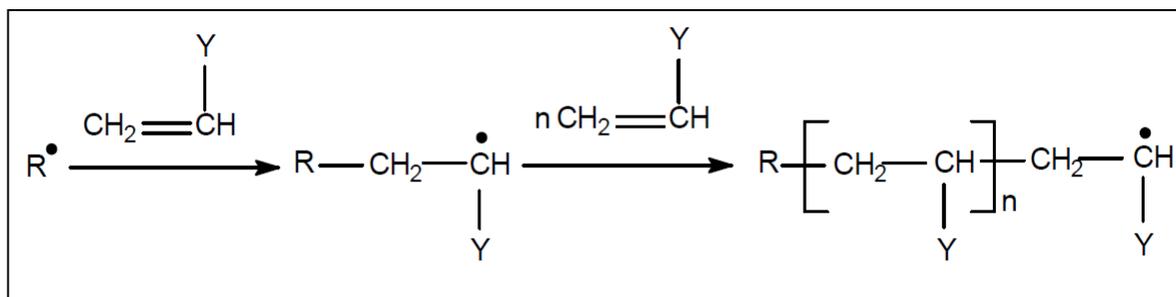
Tabla 2.1. Resumen de algunas policondensaciones.

Grupos funcionales de los monómeros	Grupo funcional del polimero	Grupo que se elimina	Tipo de polimero
$-\text{CO}-\text{X} + -\text{NH}_2$	$-\text{CO}-\text{O}-$	HX	Poliámidas
$-\text{CO}-\text{X} + -\text{OH}$	$-\text{CO}-\text{NH}-$	HX	Poliésteres
$-\text{N}=\text{C}=\text{O} + \text{OH}$	$-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}$	-	Poliuretanos
$-\text{XCO}-\text{X} + \text{OH}$	$-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$	HX	Policarbonatos
$-\text{X}-\text{CO}-\text{X} + -\text{NH}_2$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$	HX	Poliureas
$-\text{CO}-\text{OH} + -\text{CO}-\text{OH}$	$-\text{CO}-\text{O}-\text{OC}-$	H_2O	Polianhídridos
$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- + \text{ArOH}$	$-\text{ArO}-$	H_2O	Epoxi

Características más relevantes de la POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA :

a) La polimerización transcurre mediante la adición continua de monómero a una cadena en crecimiento, que contiene un extremo activado hasta el momento de su terminación.

b) La reacción transcurre sin pérdida de materia, por lo que la unidad constitucional repetitiva del polímero y el monómero presentan una estequiometría idéntica.



c) En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción tiene una composición constituida por monómero y polímero de elevado peso molecular.

Introducción a las macromoléculas

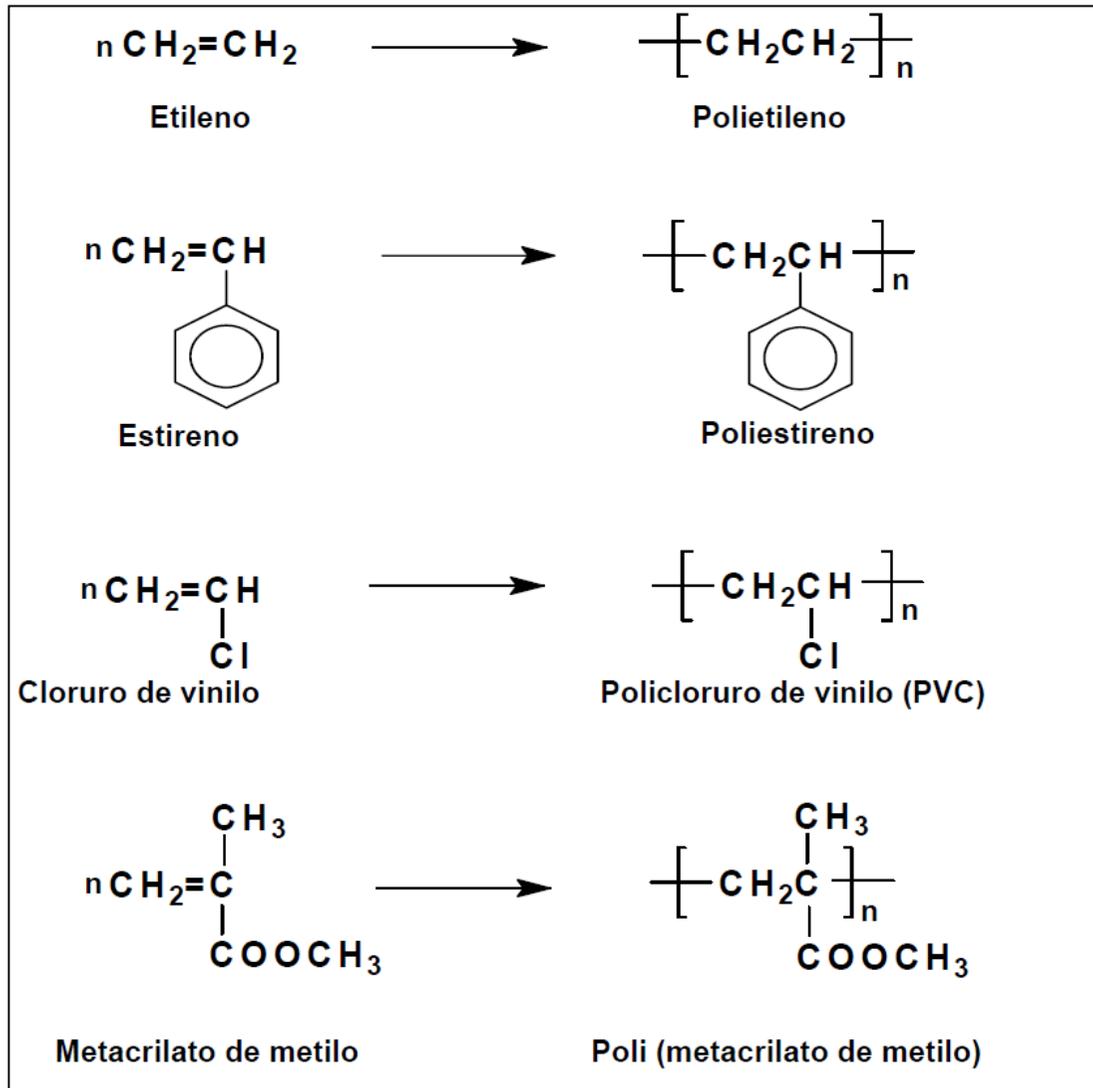
POLIMERIZACIÓN EN ETAPAS

- A través de toda la matriz de reacción entre monómeros, oligómeros y polímeros.
- Grados de polimerización bajos-moderados.
- Monómero se consume rápido y el PM aumenta lento.
- No hay iniciación, no terminación
- Grupos finales todavía reactivos.

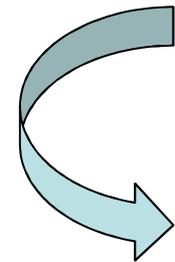
POLIMERIZACIÓN EN CADENA

- Adición de monómero a unas unidades limitadas de cadenas en crecimiento.
- Grado polimerización puede ser muy alto.
- Monómero se consume lentamente pero el PM crece rápido.
- Normalmente hay terminación.

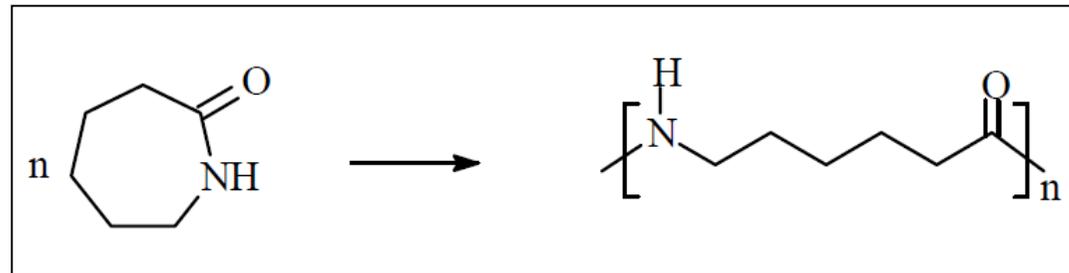
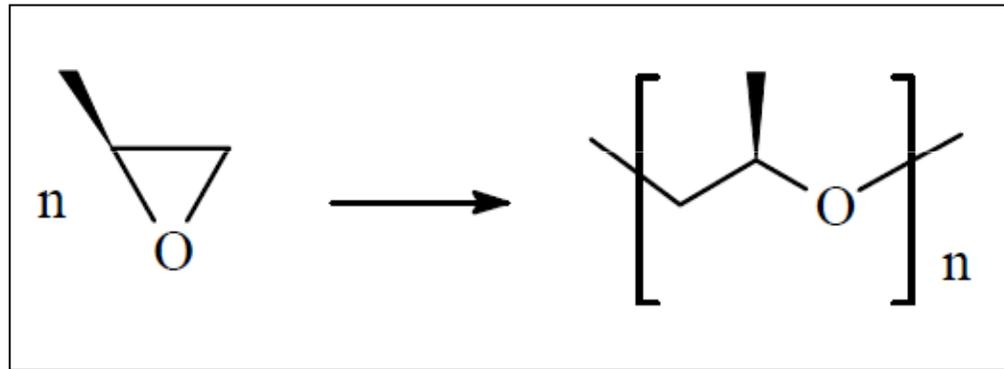
Introducción a las macromoléculas



Los monómeros vinílicos, compuestos que contienen dobles enlaces, pueden polimerizar por reacción en cadena mediante adición al doble enlace :



Los monómeros cíclicos pueden polimerizar por apertura del anillo, como en el óxido de propileno o de la ϵ -caprolactama .



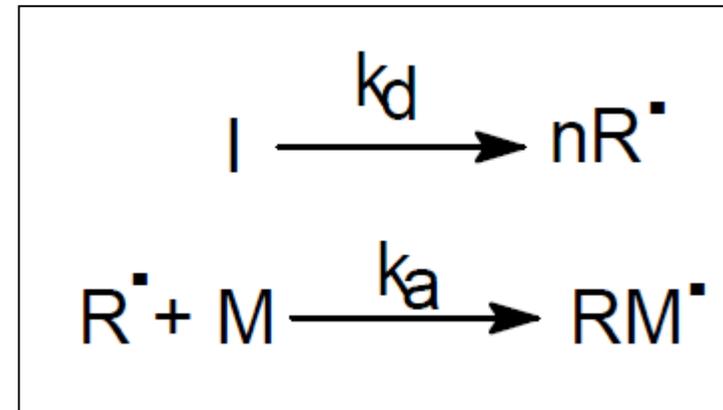
MECANISMO de la polimerización en cadena

La polimerización implica la **adición de radicales libres al doble enlace** del monómero y se lleva a cabo mediante tres etapas bien diferenciadas: **iniciación, propagación y terminación**.

a) Iniciación:

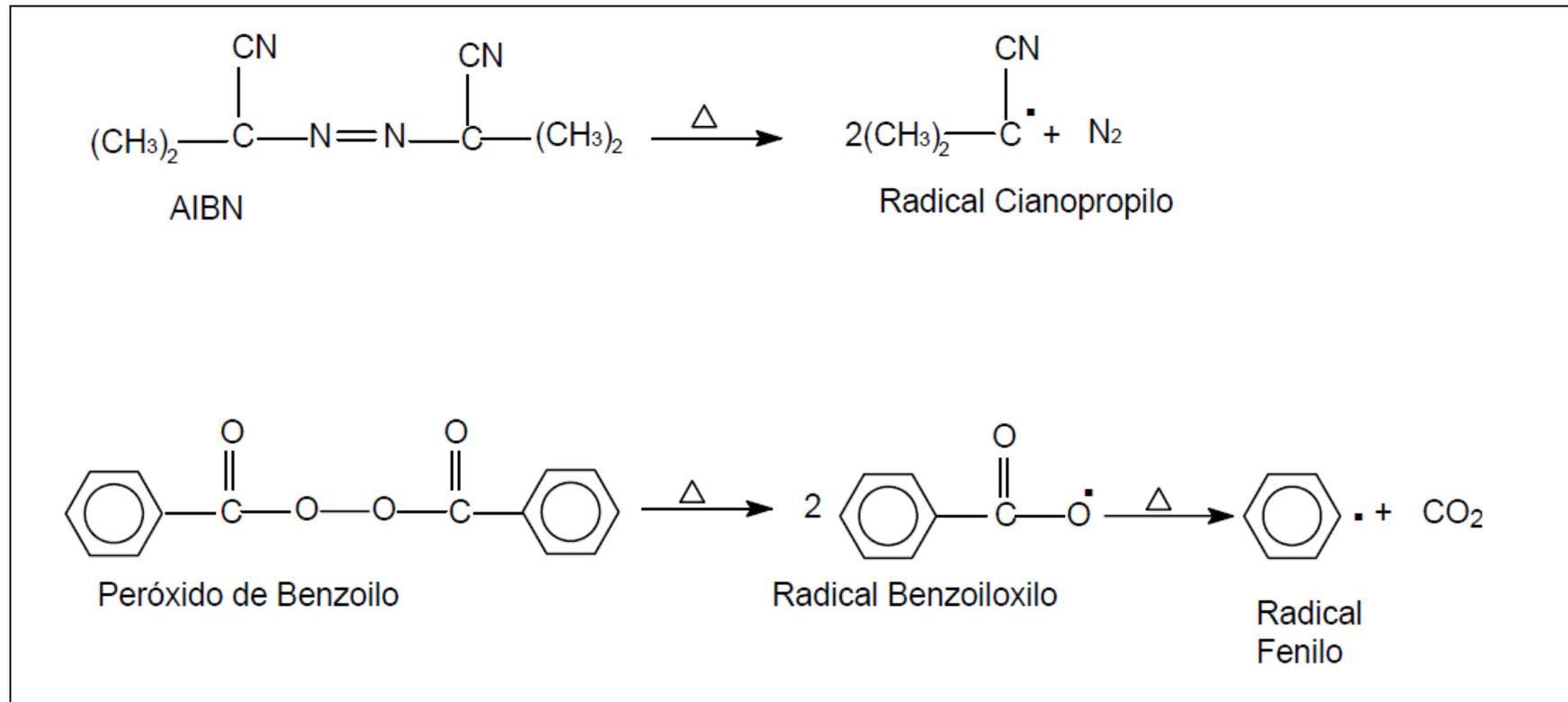
Esta fase involucra la creación del centro activo del radical libre y normalmente tiene lugar en dos pasos:

- **formación de radicales libres** a partir del iniciador.
- **adición** de uno de estos radicales libres a una molécula de monómero:.



Donde I representa el iniciador, R· al radical libre formado en la descomposición del primero, M el monómero y k^d y k^a las constantes de descomposición del iniciador y de iniciación respectivamente.

Los radicales se pueden generar mediante la descomposición térmica o fotoquímica de sustancias como peróxido de benzoílo (PB) o del azobisisobutironitrilo (AIBN).



Introducción a las macromoléculas

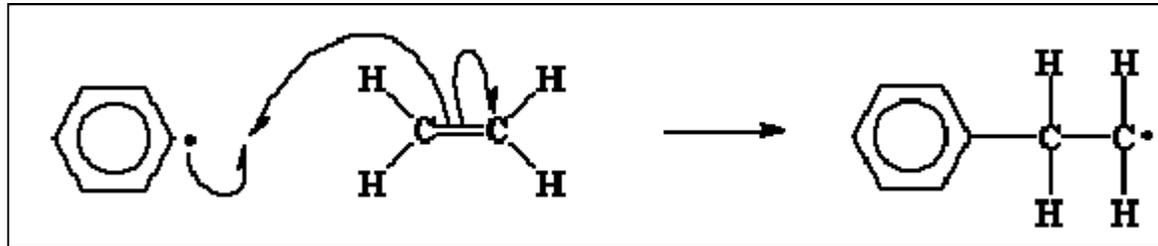


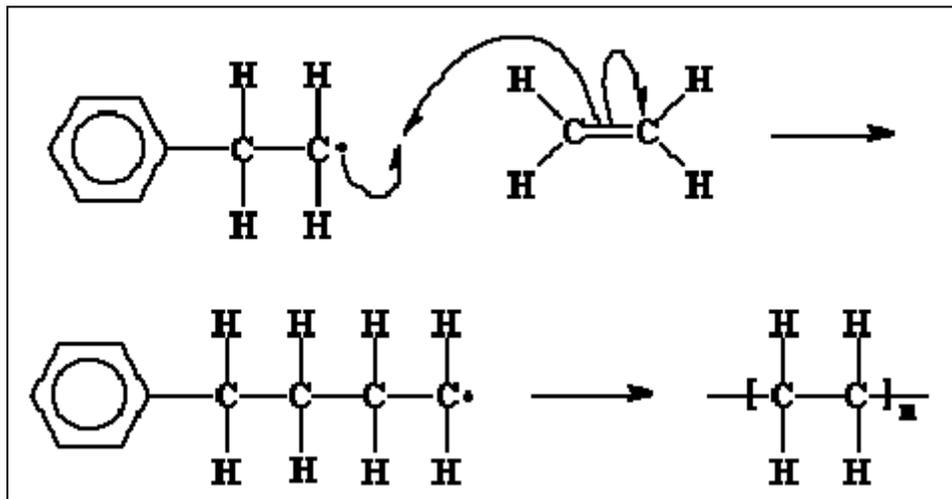
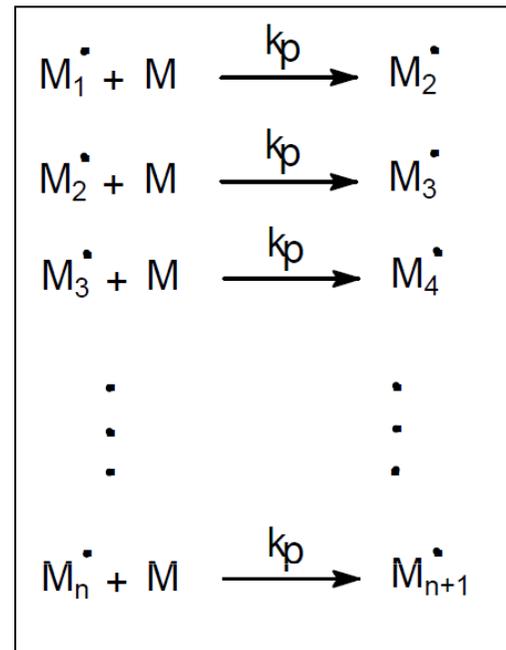
Tabla 2.2. Tiempo de vida media iniciadores en función de la temperatura.

Iniciador	50°C	60°C	70°C	85°C	100°C	115°C	130°C
Azobisisobutironitrilo	74 h	17 h	4,8 h		7,2 min		
Peróxido de benzoilo	86 h	7 h	7,3 h	1,4 h	19,8 mi		
Peróxido de acetilo	158 h		8,1 h	1,1 h			
Peróxido de laurilo	47,7 h	12,8 h	3,5 h	31			
t-butil peracetato				88 h			
Peróxido de cumilo						113 h	1,7 h
peróxido terc-butilo					218 h	34 h	6,4 h
Hidroperóxido terc-					338 h		

b) Propagación

En esta etapa se van añadiendo moléculas de monómero al monómero radical formado en la etapa de la iniciación y la cadena va creciendo tal como se indica:

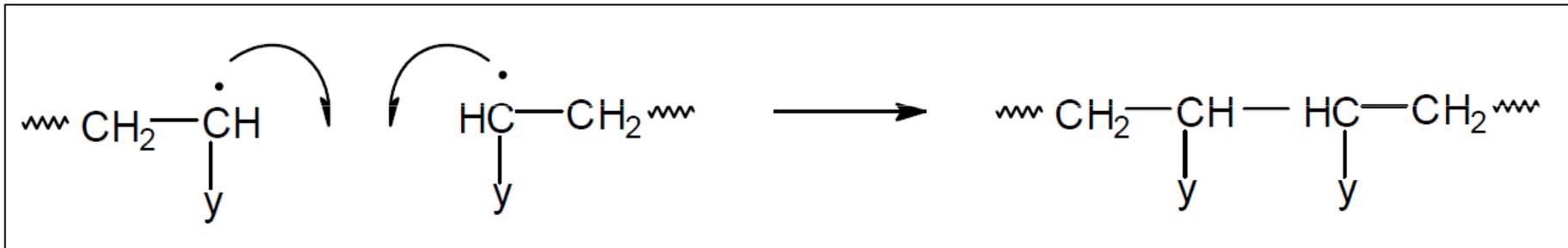
siendo k_p la constante de propagación.



c) Terminación

En esta etapa se termina el crecimiento de la cadena del polímero.

- **POR ACOPLAMIENTO**



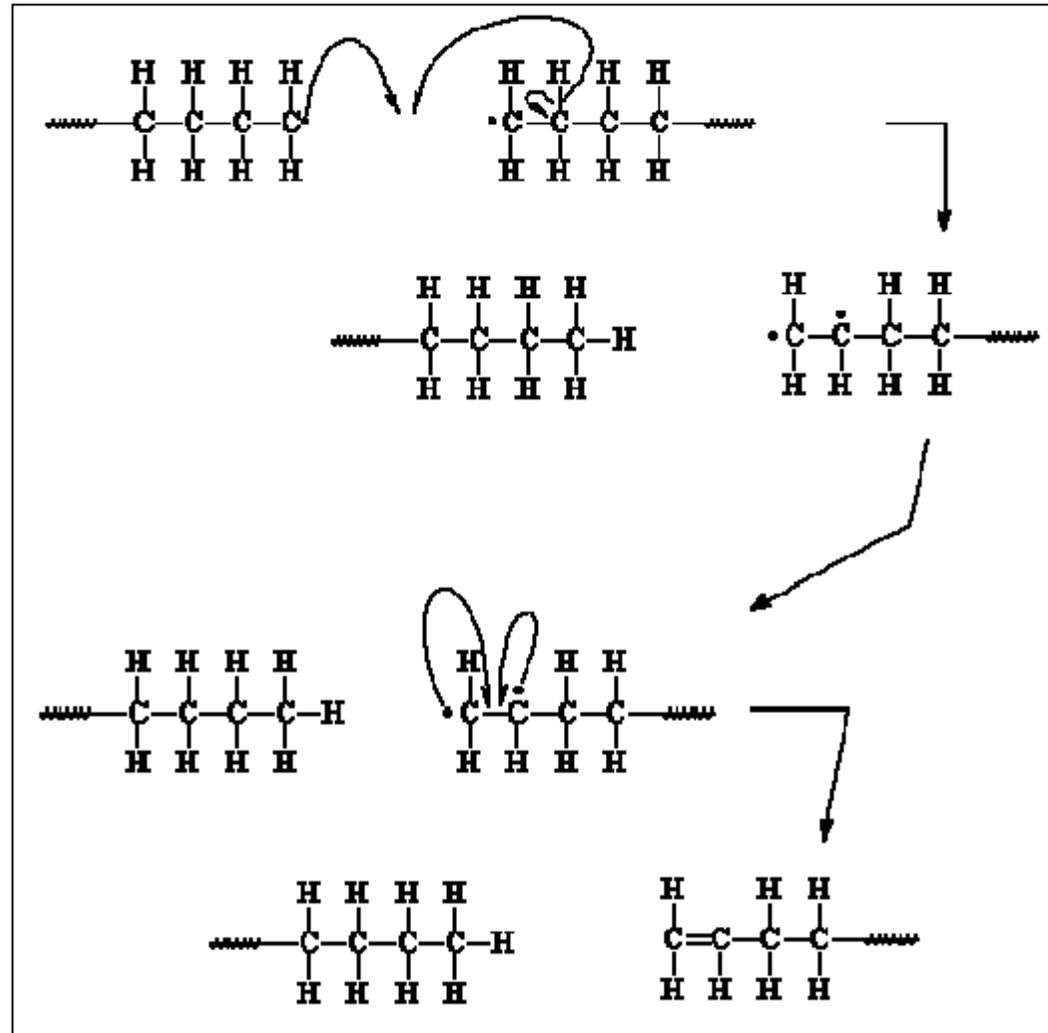
Los dos electrones desapareados se unirán para formar un par y se establecerá un nuevo enlace químico que unirá las respectivas cadenas.

- POR DESPROPORCIONAMIENTO**

El electrón desapareado de una de las cadenas se une a un electrón del enlace C-H del átomo de carbono *vecino al otro carbono radical*.

El carbono terminal de la primera cadena cumple el octeto, mientras que la segunda cadena forma un doble enlace terminal.

En general ocurren ambos tipos de reacciones de terminación pero en diferentes magnitudes, dependiendo de las condiciones.



La mayoría de polimerizaciones en etapas



Procesos de condensación

La mayoría de polimerizaciones en cadena



Procesos de adición

Hay excepciones: IUPAC

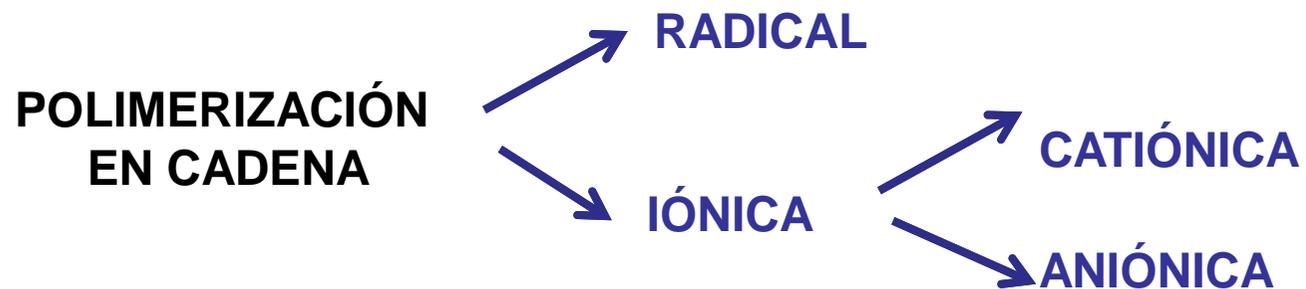
Policondensación

Poliadición

Reacción en cadena

Polimerización en cadena condensativa

Dependiendo de la naturaleza de la partículas reactivas:



Polimerización iónica

Iones como partículas propagadoras de la cadena en vez de radicales libres

dependiendo del tipo de iniciador empleado estos iones pueden ser cationes o aniones

no todos los monómeros pueden polimerizar iónicamente:

- polimerización aniónica  capaces de estabilizar la carga negativa, es decir monómeros que posean en su estructura grupos atradores de electrones.
- polimerización catiónica  poseen grupos dadores de electrones, como por ejemplo el iso-butileno.

Tabla 2.3. Alternativas de polimerización de algunos monómeros comunes.

Monómero	Radical	Catiónica	Aniónica
Etileno	+	+	+
Propileno	-	+	+
Isobutileno	-	+	-
Estireno	+	+	+
Tetrafluoroetileno	+	-	-
Butadieno	+	+	+
Isopreno	+	+	+
Cloropreno	+	-	-
Cloruro de vinilo	+	-	+
Ácido acrílico	+	-	-
Ácido metacrílico	+	-	-
Acrilato de metilo	+	-	+
Metacrilato de metilo	+	+	+
Acrilamida	+	+	+
Óxido de etileno	-	+	+
Tetrahidrofurano	-	+	-
ϵ -caprolactona	-	+	+

Copolimerización

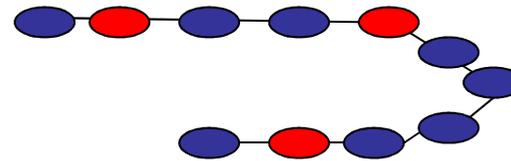
Los polímeros descritos hasta el momento pueden considerarse como **HOMOPOLÍMEROS** ya que están formados por unidades constitucionales repetitivas idénticas.

Sin embargo, **cuando se polimerizan dos o mas monómeros diferentes se obtiene un COPOLÍMERO**, es decir un polímero con dos o mas tipos de unidades constitucionales repetitivas en la misma cadena.

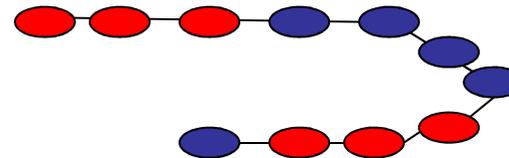
Por medio de la copolimerización se pueden obtener materiales con **propiedades que difieren de las que tendrían ambos homopolímeros por separado.**

Por otra parte, también se pueden obtener una gran variedad de estructuras, ya que las unidades de los monómeros pueden distribuirse en diferentes formas, dependiendo de la técnica y los monómeros empleados.

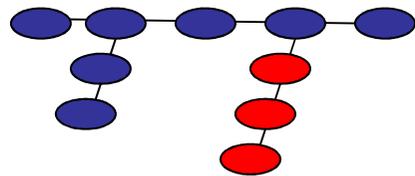
Copolímero al azar: Está formado por una disposición aleatoria de dos ó más monómeros.



Copolímero en bloques: Tiene bloques de monómeros del mismo tipo.

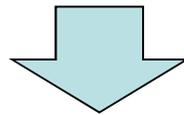


Copolímeros de injerto: Poseen una cadena principal de un solo tipo de monómero con ramas de otros monómeros.



6. Pesos moleculares

Propiedad de fundamental importancia



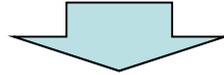
La utilidad y las propiedades mecánicas de un polímero son consecuencia de su peso molecular, del cual dependen de forma considerable.

Así, en la mayoría de los casos, sólo para un determinado intervalo de pesos moleculares, una propiedad dada del polímero es óptima para una aplicación particular.

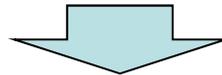
Por todo ello, el control del peso molecular es esencial para la aplicación práctica de un proceso de polimerización.

Para una muestra de polímero

¿todas las cadenas de polímero en crecimiento acabarán con igual tamaño ?



No. Se trata de una mezcla homogénea de polímeros pero con distinta longitud de cadena (peso molecular), por lo que se consideran materiales polidispersos.



sólo es posible determinar un peso molecular promedio, de un peso estadístico relativo a todas la moléculas presentes en la muestra.

El valor promedio del peso molecular se puede indicar mediante una expresión del tipo:

$$\bar{M} = \sum n_i M_i$$

Dónde n_i es el número de moléculas con un grado de polimerización dado y M_i es el peso molecular correspondiente a dicha fracción

Introducción a las macromoléculas

Existen varios métodos para la determinación experimental del peso molecular promedio.

Estas técnicas tienen fundamentos distintos:

Análisis de grupos finales
Propiedades coligativas



Dependen del número de moléculas

$$M_n$$

Difusión de luz
Ultracentrifugación



Dependen de la masa de las moléculas
(a mayor masa mayor contribución)

$$M_w$$

Viscosimetría



Método más simple y más extendido para medidas rutinarias.

Medidas de la viscosidad de disoluciones diluidas

$$M_v$$



Al aplicar esta ecuación se puede utilizar o la **fracción en número (x_i)** o bien la **fracción en peso (w_i)**, obteniéndose por lo tanto pesos moleculares diferentes: el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso.

$$M_n = \sum x_i M_i$$

**PESO MOLECULAR
PROMEDIO EN NÚMERO**

$$x_i = \frac{n_i}{N_T}$$

$$N_T = \sum n_i$$

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{N_t}$$

$$M_w = \sum w_i M_i$$

**PESO MOLECULAR
PROMEDIO EN PESO**

$$w_i = \frac{m_i}{M_t}$$

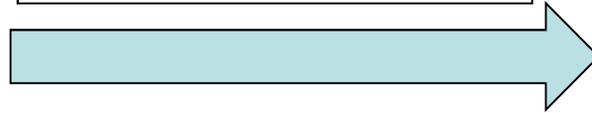
$$M_t = \sum m_i$$

$$M_w = \frac{\sum m_i M_i}{M_t}$$



$$M_w = \frac{\sum m_i M_i}{M_t}$$

$$M_t = \sum m_i = \sum n_i M_i$$



$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{M_t}$$

Supongamos una muestra: **9 moles de 30.000 g/mol y 5 moles de 50.000 g/mol**

$$M_n = \frac{(9 \text{ mol} \times 30.000 \text{ g/mol}) + (5 \text{ mol} \times 50.000 \text{ g/mol})}{9 \text{ mol} + 5 \text{ mol}} = 37.000 \text{ g/mol}$$

$$M_w = \frac{9 \text{ mol} \times (30.000 \text{ g/mol})^2 + 5 \text{ mol} \times (50.000 \text{ g/mol})^2}{9 \text{ mol} \times (30.000 \text{ g/mol}) + 5 \text{ mol} \times (50.000 \text{ g/mol})} = 40.000 \text{ g/mol}$$

Fenómeno	Método	Mi	Límites
Análisis de grupos terminales	Análisis Químico	Mn	< 3.000
	Análisis radioquímico	Mn	Muy altos
	Métodos físicos	Mn	Muy altos

Requiere:

- que el polímero contenga un número conocido de estos grupos por molécula.
- polímeros no ramificados (salvo que se conozca el número de ramas).
- grupos finales sean susceptibles de análisis.

Son métodos poco sensibles para los polímeros con masas moleculares muy elevadas (en macromoléculas esto implica muy baja concentración de grupos finales).

Fenómeno	Método	Mi	Límites
	Análisis Químico	Mn	< 3.000
Análisis de grupos terminales	Análisis radioquímico	Mn	Muy altos
	Métodos físicos	Mn	Muy altos

Valoración:

- Grupos amino en poliamidas.
- Grupos carboxílicos en poliácidos.
- Grupos acetilos en poliamidas.
- Isocianatos en poliuretanos.
- Grupos epóxidos.
- Poliésteres insaturados preparados de anhídridos y dioles que son preparados normalmente en un paso posterior de entrecruzamiento.
-

Complicaciones: falta de solubilidad, alta viscosidad del polímero en disolución....

Introducción a las macromoléculas

Fenómeno	Método	Mi	Límites
Análisis de grupos terminales	Análisis Químico	Mn	< 3.000
	Análisis radioquímico	Mn	Muy altos
	Métodos físicos	Mn	Muy altos
Métodos termodinámicos en solución	Presión de vapor	Mn	< 1.000
	Ebulloscopía	Mn	< 30.000
	Crioscopía	Mn	< 30.000
	Destilación isotérmica	Mn	< 20.000
	Presión osmótica	Mn	< 10 ⁶
	Osmometría de presión de vapor	Mn	< 25.000

el promedio en número **es muy sensible a los cambios en las fracciones de las especies de bajo peso molecular**, y prácticamente poco sensible a cambios similares en las especies de alto peso molecular.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{C} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_v} \frac{1}{M} \quad (\text{ebulloscopía})$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_f}{C} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_f} \frac{1}{M} \quad (\text{crioscopía})$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} \quad (\text{osmometría})$$

Introducción a las macromoléculas

Fenómeno	Método	Mi	Límites
Análisis de grupos terminales	Análisis Químico	Mn	< 3.000
	Análisis radioquímico	Mn	Muy altos
	Métodos físicos	Mn	Muy altos
Métodos termodinámicos en solución	Presión de vapor	Mn	< 1.000
	Ebulloscopía	Mn	< 30.000
	Crioscopía	Mn	< 30.000
	Destilación isotérmica	Mn	< 20.000
	Presión osmótica	Mn	< 10 ⁶
	Osmometría de presión de vapor	Mn	< 25.000
	Viscosidad	Mv	> 20.000

Medidas viscosidad: Determinación del tiempo de caída de ciertos volúmenes de disolución de polímero por un capilar de longitud fija.

No es un método absoluto: Cada tipo polímero ha de ser calibrado.

No es una medida directa de la masa molecular, su valor reside en la sencillez de la técnica y el hecho de que puede relacionarse empíricamente con la masa molecular para muchos sistemas.

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ de una disolución se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales.



$$[\eta] = K \overline{Mv}^\alpha$$

Donde K y α son constantes que dependen del sistema polímero-disolvente-temperatura .

Mark-Howink-Sakurada

la $[\eta]$ se puede determinar haciendo un gráfico donde se extrapolan las viscosidades de una serie de disoluciones de polímero a dilución infinita :

$$\frac{\eta^{sp}}{C} = [\eta] + K' [\eta]^2 C$$

$$\frac{\ln \eta^r}{C} = [\eta] + K'' [\eta]^2 C$$

Donde:

C = concentración (g/dl); $[\eta]$ = viscosidad intrínseca.

η^r = viscosidad relativa ($\eta / \eta^0 \cong t / t^0$) ; $\eta^{esp} = \eta^r - 1$ [$(\eta - \eta^0 / \eta^0) \cong (t - t^0 / t^0)$]

t y t^0 son los tiempos de caída de la disolución de polímero y del solvente puro.

Introducción a las macromoléculas

Fenómeno	Método	Mi	Límites
Análisis de grupos terminales	Análisis Químico	Mn	< 3.000
	Análisis radioquímico	Mn	Muy altos
	Métodos físicos	Mn	Muy altos
Métodos termodinámicos en solución	Presión de vapor	Mn	< 1.000
	Ebulloscopía	Mn	< 30.000
	Crioscopía	Mn	< 30.000
	Destilación isotérmica	Mn	< 20.000
	Presión osmótica	Mn	< 10 ⁶
Propiedades de transporte	Osmometría de presión de vapor	Mn	< 25.000
	Viscosidad	Mv	> 20.000
	de Ultracentrifugación	Varios	> 300
	Difusión	Md	> 20.000
	SEC	Varios	> 1.000
	Dispersión de luz	Mw	> 300

Dispersión de luz

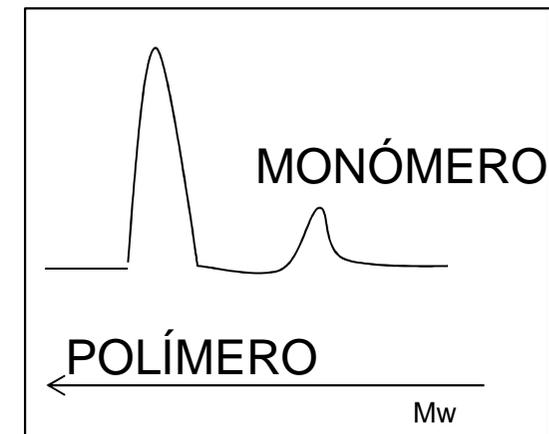
Junto con la osmometría es el método más utilizado.

Cuando la luz pasa a través de una disolución pierde energía por absorción, conversión a calor y dispersión. La intensidad de la dispersión es proporcional al cuadrado de la masa de la partícula. Si el soluto es polidisperso, las moléculas más pesadas contribuyen en mayor medida a la dispersión que aquellas que son más ligeras .

Técnica de GPC o Cromatografía de Exclusión por tamaño SEC

Con esta técnica se pueden fraccionar polímeros de acuerdo con su tamaño molecular.

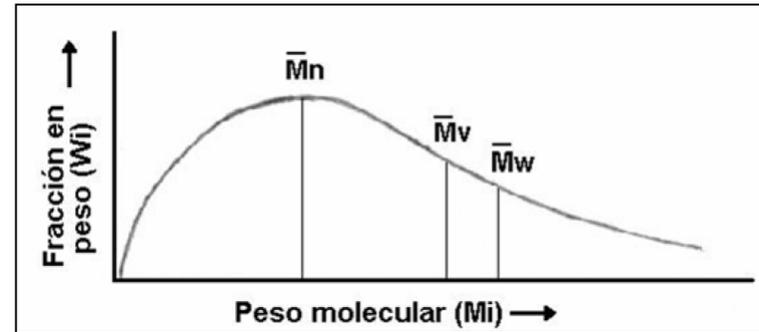
Las cadenas de polímero de mayor tamaño disueltas en un disolvente apropiado son retenidas menor tiempo al ser pasadas por una columna rellena de material poroso; por lo tanto la fracción de mayor tamaño molecular es eluida primero.



Es útil para determinar, con la ayuda de una curva de calibración, los pesos moleculares del polímero y su DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES.

DISTRIBUCIÓN DE LOS PESOS MOLECULARES

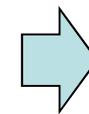
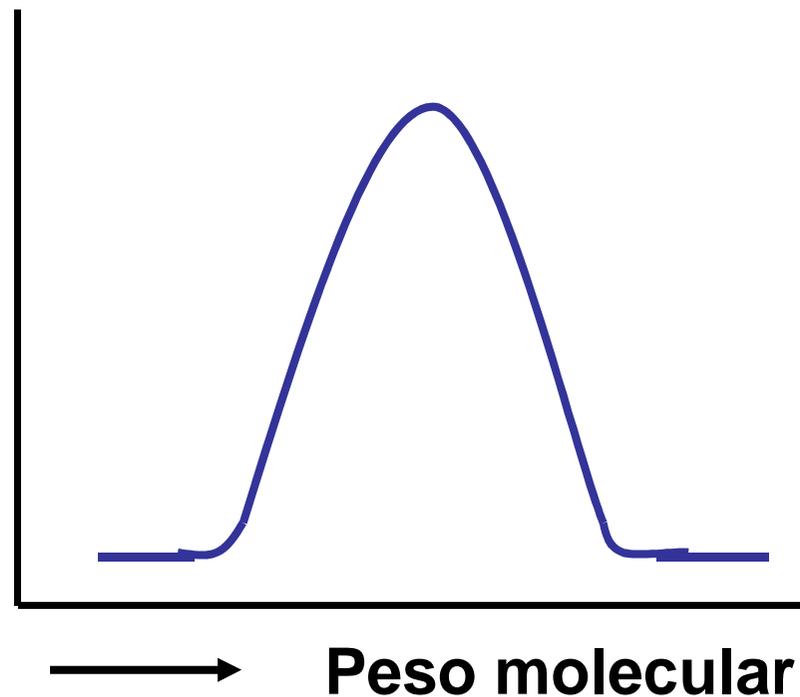
Típica curva de distribución de pesos moleculares: Representación de la fracción frente al peso molecular.



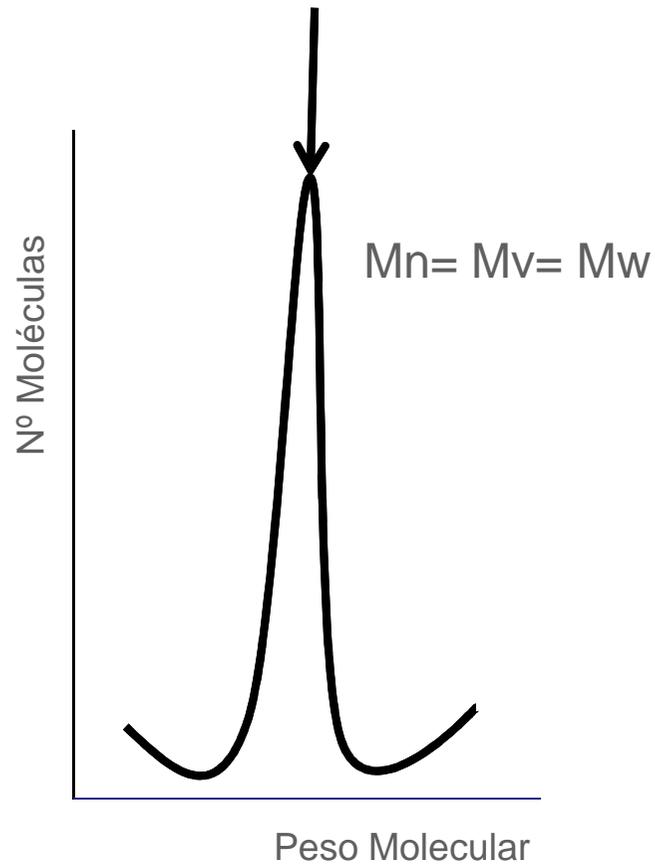
La distribución ideal de pesos moleculares sería gaussiana.

**Característica básica de los polímeros
Afecta considerablemente sus propiedades**

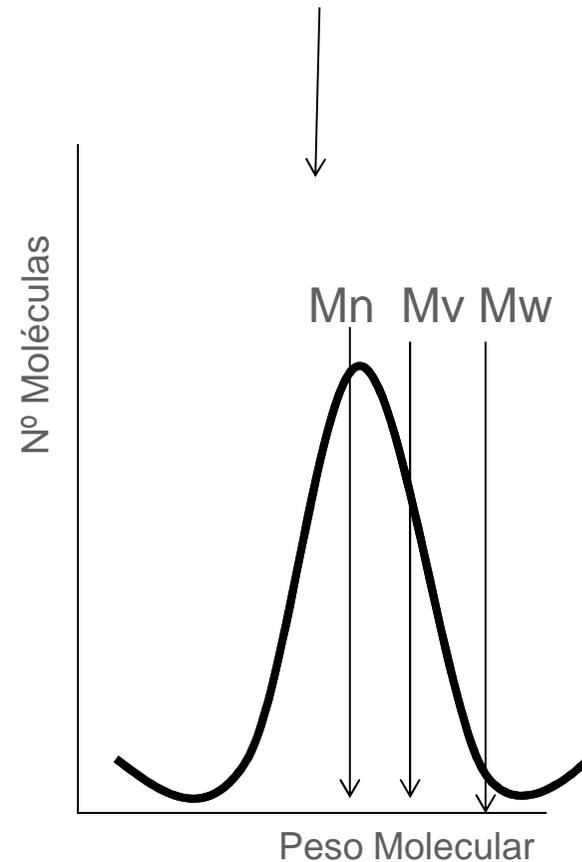
**Número
de
moléculas**



Introducción a las macromoléculas



En general los polímeros con distribuciones estrechas tienen mejores propiedades mecánicas y se tratan con más facilidad y mejor control.

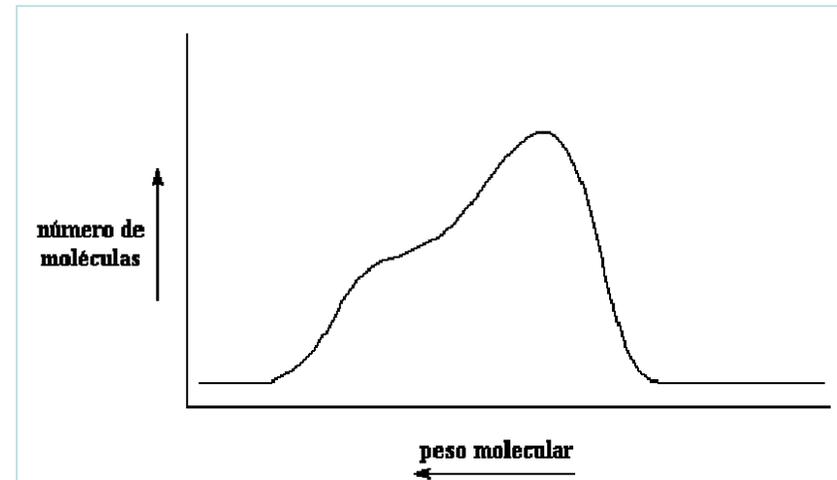


En general:

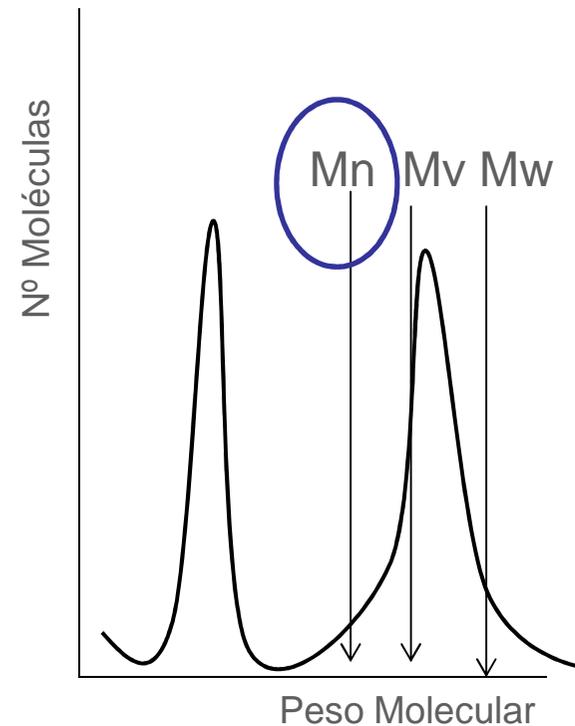
$$\overline{M_w} > \overline{M_v} > \overline{M_n}$$

Introducción a las macromoléculas

Las distribuciones reales no son tan perfectas....



El caracterizar un polímero sin tener en cuenta la polidispersidad, considerando únicamente el peso molecular promedio, puede resultar sumamente engañoso.



La relación M_w/M_n depende de la anchura de la curva y es usada como una medida de la polidispersidad del polímero.

Para todos los polímeros esta relación es siempre mayor que uno y se incrementa con el aumento de la polidispersidad.

$$r = \frac{M_w}{M_n}$$

Polymer	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Hypothetical monodisperse polymer	1.000
Actual 'monodisperse' 'living' polymers	1.01–1.05
Addition polymer, termination by coupling	1.5
Addition polymer, termination by disproportionation, or condensation polymer	2.0
High conversion vinyl polymers	2–5
Polymers made with autoacceleration	5–10
Coordination polymers	8–30
Branched polymers	20–50