

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Física I

---

**Disoluciones de polímeros. Efecto de los  
enlaces de hidrógeno sobre sus  
propiedades termofísicas**

Susana M. Cancho Rodríguez  
Tesis Doctoral

---

Madrid, 1998

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Física I



**Disoluciones de polímeros. Efecto de los  
enlaces de hidrógeno sobre sus  
propiedades termofísicas**

MEMORIA  
que para optar al  
Grado de Doctor en Ciencias Químicas  
presenta

**SUSANA MARÍA CANCHO RODRÍGUEZ**

Directoras:  
Dra. Dña. Aurora Compostizo Sañudo  
Dra. Dña. Amalia Crespo Colín

Madrid, Mayo 1998



# Contenidos

## CAPÍTULO 1: Introducción..... 1

1.1	ASPECTOS TERMODINÁMICOS GENERALES DE LAS DISOLUCIONES DE POLÍMEROS..	3
1.2	TRATAMIENTO TEÓRICO DE DISOLUCIONES DE POLÍMEROS.....	6
1.3	OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO.....	9
	BIBLIOGRAFÍA .....	10

## CAPÍTULO 2: Las Técnicas Experimentales..... 17

2.1	LA TÉCNICA DE ECUACIÓN DE ESTADO.....	18
2.1.1	GENERACIÓN Y MEDIDA DE LA PRESIÓN: EL PISTÓN Y EL TRANSDUCTOR.....	20
2.1.2	MEDIDA DE LA DENSIDAD: EL DENSÍMETRO .....	22
2.1.3	CONTROL Y MEDIDA DE LA TEMPERATURA .....	25
2.1.4	OBTENCIÓN DEL DATO EXPERIMENTAL .....	27
2.2	LA TÉCNICA PARA LA MEDIDA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL .....	28
	BIBLIOGRAFÍA .....	32

## CAPÍTULO 3: Los Sistemas Con PPG..... 35

3.1	ELABORACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.....	37
3.2	EL SISTEMA PPG400+n-HEXANO.....	39
3.2.1	LOS RESULTADOS $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$ .....	39
3.2.2	LAS FUNCIONES DE EXCESO.....	41
3.3	EL SISTEMA PPG400+ETANOL.....	48
3.3.1	LOS RESULTADOS $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$ .....	48
3.3.2	LAS FUNCIONES DE EXCESO.....	51
3.4	EL SISTEMA PPG400+H <sub>2</sub> O .....	56
3.4.1	LOS RESULTADOS $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$ .....	57
3.4.2	LAS FUNCIONES DE EXCESO.....	59
3.5	RESPUESTA UNIVERSAL ANTE LA COMPRESIÓN.....	64
3.5.1	LA LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES DE GUBBINS Y O'CONNELL.....	64
3.5.2	EL PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN DE SANCHEZ , CHO Y CHEN .....	69

3.6	LOS SISTEMAS PEO-PPO-PEO+H <sub>2</sub> O Y PEG200+PPG400+ H <sub>2</sub> O.....	76
3.6.1	LOS RESULTADOS P-ρ-T-x.....	76
3.7	MEDIDAS DE TENSIÓN SUPERFICIAL.....	83
	RECAPITULACIÓN.....	84
	BIBLIOGRAFÍA.....	86

#### CAPÍTULO 4: Los Sistemas Con P4HS..... 89

4.1	EL SISTEMA P4HS+ACETONA.....	90
4.1.1	LOS RESULTADOS p-ρ-T-w.....	91
4.1.2	LAS FUNCIONES DE EXCESO.....	94
4.2	EL SISTEMA P4HS+ÉTANOL.....	100
4.2.1	LOS RESULTADOS p-ρ-T-w.....	100
4.2.2	LAS FUNCIONES DE EXCESO.....	102
4.3	EL SISTEMA P4HS+TETRAHIDROFURANO.....	108
4.3.1	LOS RESULTADOS p-ρ-T-w.....	108
4.3.2	LAS FUNCIONES DE EXCESO.....	111
4.4	RESPUESTA UNIVERSAL ANTE LA COMPRESIÓN.....	113
4.4.1	LA LEY DE ESTADOS CORRESPONDIENTES DE GUBBINS Y O'CONNELL.....	113
4.4.2	EL PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN DE SANCHEZ, CHO Y CHEN.....	116
4.5	MEDIDAS DE TENSIÓN SUPERFICIAL.....	121
	RECAPITULACIÓN.....	122
	BIBLIOGRAFÍA.....	124

#### CAPÍTULO 5: El Tratamiento Teórico..... 127

5.1	LAS ECUACIONES DE ESTADO TEÓRICAS.....	128
5.2	LA APROXIMACIÓN AL ENLACE DE HIDRÓGENO.....	131
5.3	EL MODELO DE SANCHEZ Y LACOMBE (1978).....	134
5.4	LA APROXIMACIÓN AL ENLACE DE HIDRÓGENO DE PANAYIOTOU Y SANCHEZ (1991).....	138
5.5	COMPARACIÓN DE LAS PREDICCIONES TEÓRICAS CON LOS DATOS EXPERIMENTALES.....	140
5.6	APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO DE SANCHEZ Y LACOMBE AL CÁLCULO DE TENSIONES SUPERFICIALES.....	150
	RECAPITULACIÓN.....	158
	BIBLIOGRAFÍA.....	151

#### RESUMEN Y CONCLUSIONES..... 165

#### APÉNDICE: Los Datos Experimentales En Tablas..... 169



# Capítulo 1

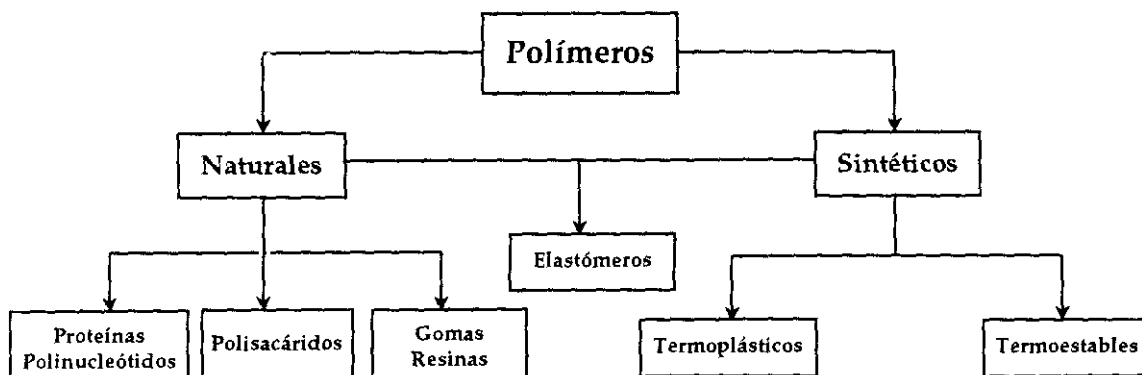
## INTRODUCCIÓN

En la actualidad es difícil imaginar que un ser humano pueda desarrollar sus actividades cotidianas sin entrar en contacto con algún polímero... al menos en lo que denominamos *mundo desarrollado*. Si somos absolutamente rigurosos, la frase anterior, si no falsa, es muy poco precisa, puesto que los polímeros forman parte de nuestro propio organismo: las proteínas y los ácidos nucleicos son buen ejemplo de ello. Sin embargo, siempre que se piensa en polímeros, se hace referido a los materiales que han entrado a formar parte de nuestras vidas en las últimas décadas en forma de recipientes, tejidos, cosméticos, mobiliario y materiales de construcción, entre muy diversas aplicaciones de interminable enumeración. De hecho, en Estados Unidos se producen anualmente más de 30.000 millones de kilos de diferentes polímeros (MODERN PLASTICS: 1993). De todos ellos, con el polietileno, el polipropileno, el policloruro de vinilo –PVC– y los poliésteres los que se producen en mayor cantidad. Sólo el polietileno supone aproximadamente un tercio de la producción total de este tipo de materiales.

Pero, ¿qué es un polímero? Si esta pregunta hubiera sido formulada en la última mitad del siglo XIX o durante los primeros lustros del siglo XX, habría encontrado como única respuesta miradas atónitas o, quizá, alguna burla por parte de ciertos científicos. Actualmente, el concepto de macromolécula está universalmente aceptado por la comunidad científica, pero no ha sido siempre así: era difícil aceptar la existencia de grandes moléculas enlazadas de forma covalente. Dicho concepto surgió cuando se trataba de explicar el comportamiento coloidal. En 1861, Thomas Graham distinguía entre sustancias *cristaloideas*, que difundían con facilidad en disolución, y *coloides*, que no cristalizaban, presentaban elevadas viscosidades en disolución y difundían lentamente cuando se los disolvía en algún líquido. Este escocés explicaba la diferencia de comportamiento suponiendo que las sustancias *cristaloideas* eran partículas pequeñas, mientras que los coloides estaban compuestos por partículas de mayor tamaño. Esta idea fue aceptada por la mayoría de los científicos pero surgieron desacuerdos cuando llegó el momento de hacer interpretaciones a escala molecular. Esta diversidad de opiniones estaba gobernada por dos corrientes: la aproximación química y la física. Mientras la primera suponía que las sustancias coloidales eran en realidad moléculas de gran talla, la aproximación física negaba la diferencia en tamaño molecular entre estas sustancias y los materiales *cristaloideos*, y apoyaba la formación de agregados que se mantenían unidos mediante interacciones físicas. Fue esta última idea la que prevaleció, puesto que resultaba más adecuada a la metodología de la época: la química orgánica requería la síntesis y el estudio de sustancias de puntos de fusión, ebullición y masas moleculares perfectamente definidos.

No fue hasta la década de los años veinte en que comenzó a ser aceptada la existencia de moléculas de elevado peso molecular. Herman Staudinger, un químico alemán estudioso del comportamiento coloidal, fue quien comenzó la ardua tarea de conversión. A partir de 1927 fue convenciendo paulatinamente a la comunidad científica de que sustancias coloidales como el látex, el almidón o la celulosa eran en realidad moléculas largas y lineales de longitud variable, compuestas por pequeñas unidades repetitivas que se unían de forma covalente para formar polímeros. A pesar de numerosas reticencias, se sentaron entonces las bases de la química macromolecular que nos llega hasta ahora y cuyas posibilidades aún parecen ser infinitas.

La gran variedad funcional y estructural de los polímeros hacen difícil su clasificación. Una de las múltiples opciones es la sugerida por Cowie (1997):



Los polímeros naturales tienen normalmente estructuras más complejas que los polímeros sintéticos. Los *elastómeros* pueden ser tanto naturales como artificiales y por eso se han clasificado como un subgrupo común. El término *elastómero* se emplea para denominar, en general, materiales gomosos con propiedades elásticas aunque de muy diversa estructura. Los materiales *termoestables* se vuelven permanentemente rígidos cuando se les calienta por encima de su temperatura de transición vítrea  $-T_g-$  y no se ablandan por recalentamiento; los *termoplásticos*, sin embargo, si se ablandan por encima de su  $T_g$ , momento en el que pueden ser moldeados, y se endurecen conservando la forma si se les vuelve a enfriar.

Las aplicaciones de los polímeros requieren frecuentemente procesos intermedios en los que es necesario su empleo en disolución. Un ejemplo sería la formación de mezclas poliméricas o *blends*, en las que cada polímero constituyente aporta características fisicoquímicas diferentes. En ocasiones, su síntesis necesita la previa disolución por separado de los componentes en un disolvente adecuado, la mezcla de las disoluciones y la posterior evaporación del disolvente. La elección de disolventes idóneos para este tipo de procesos precisa del conocimiento de las interacciones entre éstos y los polímeros. Por tanto, la interacción de moléculas de cadena larga con líquidos tiene gran interés, tanto desde el punto de vista práctico como teórico.

Es fácil encontrar líquidos en los que los polímeros lineales y ramificados se disuelvan completamente y formen una disolución homogénea. Los polímeros entrecruzados, sin embargo, sólo se hinchan en contacto con fluidos compatibles. En buenos disolventes, las interacciones moleculares entre los segmentos poliméricos y el disolvente son favorables. Así, las moléculas de éste pueden pasar a través de las cavidades que forma la cadena de polímero, como puede verse en la Ilustración 1.1a. Estas cavidades se forman por la existencia de fuerzas repulsivas que impiden la proximidad entre los segmentos y que da como resultado en la aparición de un volumen excluido. La molécula de polímero está por tanto extendida y ocupa un espacio amplio en la disolución. En disolventes malos, las interacciones moleculares entre los segmentos de polímero y el disolvente no son favorables. Los segmentos no atraen a las moléculas de disolvente para que pasen a través de las cavidades que crean las cadenas. Para resistir a la aproximación de las moléculas de disolvente, los segmentos de polímero reducen la resistencia entre ellos y aparecen fuerzas atractivas. Consecuentemente, el volumen excluido disminuye –véase Ilustración 1.1b–, el polímero se compacta y ocupa menos espacio en la disolución. A una determinada temperatura, llamada  $\theta$ , se alcanza un estado en el que las fuerzas atractivas contrarrestan las repulsivas. En este estado, llamado estado  $\theta$ , el volumen excluido se hace cero y las dimensiones de la molécula de polímero se denominan *dimensiones sin perturbar*. Así, al estado  $\theta$  también se le llama estado sin perturbar o estado pseudo-ideal.

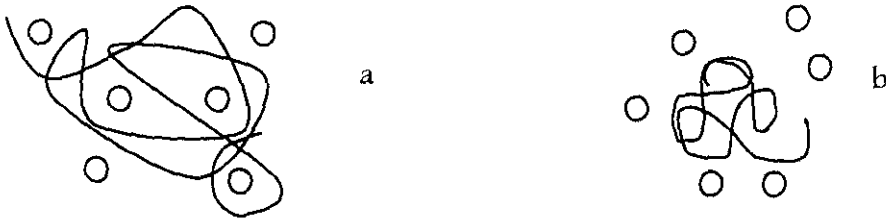


Ilustración 1.1 Disposición de las moléculas de polímero y disolvente.  
a) buen disolvente; b) mal disolvente.

La temperatura  $\theta$  existe tanto para buenos disolventes como para malos. Sin embargo, para los buenos disolventes dicha temperatura se encuentra en un intervalo difícil de alcanzar experimentalmente. Para los malos no ocurre así, con lo que la temperatura  $\theta$  se asocia normalmente a los disolventes malos y éstos se denominan a menudo *disolventes  $\theta$* . Cabe mencionar que la *bondad* o *maldad* de un disolvente depende única y exclusivamente del polímero: el ciclohexano, por ejemplo, es mal disolvente del poliestireno pero bueno del polimetilmetacrilato. Existen numerosos métodos experimentales para la determinación de  $\theta$ , entre ellos, viscosimetría, difusión de luz, difusión, sedimentación, presión de vapor y equilibrio de fases.

Para el estudio de las disoluciones de polímeros es especialmente importante delimitar las condiciones en las que la región homogénea es estable. En el apartado que sigue se sentarán las bases termodinámicas que justifican la estabilidad de fases en tales disoluciones. A continuación se hará una breve revisión histórica de los modelos históricos aparecidos para el estudio de sistemas poliméricos. Por último, se expondrán de forma detallada los objetivos de este trabajo.

## 1.1 Aspectos termodinámicos generales de las disoluciones de polímeros

¿Es realmente necesario tener en cuenta la naturaleza compresible de una disolución para describir de forma adecuada sus propiedades termodinámicas? La experiencia demuestra que es necesario, especialmente para disoluciones de polímeros. La compresibilidad finita de una disolución afecta a su estabilidad de fases y a sus potenciales químicos significativamente (SANCHEZ *et al.*: 1994). Para ilustrar este hecho consideremos una mezcla fluida binaria a una temperatura, una presión y una composición dadas,  $T$ ,  $p$ , y  $x$ , respectivamente. Sea  $g$  la energía libre de Gibbs intensiva, esto es, por mol o por unidad de masa. Nuestra mezcla es estable –o al menos metaestable– con respecto a fluctuaciones de concentración si

$$g_{xx} = \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (1.1)$$

es decir, si la energía libre de Gibbs tiene curvatura positiva, cualquier fluctuación de la concentración alrededor de  $x$  alcanzará el valor de la energía libre de la disolución a  $T$  y  $p$ .

Podemos relacionar  $g_{xx}$  con  $a_{xx}$ , segunda derivada con respecto a la concentración de la energía libre de Helmholtz. Por definición:

$$g = a + pv \quad (1.2)$$

Si tomamos la función derivada:

$$dg = da + pdv + vdp \quad (1.3)$$

y:

$$da = a_x dx - s dT - p dv \quad (1.4)$$

Si se sustituye la ecuación (1.4) en la (1.3) llegamos a identificar  $g_x = a_x$ , con lo que:

$$dg_x = da_x = a_{xx} dx + a_{xT} dT + a_{xv} dv \quad (1.5)$$

y

$$g_{xx} = a_{xx} + a_{xv} \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{Tp} \quad (1.6)$$

Si seguimos desarrollando:

$$\left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,x} \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{T,v} = -v\kappa_T \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{T,v} \equiv v\kappa_T a_{vx} \equiv -v\kappa_T p_x \quad (1.7)$$

donde  $\kappa_T$  es la compresibilidad isoterma. Si sustituimos en la ecuación (1.6), queda:

$$g_{xx} = a_{xx} + v\kappa_T a_{vx}^2 = a_{xx} - v\kappa_T p_x^2 > 0 \Rightarrow \text{estabilidad de fases} \quad (1.8)$$

El término  $a_{xx}$  representa la contribución a volumen constante o incompresible a  $g_{xx}$ , mientras que el término negativo  $v\kappa_T p_x^2$  es la contribución compresible y desfavorable a la estabilidad de fases. Este resultado indica que la estabilidad de una disolución compresible es siempre menor que la de la correspondiente disolución incompresible. Si dos fluidos puros tuvieran idénticas propiedades de ecuación de estado (PVT) e interaccionaran de forma neutra entre ellos, esto es, sin interacción neta atractiva o repulsiva,  $p_x$  sería igual a cero o, lo que es igual, el volumen molar de la disolución no variaría con la composición y no sería necesario ningún cambio en la

presión para mantener el volumen constante. Para una disolución polimérica, sin embargo,  $p_x$  es del orden de  $10^3$ bares, lo que refleja un elevado grado de desajuste entre las propiedades de ecuación de estado de polímero y disolvente. Normalmente, la compresibilidad isoterma aumenta exponencialmente con la temperatura, mientras  $p_x$  decrece lentamente, con lo que el término  $v\kappa_T p_x^2$  aumenta con la temperatura. A temperaturas suficientemente altas, este término desfavorable hace que cambie el signo de la ecuación (1.8), con lo que aparece una inestabilidad de fases. Este fenómeno de separación de fases térmicamente inducido es bien conocido en disoluciones de polímeros y en *blends*. En la

Ilustración 1.2 se muestra el diagrama de fases típico de un sistema polímero-disolvente.

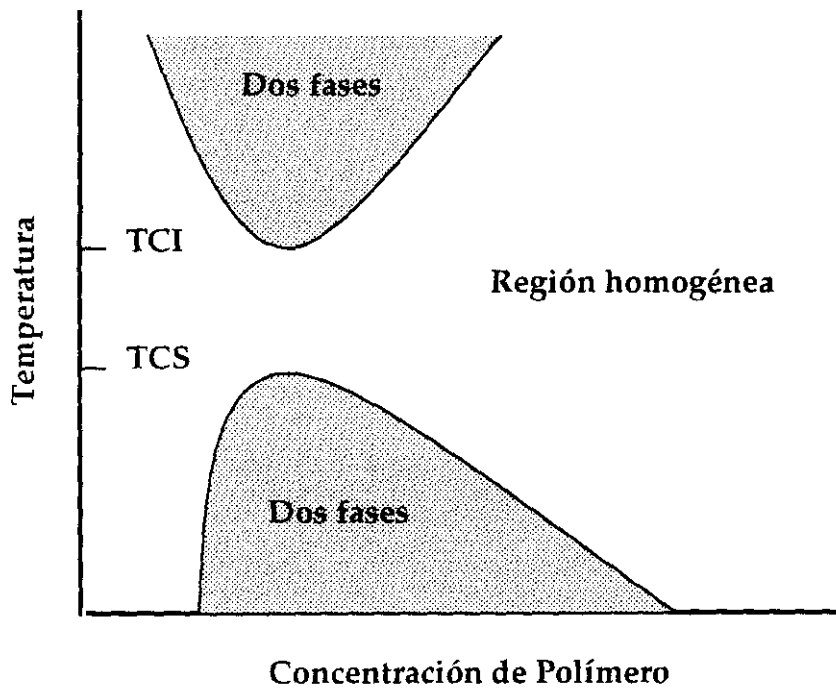


Ilustración 1.2 Diagrama de fases de un sistema polímero-disolvente.

TCI: Temperatura Consoluta Inferior.  
TCS: Temperatura Consoluta Superior.

Desde el descubrimiento del fenómeno de separación de fases térmicamente inducida o temperatura crítica consoluta inferior -TCI- en sistemas no polares polímero-disolvente en 1960 (FREEMAN *et al.*: 1960), ha aparecido un gran número de publicaciones en las que se trata esta cuestión, así como el fenómeno contrario, esto es, la temperatura crítica consoluta superior -TCS- (KURPEN *et al.*: 1963; MYRAT *et al.*: 1965; SIOW *et al.*: 1972; HAMADA *et al.*: 1973; SAEKI *et al.*: 1976; KODAMA *et al.*: 1978; SOMCYNSKI: 1982; WALSH *et al.*: 1988; KIRAN *et al.*: 1993). En los sistemas formados por disoluciones no polares de polímeros amorfos, la solubilidad se ve favorecida incrementando la temperatura como consecuencia de un descenso en las fuerzas

atractivas entre moléculas iguales, con lo que aparece una TCS. Un aumento en la solubilidad al subir la temperatura va asociado a un proceso de mezcla endotérmico, por lo que la TCS está unida a un efecto energético desfavorable.

El fenómeno de TCI se ha observado en disoluciones en las que polímero y disolvente son bien altamente polares bien altamente apolares. En los sistemas polímero-disolvente, la existencia de una TCI es la regla y no la excepción. Normalmente sucede entre 0,7 y 0,9 veces la temperatura crítica gas-líquido del disolvente. Para los sistemas muy polares, la TCI aparece por debajo de su punto normal de ebullición, pero en los sistemas no polares se encuentra normalmente a temperaturas próximas a la temperatura crítica del disolvente. Existen dos causas por las que este fenómeno aparece: fuertes interacciones polares, incluido el enlace de hidrógeno, y efectos de ecuación de estado o compresibilidad. En ambos casos, la separación de fases está dominada por cambios en la entropía y la justificación termodinámica es muy simple. En el espacio  $T, p, x$ , la superficie que separa los estados termodinámicamente estables –o metaestables– de los inestables está definida por la condición espinodal:

$$g_{xx} = 0 \tag{1.9}$$

Puesto que  $g_{xx} < 0$  dentro de la espinodal y  $g_{xx} > 0$  fuera, en la curva se verifica:

$$\left( \frac{\partial g_{xx}}{\partial T} \right)_{p,x} = -s_{xx} \begin{cases} < 0 \Rightarrow TCI \\ > 0 \Rightarrow TCS \end{cases} \tag{1.10}$$

Por otra parte tenemos:

$$g_{xx} = h_{xx} - Ts_{xx} \tag{1.11}$$

donde  $h_{xx}$  y  $s_{xx}$  tienen el mismo signo. Sistemas en los que las fuertes interacciones son importantes llevan asociados cambios desfavorables de entropía: la orientación de los grupos que interaccionan requiere una configuración especial y ello supone siempre pérdida en los grados de libertad rotacionales. Así, las interacciones débiles siempre tienen más entropía que las fuertes. A bajas temperaturas la ganancia en energía potencial gracias a las interacciones supera el cambio desfavorable en entropía. Sin embargo, a medida que la temperatura aumenta este cambio se hace más importante y el sistema entonces se separa en fases. En sistemas no polares, los efectos de la compresibilidad dominan este comportamiento. El efecto entrópico desfavorable surge por la diferencia en volumen libre entre el polímero y el disolvente. A medida que se aproxima la temperatura crítica del disolvente, sus moléculas sufren una expansión mucho más rápida que las moléculas del polímero. Éstas confinan a las moléculas de disolvente en una matriz más rígida –las moléculas de disolvente se condensan alrededor del polímero–, dando lugar a una disminución en la entropía de mezcla y, consecuentemente, a una separación de fases (SOMCYNski *et al.*: 1971). La diferencia en volumen libre entre el polímero y el disolvente disminuye con la presión y, por tanto, aumenta la miscibilidad.

El conocimiento del diagrama de fases es especialmente importante para el estudio de las propiedades del *bulk*<sup>1</sup>. En el caso del presente estudio, en el que se obtendrán datos experimentales de ecuación de estado en disoluciones de polímeros, la delimitación de la región homogénea condiciona los intervalos de trabajo en las variables presión, composición y temperatura. Por ello, como se verá en cada sección, se han elegido sistemas que permitan la toma de datos dentro del rango de trabajo para el que está diseñado el montaje que se describirá en el capítulo que sigue.

## 1.2 Modelos para el estudio de las disoluciones de polímeros

Durante casi medio siglo, la teoría de Flory-Huggins ha desempeñado un papel fundamental en el estudio de la termodinámica de las mezclas polímero-disolvente y polímero-polímero. La teoría fue formulada de forma independiente por Huggins (1941, 1942) y Flory (1941, 1942) a principio de la década de los cuarenta, y la expresión para la energía libre de Gibbs que se deriva de ella se ha aplicado a una amplia variedad de sistemas en los que al menos uno de los componentes es un polímero. Éstos incluyen sistemas binarios (o cuasi-binarios) que consisten en un disolvente y un polímero mono o polidisperso (KONINGSVELD *et al.*: 1970, 1972; DERHAM *et al.*: 1975; CASASSA: 1976, 1977) y sistemas ternarios que contienen mezcla de polímeros o de disolventes (ROBARD *et al.*: 1977a, 1977b; SOLC: 1986; SCHILD *et al.*: 1991; EINAGA *et al.*: 1994). También se ha empleado para el estudio del equilibrio de fases de especies poliméricas, incluidos los homopolímeros lineales o ramificados, los copolímeros de bloque o aleatorios y los polímeros solubles o insolubles en agua (KONINGSVELD *et al.*: 1977; KENNEDY: 1980; HEFFERD: 1984).

El extraordinario uso que se ha hecho de la teoría de Flory-Huggins como punto de partida para la interpretación teórica del equilibrio de fases se debe principalmente a su simplicidad y a la facilidad con la se pueden construir los diagramas de fase...no es necesariamente gracias a la validez de la teoría. Su empleo se puede clasificar dentro de tres categorías generales. En la primera categoría, la expresión original de la energía libre de Gibbs de mezcla, o la versión extendida para cubrir sistemas ternarios dada por Scott (1949) y Tompa (1956), se emplea para obtener información cualitativa de los diagramas de fase calculados, a expensas de su precisión cuantitativa. Los parámetros de interacción entre los componentes se suponen independientes de la composición y del peso molecular, y se tratan sólo como función de la temperatura (HSU *et al.*: 1974).

---

<sup>1</sup>Con la palabra inglesa *bulk* se designará a partir de ahora la región homogénea de una fase en la que los efectos frontera se hacen despreciables. Su difícil traducción exacta al castellano hace más cómodo el empleo del vocablo inglés en este trabajo.



En la segunda categoría, la forma generalizada de  $\Delta G$  de Flory–Huggins se emplea en un sentido puramente fenomenológico, independiente del concepto original de red: se toma como referencia un sistema hipotético cuya  $\Delta G$  se representa únicamente como combinación de términos de entropía. Un parámetro de interacción salva cualquier desviación del sistema real con respecto al de referencia (NIES *et al.*: 1985; FUJITA *et al.*: 1987).

Por último, en la tercera categoría de esta clasificación, se altera la expresión original de la energía libre de mezcla para mejorar determinadas insuficiencias que surgen como consecuencia de la suposición de red rígida del modelo de Flory y Huggins. Para ello se introducen formalismos de ecuación de estado o de teorías de campo medio (FLORY: 1965, 1970; LACOMBE *et al.*: 1976; VAN OPSTAL *et al.*: 1992).

Uno de los avances más importantes en la termodinámica de disoluciones de las últimas tres décadas ha sido el desarrollo de los modelos de ecuación de estado. Con el empleo de leyes de estados correspondientes, Prigogine *et al.* (1952, 1953, 1957) fueron los primeros en enfatizar la importancia de los efectos de ecuación de estado en la termodinámica de disoluciones. Más tarde, Patterson *et al.* (1968, 1969a, 1969b, 1970) extendieron estas leyes de estados correspondientes a disoluciones de polímeros. Aunque las ecuaciones de estado teóricas para polímeros líquidos comenzaron a aparecer en la década de los cincuenta (PRIGOGINE *et al.*: 1953), no fue hasta mediados de los años sesenta cuando Flory y sus colaboradores (FLORY *et al.*: 1964; FLORY: 1965, 1970; EICHINGER *et al.*: 1968) comenzaron a aplicar los modelos de ecuación de estado a las disoluciones de polímeros. En la actualidad existen varias ecuaciones de estado teóricas para polímeros (FLORY *et al.*: 1964; NANDA *et al.*: 1964; SIMHA: 1969; KLEINTJENS *et al.*: 1980; COSTAS *et al.*: 1981; PANAYIOTOU *et al.*: 1982; KUMAR *et al.*: 1987; DEE *et al.*: 1988) y algunas de ellas se han aplicado a sus disoluciones (FLORY: 1970; NOSE: 1971a, 1971b; LACOMBE *et al.*: 1976; SANCHEZ *et al.*: 1978; BECKMAN *et al.*: 1990; KLEINTJENS: 1983; JAIN *et al.*: 1984; STROECKS *et al.*: 1990). El fallo principal de la teoría de Flory y Huggins es su incapacidad para predecir la aparición de temperaturas consoluta inferior en disoluciones de polímeros (FREEMAN *et al.*: 1960; PATTERSON: 1969a, 1969b). Ya se ha visto en el apartado anterior que un análisis termodinámico muestra por qué sucede esto. La estabilidad termodinámica de una disolución depende de su compresibilidad y el carácter rígido de la teoría original imposibilita tenerlo en cuenta. La generalización de la teoría, en la que se permite la existencia de vacantes, se llama modelo de fluido reticular o modelo LF –*Lattice Fluid*–. Es un modelo de ecuación de estado compresible que predice la existencia de TCI.

La existencia de interacciones específicas como los enlaces de hidrógeno entre las moléculas del sistema introduce serias dificultades en la descripción teórica de los fluidos. Ello es debido a que las especies enlazadas mediante este tipo de interacciones muestran a menudo un comportamiento termodinámico inusual. El ejemplo más cercano es el agua, con cuatro posibles enlaces por molécula, cuyo punto de ebullición es mucho mayor que el del neón, de tamaño y masa similares. Los enlaces de hidrógeno desempeñan, por tanto, un papel fundamental en los sistemas acuosos, cruciales en los procesos de interés tecnológico y medioambiental. La complejidad de las interacciones en medio acuoso (ISRAELACHVILI: 1992) y el delicado equilibrio entre ellas son responsables de un amplio número de microestructuras y complejos diagramas de fase. Las propiedades termodinámicas de las disoluciones acuosas de polímeros no pueden correlacionarse mediante los modelos que se emplean para la

descripción de sistemas sin interacciones específicas. Se han presentado varios modelos aplicables a este tipo de sistemas cuyo punto de partida consiste en factorizar la función de partición en dos términos: uno físico, que da cuenta de la contribución de las fuerzas dispersivas, y otro químico, relacionado con las interacciones específicas. Para la contribución física puede emplearse un modelo generalizado de van der Waals (PATTERSON: 1976) o un modelo de red (LACOMBE *et al.*: 1976). El término químico se ha calculado muy frecuentemente suponiendo que las interacciones específicas conducen a la formación de diferentes especies asociadas de acuerdo a un conjunto bien definido de reacciones químicas. Cada una de ellas está caracterizada por una constante de equilibrio. Más recientemente, Veytsman (1990) ha desarrollado un método alternativo para las mezclas con enlaces de hidrógeno. Éste se ha combinado con el término físico del modelo de Panayiotou y Sanchez (1991) y se ha aplicado a la descripción de sistemas polímero-disolvente (COMPOSTIZO *et al.*: 1994, 1995, 1998; CRESPO *et al.*: 1997) y de *blends* (LUENGO *et al.*: 1994). Painter *et al.* (1994) han afirmado, sin embargo, que ambos métodos pueden considerarse equivalentes.

### 1.3 Objetivos de este trabajo

Como ya ha sido mencionado, con frecuencia, los polímeros requieren ser manejados en disolución, bien como paso intermedio en un proceso de fabricación –formación de *blends*–, bien como producto final en el caso de la industria farmacéutica y cosmética, por ejemplo, en que polímeros tales como el polietilenglicol o el polipropilenglicol se emplean como excipientes o lubricantes. Disoluciones en las que existen interacciones específicas no son sólo interesantes desde el punto de vista práctico –las indudables ventajas del empleo del agua como disolvente y la consecuente importancia de las disoluciones acuosas dan buena cuenta de ello–, sino también desde el punto de vista teórico. El hecho de que su comportamiento se aleje del propio de disoluciones sin interacciones supone un reto a los modelos establecidos para el estudio de este tipo de sistemas. Por todo ello nos ha parecido atractivo abordar el estudio sistemático de sistemas poliméricos fluidos en los que existan interacciones mediante enlaces de hidrógeno. El estudio se ha llevado a cabo de forma gradual modificando la proporción de dichas interacciones a través del cambio en la naturaleza del monómero o en la del disolvente.

Como técnica experimental principal se empleará la densitometría de tubo vibrante, en los intervalos de 0,1MPa a 40MPa y 298,15K a 328,15K. En el capítulo 2 se hace una descripción detallada de la técnica experimental empleada, así como del método seguido para realizar las medidas. Como polímeros fundamentales se han escogido dos de características fisicoquímicas diferentes: el poli(4–hidroxiestireno) –P4HS– y el polipropilenglicol –PPG–.

El PPG es un poliéter líquido cuyo interés reside fundamentalmente en ser soluble en agua a temperatura ambiente. Ello, junto a su inercia química y a sus propiedades mecánicas hacen del PPG un polímero de empleo habitual en cosmética y farmacología (GUPTA *et al.*: 1997). La longitud de su cadena hidrocarbonada, de

relativa polaridad por la presencia de grupos éter, hace que también sea un polímero soluble en disolventes orgánicos apolares como los *n*-alcanos. Así, el PPG permite realizar un estudio gradual de los enlaces de hidrógeno en sus disoluciones, desde disolventes apolares, en los que las interacciones están limitadas a las existentes entre las moléculas de polímero, hasta el grado de complejidad máximo en los sistemas acuosos. En el capítulo 3 se presentan los resultados de dicho estudio. También en este capítulo se compara el comportamiento del PPG como el de otro polímero, el polietilenglicol –PEG–, de características y aplicaciones similares pero de carácter más polar por la ausencia de grupos –CH<sub>3</sub> en la cadena. Asimismo, nos ha parecido de sumo interés el estudio de un copolímero de unidades PEG y PPG. Los copolímeros son macromoléculas formados por la combinación de diferentes monómeros. Su estudio es especialmente atractivo desde el punto de vista teórico dada la versatilidad que confiere la posibilidad de combinar monómeros de características químicas diferentes en variada disposición. En el capítulo 3 también se exponen los resultados de la comparación entre un copolímero, el PEO–PPO–PEO, los polímeros PEG y PPG, y la mezcla binaria PPG+PEG en proporción idéntica a la existente en el copolímero. Además se comparan las disoluciones acuosas del copolímero y del PPG con el sistema ternario PPG+PEG+H<sub>2</sub>O.

El P4HS es un polifenol sólido de interés inicial en la industria fotográfica y electrónica (FUJIWARA *et al.*: 1973; YAMAMOTO *et al.*: 1981; HIRAOKU *et al.*: 1983) y cuya importancia se ha centrado recientemente como componente de mezclas poliméricas (SANCHÍS *et al.*: 1995; LUENGO *et al.*: 1991). Este polímero es una sustancia de especial interés desde el punto de vista teórico por la presencia de un gran número de grupos OH en su molécula y su consecuente capacidad para formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares. En el capítulo 4 se presenta un estudio sistemático de dicha capacidad frente a tres disolventes de distinta polaridad.

Para cada uno de los sistemas estudiados se ha comprobado la validez de dos leyes de universalidad: la propuesta inicialmente por Gubbins y O'Connell (1974) y modificada en su forma final por Huang *et al.* (1987), y la formulada por Sanchez *et al.* (1993a, 1993b). Ambas predicen una respuesta universal de los sistemas fluidos frente a la compresión isoterma y la convergencia de los datos PVT a una única curva descrita por un solo parámetro. Los resultados se presentan al final de los capítulos 3 y 4 para los sistemas con P4HS y con PPG, respectivamente.

La tensión superficial de polímeros y sus disoluciones posee gran interés por el papel que desempeña en procesos de formación de *blends*, humectado, recubrimiento, adhesión y formación de espumas (SAUER *et al.*: 1992). Por otra parte se ha comprobado que su valor está fuertemente correlacionado con las propiedades termodinámicas del *bulk*. Una vez estudiado el comportamiento PVT de los diferentes sistemas poliméricos parece idóneo estudiar su actividad superficial y correlacionar ambos conjuntos de resultados. Las medidas se realizaron a 298,15K en el aparato descrito en el capítulo 2 y los datos experimentales se muestran al final de los capítulos 3 y 4.

Es interesante probar la capacidad predictiva de diferentes modelos teóricos empleando los datos experimentales obtenidos. En el capítulo 5 se presenta una revisión muy general de los modelos existentes y los datos PVT obtenidos para todos los sistemas se comparan con las predicciones de la ecuación de estado a la que conduce el modelo de red sin interacciones de Sanchez y Lacombe (1976). Asimismo

se comparan dichas predicciones con la modificación para enlaces de hidrógeno de Panayiotou y Sanchez (1991a, 1991b). Por último, en el mismo capítulo, se emplea la teoría del gradiente cuadrado de Cahn–Hilliard en combinación con la ecuación de estado de Sanchez y Lacombe para calcular teóricamente la tensión superficial de los sistemas medidos. Se presenta la comparación entre los resultados obtenidos empleando los parámetros característicos de Sanchez y Lacombe –ajustados a datos de equilibrio líquido–vapor–, y los obtenidos en el presente trabajo mediante el ajuste a datos PVT.

## Bibliografía

- Modern Plastics* (1993), 70, 85.
- BECKMAN E.J. (1990), KONINGSVELD R., PORTER R.S., *Macromolecules*, 23, 2321.
- CASASSA E.F. (1976), *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 54, 53.
- CASASSA E.F. (1977), *Fractionation of Synthetic Polymers: Principles and Practice*, Cap. I. L.H. Tung Ed., Marcel Dekker: Nueva York.
- COMPOSTIZO A. (1994), CANCHO S. M., CRESPO A., RUBIO R.G., *Macromolecules*, 27, 3478.
- COMPOSTIZO A. (1995), CANCHO S. M., RUBIO R.G., CRESPO A., *J. Phys. Chem.*, 99, 10261..
- COMPOSTIZO A. (1998), CANCHO S. M., RUBIO R.G., CRESPO A., *Recent Research Developments in Physical Chemistry*, en prensa.
- COSTAS M. (1981), SANCTUARY B.C., *J. Phys. Chem.*, 85, 3153.
- COWIE J.M.G. (1997), *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2ª Ed., Blackie Academic & Professional: London
- CRESPO A., (1997), CANCHO S. M., RUBIO R.G., COMPOSTIZO A., *Macromolecules*, 30, 3389..
- DEE G.T. (1988), WALSH D.J., *Macromolecules*, 21, 811.
- DERHAM K.W. (1975), GOLDSBROUGH J., GORDON M., KONINGSVELD R., KLEINTJENS L.A., *Makromolek. Chem., Suppl.*, 1, 401.
- EICHINGER B.E. (1968), FLORY P.J., *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2035.
- EINAGA Y. (1994), *Prog. Polym. Sci.*, 19, 1.
- FLORY P.J. (1941), *J. Chem. Phys.*, 9, 660.
- FLORY P.J. (1942), *J. Chem. Phys.*, 10, 51.
- FLORY P.J. (1964), ORWOLL R.A., VRIJ A., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3507.
- FLORY P.J. (1965), *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1833.
- FLORY P.J. (1970), *Discuss. Faraday Soc.*, 49, 7.
- FREEMAN P.I. (1960), ROWLINSON J.S., *Polymer*, 1, 20.
- FUJITA H. (1987), EINAGA Y., *Makromolek. Chem., Makromolek. Symp.*, 12, 75.
- FUJIWARA H. (1973), TAKAHASHI A., *Yuki Gosei Kagaku*, 35, 877.
- GUBBINS K.E. (1974), O'CONNELL J.P., *J. Chem. Phys.*, 60(9), 3449.
- GUPTA P. (1997), JACOBS G., LEURIDAN J., *Ger. Offen. DE 19, 530, 388*, (Cl. C08g65/30).

- HAMADA F. (1973), FUJISAWA K., NAKAJIMA A., *Polymer J.*, 4, 316.
- HEFFERD R.J. (1984), *Polymer*, 25, 979.
- HIRAOKU H. (1983), WELSH L.W., *Proc. Electrochem. Soc.*, 83, 171.
- HSU C.C. (1974), PRAUSNITZ J.M., *Macromolecules*, 7, 320.
- HUANG Y.-H. (1987), O'CONNELL J.P., *Fluid Phase Equilib.*, 37, 75.
- HUGGINS M.L. (1941), *J. Chem. Phys.*, 9, 440.
- HUGGINS M.L. (1942), *J. Phys. Chem.*, 46, 151.
- ISRAELACHVILI J.N. (1992), *Intermolecular and Surface Forces*, 2ª Ed. Academic Press: Londres.
- JAIN R.K. (1984), SIMHA R., *Macromolecules*, 17, 2663.
- KENNEDY J.W. (1980), *A Specialist Periodical Report, Macromolecular Chemistry*, Vol. 1., Cap. 14. Bartholomew: Dorking.
- KIRAN E. (1993), ZHUANG SEN Y.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 895.
- KLEINTJENS A.L. (1980), KONINGSVELD R., *Col. Polym. Sci.*, 258, 711.
- KLEINTJENS L.A. (1983), *Fluid Phase Equilib.*, 10, 183.
- KODAMA Y. (1978), SWINTON F.L., *British Polym. J.*, 10, 191.
- KONINGSVELD R. (1970), *Disc. Farad. Soc.*, 49, 144.
- KONINGSVELD R. (1972), KLEINTJENS L.A., *IUPAC Macromolec. Chem.*, 8, 197.
- KONINGSVELD R. (1977), KLEINTJENS L.A., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 61, 221.
- KUMAR S.K. (1987), SUTER U.W., REID R.C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2532.
- KURPEN J.J. (1963), EHRlich P., *J. Polymer Sci. Part A*, 1, 3217.
- LACOMBE R.H. (1976), SANCHEZ I.C., *J. Phys. Chem.*, 80, 2568.
- LUENGO G. (1991), ROJO G., RUBIO R.G., PROLONGO M.G., MASEGOSA R.M., *Macromolecules*, 24, 1315.
- LUENGO G. (1994), ORTEGA P., RUBIO R.G., REY A., PROLONGO M.G., MASEGOSA R.M., *J. Chyem. Phys.*, 15, 3258.
- MYRAT C.D. (1965), ROWLINSON J.S., *Polymer*, 6, 645.
- NANDA V.S. (1964), SIMHA R., *J. Phys. Chem.*, 68, 3158.
- NIES E. (1985), KONINGSVELD R., KLEINTJENS L.A., *Prog. Coll. Polym. Sci.*, 71, 2.
- NOSE T. (1971a), *Polymer J.*, 2, 124.
- NOSE T. (1971b), *Polymer J.*, 2, 196.
- PAINTER P. (1994), VEYTSMAN B.A., COLEMAN M.M., *J. Polym. Sci: Polym. Chem.*, 32, 1189.
- PANAYIOTOU C. (1982), VERA J.H., *Polymer*, 14, 681.
- PANAYIOTOU C. (1991a), SANCHEZ I.C., *J. Phys. Chem.*, 95, 10090.

Bibliografía

- PANAYIOTOU C. (1991b), SANCHEZ I.C., *Macromolecules*, 24, 6231.
- PATTERSON D. (1968), *J. Polym. Sci. Part C*, 16, 3379.
- PATTERSON D. (1969a), *Macromolecules*, 2, 672.
- PATTERSON D. (1969b), DELMAS G., *Trans. Faraday Soc.*, 65, 708.
- PATTERSON D. (1970), DELMAS G., *Discuss. Faraday. Soc.*, 49, 98.
- PATTERSON D. (1976), *Pure Appl. Chem.*, 47, 305.
- PRIGOGINE I. (1952), MATHOT V., *J. Chem. Phys.*, 20, 49.
- PRIGOGINE I. (1953), TRAPPENIERS N., MATHOT V., *Discuss. Faraday. Soc.*, 15, 93.
- PRIGOGINE I. (1957), *The Molecular Theory of Solutions*, North Holland: Amsterdam.
- ROBARD A. (1977a), PATTERSON D., DELMAS G., *Macromolecules*, 10, 706.
- ROBARD A. (1977b), PATTERSON D., *Macromolecules*, 10, 1021.
- SAEKI S. (1976), KUWAHARA N., KANEKO M., *Macromolecules*, 9, 101.
- SANCHEZ I.C. (1976), LACOMBE R.H., *J. Phys. Chem.*, 80, 2352.
- SANCHEZ I.C. (1978), LACOMBE R.H., *Macromolecules*, 11, 1145.
- SANCHEZ I.C. (1993a), CHO J., CHEN W.-J., *Macromolecules*, 26, 4234.
- SANCHEZ I.C. (1993b), CHO J., CHEN W.-J., *J. Phys. Chem.*, 97, 6120.
- SANCHEZ I.C. (1994), PANAYIOTOU C.G., *Models for Thermodynamics & Phase Equilibria Calculations*, Cap. 3. Stanley I. Sandler Ed., Marcel Dekker: Nueva York.
- SANCHIS A. (1995), PROLONGO M.G., RUBIO R.G., MASEGOSA R.M., *Polymer J.*, 27, 10.
- SAUER B.B. (1992), DEE G.T., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 248, 441.
- SCHILD H.G. (1991), MUTHUKUMAR M., TIRRELL D.A., *Macromolecules*, 24, 948.
- SCOTT R.L. (1949), *J. Chem. Phys.*, 17, 268.
- SIMHA R. (1969), SOMCYNKY T., *Macromolecules*, 2, 342.
- SIOW K.S. (1972), DELMAS G., PATTERSON D., *Macromolecules*, 5, 29.
- SOLC K. (1986), *Macromolecules*, 3, 665.
- SOMCYNKY T. (1971), SIMHA R., *J. Appl. Phys.*, 42, 4545.
- SOMCYNKI T. (1982), *Polym. Eng. Sci.*, 22, 58.
- STROECKS A. (1990), NIES E., *Macromolecules*, 23, 4092.
- TOMPA H. (1956), *Polymer Solutions*, Butterworth: Londres.
- VAN OPSTAL L. (1992), KONINGSVELD R., *Polymer*, 33, 3433.
- VEYTSMAN B.A. (1990), *J. Phys. Chem.*, 94, 8499.
- WALSH D.J. (1988), DEE G.T., *Polymer*, 29, 658.
- YAMAMOTO S. (1981), OHNISHI S. TAKAHASHI A., *Kenkyu Hokoku Sen i Kobunshi Zairyo Kenkyusho*, 128, 65. Patent Japn. Kokai Tokkyo Koho 80.53564.





# Capítulo 2

## LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En el presente trabajo se muestran los resultados del estudio llevado a cabo acerca de la influencia de los enlaces de hidrógeno sobre algunas de las propiedades termofísicas de sistemas tipo polímero+disolvente. Se han estudiado dos polímeros que poseen grupos funcionales susceptibles de formar este tipo de enlaces: poli(4-hidroxiestireno) o poli(vinilfenol) –P4HS– y poli(propilenglicol) –PPG–. Como disolventes se escogieron sustancias de distinta polaridad y, por tanto, con distinta capacidad para asociarse. También se ha estudiado dicha influencia sobre la disolución acuosa de un copolímero de bloque con unidades propilenglicol y etilenglicol, y se ha comparado con la correspondiente mezcla ternaria de los componentes. Para ello se ha determinado la ecuación de estado de los sistemas objeto de estudio con datos experimentales  $p$ - $\rho$ - $T$  y se han obtenido también datos complementarios de tensión superficial.

Los datos  $p$ - $\rho$ - $T$  se han adquirido en un equipo experimental diseñado, montado y puesto a punto en nuestro laboratorio para tal fin (VIGIL: 1989). El equipo consta, como elementos principales, de un generador de presión, un transductor y un

densímetro de tubo vibrante. Existen numerosos métodos experimentales para determinar la densidad de fluidos a distintas presiones y temperaturas, y en la actualidad se clasifican atendiendo al principio mediante el que operan: vibración, flotación, acústico y pesada directa (MOON: 1994). Cada uno de ellos ofrece diversas ventajas y desventajas, y la elección depende de la aplicación a que esté destinado, los requerimientos para la instalación y el presupuesto. En nuestro laboratorio se dispone de un densímetro de tubo vibrante con el que se obtienen, tras un exhaustivo calibrado, medidas de densidad muy precisas y con elevada rapidez. Comparada con otras técnicas, como el empleo de picnómetros, tiene la ventaja de reducir el error experimental, puesto que no es necesario interrumpir el proceso de medida tras la obtención de cada punto ( $p, \rho, T$ ). Por otra parte, los intervalos de aplicación son más amplios que para el aparato de Burnett y su base teórica mucho más sencilla que otros métodos de vibración como el de varilla vibrante (HOLSTE *et al.*: 1986; BETT *et al.*: 1989; DIX *et al.*: 1991).

La tensión superficial de nuestras muestras se midió en un tensiómetro comercial que basa su funcionamiento en el método de Wilhemy o de plato. Este tipo de tensiómetros es de muy fácil manejo y permite la obtención de medidas también en régimen dinámico. Frente al método del anillo, también de ruptura, el de plato ofrece la ventaja de no necesitar correcciones ulteriores y, por tanto, de ser un método de gran rapidez.

A continuación, en el apartado 2.1, se ofrece una explicación más detallada del montaje experimental empleado para obtener los datos de ecuación de estado. En 2.1.1 se exponen las características del pistón y del transductor y la forma en que se han utilizado para generar y medir la presión. Se detalla a su vez en este mismo subapartado el método seguido para calibrar el transductor y se expone la ecuación final obtenida. Posteriormente, en 2.1.2, se describe el funcionamiento del tubo vibrante como técnica para medir densidades y se presenta también la ecuación resultante de su calibración. Le sigue, en 2.1.3, el relato de los mecanismos arbitrados para el control y la medida de la temperatura en todo el equipo experimental. Finalmente, concluye el apartado en 2.1.4, donde se expone en detalle el procedimiento seguido para obtener los datos  $p$ - $\rho$ - $T$ . En el apartado 2.2 se describe el principio según el cual opera la balanza de Wilhemy y se detalla la medición de la tensión superficial de las muestras estudiadas.

## **2.1 La técnica de ecuación de estado**

Los datos para la determinación de la ecuación de estado, obtenidos en los intervalos  $0 \leq p/\text{MPa} \leq 40$  y  $298,15 \leq T/\text{K} \leq 328,15$ , se tomaron en el dispositivo experimental que se muestra en la Ilustración 2.1. Como ya ha sido mencionado al principio del capítulo, éste consta de un pistón de acero, encargado de generar la presión en el circuito, un transductor que transforma la señal de presión en voltaje y un densímetro de tubo vibrante que proporciona la medida de densidad de la muestra a cada presión y temperatura. Las diferentes partes de montaje se unen entre sí a través de tubos de acero inoxidable 316 que soportan presiones de hasta 80MPa con 1/8

pulgadas de diámetro externo y 0,203 pulgadas de interno. Con objeto de detectar con mayor facilidad las numerosas fugas que pueden producirse al utilizar este equipo, se ha dividido en secciones independientes que están conectadas entre sí por llaves de aguja. Las llaves son *HIP* modelos *30-11HF2* y *30-15HF2* con entrada cónica del tubo, excepto la llave que conecta el sistema con el exterior, que es de la casa *Nova Swiss mod. 530 01 45* y tiene entrada recta del tubo. Las juntas tóricas originales, de vitón, hubieron de ser reemplazadas debido a su baja inercia química frente a alguno de los disolventes empleados. Se probaron diferentes materiales: figón, nitrilo, EPDM, silicona, teflón crudo, entre otros, y, finalmente, se obtuvo un resultado óptimo con juntas cilíndricas de teflón con cobertura de granito.

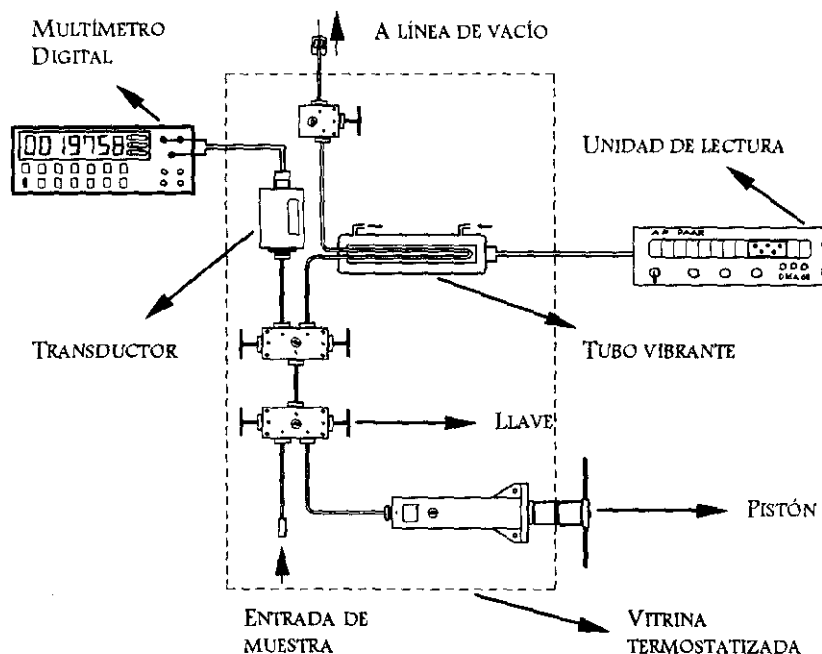


Ilustración 2.1 Esquema del montaje experimental para la obtención de datos  $p-p-T$ .

En el extremo del montaje se situó una llave que da paso a una línea de vacío por donde se extrae la sustancia una vez medida. A través de la línea se somete el dispositivo a vacío durante varias horas para garantizar la absoluta limpieza.

Todo el montaje, excepto las unidades de lectura y la parte electrónica del tubo vibrante, se encuentra inmerso en un baño de aire en el que la temperatura se halla controlada en  $\pm 0,01\text{K}$  por un termómetro de contacto. La temperatura en el interior del tubo vibrante también está regulada en  $\pm 0,5\text{mK}$ .

En los apartados que siguen a continuación se describirán en detalle las distintas secciones, así como el calibrado y la toma de medida.

### 2.1.1 Generación y medida de la presión: el pistón y el transductor

La presión en el interior de todo el montaje se genera con un pistón de la casa *High Pressure Equipment mod. 37-5.75-60* conectado al resto del circuito por medio de una conexión cónica. El pistón –véase Ilustración 2.2– se compone de un bloque de acero inoxidable 316, por cuyo interior se desplaza un émbolo del mismo material, que atraviesa en su origen un conjunto de empaquetaduras de teflón que garantizan la estanquidad del sistema. Este émbolo, accionado de forma manual por medio de una rueda situada en un extremo, comprime o expande la sustancia que se encuentra en el interior del cilindro al desplazarse. Esta sustancia es la misma muestra que, recorriendo todo el circuito, se encuentra también en el interior del tubo vibrante.

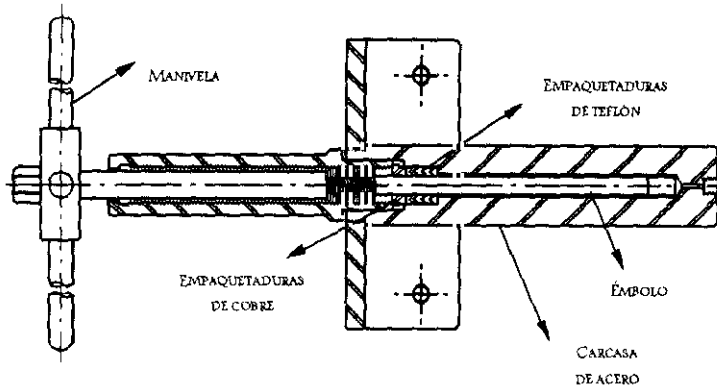


Ilustración 2.2 Sección del pistón generador de presión.

La presión se determina por medio de un transductor *Schaevitz P721* conectado al sistema también mediante una conexión cónica. El fluido, comprimido por el pistón, ejerce presión sobre la membrana del transductor –el límite superior es de 50MPa– y la señal es transformada en voltaje, cuya lectura se realiza en un multímetro digital *Keithley 191*. La expresión que relaciona la presión y el voltaje se halla calibrando *in situ* el transductor con una balanza de pesos muertos *Desgranges et Huot 5403G* a las temperaturas de los experimentos –véase Ilustración 2.3–. Si bien puede realizarse el calibrado permitiendo que el aceite que recorre el circuito interno de la balanza sea el que directamente ejerza presión sobre la membrana, se optó por emplear un gas compresor de ecuación de estado conocida por su mayor precisión y limpieza. Se utilizó nitrógeno N52 suministrado por *Air Liquide* en balas de 20MPa y para el calibrado se hizo uso de la ecuación de estado que proponen *Angus et al.* (1978). Para alcanzar presiones mayores, se acopló un compresor *Desgranges et Huot 17418*, que permite llegar hasta presiones de 100MPa, y un regulador de presión de la misma casa, modelo 42302.

La presión en el circuito de la balanza se compensa con distintas pesas que se colocan sobre un pistón fabricado en carburo de tungsteno, de cuya sección dependerá el valor de la presión alcanzada. Para nuestro intervalo de medida se empleó la menor de las dos secciones disponibles:  $s_{\text{eff}} = 0,049037 \text{ cm}^2$ . Al portamasas que soporta las pesas se le hace girar para distribuir el peso de forma homogénea. El rozamiento que ello provoca hace que la temperatura aumente, y ésta se mide mediante una resistencia de platino incorporada al circuito y conectada a un multímetro digital. Para evitar variaciones bruscas de temperatura en el sistema, la balanza se halla permanentemente colocada en el interior de una cámara cuya temperatura se encuentra regulada por un termómetro de contacto con una precisión de  $\pm 0,05 \text{ K}$ .

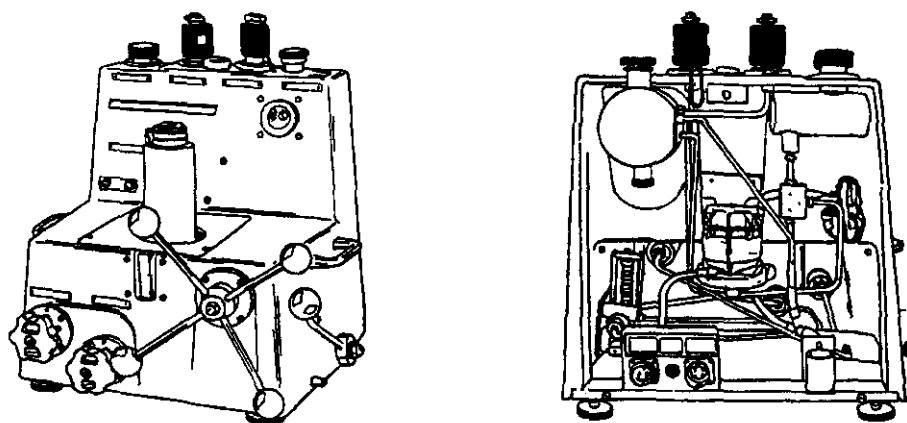


Ilustración 2.3 Vistas frontal y trasera de la balanza de pesos muertos.

Tras comprobar la ausencia de histéresis en el proceso, el calibrado se realizó de forma descendente con las pesas equivalentes a 40MPa inicialmente colocadas sobre el portamasas. La estabilización de la presión de esta manera es mucho más rápida. Secuencialmente se retiran pesas a intervalos de 1MPa para completar todo el calibrado hasta la presión atmosférica con un total de 40 puntos experimentales por isoterma. La medida se toma cuando la presión permanece estable en  $\pm 10^{-3} \text{ MPa}$ . La presión en el interior del circuito viene dada por la expresión:

$$p = K_N \cdot M \cdot C_g \cdot C_\theta \quad (2.1)$$

donde  $K_N$  es el coeficiente de conversión del pistón, función de su sección efectiva - $K_N = 2 \text{ kg MPa}^{-1}$ -,  $M$  es la masa del conjunto de las pesas,  $C_g$  el coeficiente de conversión de la gravedad -en Madrid  $C_g = 0,999301$ - y  $C_\theta$  es el coeficiente de corrección debido a la temperatura, dado por la expresión:

$$C_{\theta} = 1 - 2\alpha \cdot (\theta - 20) \quad (2.2)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de expansión del carburo de tungsteno,  $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , y  $\theta$  es la temperatura en el interior del circuito, que se mide con la resistencia de platino.

La relación entre la presión,  $p$ , y el voltaje,  $V$ , que proporciona el calibrado es la que sigue:

$$p = c_0 + c_1 \cdot V + c_2 \cdot V^2 + c_3 \cdot V^3 + p_0 \quad (2.3)$$

en la que los coeficientes  $c_i$  son los encontrados en el calibrado y  $p_0$  es la presión atmosférica. Los valores de los coeficientes de calibrado se recogen junto a su desviación estándar en la Tabla 2.1. La precisión en la medida de la presión es de  $\pm 10^{-3} \text{MPa}$ .

**Tabla 2.1** *Coefficientes de la ecuación de calibrado del transductor de presión*

$T$ (K)	$c_0$ (MPa)	$c_1$ (MPa·mV <sup>-1</sup> )	$c_2 \cdot 10^3$ (MPa·mV <sup>-2</sup> )	$c_3 \cdot 10^4$ (MPa·mV <sup>-3</sup> )	$\sigma(p)$ (MPa)
298,15	-0,2274	1,9825	-0,5022	0,2131	0,0013
308,15	-0,2194	1,9858	-0,5872	0,1939	0,0014
318,15	-0,1432	1,9823	-0,3671	0,1594	0,0013
328,15	0,0937	1,9848	-0,5673	0,2122	0,0036

$C_i$ : coeficientes de ajuste a la ecuación (2.3).

$\sigma(p)$ : desviación estándar de los datos de presión.

### 2.1.2 Medida de la densidad: el densímetro

La densidad de los sistemas estudiados fue obtenida en un densímetro de tubo vibrante *Anton Paar DMA 512*, fabricado en acero inoxidable, que opera en el intervalo 0MPa–40MPa y que está conectado a una célula de lectura electrónica *Anton Paar DMA 60*. Esta última se encuentra acoplada a una calculadora *Hewlett-Packard 97S* que recoge los datos. Para evitar que la parte electrónica del densímetro se viera afectada por las elevadas temperaturas de medida, en el interior del baño de aire donde se encuentra ubicado todo el montaje se situó únicamente el tubo vibrante acoplado al dispositivo mediante dos conexiones *Swagelok*. La densidad de las sustancias puras a 25°C se obtuvo en un densímetro *Anton Paar DMA 601* que opera a presión atmosférica, de tubo construido en cristal de borosilicato *Duran 50* y que se encuentra conectado a la misma célula de medida.

La precisión en la medida de la densidad en este tipo de densímetros, esquematizado en la Ilustración 2.4, está basada en la obtención del periodo de vibración de un tubo en forma de U excitado electrónicamente, y que está relacionado con su masa y la masa de la muestra que contiene (KRATKY *et al.*: 1969). El volumen de muestra que interviene en el movimiento queda determinado por la posición de los nodos de vibración y éstos se mantienen estables debido a la existencia de un cambio brusco en la sección del tubo. La forma de U determina el plano de vibración y, por tanto, elimina el riesgo de vibraciones elípticas de frecuencia de vibración ambigua. Por otra parte, esta forma facilita los procesos de llenado y vaciado y permite la determinación de la densidad en muestras en régimen de flujo.

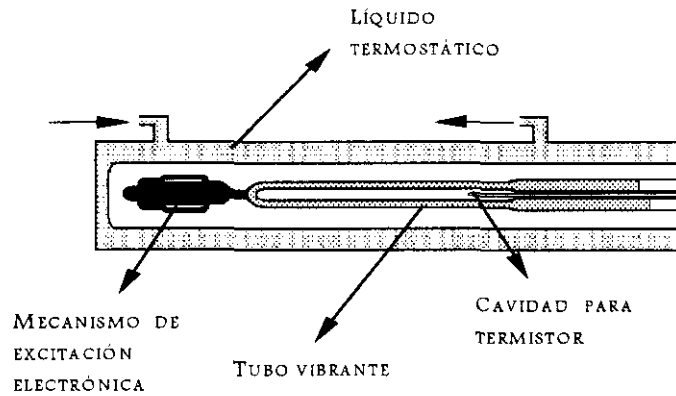


Ilustración 2.4 Sección del densímetro de tubo vibrante.

La base teórica del funcionamiento de este tipo de densímetros es muy simple (KRATKY *et al.*: 1973). En un intervalo pequeño de frecuencias, el movimiento de un oscilador mecánico puede describirse mediante el simple esquema de un muelle como el de la Ilustración 2.5.

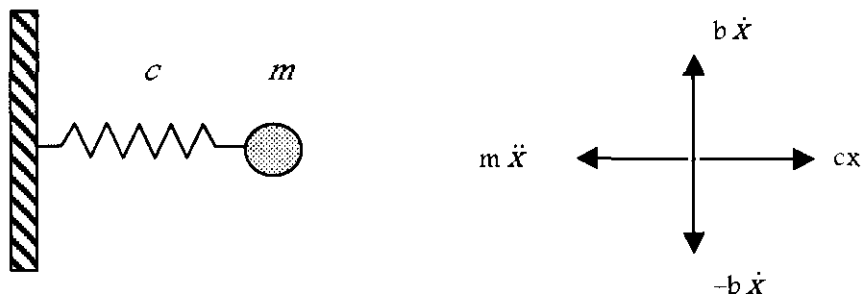


Ilustración 2.5 Modelo analítico del vibrador.

En la Ilustración 2.5  $c$ , es la constante de elasticidad del muelle,  $x$ , la elongación y  $m$  es la masa total, que en nuestro caso es

$$m = M_0 + \rho V \quad (2.4)$$

donde  $M_0$  es la masa efectiva del vibrador vacío,  $\rho$ , la densidad de la muestra y  $V$ , el volumen de muestra que toma parte en el movimiento. Si asumimos que la masa  $m$  lleva a cabo una oscilación sin amortiguar –la fuerza elástica,  $cx$ , y la fuerza dinámica,  $m\ddot{x}$ , están en equilibrio–, su frecuencia de resonancia,  $f$ , está dada por

$$2\pi f = \sqrt{\frac{c}{m}} = \sqrt{\frac{c}{M_0 + \rho V}} \quad (2.5)$$

De la ecuación (2.5) se puede despejar la densidad de la muestra:

$$\rho = A(\tau^2 - B) \quad (2.6)$$

donde  $\tau$  es el periodo ( $1/f$ ) de la oscilación y  $A$  y  $B$  son constantes que contienen  $d$ ,  $M_0$  y  $V$ , y que se obtienen del calibrado del densímetro.

Un cuidadoso estudio llevado a cabo en nuestro laboratorio en el densímetro a presión atmosférica (LEZCANO: 1984) dio como resultado una ecuación de calibrado distinta a la obtenida por Kratky *et al.* (1969). Así, se encontró que la relación entre el cuadrado del periodo de vibración,  $\tau$ , y la densidad del fluido,  $\rho$ , no es lineal, sino que tiene la forma:

$$\rho = d_1 + \frac{d_2}{\tau} + d_3\tau^2 \quad (2.7)$$

donde  $d_i$  son los coeficientes de calibrado.

La relación entre el periodo de vibración obtenido y la densidad de la muestra en densímetros que trabajan a distintas presiones tampoco es lineal (MATSUO *et al.*: 1984; ALBERT *et al.*: 1984; ECKERT *et al.*: 1986) y la determinación de esta relación de forma exacta para distintas presiones y temperaturas requiere un calibrado exhaustivo con sustancias puras de ecuación de estado conocida, lo que nos permite obtener datos de densidad con una precisión de  $\pm 10^{-1} \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  –siendo el error en el periodo de  $\pm 10^{-5} \text{s}$ –. Para realizar el calibrado (CANCHO: 1992; CRESPO *et al.*: 1993) se emplearon relaciones  $p$ – $\rho$ – $T$  recogidas de diversas fuentes para  $\text{CH}_3\text{I}$  (KUMAGAI *et al.*: 1978),  $\text{CCl}_4$  (WAXLER *et al.*: 1963),  $\text{S}_2\text{Cl}$  (MOPSIK: 1969; WOOLF: 1982) y  $\text{C}_6\text{H}_6$  (KRATZKE *et al.*: 1984). Ello nos llevó a la siguiente expresión:

$$\rho = a_1 + \frac{a_2}{\tau} + (a_3 + a_4 \cdot p + a_5 \cdot p^2) \cdot \tau^2 \quad (2.8)$$



donde  $\rho$  es la densidad de la muestra,  $a_i$  son los coeficientes de calibrado,  $\tau$  es el periodo de vibración del tubo y  $p$  es la presión de medida. Los valores de  $a_i$  se recogen en la Tabla 2.2 junto a sus desviaciones estándar.

**Tabla 2.2 Coeficientes de la ecuación de calibrado del densímetro**

$T$ (K)	$a_1 \cdot 10^{-3}$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$a_2 \cdot 10^{-3}$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{s}$ )	$a_3 \cdot 10^{-3}$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{s}^{-2}$ )	$a_4 \cdot 10$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{MPa}^{-1}$ )	$a_5 \cdot 10^5$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{s}^{-2} \text{MPa}^{-2}$ )	$\sigma(\rho)$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
298,15	-8,53	0,37	53,09	-0,13	0,47	0,37
308,15	-8,54	0,37	52,88	-0,12	-1,03	0,43
318,15	-8,89	0,47	53,34	-0,13	0,21	0,37
328,15	-9,27	0,57	53,86	-0,14	0,89	0,45

$a_i$ : coeficientes de ajuste a la ecuación (2.8).

$\sigma(\rho)$ : desviación estándar de los datos de densidad.

En la Figura 2.1 se han representado las desviaciones de los datos bibliográficos con respecto a la ecuación de calibrado. Se aprecia que todas se encuentran dentro del error experimental.

### 2.1.3 Control y medida de la temperatura

El control de la temperatura en todas las secciones del montaje experimental es primordial en la obtención de datos precisos de densidad, puesto que cualquier pequeña variación de temperatura impide la perfecta estabilización del periodo. En el tubo vibrante, el control se realiza haciendo recircular por la camisa externa agua destilada procedente de un baño termostático en el que la temperatura está controlada en  $\pm 0,5 \text{mK}$ . El foco caliente lo constituye una resistencia de  $60 \Omega$  sumergida en el baño y que está regulada por un *Tronac PTC-41* y el foco frío es un serpentín, sumergido también en el baño, por el que circula una mezcla de agua bidestilada y etilenglicol suministrada por un criostato *Julabo F30*. La temperatura en el baño se mide con un termómetro de cuarzo *Hewlett Packard 2804A* que se calibra periódicamente con el punto triple del galio en una célula *YSI 17402*.

Tanto el montaje de alta presión como la balanza de pesos muertos se encuentran situados en sendos baños termostáticos de aire, en los que la temperatura se controla mediante termómetros de contacto con una precisión de  $\pm 0,01 \text{K}$ . Bombillas de uso doméstico constituyen el foco caliente; el frío, serpentines con agua en circulación continua. La homogeneización es llevada a cabo por pequeños ventiladores situados también el interior de las cámaras. Asimismo, la temperatura del laboratorio permanece constante en  $\pm 0,5 \text{K}$  gracias a aparatos de aire acondicionado que operan durante el proceso de medida.

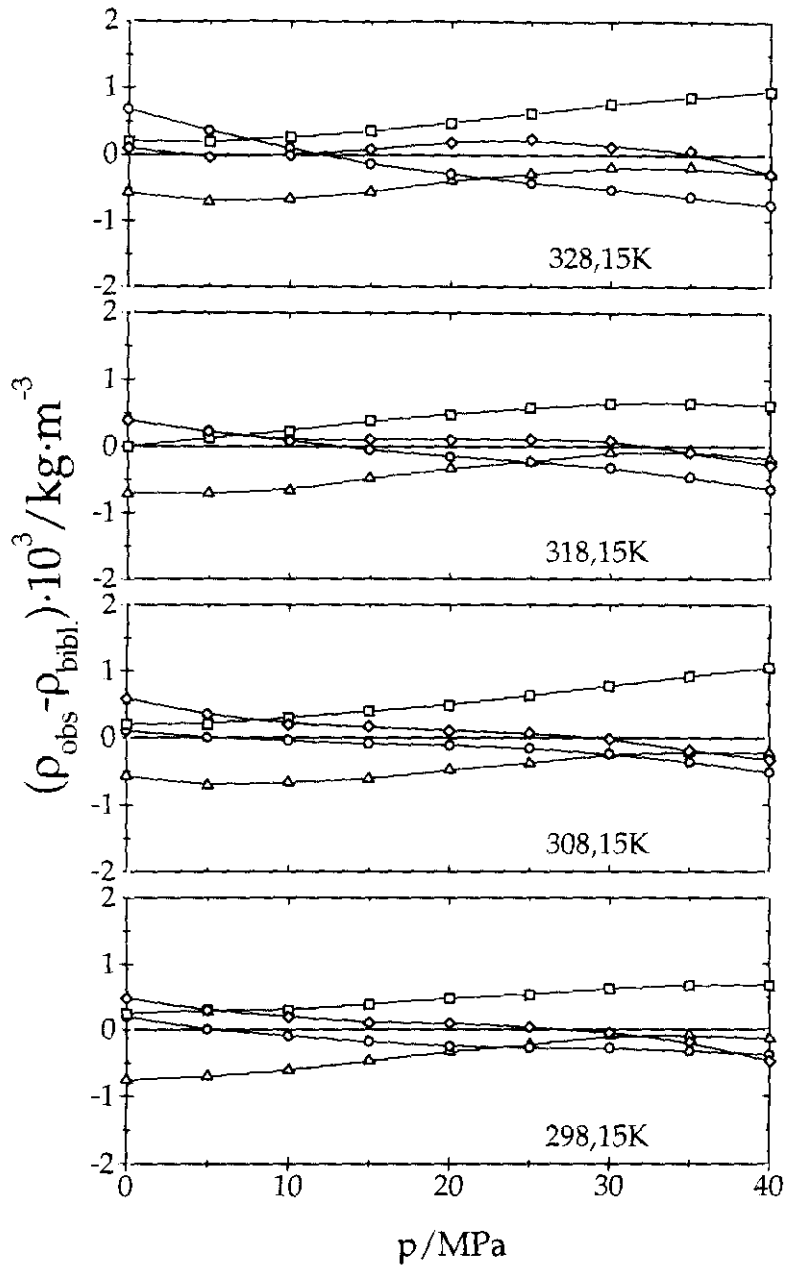


Figura 2.1 Desviación de los datos bibliográficos con respecto a la ecuación de calibrado del densímetro.

—△—  $\text{CCl}_4$       —○—  $\text{C}_6\text{H}_6$       —□—  $\text{S}_2\text{C}$       —◇—  $\text{CH}_3\text{I}$

### **2.1.4 Obtención del dato experimental**

La precisión en la obtención de la composición de las muestras objeto de estudio es fundamental en el cálculo de volúmenes de exceso. Debido a esto, todas las muestras se prepararon por pesada en recipientes de volumen conocido con tapón roscado de baquelita e interior de teflón que cierran herméticamente. Se utilizó una balanza *Mettler HL52* que posee una precisión de  $\pm 0,005\text{mg}$  y que se encuentra situada en una vitrina de metacrilato para evitar gradientes de temperatura que pudieran afectar a la pesada. Por esa misma razón, durante la preparación de las muestras se tuvo especial cuidado en mantener constante la temperatura del laboratorio.

En el cálculo de la concentración –fracción molar o fracción en peso, en función del sistema– se corrigió el peso de la fase vapor contenida en los recipientes, que se obtiene teniendo en cuenta la presión de vapor de los componentes y la densidad del aire a las condiciones de pesada. Todo ello nos permite obtener concentraciones con errores máximos de  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ , tanto para fracciones molares como para fracciones en peso.

Todas las sustancias se manejaron en atmósfera libre, excepto el tetrahidrofurano, para el que fue necesario emplear una cámara seca con atmósfera inerte de  $\text{N}_2$ . Los detalles de la manipulación serán expuestos en los correspondientes apartados.

Una vez estabilizada la temperatura de medida tanto en el tubo vibrante como en el baño de aire –lo que requiere toda una noche–, y tras someter a vacío el montaje durante varias horas para eliminar cualquier resto de sustancias contaminantes, las muestras se introducen en el sistema con ayuda del émbolo. Para ello se emplean jeringuillas de cristal con las que las muestras han sido cuidadosamente succionadas, momentos antes de su manipulación, del recipiente en el que han sido preparadas.

La ausencia de histéresis en el proceso nos permite obtener el conjunto de medidas de una isoterma recorriendo el intervalo de presiones de forma descendente, procedimiento éste más rápido. Así, una vez se encuentra la muestra en el interior, se sube la presión hasta el valor máximo permitido –40MPa– sirviéndose del émbolo. Se deja que el sistema alcance los equilibrios mecánico y térmico, lo que se comprueba por una estabilidad en el periodo de  $\pm 10^{-6}\text{s}$  y en el voltaje de  $\pm 5 \cdot 10^{-4}\text{mV}$ , y se anotan sendas lecturas. A continuación se hace descender la presión en 2MPa aproximadamente y se repite el proceso hasta alcanzar la presión atmosférica, lo que se completa en un periodo de ocho o nueve horas. Sin extraer la muestra del dispositivo, se procede a fijar una isoterma superior y se opera de igual manera. Así, cada una de las cuatro isotermas medidas para cada composición –298,15K, 308,15K, 318,15K y 328,15K– requiere, aproximadamente, unas diecinueve horas de medida. Con objeto de no interrumpir la toma de datos para una misma isoterma, se adoptó la rutina de emplear la noche para la estabilización de la temperatura y el día para la medida. La muestra sólo se extrae después de haber finalizado con la última isoterma, tras lo que se procede a limpiar el montaje con un disolvente adecuado y se somete a vacío durante unas seis horas aproximadamente.

Las lecturas de voltaje y periodo, junto con las correspondientes ecuaciones de calibrado 2.3 y 2.4, y sus coeficientes, nos proporcionan los valores de la densidad.

Los datos  $p$ - $\rho$ - $T$  se han ajustado a la ecuación de Tait (COMPOSTIZO *et al.*: 1989) que tiene la forma:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - B_4 \cdot \ln\left(\frac{B + p}{B + p_0}\right)} \quad (2.9)$$

donde  $\rho_0$  y  $B$  son, respectivamente:

$$\rho_0 = B_1 + B_2 \cdot T + B_3 \cdot T^5 \quad (2.10)$$

$$B = B_5 \cdot \exp(-B_6 \cdot T) \quad (2.11)$$

Se ha tomado para  $p_0$  el valor de 0,1 MPa.

Los coeficientes obtenidos del ajuste se recogen en distintas tablas que aparecerán en los correspondientes apartados y se emplearán para obtener el volumen de exceso y las magnitudes derivadas.

## 2.2 La técnica para la medida de la tensión superficial

La tensión superficial de polímeros y sus disoluciones posee gran importancia práctica por el papel que desempeña en los procesos de formación de mezclas de polímeros *-blends-*, humectado, recubrimiento, adhesión y formación de espumas (SAUER *et al.*: 1992). Se ha observado que la tensión superficial se correlaciona fuertemente con las propiedades termodinámicas del *bulk* (SIOW *et al.*: 1971; PATTERSON *et al.*: 1970) y Dee *et al.* (1992), combinando la teoría de Cahn-Hilliard con datos PVT ajustados a una ecuación de estado, han reproducido datos de tensión superficial con precisión comparable a la experimental.

Las medidas de tensión superficial en nuestro laboratorio se realizaron a 298,15K en un tensiómetro digital *Krüss K105T* que opera según el método de Wilhelmy. En la Ilustración 2.6 aparece un esquema de la zona de medida. El diseño del portamuestras original hubo de ser modificado para minimizar las evaporaciones. Se acopló una tapadera de vidrio que encajara en el portamuestras con un orificio superior de mínima superficie por el que atraviesa sin rozar la placa en suspensión.

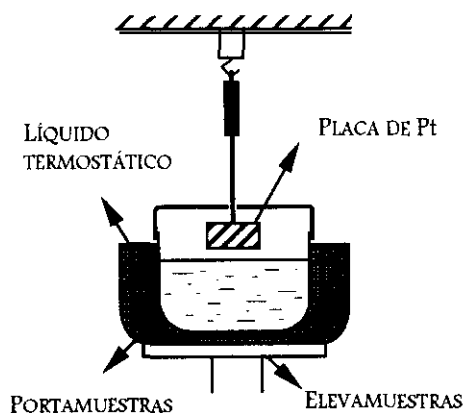


Ilustración 2.6 Sección de la zona de medida del tensiómetro.

El método de Wilhelmy o método de plato se basa en la medida de la fuerza necesaria para despegar una pequeña placa de platino de geometría conocida de la superficie de un líquido. El extremo inferior de la placa, que se encuentra suspendida verticalmente encima de la muestra, se pone en contacto con ella accionando un pequeño motor que regula la altura del portamuestras. El líquido atrae la placa hacia su seno al mojarla y la fuerza causada por la acción de mojado se mide tirando de la placa hasta llegar al nivel de la superficie del líquido –véase Ilustración 2.7–. La tensión superficial viene dada directamente por la expresión:

$$\gamma = \frac{F_w}{l \cdot \cos \theta} \quad (2.12)$$

donde  $F_w$  es la fuerza medida,  $l$  la longitud de mojado –40mm para este tensiómetro– y  $\theta$  el ángulo de contacto entre la tangente a la línea de mojado y la superficie de la placa –véase Ilustración 2.7–. Esta ecuación sólo puede ser empleada si el ángulo de contacto,  $\theta$ , es cero, lo que significa que la placa está completamente mojada. Esta condición se cumple dotándola de una superficie rugosa y quemándola sobre un mechero de alcohol para garantizar su absoluta limpieza cada vez que se vaya a realizar una medida. La medida se repite perturbando ligeramente la posición de la placa al accionar el motor que desplaza mínimamente el portamuestras.

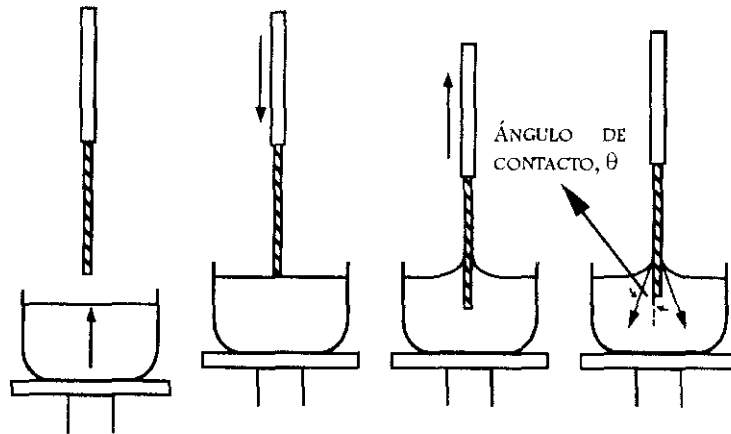


Ilustración 2.7 Esquema de funcionamiento del tensiómetro. Ángulo de contacto.

Este método proporciona de forma directa el valor de la tensión superficial con una precisión de  $\pm 0,05 \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  sin necesidad de correcciones ulteriores. La reproducibilidad se comprobó comparando las tensiones obtenidas a 298,15K para n-hexano, n-heptano, etanol, benceno, tolueno, y agua bidestilada desionizada con los datos recogidos por Jasper (1972). Para esta última fue necesario limpiar la superficie del líquido con una bomba de succión varias veces antes de realizar la medida. Los valores están recogidos en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Comparación de los datos de tensión superficial experimentales con los bibliográficos

SUSTANCIA	$\gamma_{\text{exp}} \pm 0,05 \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\gamma_{\text{bibl}} \pm 0,1 \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	17,95	17,9
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	19,68	19,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	21,92	22,0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	28,16	28,2
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	28,01	27,9
H <sub>2</sub> O	72,78	72,9

$\gamma_{\text{exp}}$ : tensión superficial experimental.

$\gamma_{\text{bibl}}$ : tensión superficial bibliográfica (JASPER: 1972).

También en este caso es necesario llevar a cabo un estricto control de la temperatura, para lo que se hace circular por la camisa externa del portamuestras agua procedente de un baño termostático, cuya temperatura controla un *Tronac PTC-41* en  $\pm 0,5 \text{mK}$ . El portamuestras y la placa se encuentran aislados de posibles cambios de temperatura ambiente por una mampara de metacrilato, y el laboratorio se encuentra

termostatzado mediante aparatos de aire acondicionado a la temperatura de medida en  $\pm 0,5K$ .

La extrema sensibilidad del método de medida a vibraciones de cualquier procedencia ha hecho necesario colocar la balanza sobre un dispositivo antivibratorio y alejada de motores, aparatos de aire acondicionado o zonas de paso.

## Bibliografía

- ALBERT H.J. (1984), WOOD R.H., *Rev. Sci. Instrum.*, 55(4), 589.
- ANGUS S. (1978), DE REUCK K.M., ARMSTRONG B., JACOBSON R.T., STEWART R.B., "Nitrogen", IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre Vol.6.
- BETT K.E. (1989), PALABRA A.M.F., RETSINA T., RICHARDSON S.M., WAKEHAM W.A., *Int. J. Thermophys.*, 10(4), 871.
- CANCHO S.M. (1992), *Comportamiento termodinámico de fluidos: fluctuaciones con la presión y la temperatura*. Tesis de licenciatura sin publicar.
- COMPOSTIZO A. (1989), CRESPO A., VIGIL M.R., RUBIO R.G., DÍAZ PEÑA M., *J. Phys. Chem.*, 93, 4973.
- CRESPO A. (1993), CANCHO S.M., RUBIO R.G., COMPOSTIZO A., *J. Phys. Chem.*, 97, 10796.
- DEE G.T. (1992), SAUER B.B., *J. Colloid Interface Sci.*, 152(1), 85.
- DIX M. (1991), FARALEIRA J.M.N.A., TAKAISHI Y., WAKEHAM W.A., *Int. J. Thermophys.*, 12(2), 357.
- ECKERT C.A. (1986), ZIGER D.H., JOHNSTON K.P., KIM S., *J. Phys. Chem.*, 90, 2738.
- HOLSTE J.C. (1986), HALL K.R., EUBANK P.T., MARSH K.N., *Fluid Phase Equilib.*, 29, 161.
- JASPER J.J. (1972), *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1, 841.
- KRATKY O. (1969), LEOPOLD H., STABINGER H., *Z. Angew. Phys.*, 27, 273.
- KRATKY O. (1973), LEOPOLD H., STABINGER H., *Methods in Enzimology*, Vol. XXVII, 98, C.H.W. Hirs & S.N. Timasheff Eds., Academic Press: Nueva York.
- KRATZKE H. (1984), NIEPMAN R., SPILLNER E., KOHLER F., *Fluid Phase Equilib.*, 16, 287.
- KUMAGAI A. (1978), IWASAKI H., *J. Chem. Eng. Data*, 23, 193.
- LEZCANO E.G. (1984), *Termodinámica de mezclas que contienen moléculas cuasi-esféricas. Volumen de exceso*. Tesis de licenciatura sin publicar.
- MATSUO S. (1984), VAN HOOK A., *J. Phys. Chem.*, 88, 1032.
- MOON J. (1994), *Hydrocarbon Processing*, 2, 87.
- MOPSIK F.J. (1969), *J. Chem. Phys.*, 50, 2559.
- PATTERSON D. (1970), RASTOGI A.K., *J. Phys. Chem.*, 74, 1067.
- SAUER B.B. (1992), DEE G.T., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 248, 441.
- SLOW K.S. (1971), PATTERSON D., *Macromolecules*, 4, 26.
- VIGIL M.R. (1989), *Ecuaciones de estado de fluidos moleculares simples*, tesis doctoral sin publicar.
- WAXLER R.M. (1963), WEIR C.E., *Res. Natl. Bur. Stand.*, 67A, 163.



Bibliografia

WOOLF L.A. (1982), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 78, 583.



# Capítulo 3

## LOS SISTEMAS CON PPG

El polipropilenglicol –PPG–, que también aparece en la bibliografía nombrado como polioxipropileno –PPO– para moléculas de elevado peso molecular, es un polímero termoplástico de estructura  $\text{OH}-[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}-\text{O}]_n-\text{H}$ , donde  $n$  es el grado de polimerización. Los grupos éter y alcohol en la molécula garantizan la formación de enlaces de hidrógeno tanto intra como intermoleculares. El carácter polar que estos grupos confieren a la molécula hace que el PPG sea un polímero soluble en agua, lo que aumenta grandemente su interés práctico. Esta característica, junto a su inercia química y a sus propiedades mecánicas, hacen del PPG, en elevada gama de pesos moleculares, una sustancia de gran interés industrial como lubricante y excipiente en la industria cosmética y farmacéutica (GUPTA *et al.*: 1997). Asimismo, se está estudiando su utilidad como medio de transporte iónico en baterías de litio en su forma original, o formando parte de copolímeros junto al polietilenglicol (KULKARNI *et al.*: 1996; FAN *et al.*: 1997).

En este capítulo se realiza un estudio del efecto que tiene el enlace de hidrógeno sobre la ecuación de estado de disoluciones de PPG. Para ello se presentan

datos  $p$ - $\rho$ - $T$  obtenidos en el montaje experimental descrito en el capítulo 2 en los intervalos  $298,15 \leq T/K \leq 328,15$  y  $0 \leq p/\text{MPa} \leq 40$ . Se han empleado como disolventes tres compuestos de polaridad creciente en los que el PPG es soluble en los intervalos de medida (FIRMAN *et al.*: 1986), con lo que nos será permitido analizar el efecto de distintas interacciones. Como disolvente apolar se ha empleado un  $n$ -alcano: el  $n$ -hexano. En este sistema se han limitado los enlaces de hidrógeno a los formados entre moléculas de polímero y ello repercutirá indudablemente en la compresibilidad y el volumen de exceso del sistema. Como disolvente polar orgánico se ha escogido el etanol. La presencia de un grupo OH por molécula hace que el disolvente esté asociado en estado puro. En disolución, además, se posibilita la existencia de enlaces de hidrógeno cruzados. Es de esperar que ello disminuya la compresibilidad del sistema y haga los valores del volumen de exceso más negativos. Como último disolvente se ha utilizado  $\text{H}_2\text{O}$ , que aumenta grandemente la complejidad de los enlaces de hidrógeno en los sistemas polímero+disolvente. Todos los datos  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$  obtenidos para dichos sistemas se han organizado en tablas que están recogidas en el apéndice.

El polipropilenglicol empleado es de la casa *Polysciences* y tiene un peso molecular de 400 –grado de polimerización 7–. Se ha medido su densidad a 295,15K y 298,15K en un densímetro de tubo vibrante *Anton Paar 612* que opera a presión atmosférica y se han obtenido los valores de  $1,00410 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  y  $1,00329 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  respectivamente. En otras fuentes se ha encontrado únicamente el dato de densidad para peso molecular 400 a 295,15K (DEE *et al.*: 1992). Su valor,  $\rho = 1,004 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , concuerda con el obtenido experimentalmente a esa temperatura, lo que nos hace dar por válido en dato obtenido a 298,15K. Antes de la preparación de cada una de las muestras fue necesario secar el polímero a vacío durante ocho horas. Se han empleado muestras de polidispersidad  $M_w/M_n = 1,5$  medida por GPC. Esta variable es relevante ya que las medidas se realizaron en las proximidades de la temperatura consoluta superior del sistema PPG400+n-hexano (FIRMAN *et al.*: 1986) y ejerce una gran influencia sobre el equilibrio de fases en los sistemas polímero–disolvente (SARAIVA *et al.*: 1993).

Anteriormente se ha enunciado el interés del PPG como parte de copolímeros de utilidad industrial. En este capítulo se presenta también un estudio de la ecuación de estado de un copolímero de bloque formado por PPG y polietilenglicol –PEG–. Asimismo se ha comparado su respuesta a la presión con la mezcla PPG+PEG en proporción igual a la del copolímero. Son de esperar diferencias en el comportamiento debido a efectos de volumen libre. Por último, se han estudiado también el sistema binario copolímero+ $\text{H}_2\text{O}$  y el ternario PPG+PEG+ $\text{H}_2\text{O}$ . Los resultados se han comparado con el sistema PPG+ $\text{H}_2\text{O}$ .

Como ya ha sido mencionado en el capítulo 1, el PPG es un tensioactivo, esto es, tiende a formar micelas en disolución acuosa. Por ello, es importante determinar su actividad superficial como indicador de la existencia de estructuras supramoleculares en disolución. Así, se presentan también en el presente capítulo datos de tensión superficial complementarios de los mismos sistemas medidos a 298,15K en un tensiómetro digital *Krüss K10ST* que fue descrito con detalle en el capítulo 2.

### 3.1 Elaboración de los datos experimentales

Con el montaje experimental descrito en el capítulo 2 se han obtenido datos  $p$ - $\rho$ - $T$  para distintas fracciones de los sistemas que se presentan en este trabajo. Todos ellos se encuentran recogidos en tablas en el apéndice. En este apartado se expone de forma sistemática la elaboración de dichos datos. Primeramente, la densidad de las diferentes muestras en función de la presión y la temperatura se ha ajustado a la ecuación de Tait, ya vista en el capítulo 2, y que recordaremos a continuación:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - B_4 \cdot \ln\left(\frac{B + p}{B + p_0}\right)}$$

donde  $\rho_0$  y  $B$  son, respectivamente:

$$\rho_0 = B_1 + B_2 \cdot T + B_3 \cdot T^5$$

$$B = B_5 \cdot \exp(-B_6 \cdot T)$$

Como valor de referencia de la presión,  $p_0$ , se ha tomado 0,1MPa. Los coeficientes obtenidos del ajuste, que se presentan en tablas en las diferentes secciones, servirán para obtener el valor de la densidad a cualquier condición de presión y temperatura.

Seguidamente se han calculado los volúmenes de exceso para cada fracción en función de la presión y la temperatura. El volumen de exceso es una magnitud que aparece al mezclar dos líquidos por la existencia de cualquiera de los siguientes factores: (1) diferencia de tamaño o forma entre las moléculas de los componentes; (2) modificaciones estructurales tales como cambios en la orientación de las moléculas; (3) diferencia en la energía de interacción molecular entre las moléculas de la misma o diferente especie, y (4) formación de nuevas especies químicas. La complejidad asociada al origen del volumen de exceso junto con la facilidad con que puede obtenerse con precisión de forma experimental, hace de esta magnitud una herramienta muy adecuada para el entendimiento de las interacciones en el seno de una disolución o para comprobar la capacidad de las diferentes teorías de mezclas de líquidos. La siguiente ecuación es la que se ha empleado para el cálculo de los volúmenes de exceso con una precisión de  $1 \cdot 10^{-9} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ :

$$V^E = \frac{[xM_1 + (1-x)M_2]}{\rho(T, p)} - \frac{xM_1}{\rho_1(T, p)} - \frac{(1-x)M_2}{\rho_2(T, p)} \quad (3.1)$$

donde los subíndices 1 y 2 denotan, respectivamente, disolvente y soluto. Para ello se emplean los coeficientes del ajuste a la ecuación de Tait, puesto que las tres densidades implicadas en la ecuación (3.1) han de estar a las mismas condiciones de presión y temperatura. De esta manera ha calculado el volumen de exceso para cada punto obtenido experimentalmente.

Con objeto de exponer de forma más clara la variación de  $V^E$  simultáneamente con la presión y la composición, se han elaborado gráficas tridimensionales que se muestran en los apartados correspondientes a cada sistema. En ellos, y a fin de homogeneizar la información, se ha representado valores del volumen de exceso calculados con los coeficientes de la ecuación de Tait –2.9– a presiones fijas de 0,1MPa, 10MPa, 20MPa, 30MPa y 40MPa. Junto a estos valores se ha representado también la superficie resultante del ajuste de los datos experimentales a una ecuación del tipo Redlich–Kister:

$$V^E = x(1-x) \cdot \sum_i A_i (2x-1)^{i-1} \quad (3.2)$$

Con los valores de volumen de exceso se ha determinado el efecto de la presión sobre la entalpía y la energía libre de Gibbs de exceso,  $H^E$  y  $G^E$  respectivamente, a partir de las ecuaciones:

$$\left( \frac{\partial H^E}{\partial p} \right)_T = V^E - T \left( \frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_p \quad (3.3)$$

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_T = V^E \quad (3.4)$$

La integración de las ecuaciones 3.3 y 3.4 requiere conocer valores de  $H^E$  y  $G^E$  a una presión de referencia. No se han encontrado datos en otras fuentes para todos nuestros sistemas, con lo que se ha optado por manejar la variación de ambas magnitudes, esto es,  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$ .

Por último, se ha comprobado la validez de dos leyes de universalidad para los sistemas estudiados: la propuesta inicialmente por Gubbins y O'Connell (1974) y modificada en su forma final por Huang *et al.* (1987), y la formulada por Sanchez *et al.* (1993). Ambas suponen una respuesta universal de los sistemas fluidos frente a la compresión isoterma y la convergencia de los datos PVT a una única curva descrita por un solo parámetro. La diferencia principal entre ambas es que la primera procede de un modelo teórico inicialmente formulado para moléculas de simetría simple. La segunda, sin embargo, no emplea ningún supuesto teórico y su aplicación es directa del análisis termodinámico de la compresión de los líquidos.

## 3.2 El sistema PPG400+n-hexano

El estudio de los enlaces de hidrógeno en disoluciones de polipropilenglicol comienza con un n-alcano como disolvente. El PPG400 no es soluble en este tipo de compuestos en todo el intervalo de temperaturas, sino que presenta un diagrama de fases con temperatura crítica consoluta superior –TCS–, cuyo valor aumenta con el número de carbonos de la cadena del n-alcano (KAHLWEIT *et al.*: 1985; FIRMAN *et al.*: 1986). Se ha elegido, por tanto, como disolvente el n-hexano, cuya TCS se sitúa en 295,15K, por encima de la mínima temperatura a la que se realizaron los experimentos. El n-hexano fue suministrado por la casa *Fluka* –calidad *puriss*– y durante todo el periodo de utilización se emplearon tamices moleculares de 0,4nm para eliminar cualquier resto de agua. Su pureza se determinó por HPLC y resultó ser mayor que 99,9%. Asimismo, se midió su densidad en el densímetro que trabaja a presión atmosférica y se obtuvo el valor de  $0,65497 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  a 298,15K, coincidente con el proporcionado por Riddick *et al.* (1970),  $\rho = 0,65481 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

### 3.2.1 Los resultados $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$

Se han obtenido aproximadamente 170 puntos experimentales  $p$ - $\rho$ - $T$  para muestras que recorren todo el intervalo de concentración en fracción molar de disolvente. Estos se han ajustado a la ecuación de Tait vista en el capítulo 2 –ecuación (2.9)– y sus coeficientes junto a sus desviaciones estándar están recogidos en la Tabla 3.1 para todas las muestras medidas, así como para los componentes puros. Como se puede apreciar, las desviaciones se encuentran dentro del error experimental  $-0,1 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Tabla 3.1 Coeficientes de ajuste a la ecuación de Tait para el sistema (1-x)PPG400+(x)n-hexano

x	$10^{-3} \cdot B_1$ (kg·m <sup>-3</sup> )	$B_2$ (kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$10^3 \cdot B_3$ (kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup> )	$10 \cdot B_4$	$10^{-3} \cdot B_5$ (MPa)	$10^2 \cdot B_6$ (K <sup>-1</sup> )	$\sigma(\rho)$ (kg·m <sup>-3</sup> )
0	1,2567	-0,8796	0,1104	0,6849	0,4869	0,5079	0,1
0,23651	1,2221	-0,8473	0,0392	0,9199	0,6877	0,5344	0,09
0,39688	1,2224	-1,0335	0,3294	0,8340	0,5956	0,5535	0,08
0,50500	1,1755	-0,8800	0,0597	0,8548	0,6248	0,5823	0,1
0,59756	1,1761	-1,0408	0,2920	0,8268	0,6595	0,6407	0,08
0,79920	1,1070	-1,0997	0,3329	0,8354	0,6682	0,7236	0,09
0,89964	1,0492	-1,1217	0,3522	0,8441	0,7780	0,8274	0,09
1	1,0358	-1,5870	1,0805	0,8521	0,9049	0,9540	0,1

x: fracción molar del disolvente.

$B_i$ : coeficientes de ajuste a la ecuación (2.9).

$\sigma(\rho)$ : desviación estándar de los datos de densidad.

En la Figura 3.1 se representa la variación con la presión de la densidad,  $\rho$ , y del volumen específico, respectivamente, para las temperaturas extremas del intervalo de medida.

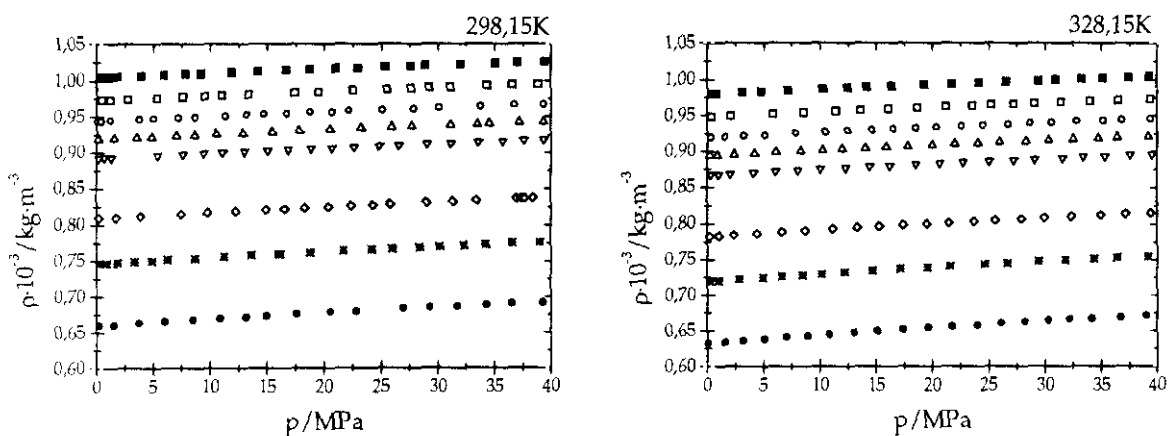


Figura 3.1 Variación de la densidad del sistema (1-x)PPG400+(x)n-hexano con la presión a 298,15K y 328,15K.

PPG400     
  n-hexano     
  x=0,23651     
  x=0,39688  
 x=0,50500     
  x=0,59756     
  x=0,79920     
  x=0,89964  
 x: fracción molar del disolvente.



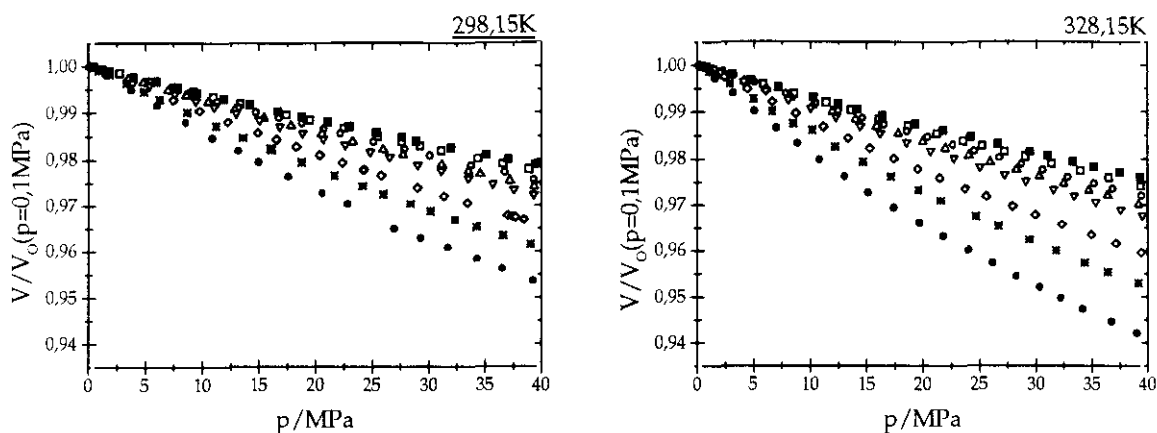


Figura 3.3 Variación del volumen específico del sistema  $(1-x)\text{PPG400}+(x)\text{n-hexano}$  con la presión a 298,15K y 328,15K.

■ PPG400      ● n-hexano      □  $x=0,23651$       ○  $x=0,39688$   
 △  $x=0,50500$       ▽  $x=0,59756$       ◇  $x=0,79920$       \*  $x=0,89964$   
 x: fracción molar del disolvente.

Como puede observarse en la pendiente de las gráficas de la Figura 3.3, la influencia de la presión sobre el volumen específico se hace mayor en las fracciones más diluidas. Ello se debe a que el polímero tiene un volumen libre menor que el n-hexano, lo que hace disminuir la compresibilidad de las muestras a medida que aumenta la fracción de PPG400 (FLORY: 1965).

### 3.2.2 Las funciones de exceso

Se ha calculado el volumen de exceso para cada composición en función de la temperatura y de la presión con la ecuación (3.1). Las densidades de los componentes puros se calcularon a la temperatura y a la presión del dato experimental de la mezcla a partir de los coeficientes de la Tabla 3.1 y empleando la ecuación de Tait dada en el capítulo 2 –ecuación (2.9)–.

La variación de los volúmenes de exceso con la presión se muestra en la Figura 3.4 también para las temperaturas extremas del intervalo de medida. A bajas presiones, el volumen de exceso toma valores negativos, como corresponde a sistemas con fuertes interacciones. Los valores son tanto más negativos cuanto mayor es la fracción de polímero, lo que era de esperar en un sistema con un disolvente apolar como el n-hexano, en el que los enlaces de hidrógeno sólo se forman entre las moléculas de PPG400. La pendiente de ambas representaciones,  $(\partial V^E/\partial p)_T$ , es positiva y ello puede explicarse teniendo en cuenta el carácter direccional de los enlaces de hidrógeno, que tienden a formar estructuras abiertas que se ven impedidas por efecto de la presión. El efecto es más acusado en las muestras más ricas en PPG400, en las que la proporción de enlace de hidrógeno es mayor.

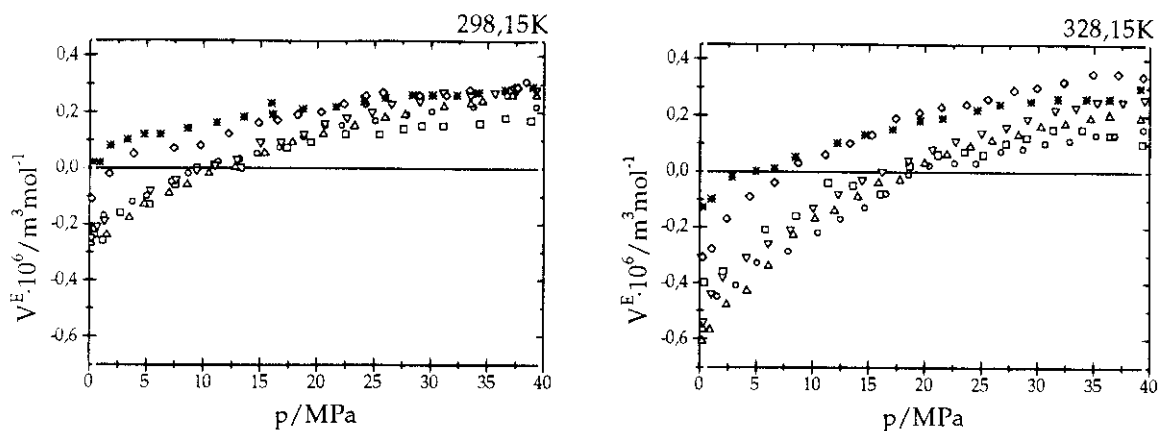


Figura 3.4 Variación del volumen de exceso del sistema (1-x)PPG400+(x)n-hexano con la presión a 298,15K y 328,15K.

□ x=0,23651    ○ x=0,39688    △ x=0,50500    ▽ x=0,59756  
 ◇ x=0,79920    \* x=0,89964  
 x: fracción molar del disolvente.

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre el volumen de exceso, se aprecia en la Figura 3.4 que es mayor en las fracciones menos diluidas y a baja presión, condiciones en las que la proporción de enlaces de hidrógeno es mayor. El volumen de exceso no es más que la diferencia de volumen entre el estado ideal, sin interacciones, y el sistema real. Un ascenso en la temperatura provoca a su vez un aumento en la movilidad de las moléculas en disolución, que será tanto menor cuanto mayor sea el número de interacciones. De esta manera, se pone aún más de manifiesto la diferencia entre el estado ideal y el real, con lo que la magnitud del volumen de exceso aumenta. Así se justifica el hecho de que el valor absoluto de  $V^E$  crezca al elevar la temperatura.

Con los coeficientes de la ecuación de Tait se ha calculado el volumen de exceso de cada composición a 0,1MPa, 10MPa, 20MPa, 30MPa y 40MPa a las cuatro temperaturas de medida. En la Figura 3.5 y la Figura 3.6 se han representado los volúmenes de exceso frente a la composición y se han ajustado a una ecuación del tipo Redlich-Kister –ecuación (3.2)– con tres parámetros.

Como ya había sido mencionado, los valores de exceso cambian, para una misma isoterma y al aumentar la presión, de negativos a positivos. Asimismo, el intervalo limitado por los valores máximo y mínimo del volumen de exceso se amplía considerablemente al aumentar la temperatura.

La inusual forma de las curvas de la Figura 3.5 y la Figura 3.6 no puede justificarse por la proximidad a la temperatura crítica consoluta superior a presión atmosférica del sistema PPG400+n-hexano ( $T_c=295,15\text{K}$ ,  $w_2=0,3$ ) (FIRMAN *et al.*: 1986). En tales situaciones se ha encontrado que en la curva  $V^E-x$  aparece un punto de inflexión a concentración crítica cuando la temperatura consoluta superior se alcanza desde la región homogénea (BLOCK *et al.*: 1981; LUSZCZYK: 1988). Se han observado cambios similares de curvatura en las representaciones  $C_p^E-x$  debidos a la divergencia de  $C_p$  en las cercanías del punto crítico (LAINEZ *et al.*: 1985). Sin embargo, no existe divergencia alguna en el volumen molar que nos permita explicar la forma de las representaciones  $V^E-x$ . Al aumentar la presión se produce un cambio apreciable en la forma de las curvas que pudiera ser atribuido a un desplazamiento de la TCS con la presión (COOK *et al.*: 1992). Sin embargo, hemos comprobado que la muestra permanece homogénea a 298,15K y 40MPa. Una explicación posible a este fenómeno podría ser la tendencia de las moléculas de PPG a formar estructuras cíclicas y menos polares en n-hexano. Según Ghonasghi *et al.* (1995a), para un peso molecular dado, dichas estructuras son más densas que las lineales y un aumento de la densidad tiende a disminuir la importancia de los enlaces de hidrógeno intramoleculares frente a los intermoleculares (GHONASGHI *et al.*: 1994, 1995; SEAR *et al.*: 1994). La ruptura de las formas cíclicas al aumentar la presión supondría un descenso relativo de la densidad y, por lo tanto, valores más positivos en  $V^E$ —ver ecuación (3.1)—.

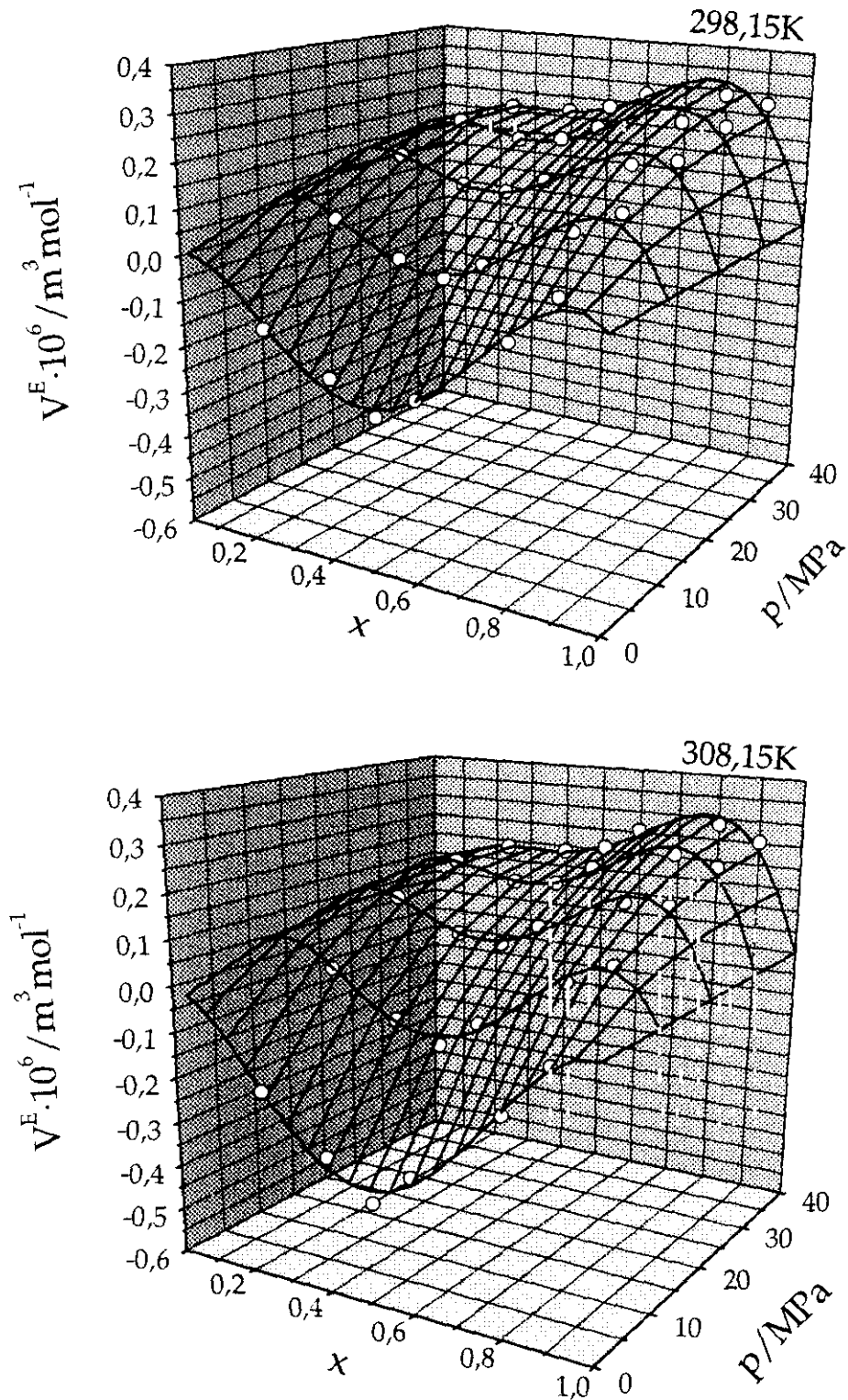


Figura 3.4 Variación del volumen de exceso del sistema  $(1-x)\text{PPG400}+(x)\text{n-hexano}$  con la presión y la composición para las temperaturas 298,15K y 308,15K.

Los puntos representan los datos experimentales; la superficie corresponde a un ajuste tipo Redlich-Kister con tres parámetros -ecuación (3.2)-.  $x$ : fracción molar de disolvente.

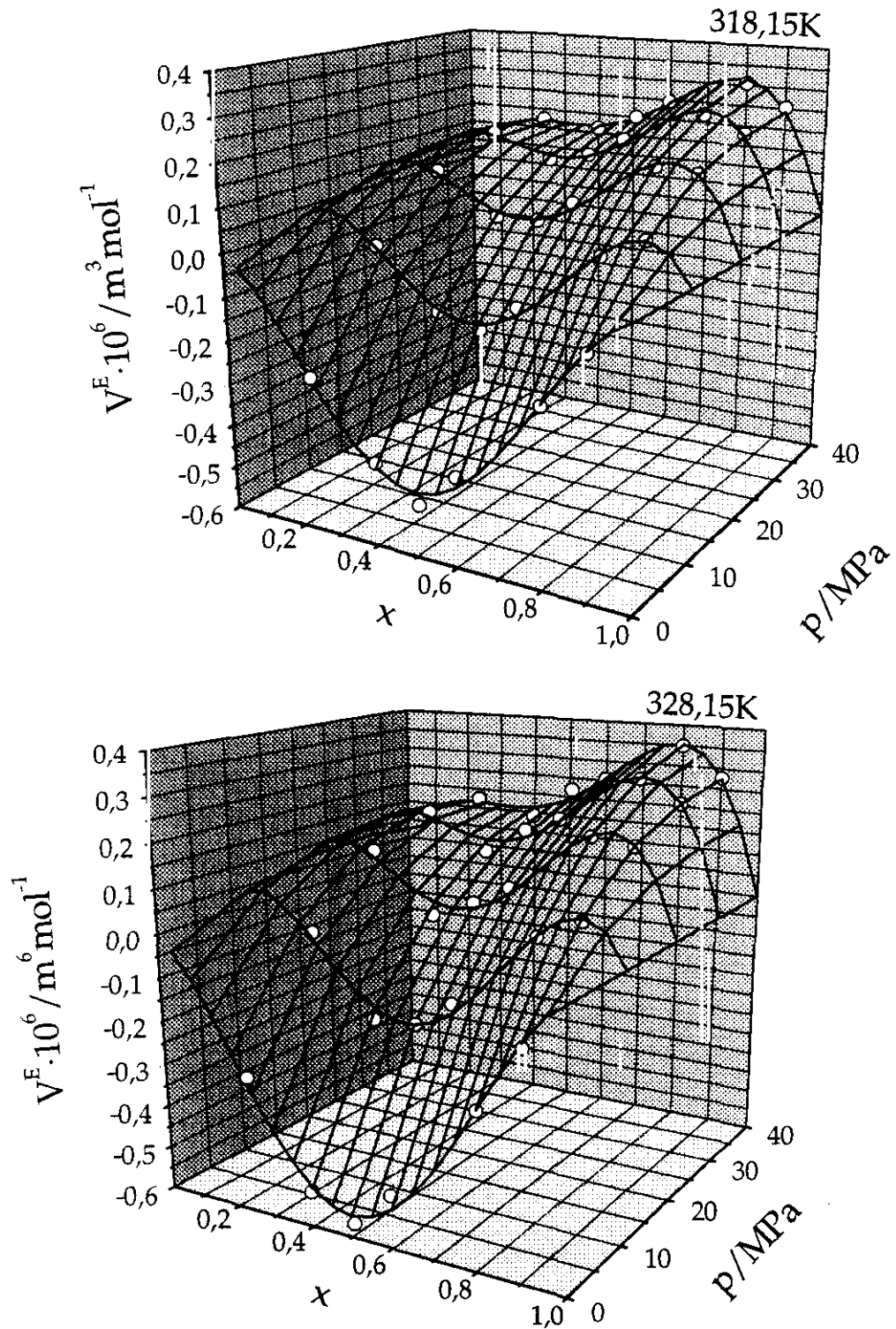


Figura 3.5 Variación del volumen de exceso del sistema (1-x)PPG400+(x)n-hexano con la presión y la composición para las temperaturas 318,15K y 328,15K.

Los puntos representan los datos experimentales; la superficie corresponde a un ajuste tipo Redlich-Kister con tres parámetros -ecuación (3.2)-.  $x$ : fracción molar del disolvente.

Se ha determinado el efecto de la presión sobre la variación de la entalpía y de la energía libre de Gibbs de exceso,  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$  respectivamente, a partir de las ecuaciones (3.3) y (3.4). Su representación se encuentra en la Figura 3.7 y la Figura 3.8.

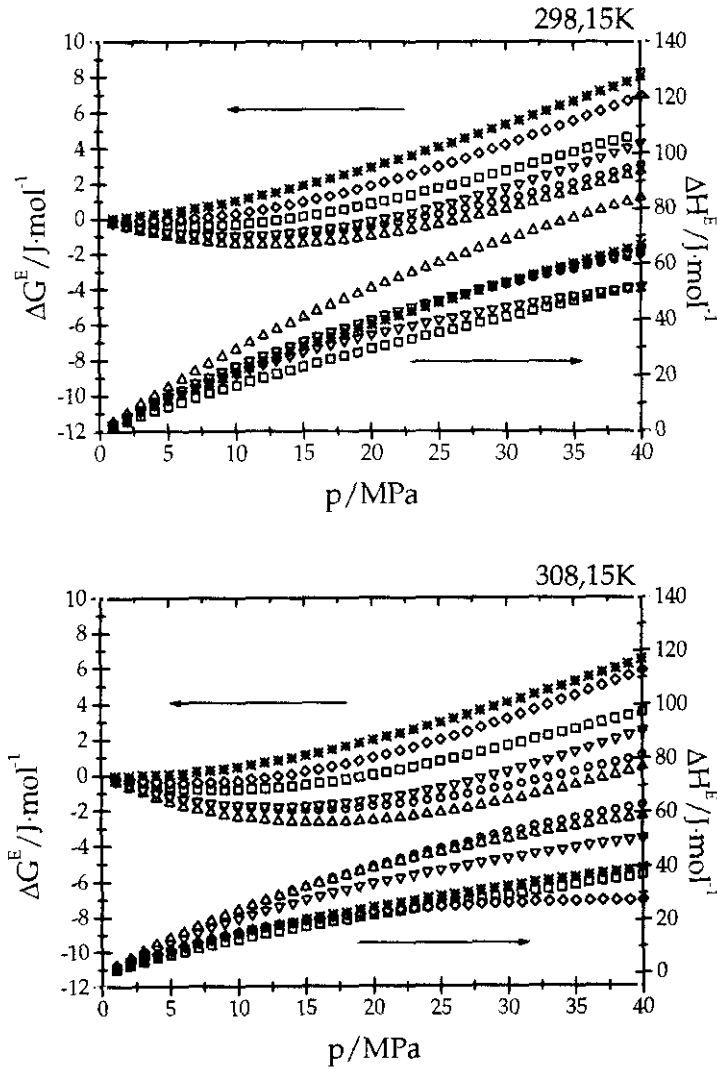


Figura 3.7 Variación de  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$  con la presión a 298,15K y 308,15K para el sistema (1-x)PPG400+(x)n-hexano.

□ x=0,23651    ○ x=0,39688    △ x=0,50500    ▽ x=0,59756  
 ◇ x=0,79920    \* x=0,89964  
 x: fracción molar del disolvente.

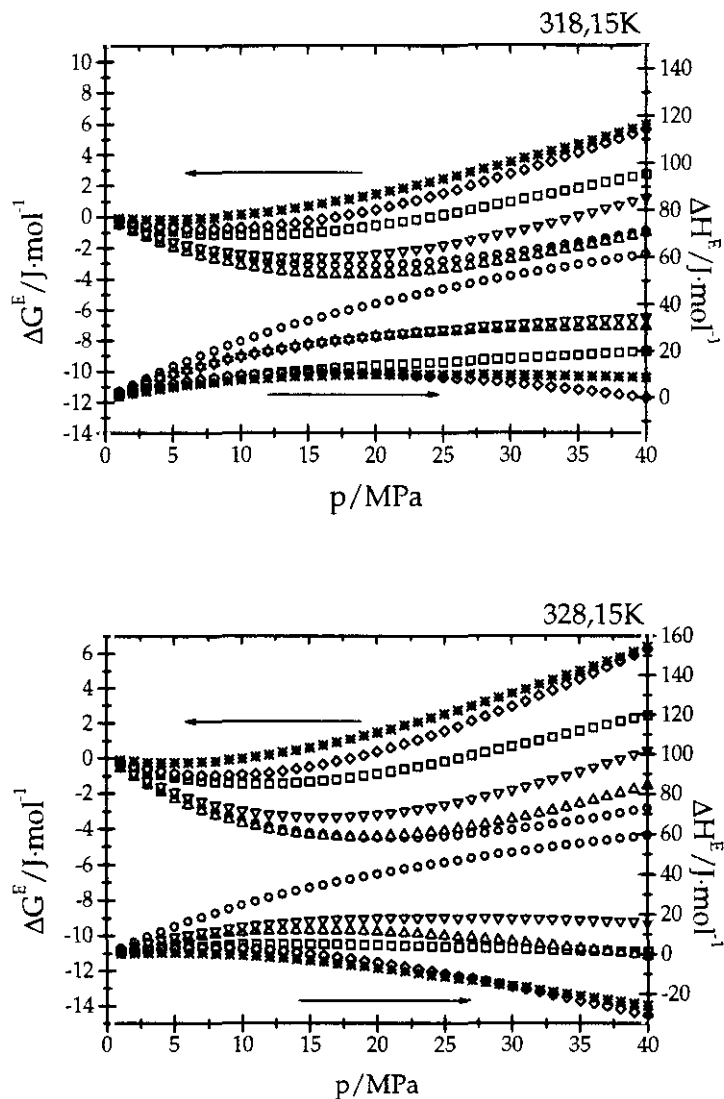


Figura 3.8 Variación de  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$  con la presión a 318,15K y 328,15K para el sistema  $(1-x)\text{PPG400}+(x)\text{n-hexano}$ .

$\square$   $x=0,23651$      $\circ$   $x=0,39688$      $\triangle$   $x=0,50500$      $\nabla$   $x=0,59756$   
 $\diamond$   $x=0,79920$      $*$   $x=0,89964$   
 $x$ : fracción molar del disolvente

Como puede advertirse, el cambio de signo en el volumen de exceso en las fracciones más concentradas se ve reflejado en el cambio de signo de  $\Delta G^E$  para dichas muestras. Así, se produce un ligero descenso inicial de  $\Delta G^E$  y tal tendencia cambia para hacerse creciente. El mínimo de la energía libre de Gibbs de exceso aparece en la fracción 0,5 aproximadamente y su máximo en la más concentrada. A mayor temperatura se producía un ascenso en el valor absoluto de  $V^E$  como se observa en la Figura 3.4. Ello provoca que, a las temperaturas más altas, el cambio de la pendiente en la representación  $\Delta G^E$ - $p$  para las fracciones más concentradas sea más acusado.

En general,  $\Delta H^E$  es positiva y creciente con la presión para todas las fracciones, como cabe esperar en un sistema en el que no existen interacciones cruzadas. La ruptura de las formas cíclicas del PPG al elevar la presión, y el consiguiente aumento de la polaridad de las especies en disolución, hacen la mezcla más endotérmica y, por lo tanto, la pendiente se hace positiva. Sin embargo, apreciamos que la tendencia cambia ligeramente al aumentar la temperatura y que a 328,15K la entalpía de exceso es negativa para las fracciones menos concentradas. La ruptura de los enlaces de hidrógeno en el PPG como consecuencia del aumento de las rotaciones moleculares al elevarse la temperatura (MING YU *et al.*: 1993), se traduce en una mejora general del proceso de disolución, en particular para las fracciones con menor proporción de polímero.

### 3.3 El sistema ppg400+etanol

El sistema PPG400+etanol supone un paso más en la complejidad de las interacciones en sistemas PPG400+disolvente. La presencia de grupos alcohol en el disolvente hace previsible la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de polímero y alcohol, y ello se reflejará indudablemente en el comportamiento  $p$ - $\rho$ - $T$  de este sistema.

El PPG400 es soluble en todo el intervalo de temperaturas en etanol. Este fue suministrado por la casa *Carlo Erba* –calidad RPE y pureza mayor de 99,9%– y los vestigios de humedad se eliminaron manipulándolo en todo momento sobre tamices moleculares de tamaño de poro 0,4nm. Su densidad a presión atmosférica se midió en la célula *Anton Paar 612* a 298,15K y el valor obtenido,  $\rho=0,78504 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , es coincidente con el proporcionado por otros autores,  $\rho=0,78540 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (DIAZ *et al.*: 1979).

#### 3.3.1 Los resultados $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$

Con el montaje descrito en el capítulo 2 se han obtenido aproximadamente 190 puntos experimentales por isoterma para los intervalos  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq p/\text{MPa} \leq 40$  y  $298,15 \leq T/\text{K} \leq 328,15$ . Se han ajustado a la ecuación de Tait –ecuación (2.9)– y los coeficientes de ajuste con sus desviaciones estándar se muestran en la Tabla 3.2.



Tabla 3.2 Coeficientes de ajuste a la ecuación de Tait para el sistema (1-x)PPG400+(x)Etanol

x	$10^{-3} \cdot B_1$ (kg·m <sup>-3</sup> )	$B_2$ (kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$10^3 \cdot B_3$ (kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup> )	$10 \cdot B_4$	$10^{-3} \cdot B_5$ (MPa)	$10^2 \cdot B_6$ (K <sup>-1</sup> )	$\sigma(\rho)$ (kg·m <sup>-3</sup> )
0	1,2567	-0,8796	0,1103	0,6849	0,4869	0,5079	0,1
0,13138	1,2685	-0,9746	0,2541	0,8076	0,6348	0,5292	0,09
0,22150	1,2604	-0,9412	0,1968	0,9170	0,6983	0,5157	0,1
0,41891	1,2397	-0,8740	0,0826	0,8069	0,6156	0,5330	0,08
0,51104	1,2254	-0,8274	0,0057	0,8177	0,6356	0,5429	0,1
0,60921	1,2124	-0,8069	-0,0363	0,7984	0,6242	0,5548	0,06
0,78808	1,2016	-0,9470	0,1687	0,8842	0,6622	0,5658	0,09
0,89978	1,1411	-0,8536	0,0056	0,8198	0,5837	0,5977	0,09
1	1,0371	-0,7983	-0,1264	0,8428	0,6103	0,7028	0,09

x: fracción molar del disolvente.

$B_i$ : coeficientes de ajuste a la ecuación (2.9).

$\sigma(\rho)$ : desviación estándar de los datos de densidad.

Las variaciones de la densidad y del volumen específico con la presión se han representado en la Figura 3.9 y la Figura 3.10, respectivamente, para las isotermas 298,15K y 328,15K, extremos del intervalo de medida.

Como se advierte en la Figura 3.10, el efecto de la presión sobre el volumen específico se hace tanto más notable cuanto menor es la concentración de polímero. Ello es debido a la existencia de mayor volumen libre en el disolvente. Si comparamos con la Figura 3.3, correspondiente al sistema PPG400+n-hexano, puede observarse que la influencia de la presión sobre el volumen es apreciablemente mayor en este último. La presencia de enlaces de hidrógeno en el etanol puro disminuye su compresibilidad, puesto que se forman estructuras abiertas. Esto disminuye la diferencia de volumen libre entre el polímero y el disolvente en el sistema PPG400+etanol, con lo que la pendiente de la representación  $V/V_0-p$  es menos acusada que en el sistema con n-hexano.

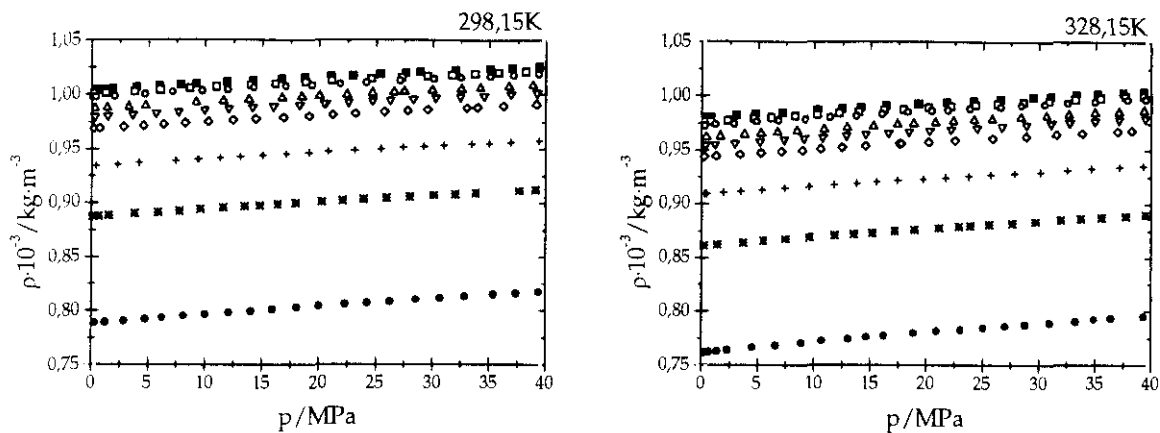


Figura 3.9 Variación de la densidad del sistema (1-x)PPG400+(x)etanol con la presión a 298,15K y 328,15K.

■ PPG400      ● etanol      □ x=0,13138      ○ x=0,22150  
 △ x=0,41891      ▽ x=0,51104      ◇ x=0,60921      + x=0,78808  
 \* x=0,89978  
 x: fracción molar del disolvente.

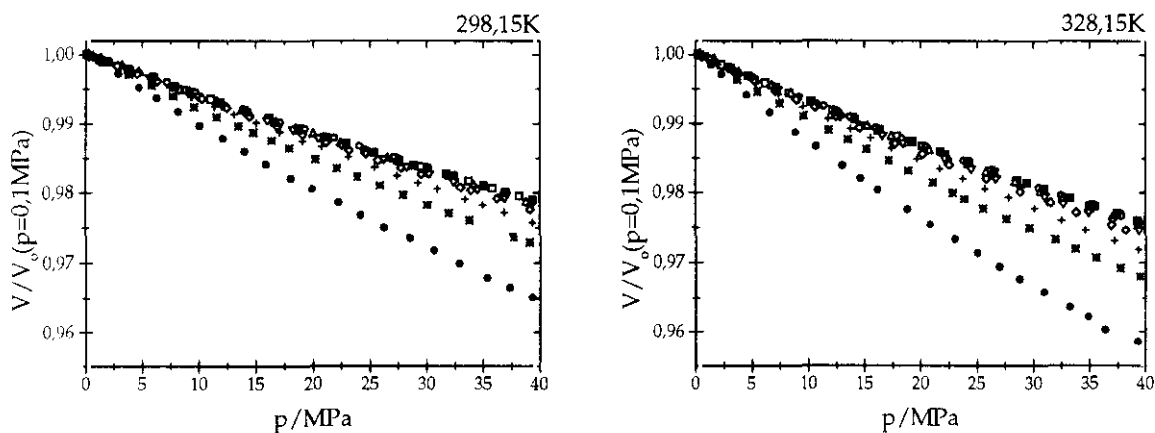


Figura 3.10 Variación del volumen específico del sistema (1-x)PPG400+(x)etanol con la presión a 298,15K y 328,15K.

■ PPG400      ● etanol      □ x=0,13138      ○ x=0,22150  
 △ x=0,41891      ▽ x=0,51104      ◇ x=0,60921      + x=0,78808  
 \* x=0,89978  
 x: fracción molar del disolvente.

### 3.3.2 Las funciones de exceso

Se ha calculado el volumen de exceso de las muestras con la ecuación (3.1) y su variación con respecto a la presión para las isotermas inferior y superior del intervalo se expone en la Figura 3.12.

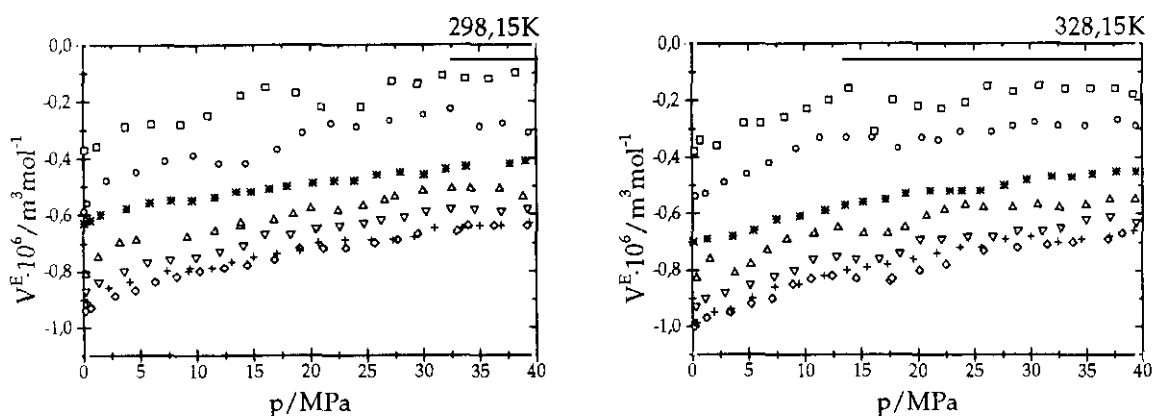


Figura 3.12 Variación del volumen de exceso del sistema (1-x)PPG400+(x)etanol con la presión a 298,15K y 328,15K.

□ x=0,13138    ○ x=0,22150    △ x=0,41891    ▽ x=0,51104  
 ◇ x=0,60921    + x=0,78808    \* x=0,89978  
 x: fracción molar del disolvente.

Se aprecia en la Figura 3.12 que los valores del volumen de exceso son negativos en todas las composiciones, lo que revela la existencia de fuertes interacciones. Los valores más negativos se dan en las fracciones centrales, en las que los enlaces de hidrógeno entre moléculas de distinta naturaleza compiten con los que se forman entre moléculas de la misma especie. Si comparamos los valores de  $V^E$  para las dos fracciones extremas se observa que el valor más negativo corresponde a la más diluida, dato que subraya la mayor fortaleza de los enlaces de hidrógeno en el etanol puro. La influencia de la presión y la temperatura sobre el volumen de exceso no es tan acusada como en el sistema con n-hexano, en el que existía un cambio de estructura en el PPG. La tendencia en el sistema con etanol es de descenso de  $V^E$  con la presión como consecuencia de la ruptura de los enlaces de hidrógeno, y de aumento con la temperatura por alejamiento del estado ideal, como se vio en el sistema con n-hexano.

En la Figura 3.13 y la Figura 3.14 se ha representado el volumen de exceso calculado con la ecuación de Tait –ecuación (2.9)– para determinadas presiones que recorren todo el intervalo de medida frente a la fracción molar. Aparece asimismo en la figura la superficie resultante del ajuste de los datos experimentales a una ecuación del tipo Redlich–Kister con tres parámetros –ecuación (3.2)–. Como ya se mencionó, la fortaleza del enlace de hidrógeno es mayor en el disolvente puro, con lo que el mínimo de la superficie se encuentra desplazado hacia las fracciones más diluidas. En estas representaciones se ve claramente la evolución hacia mayores valores de  $V^E$  al aumentar la presión.

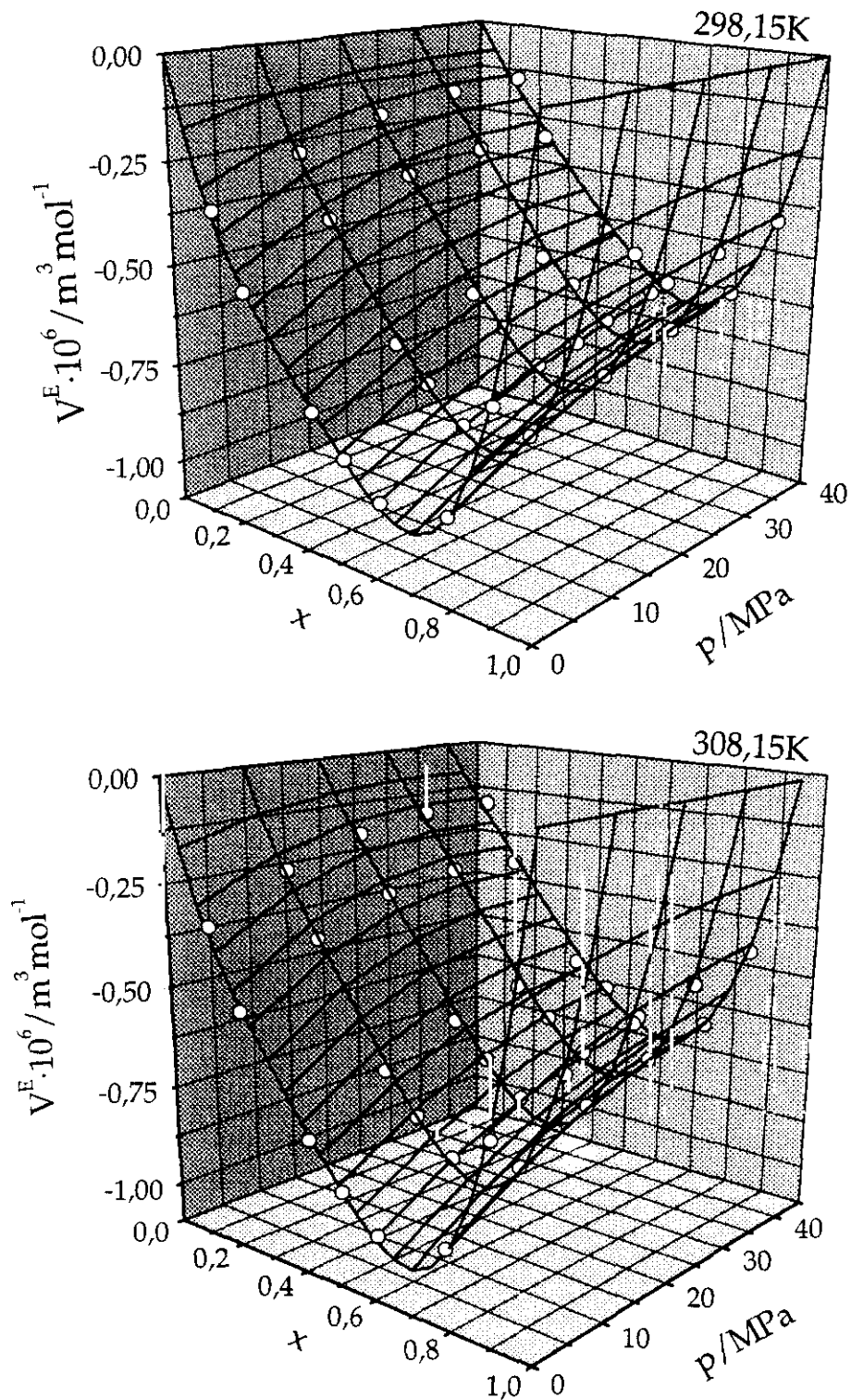


Figura 3.11 Variación del volumen de exceso del sistema (1-x)PPG400+(x)etanol con la presión y composición para las temperaturas 298,15 y 308,15K.

Los puntos representan los datos experimentales; la superficie corresponde a un ajuste tipo Redlich-Kister con tres parámetros -ecuación (3.2)-. x: fracción molar del disolvente.

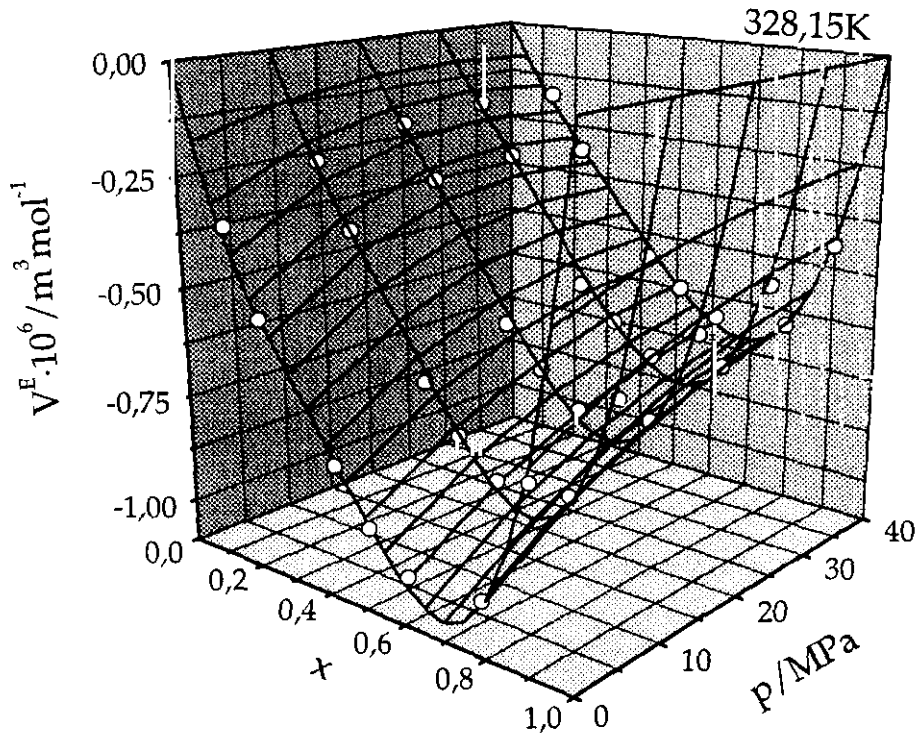
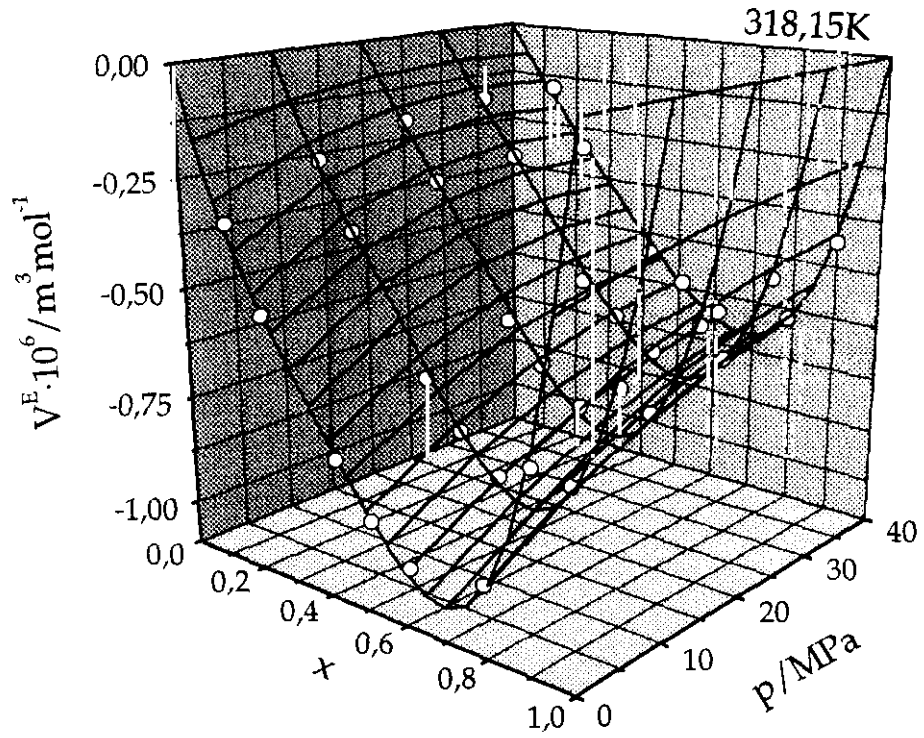


Figura 3.12 Variación del volumen de exceso del sistema  $(1-x)\text{PPG400}+(x)\text{etanol}$  con la presión y composición para las temperaturas 318,15 y 328,15K.

Los puntos representan los datos experimentales; la superficie corresponde a un ajuste tipo Redlich-Kister con tres parámetros -ecuación (3.2)-.  $x$ : fracción molar del disolvente.

Con las ecuaciones 3.3 y 3.4 se ha obtenido la variación de la entalpía y de la energía libre de Gibbs de exceso  $-\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$ , respectivamente– con la presión, como se refleja en la Figura 3.15 y la Figura 3.16.

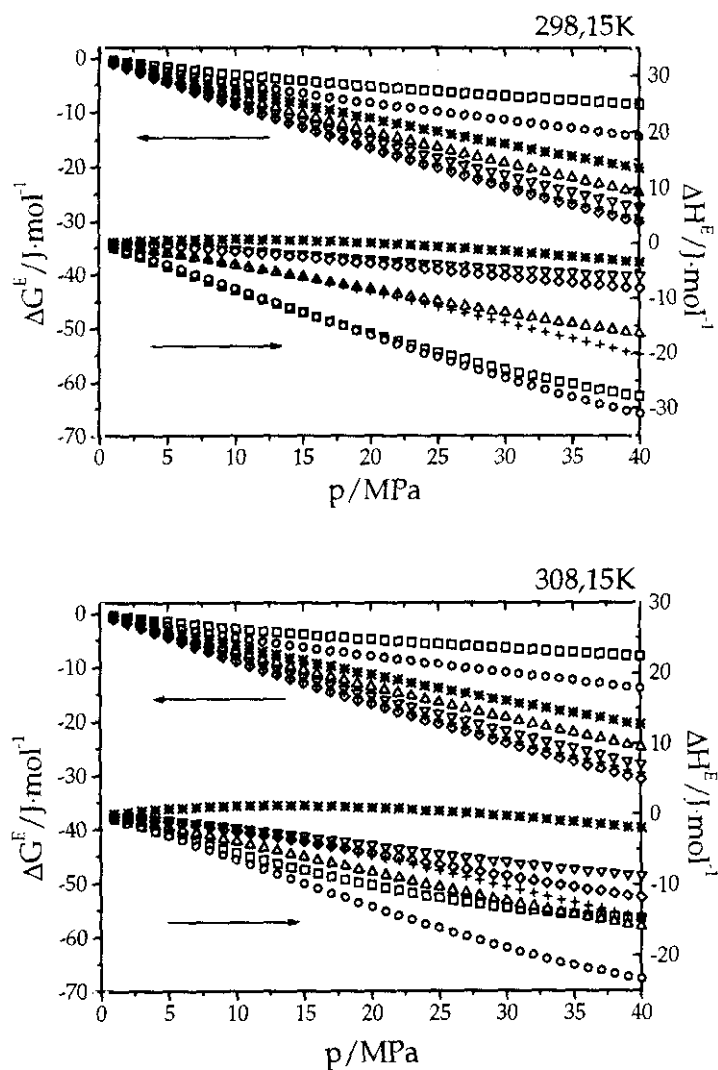


Figura 3.15 Variación de  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$  con la presión a 298,15K y 308,15K para el sistema (1-x)PPG400+(x)etanol.

$\square$   $x=0,13138$      $\circ$   $x=0,22150$      $\Delta$   $x=0,41891$      $\nabla$   $x=0,51104$   
 $\diamond$   $x=0,60921$      $+$   $x=0,78808$      $*$   $x=0,89978$   
 $x$ : fracción molar del disolvente

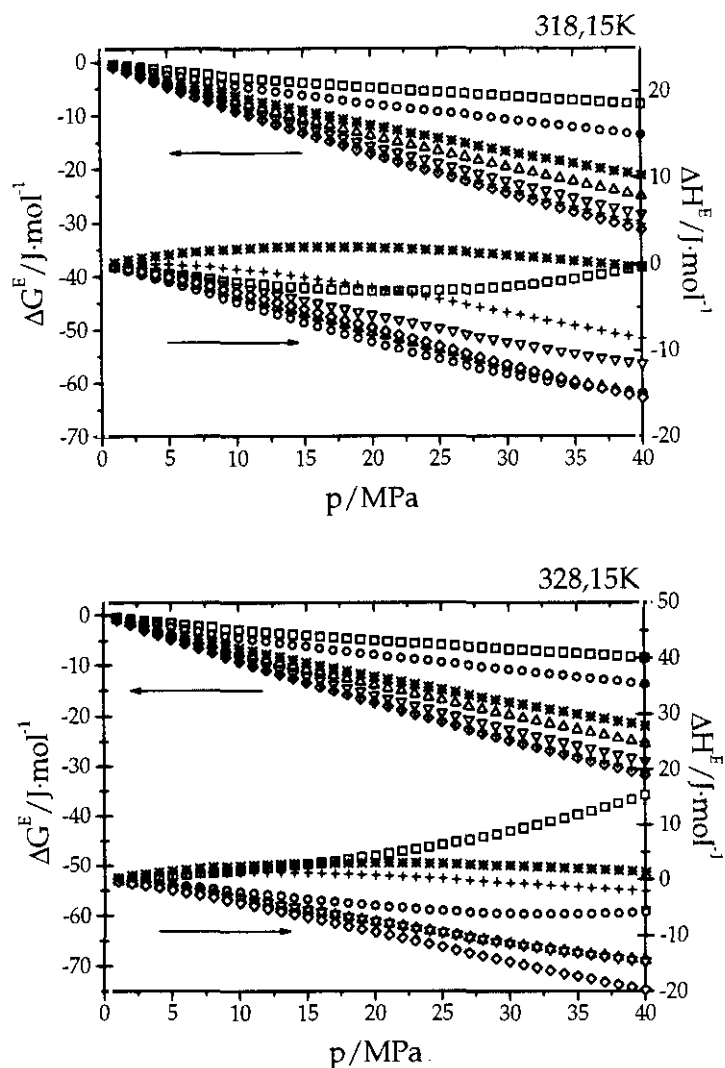


Figura 3.16 Variación de  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$  con la presión a 318,15K y 328,15K para el sistema (1-x)PPG400+(x)etanol.

$\square$   $x=0,13138$      $\circ$   $x=0,22150$      $\triangle$   $x=0,41891$      $\nabla$   $x=0,51104$   
 $\diamond$   $x=0,60921$      $+$   $x=0,78808$      $*$   $x=0,89978$   
 $x$ : fracción molar del disolvente

Puede observarse que  $\Delta G^E$  decrece de forma continua con la presión, como era de esperar en este sistema en el que el volumen de exceso es negativo para todas las fracciones. La escasa influencia de la temperatura sobre  $V^E$  también se reproduce en  $\Delta G^E$ . En la entalpía de exceso, sin embargo, se aprecia una notable variación con la temperatura en las fracciones menos diluidas. La explicación a este fenómeno no es trivial si tenemos en cuenta que, a diferencia del sistema PPG400+n-hexano, en éste existen tres tipos de enlaces de hidrógeno con diferente influencia sobre el proceso de disolución. A las dos temperaturas más bajas, un aumento de presión produce una estabilización del sistema, lo que puede reflejar una mayor proporción de ruptura de

enlaces en el PPG, de estructura más abierta y, por tanto, más afectada por la presión, y ello se traduciría en una mejora en el mecanismo de disolución. A mayor temperatura se produce un cambio en la mencionada tendencia, especialmente en las fracciones más concentradas en polímero. Es posible que la proporción de enlaces cruzados aumente, con lo que los agregados mixtos, de menor tamaño y, por tanto, menor energía de rotación sentirían de forma más acusada el efecto de la temperatura.

### 3.4 El sistema PPG400+H<sub>2</sub>O

Los polímeros solubles en agua han recibido poco del esfuerzo científico dedicado al estudio de la estructura y propiedades de la ingente cantidad de sistemas macromoleculares, y ello a pesar de la importancia de los polímeros en sistemas biológicos, alimentos y productos industriales donde se pueden aprovechar las ventajas y el bajo coste del agua como disolvente. Debido a la presencia de interacciones electrostáticas, hidrofóbicas, de dipolo, así como los enlaces de hidrógeno, la conformación de polímeros en disolución acuosa muestra una complejidad adicional no vista en disoluciones no acuosas. Las propiedades de la disolución de polipropilenglicol –PPG– permiten el examen de dos de estas fuerzas, enlace de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas, sin la complicación de las interacciones que aparecen en biomoléculas multifuncionales.

Existen muy pocas referencias bibliográficas acerca del comportamiento de las disoluciones acuosas de PPG. Se sabe que las muestras de bajo peso molecular –hasta 1000– son solubles en agua y que su diagrama de fases presenta una temperatura crítica consoluta inferior, típico de sistemas con enlaces de hidrógeno (KJELLANDER *et al.*: 1981). Uno de los trabajos más completos sigue siendo aún el de Malcom y Rowlinson (1957) en el que se presenta el diagrama de fases del sistema PPG400+H<sub>2</sub>O con un valor para el punto crítico de aproximadamente 54°C. Más recientemente se han publicado datos de densidad y viscosidad en función de la temperatura para este sistema (CROWTHER *et al.*: 1994, 1996) pero no se ha realizado ningún estudio completo del comportamiento  $p$ - $\rho$ - $T$  para tal sistema. Los estudios a alta presión son bastante reveladores en sistemas acuosos. El mayor efecto de la presión consiste en reducir el grado de enlace de hidrógeno en el agua (STILLINGER *et al.*: 1974; JONAS *et al.*: 1976; WILBUR *et al.*: 1976; PÁLINKÁS: 1984). Se sabe también que la aplicación de presión al agua disminuye la fortaleza de las interacciones hidrofóbicas (TANAKA *et al.*: 1974; NISHIKIDO *et al.*: 1980). Puesto que estos son los dos tipos de interacciones que controlan la solubilidad del PPG en agua, se puede anticipar que el aumento de presión perturbará el comportamiento del PPG en disolución acuosa. Mientras que la temperatura consoluta superior puede aumentar o disminuir con la presión, la temperatura consoluta inferior se predice teóricamente (PATTERSON *et al.*: 1978; SANCHEZ: 1982) y siempre se ha observado que aumenta con la presión (ZEEMAN *et al.*: 1972; MADERECK *et al.*: 1983; ROSTAMI *et al.*: 1985).



### 3.4.1 Los resultados $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$

Las muestras medidas en el montaje experimental descrito en el capítulo 2 fueron preparadas con agua bidestilada y desionizada procedente de un *Millipore Milli-Q*. La densidad el agua fue medida a presión atmosférica y 298,15K en un densímetro *Anton Paar 612*, el valor obtenido,  $0,99704 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , es coincidente con el proporcionado por Bettin *et al.* (1990),  $\rho=0,997041 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

En nuestro laboratorio se llevaron a cabo pruebas de solubilidad en agua del polímero PPG400 y se comprobó que a 328,15K no existe separación de fases en ninguna muestra, con lo que se mantuvo esa temperatura en el intervalo de medida. También se verificó que las muestras son homogéneas a esa temperatura y 40MPa. Por lo tanto, se han medido también para este sistema cuatro isoterms -298,15K, 308,15K, 318,15K y 328,15K-, para cada una de las cuales se han obtenido unos 190 puntos, y se ha mantenido el intervalo de presiones  $0 \leq p/\text{MPa} \leq 40$ .

En la Tabla 3.3 aparecen los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tait -ecuación (2.9)- de los datos experimentales  $p$ - $\rho$ - $T$  para cada una de las fracciones molares, así como para los componentes puros. Junto a ellos aparecen las desviaciones estándar, siempre dentro del error experimental.

Tabla 3.3 Coeficientes de ajuste a la ecuación de Tait para el sistema  $(1-x)\text{PPG400}+(x)\text{H}_2\text{O}$

$x$	$10^{-3} \cdot B_1$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$B_2$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$10^3 \cdot B_3$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$ )	$10 \cdot B_4$	$10^{-3} \cdot B_5$ (MPa)	$10^2 \cdot B_6$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\sigma(\rho)$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
0	1,2567	-0,8796	0,1104	0,6849	0,4869	0,5079	0,1
0,20105	1,2663	-0,9207	0,1560	0,8552	0,6609	0,5150	0,1
0,37701	1,2390	-0,7150	-0,1751	0,9205	0,7391	0,5148	0,09
0,61406	1,2227	-0,5678	-0,4161	0,7870	0,5934	0,4837	0,1
0,85537	1,2576	-0,7013	-0,2619	0,7695	0,7547	0,5296	0,1
0,95620	0,7619	2,6343	-5,8048	0,6260	3,4631	1,0627	0,09
0,97623	0,6962	2,8673	-5,9522	0,7450	4,3583	1,0479	0,1
0,98851	0,6397	2,9702	-5,7338	0,5937	0,6774	0,5301	0,1
1	0,2871	4,6433	-7,5582	0,9362	0,1492	-0,1158	0,1

$x$ : fracción molar de disolvente.

$B_i$ : coeficientes de ajuste a la ecuación (2.9).

$\sigma(\rho)$ : desviación estándar de los datos de densidad.

La influencia de la presión sobre la densidad de las muestras se ha representado en la Figura 3.17. En la Figura 3.18 aparece asimismo la variación del volumen específico con la presión. En ambas figuras se muestran solamente las temperaturas extremas del intervalo de medida  $-298,15\text{K}$  y  $328,15\text{K}$ .

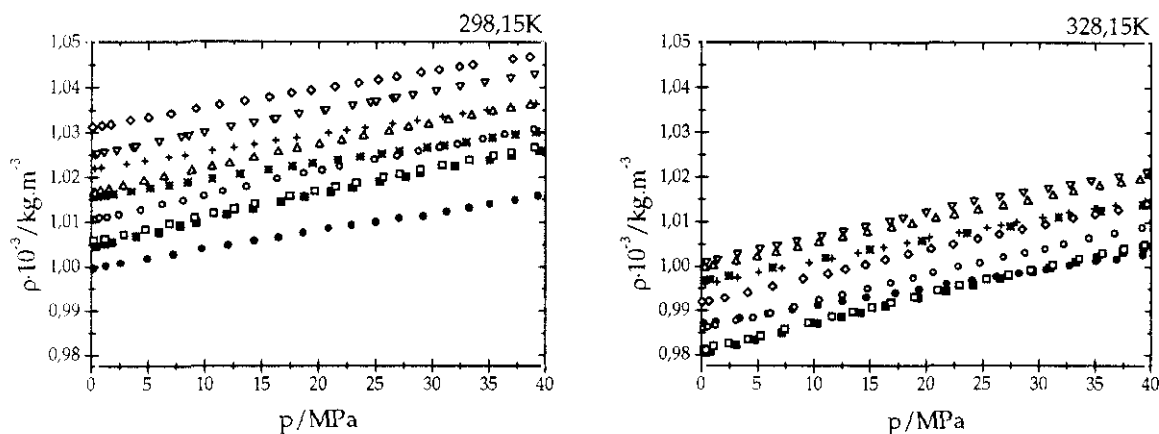


Figura 3.17 Variación de la densidad del sistema  $(1-x)\text{PPG400}+(x)\text{H}_2\text{O}$  con la presión a  $298,15\text{K}$  y  $328,15\text{K}$ .

■ PPG400      ●  $\text{H}_2\text{O}$       □  $x=0,20105$       ○  $x=0,37701$   
 △  $x=0,61406$       ▽  $x=0,85537$       ◇  $x=0,95620$       +  $x=0,97623$   
 \*  $x=0,98851$   
 x: fracción molar del disolvente

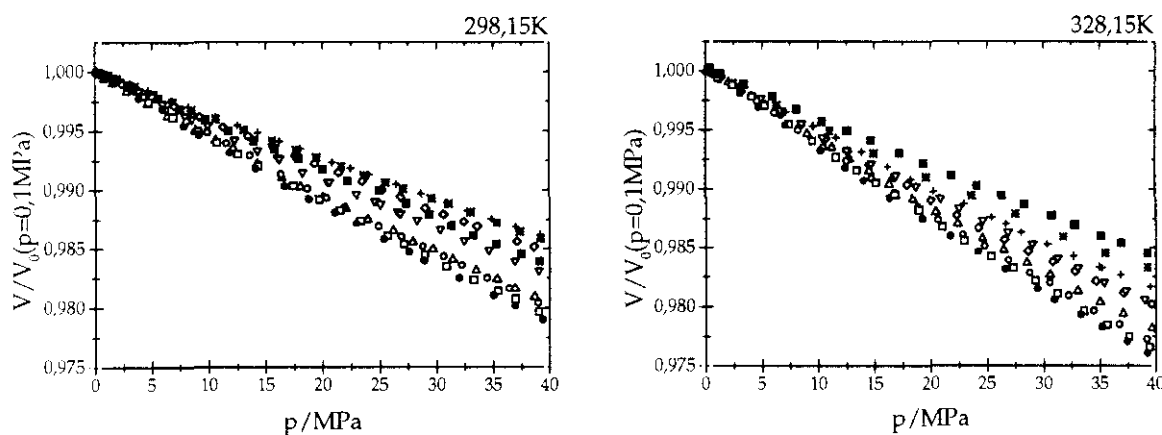


Figura 3.18 Variación del volumen específico del sistema  $(1-x)\text{PPG400}+(x)\text{H}_2\text{O}$  con la presión a  $298,15\text{K}$  y  $328,15\text{K}$ .

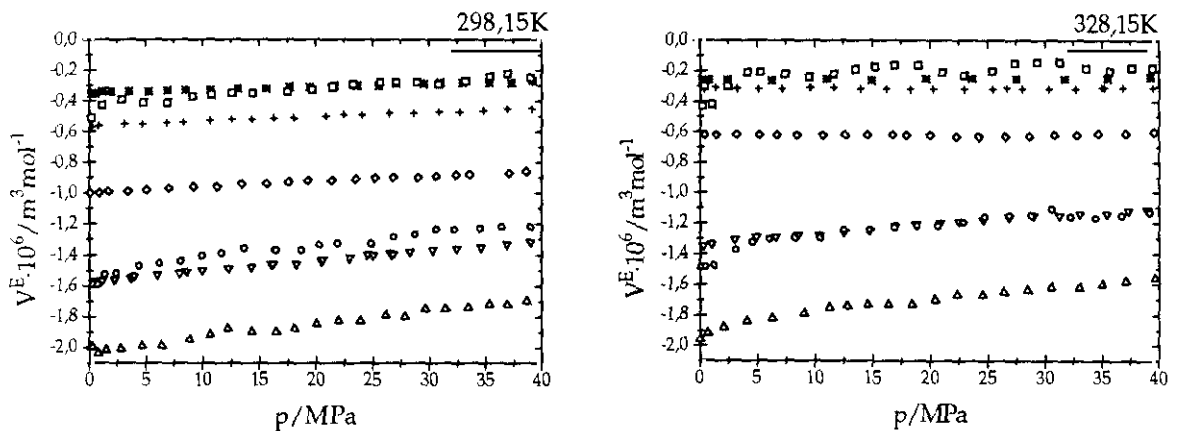
■ PPG400      ●  $\text{H}_2\text{O}$       □  $x=0,20105$       ○  $x=0,37701$   
 △  $x=0,61406$       ▽  $x=0,85537$       ◇  $x=0,95620$       +  $x=0,97623$   
 \*  $x=0,98851$   
 x: fracción molar del disolvente

En la Figura 3.17 puede apreciarse como, a diferencia de los sistemas con etanol y n-hexano, la densidad de todas las muestras del sistema PPG400+H<sub>2</sub>O es notablemente mayor que la de los componentes puros, lo que refleja una elevada proporción de enlaces de hidrógeno cruzados y se traducirá en valores del volumen de exceso muy negativos. Por otra parte se observa que la influencia de la temperatura sobre la densidad es mayor en el agua que en el PPG y ello repercute en las fracciones más diluidas.

La Figura 3.18 muestra que la dependencia del volumen específico con la presión para este sistema es substancialmente menor que para los sistemas con etanol y n-hexano –véanse Figura 3.3 y Figura 3.10– debido a la aún inferior compresibilidad del agua, consecuencia de la mayor fortaleza de los enlaces de hidrógeno en el disolvente. También a diferencia de dichos sistemas, la influencia de la presión sobre el volumen es más acentuada en las fracciones centrales y no en las más diluidas.

### 3.4.2 Las funciones de exceso

Con la ecuación (3.1) se ha calculado el volumen de exceso para cada composición, temperatura y presión, y su variación con ésta última se expone en la Figura 3.19, en la que se han reproducido únicamente los resultados obtenidos para las isotermas 298,15K y 328,15K. Al igual que para el sistema PPG400+etanol, los volúmenes de exceso toman siempre valores negativos, si bien para aquel sistema los valores absolutos eran notablemente inferiores. Ello pone nuevamente de manifiesto la existencia de fuertes interacciones cruzadas que, como vimos en la Figura 3.17 tiene relevante influencia en la densidad de las mezclas. De forma semejante al sistema que tenía como disolvente el etanol, apenas existe cambio en el volumen de exceso con la



temperatura o la presión.

Figura 3.19 Variación del volumen de exceso del sistema (1-x)PPG400+(x)H<sub>2</sub>O con la presión a 298,15K y 328,15K.

□ x=0,20105      ○ x=0,37701      △ x=0,61406      ▽ x=0,85537  
 ◇ x=0,95620      + x=0,97623      \* x=0,98851  
 x: fracción molar del disolvente

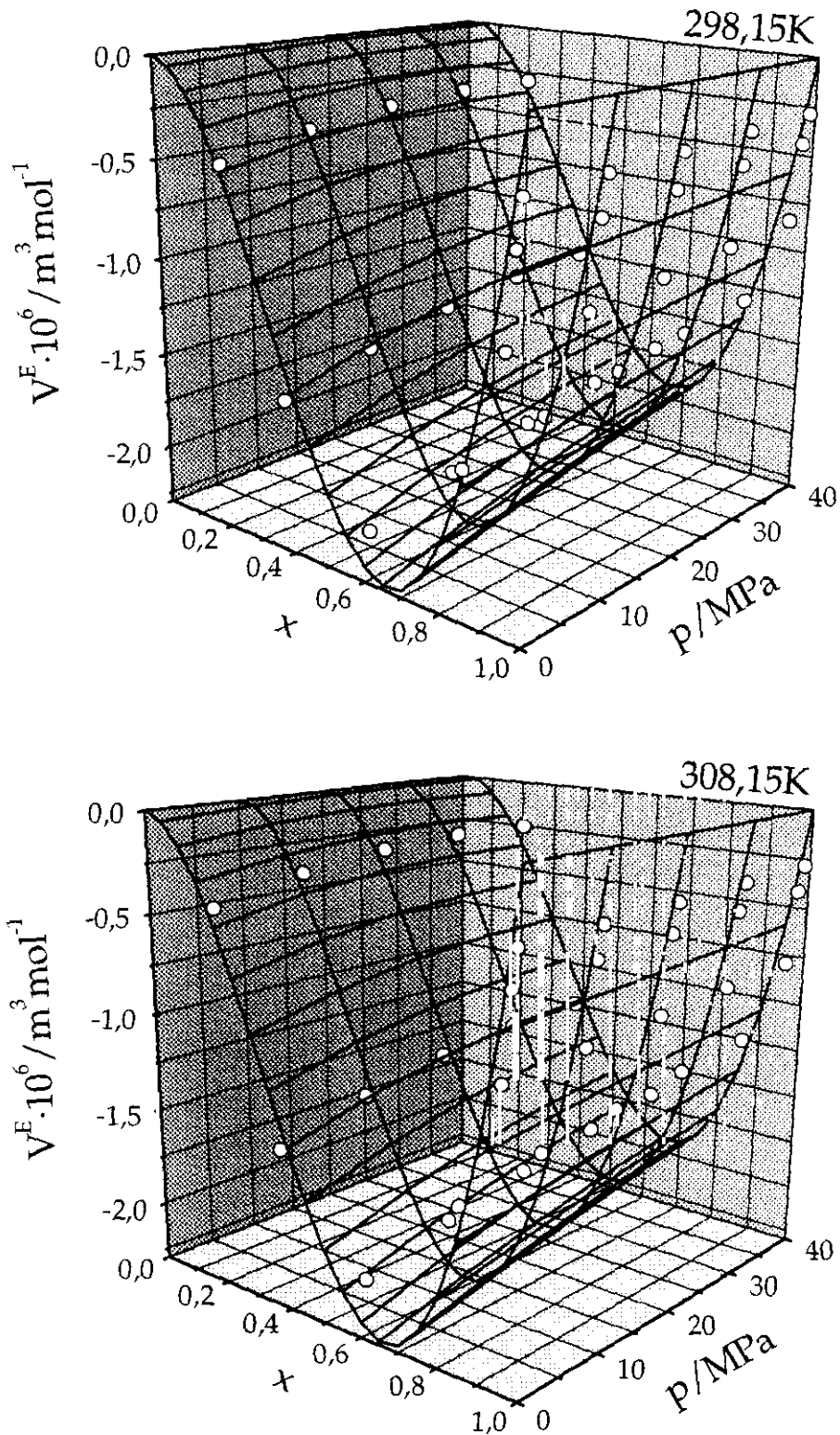


Figura 3.18 Variación del volumen de exceso del sistema  $(1-x)\text{PPG400}+\text{H}_2\text{O}$  con la presión y la composición para las temperaturas 298,15K y 308,15K.

Los puntos representan los datos experimentales; la superficie corresponde a un ajuste tipo Redlich-Kister con dos parámetros -ecuación (3.2)-.  $x$ : fracción molar del disolvente

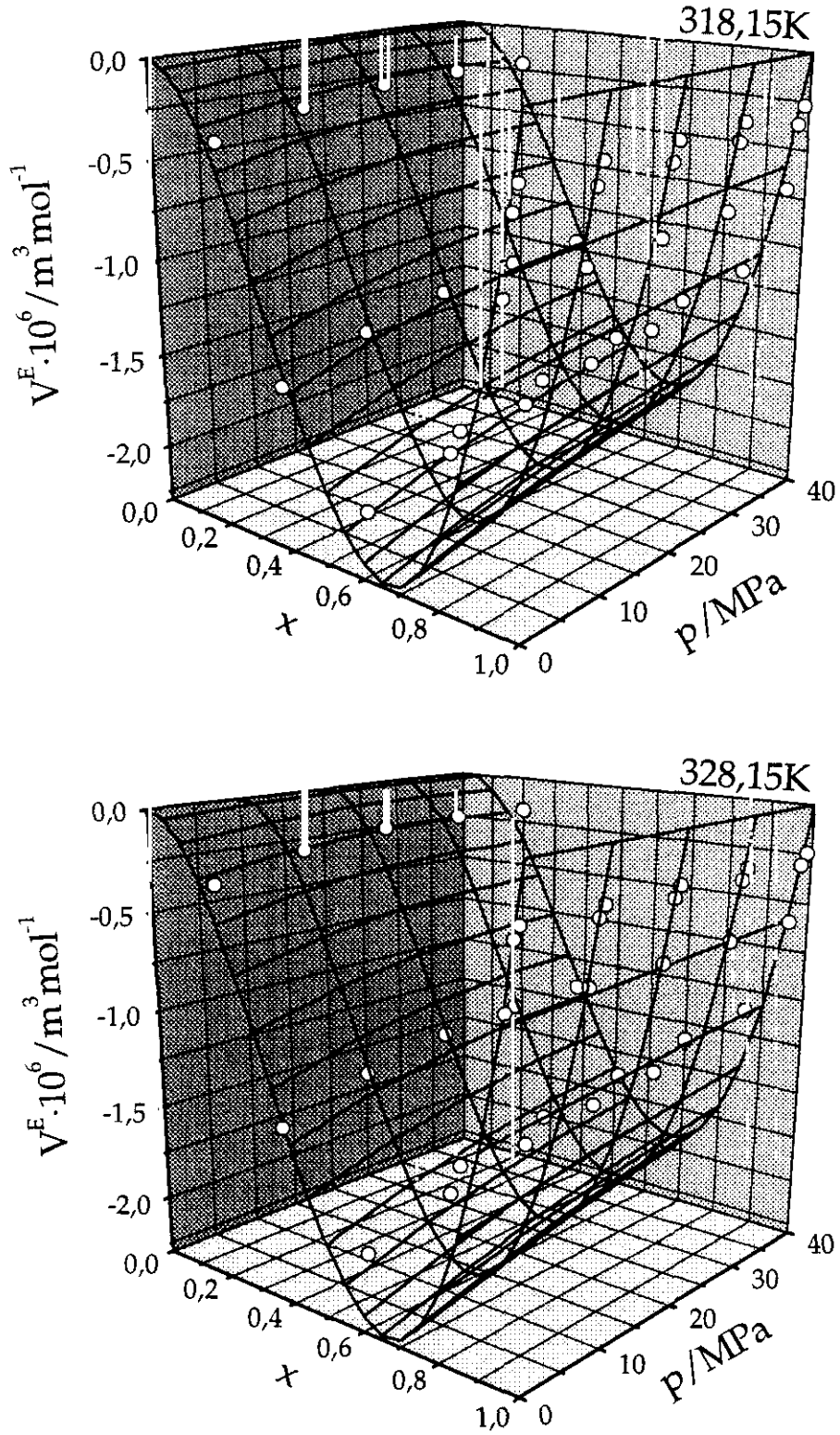


Figura 3.19 Variación del volumen de exceso del sistema (1-x)PPG400+H<sub>2</sub>O con la presión y la composición para las temperaturas 318,15K y 328,15K.

Los puntos representan los datos experimentales; la superficie corresponde a un ajuste tipo Redlich-Kister con dos parámetros -ecuación (3.2)-. x: fracción molar del disolvente.

En la Figura 3.20 y la Figura 3.21 se expone la variación del volumen de exceso simultáneamente con la presión y la composición. Se ha representado el volumen de exceso calculado con la ecuación de Tait –ecuación (2.9)– para las presiones 0,1MPa, 10MPa, 20MPa, 30MPa y 40MPa. Asimismo se muestran en la misma representación y en forma de superficie suave, los ajustes de los datos experimentales a una expresión tipo Redlich–Kister –véase ecuación (3.2)– con dos parámetros.

Al igual que para el sistema con etanol, se advierte que el mínimo de las representaciones se encuentra desplazado ligeramente hacia las fracciones más ricas en disolvente y que su valor absoluto disminuye al aumentar la presión como consecuencia de la inhibición en la formación de enlaces de hidrógeno que crean estructuras abiertas. La influencia de la temperatura sobre el volumen de exceso es apenas perceptible.

En la Figura 3.22 y la Figura 3.23 se ha representado la variación de la entalpía y de la energía libre de Gibbs de exceso  $-\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$ , respectivamente– con la presión, calculadas a partir de las ecuaciones 3.3 y 3.4. Puede observarse que la influencia de la temperatura sobre ambas magnitudes no es tan relevante como en el caso de los sistemas con n–hexano y etanol, especialmente éste último, en el que la tendencia en  $\Delta H^E$  sufría un notable cambio como consecuencia del aumento de la temperatura. En el sistema con agua sólo cabe ser mencionada la mayor estabilidad de las fracciones centrales a la vista de los valores de la entalpía de exceso.

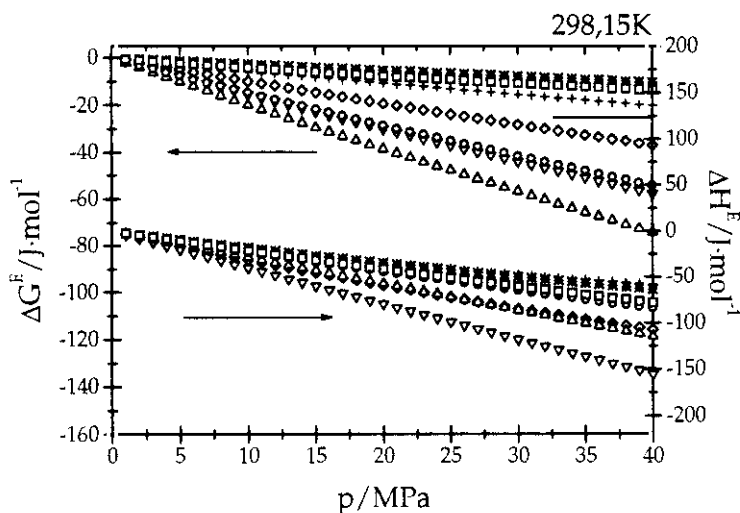


Figura 3.22 Variación de  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$  con la presión a 298,15K para el sistema  $(1-x)\text{PPG400}+(x)\text{H}_2\text{O}$ .

□  $x=0,20105$     ○  $x=0,37701$     △  $x=0,61406$     ▽  $x=0,85537$   
 ◇  $x=0,95620$     +  $x=0,97623$     \*  $x=0,98851$   
 x: fracción molar del disolvente

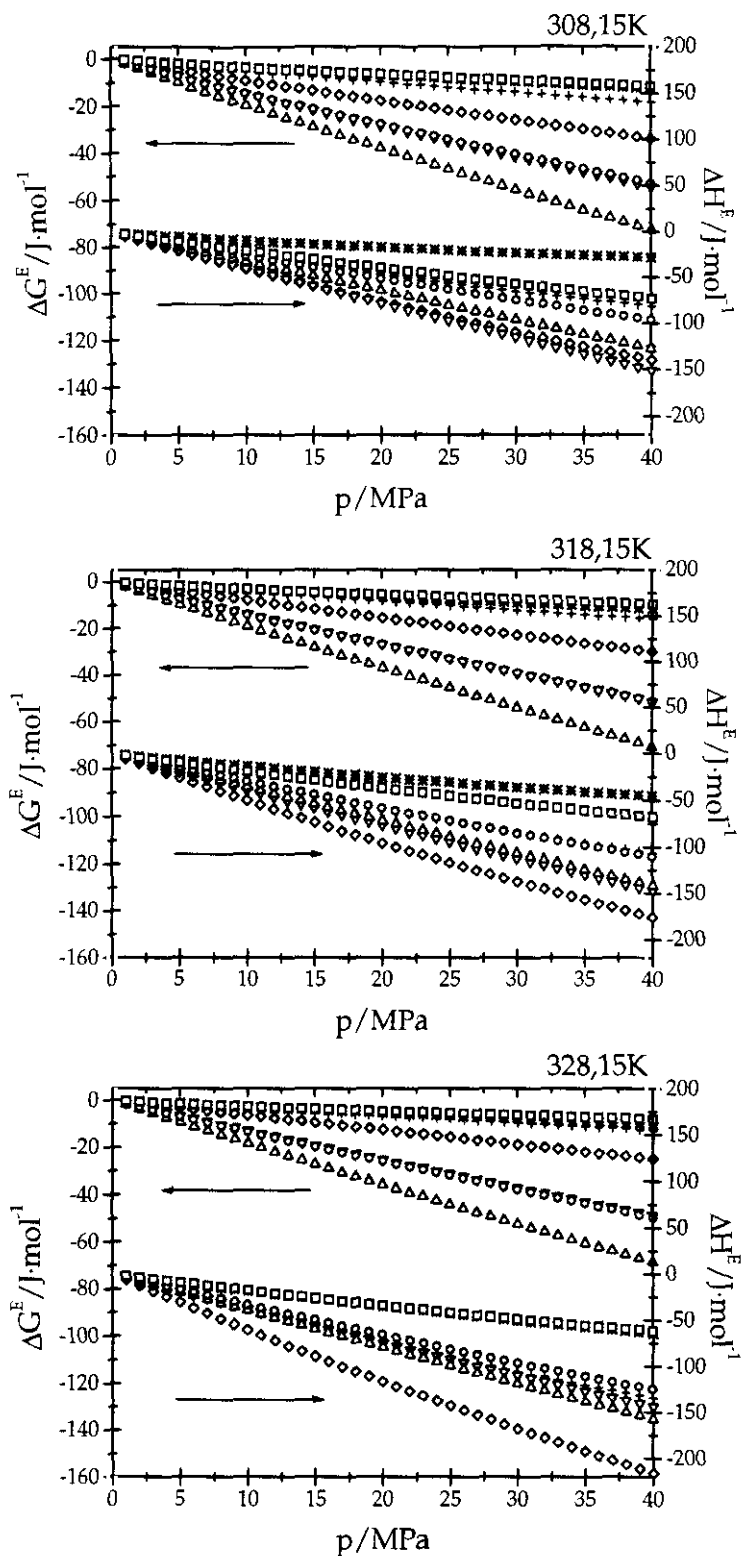


Figura 3.23 Variación de  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$  con la presión a 308,15K, 318,15K y 328,15K para el sistema  $(1-x)\text{PPG400}+(x)\text{H}_2\text{O}$ .

$\square$   $x=0,20105$      $\diamond$   $x=0,37701$      $\triangle$   $x=0,61406$      $\nabla$   $x=0,85537$   
 $\diamond$   $x=0,95620$      $+$   $x=0,97623$      $*$   $x=0,98851$   
 $x$ : fracción molar del disolvente

### 3.5 Respuesta universal ante la compresión

El análisis de los sistemas fluidos sometidos a altas presiones requiere el conocimiento de la ecuación de estado para obtener valores de densidad y otras propiedades termodinámicas. Aunque los líquidos no son muy compresibles, a presiones superiores a los 100 bares, la densidad y su derivada, la compresibilidad, así como propiedades termodinámicas tales como entalpía y entropía pueden tener valores apreciablemente diferentes a los correspondientes a bajas presiones. Diferentes modelos teóricos de ecuación de estado sugieren un comportamiento de estados correspondientes, según el cual sería posible calcular densidades y compresibilidades de las mezclas a altas presiones a partir de datos a baja presión (FLORY *et al.*: 1964; FLORY: 1965; NOSE: 1971; BERET *et al.*: 1975; SANCHEZ *et al.*: 1976, 1977; KLEINTJENS *et al.*: 1980, COSTAS *et al.*: 1981; PANAYIOTOU *et al.*: 1982; KUMAR *et al.*: 1987; DEE *et al.*: 1988; NIES *et al.*: 1990). En este apartado se presentan los resultados obtenidos en los sistemas con PPG tras aplicar la ley de estados correspondientes de Gubbins y O'Connell (1974) y el principio de superposición de Sanchez *et al.* (1993), de distinta naturaleza en su formulación. La propuesta de Gubbins *et al.* es un modelo teórico deducido a partir de la termodinámica estadística, originalmente formulado para moléculas simples. Aquí se ha empleado la modificación de Huang *et al.* (1987) para fluidos más complejos y mezclas. El principio de Sanchez *et al.* emplea únicamente magnitudes experimentales para describir el sistema y es independiente de cualquier modelo teórico.

#### 3.5.1 La ley de los estados correspondientes de Gubbins y O'Connell

La termodinámica estadística de mezcla de fluidos relaciona las propiedades configuracionales (energía interna, presión...) con la energía potencial intermolecular a través de promedios adecuados en los diferentes colectivos. Así, estas propiedades se expresan en función de integrales sobre los distintos potenciales pares intermoleculares,  $u_{\alpha\beta}(r)$ , y las funciones de correlación par. Sin embargo, ciertas propiedades termodinámicas, como la compresibilidad isoterma o el volumen molal parcial de uno de los componentes de la mezcla –que podrían asociarse a fluctuaciones en la densidad numérica–, no implican de forma explícita al potencial par sino a través de  $g(r)$ . De esta forma, la ecuación de la compresibilidad isoterma para un fluido puro es:

$$\rho k T \kappa_T = 1 + \rho \cdot \int [g(r) - 1] dr \quad (3.5)$$

donde  $\rho$  es la densidad numérica,  $k$ , la constante de Boltzman,  $T$ , la temperatura,  $\kappa_T$ , la compresibilidad isoterma y  $g(r)$ , la función de correlación par para el colectivo gran canónico. Para una mezcla, la ecuación se expresa en función de las funciones de



correlación directa,  $c_{\alpha\beta}(r)$ , y las fracciones molares de los componentes,  $x_\alpha$  y  $x_\beta$  (O'CONNELL: 1971):

$$\rho k T \kappa_T = \left[ 1 - \rho \cdot \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} \int c_{\alpha\beta}(r) \cdot dr \right]^{-1} \quad (3.6)$$

Gubbins y O'Connell (1974), aplicando la teoría de perturbaciones desarrollada por Gubbins y Gray (1972) para la función de correlación angular,  $g(r, \omega_1, \omega_2)$  —donde  $\omega_i$  es la orientación de la molécula  $i$ —, han obtenido para el módulo de *bulk*:

$$B \equiv (\rho k T \kappa_T)^{-1} = (\rho k T \kappa_T^0)^{-1} \cdot \left[ 1 - \rho k T \kappa_T^0 G_{\kappa_T} \right] \quad (3.7)$$

expresión en la que  $G_k$  incluye las integrales sobre la parte anisotrópica del potencial intermolecular. Para líquidos poliatómicos densos ( $\rho > 2\rho_c$ ), la contribución anisotrópica se hace muy pequeña y entonces:

$$\rho k T \kappa_T \approx \rho k T \kappa_T^0 = f_{\kappa_T}^0(\rho \sigma^3, kT / \varepsilon) \quad (3.8)$$

donde  $\varepsilon$  y  $\sigma$  son los parámetros del potencial de Lenard–Jones. Se ha comprobado que la influencia de la temperatura sobre el módulo de *bulk* es despreciable frente a la de la densidad para  $\rho > \rho_c$ , con lo que se obtiene:

$$\rho k T \kappa_T \approx f_{\kappa_T}^0(\rho \sigma^3) \quad (3.9)$$

ecuación que tiene la forma de una ley de estados correspondientes con un único parámetro. Así, el módulo de *bulk* de una amplia variedad de sustancias se puede correlacionar como una sola función de la densidad reducida,  $f_{\kappa_T}^0$ .

A pesar de que la ecuación (3.7) se obtuvo para fluidos simples, se ha comprobado que la ley de estados correspondientes es válida para fluidos complejos y mezclas (HUANG *et al.*: 1987; COMPOSTIZO *et al.*: 1989, 1994, 1995). Las propiedades volumétricas de la mayoría de los líquidos subcríticos pueden ser predichas con una combinación de dicho modelo y una correlación exacta para las densidades de saturación en la forma:

$$\frac{1-B}{C^*} = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^2 a_{ij} (\tilde{\rho})^i (\tilde{\tau})^j \quad (3.10)$$

donde  $a_{ij}$  son constantes universales dadas por Huang y O'Connell (1987),  $\tilde{\rho} = \rho \cdot V^*$  es la densidad reducida y  $\tilde{\tau} = T^* / T$ , la temperatura inversa reducida..  $C^*$ ,  $V^*$  y  $T^*$  son los valores de los puntos de corte de las isothermas de la representación  $(1-B)$  frente a  $V$ .

Nuestros datos  $p$ – $\rho$ – $T$ – $x$  fueron ajustados a la ecuación (3.10) teniendo en cuenta que:

$$C^* = x_1 \cdot C_1^* + x_2 \cdot C_2^* \quad (3.11)$$

$$T^* = x_1 \cdot T_1^* + x_2 \cdot T_2^* \quad (3.12)$$

$$V^* = x_1^2 V_1^* + x_2^2 V_2^* + 2x_1 x_2 V_{12}^* (1 - k_{12}) \quad (3.13)$$

$$V_{12}^* = \left[ \frac{V_1^{*1/3} + V_2^{*1/3}}{2} \right]^3 \quad (3.14)$$

donde  $x_1$  y  $x_2$  son las fracciones molares de los componentes de la mezcla binaria y  $k_{12}$  es el parámetro ajustable.  $C_i^*$ ,  $T_i^*$  y  $V_i^*$  se extrajeron de las tablas proporcionadas por Huang y O'Connell (1987).

Se han ajustado los datos experimentales de los sistemas PPG+n-hexano, PPG+etanol y PPG+H<sub>2</sub>O a la ecuación (3.10). Los resultados se presentan en la Figura 3.24, la Figura 3.25 y la Figura 3.26.

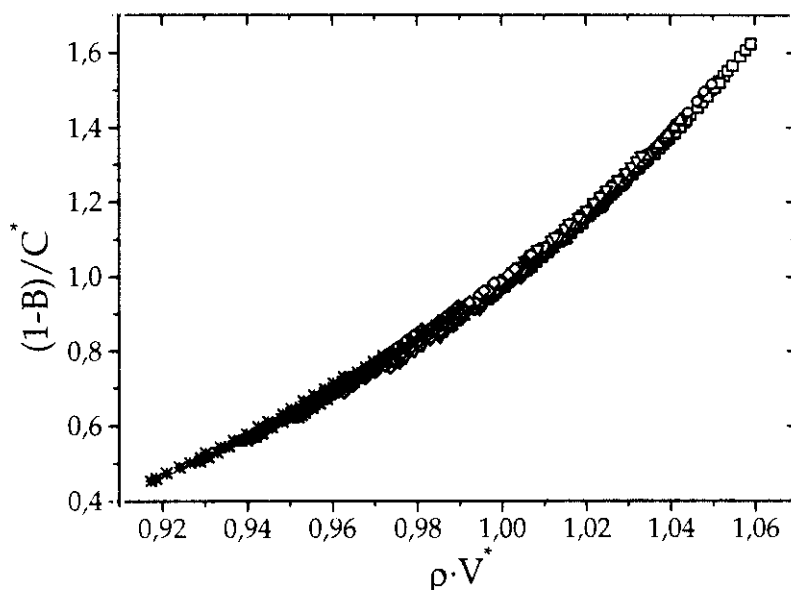


Figura 3.24 Comprobación de la ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk* de Gubbins y O'Connell para el sistema (1-x)PPG400+(x)n-hexano.

□ x=0,23651    ○ x=0,39688    △ x=0,50500    ▽ x=0,59756  
 ◇ x=0,79920    \* x=0,89964  
 x: fracción molar del disolvente

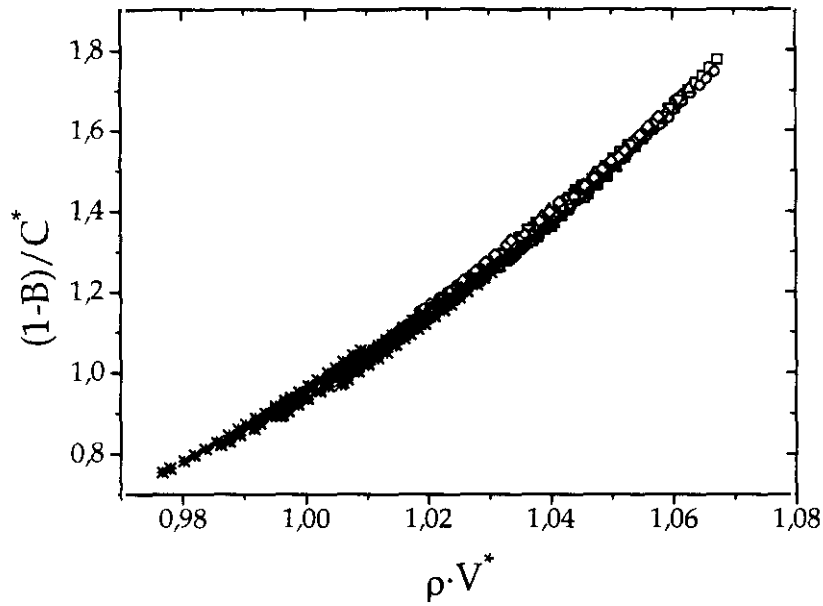


Figura 3.25 Comprobación de la ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk* de Gubbins y O'Connell para el sistema (1-x)PPG400+(x)etanol.

$\square$   $x=0,13138$      $\circ$   $x=0,22150$      $\triangle$   $x=0,41891$      $\nabla$   $x=0,51104$   
 $\diamond$   $x=0,60921$      $+$   $x=0,78808$      $*$   $x=0,89978$   
 $x$ : fracción molar del disolvente.

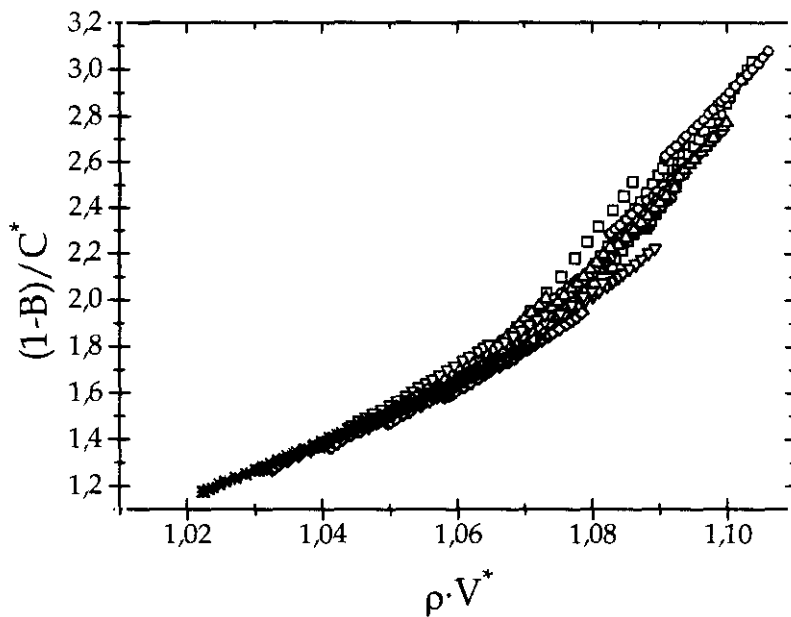


Figura 3.26 Comprobación de la ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk* de Gubbins y O'Connell para el sistema (1-x)PPG400+(x)H<sub>2</sub>O.

$\square$   $x=0,20105$      $\circ$   $x=0,37701$      $\triangle$   $x=0,61406$      $\nabla$   $x=0,85537$   
 $\diamond$   $x=0,95620$      $+$   $x=0,97623$      $*$   $x=0,98851$ .  
 $x$ : fracción molar del disolvente.

Se observa en las figuras que la convergencia de los datos a la curva es mucho mejor para los sistemas con etanol y n-hexano. Si, además, comparamos estos dos sistemas entre sí, puede apreciarse que la dispersión de los datos es ligeramente mayor para el sistema con etanol. Podría así afirmarse que los ajustes empeoran a medida que aumenta la intensidad de las interacciones en el sistema, siguiendo el orden: n-hexano-etanol-H<sub>2</sub>O. Ello podría justificarse teniendo en cuenta el carácter direccional de los enlaces de hidrógeno que aumenta la anisotropía del sistema. Ha de recordarse que la ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk* se formuló sin tener en consideración la anisotropía del potencial intermolecular.

Por último cabe destacar en las figuras que la variable  $(1-B)/C^*$  adquiere valores mucho mayores para el sistema con H<sub>2</sub>O que para el resto. El módulo de *bulk* es inversamente proporcional a la compresibilidad y ésta es mucho menor en el sistema acuoso por la presencia de los enlaces de hidrógeno que aumentan el volumen libre del sistema.

### 3.5.2 El principio de superposición de Sanchez , Cho y Chen

En el apartado anterior se vio cómo el módulo de *bulk* satisface una ley de estados correspondientes para fluidos simples, aunque su validez es extensible a fluidos más complejos y mezclas. Desde los trabajos de Simha y sus colaboradores (SIMHA *et al.*: 1964, 1969; NANDA *et al.*: 1964; QUACH *et al.*: 1971) se sabe que, específicamente, los datos PVT de los polímeros también satisfacen un principio de estados correspondientes, y como ya ha sido mencionado, muchos modelos de ecuación de estado predicen este comportamiento. En este apartado presentaremos un nuevo principio de universalidad formulado por Sanchez *et al.* (1993) que difiere del resto porque el parámetro adimensional que describe la compresión de los polímeros es independiente de cualquier modelo teórico.

La respuesta de un sólido o un líquido ante una compresión isoterma está relacionada con la energía libre de Helmholtz,  $A$ , mediante la relación:

$$-p = \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (3.15)$$

Es conveniente definir una densidad relativa adimensional,  $\rho$ , como:

$$\rho = V_0 / V \quad (3.16)$$

donde  $V_0$  es el volumen a la temperatura  $T$  y a la presión  $p_0$ . Así, la expresión(3.15) queda:

$$p = - \left( \frac{\partial A}{\partial \rho} \right)_T \left( \frac{\partial \rho}{\partial V} \right)_T = \frac{\rho^2}{V_0} A'(\rho, T, p_0) \quad (3.17)$$

en la que  $A'$  es la derivada de la energía libre de Helmholtz con respecto a la densidad relativa,  $\rho$ .

El módulo de *bulk* se define como:

$$B \equiv -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{\rho^2}{V_0} [\rho A''(\rho, T, p_0) + 2A'(\rho, T, p_0)] \quad (3.18)$$

y, a la presión de referencia  $p_0$ , su expresión es la siguiente:

$$B_0 = [A_2 + 2A_1] / V_0 \equiv A_{21} / V_0 \quad (3.19)$$

donde:

$$A_1 = A'(1, T, p_0) \quad \text{y} \quad A_2 = A''(1, T, p_0) \quad (3.20)$$

La ecuación (3.17) puede reformularse como:

$$\frac{(p - p_0)}{B_0} \equiv \Delta p = \frac{\rho^2 A' - A_1}{A_{21}} = \frac{\rho^2 A' - p_0 V_0}{B_0 V_0} \quad (3.21)$$

La expresión así obtenida es la ecuación de estado isoterma. El término de la izquierda sólo depende de la curvatura de la energía libre de Helmholtz, es decir, de su segunda derivada; el de la derecha, es función de  $\rho$  y  $T$ . Si fuera sólo función de  $\rho$ , la tensión de compresión,  $\varepsilon = -\ln \rho$ , dependería sólo de  $\Delta p$  y, entonces, todas las compresiones isotermas de un material seguirían la misma curva universal determinada por el inverso de  $\rho^2 A' - A_1 / A_{21}$ .

Si hacemos la derivada con respecto a la presión a temperatura constante del módulo de *bulk*, obtenemos la siguiente ecuación diferencial para la energía de Helmholtz:

$$\rho^2 A''' + \rho \left[ 5 - \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \right] A'' + \left[ 4 - 2 \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \right] A' = 0 \quad (3.22)$$

Esta ecuación diferencial es exacta y se puede resolver tomando distintas aproximaciones. La más simple es suponer que el módulo de *bulk* varía linealmente con la presión, con lo que su primera derivada es una constante,  $B_1$ . Si, además, se imponen las condiciones de contorno  $A_1 = p_0 V_0$  y  $A_{12} = B_0 V_0$ , se obtiene:

$$A'(\rho, T, p_0) = \frac{B_0 V_0 (\rho^{B_1} - 1) + p_0 V_0 B_1}{B_1 \rho^2} \quad (3.23)$$

o empleando la ecuación de estado (3.21):

$$\left( \frac{p - p_0}{B_0} \right) = \frac{(\rho^{B_1} - 1)}{B_1} \quad (3.24)$$

Si tomamos  $p_0=0$ , entonces la expresión toma la forma:

$$\underline{p \cdot \kappa_{T,0} = \frac{(\rho^\delta - 1)}{\delta}} \quad (3.25)$$

donde  $\kappa_{T,0}$  es la compresibilidad a presión 0 MPa y  $\delta$ , un parámetro ajustable característico de cada sistema. De esta manera, la influencia de la presión sobre el volumen viene caracterizado por  $\delta$  si se conocen la compresibilidad isoterma y la densidad en función de la temperatura. Según la ecuación (3.25) es posible incluir todos los datos p- $\rho$ -T-x para disoluciones de polímeros en una única curva descrita por un solo parámetro.

Se han ajustado los datos experimentales de los sistemas PPG+n-hexano, PPG+etanol y PPG+H<sub>2</sub>O a dicha curva. Los valores del parámetro  $\delta$  para cada uno, respectivamente son:  $\delta=10,92$ ,  $\delta=11,19$ ,  $\delta=12,20$  y se encuentran en el intervalo encontrado por Sanchez *et al.* (1993a) para polímeros puros:  $11,0 \pm 1,5$ . De los tres, los más próximos entre sí son los de los sistemas con n-hexano y etanol. En la Figura 3.27, la Figura 3.28 y la Figura 3.29 se han representado los resultados de los ajustes para los sistemas con PPG. Puede verse como, efectivamente, la curva descrita por la ecuación (3.25) proporciona una buena descripción de la superficie p- $\rho$ -T para todos los sistemas. Sin embargo, puede advertirse la existencia de una ligera dispersión de los puntos en el diagrama del sistema acuoso –véase Figura 3.29–. Sanchez *et al.* (1993a) afirman que, si polímero y disolvente tienen similar comportamiento frente a la compresión, sus mezclas satisfacen el principio de superposición p- $\rho$ -T-x. Para contrastar este comportamiento habremos de remitirnos a las figuras de los apartados anteriores, en las que se representaba la influencia de la presión sobre la densidad de los sistemas –véanse Figura 3.1, Figura 3.9 y Figura 3.17–. En la Figura 3.1 y la Figura 3.9 correspondientes, respectivamente, al sistema PPG+n-hexano y PPG+etanol, se advierte que la pendiente de la representación es similar para el polímero y ambos disolventes. La Figura 3.17, que corresponde al sistema acuoso, muestra, sin embargo, diferente respuesta del PPG y del H<sub>2</sub>O frente a la presión: las curvas correspondientes a las densidades de los componentes puros se cruzan. Ello justificaría la dispersión que aparece en la Figura 3.29.

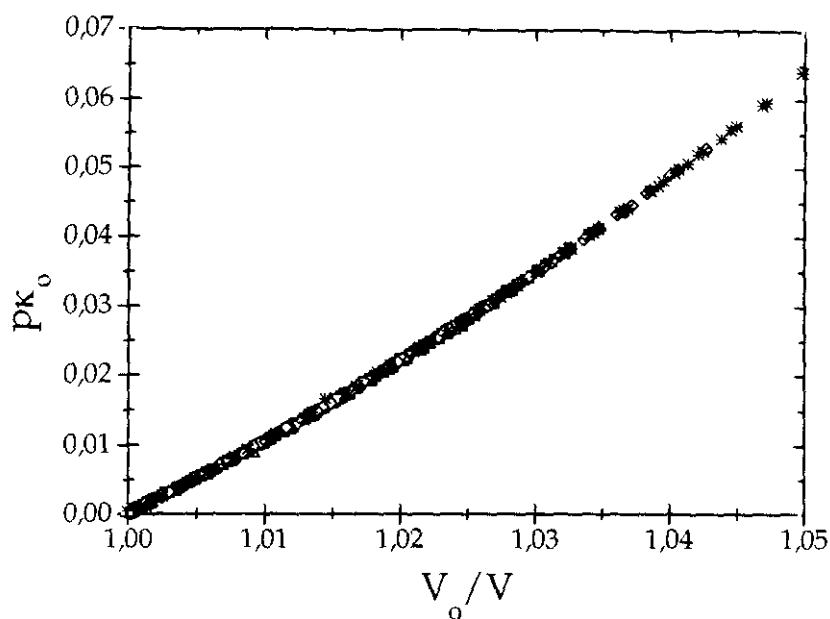


Figura 3.27 Comprobación del principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$  de Sanchez *et al.* para el sistema  $(1-x)$ PPG400+ $(x)$ n-hexano.

$\square$   $x=0,23651$      $\circ$   $x=0,39688$      $\triangle$   $x=0,50500$      $\nabla$   $x=0,59756$   
 $\diamond$   $x=0,79920$      $*$   $x=0,89964$   
 $x$ : fracción molar del disolvente

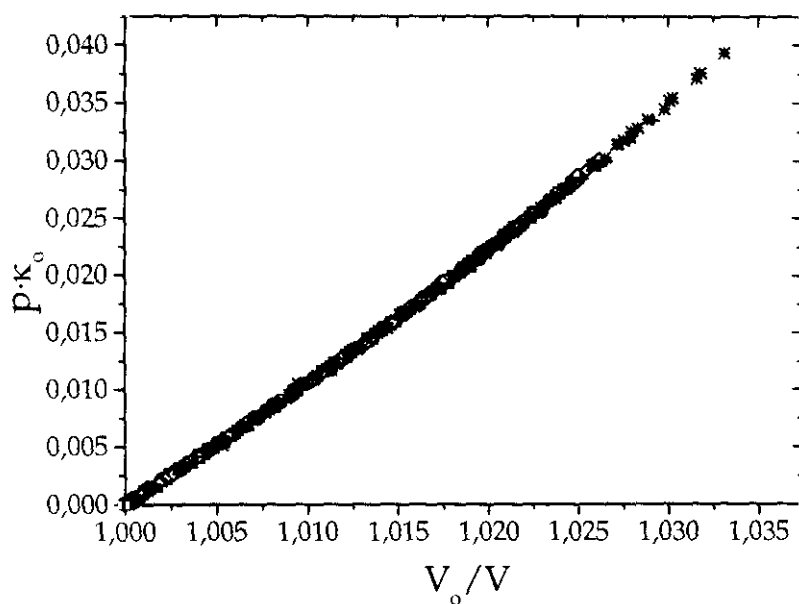


Figura 3.28 Comprobación del principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$  de Sanchez *et al.* para el sistema  $(1-x)$ PPG400+ $(x)$ etanol.

$\square$   $x=0,13138$      $\circ$   $x=0,22150$      $\triangle$   $x=0,41891$      $\nabla$   $x=0,51104$   
 $\diamond$   $x=0,60921$      $+$   $x=0,78808$      $*$   $x=0,89978$   
 $x$ : fracción molar del disolvente.



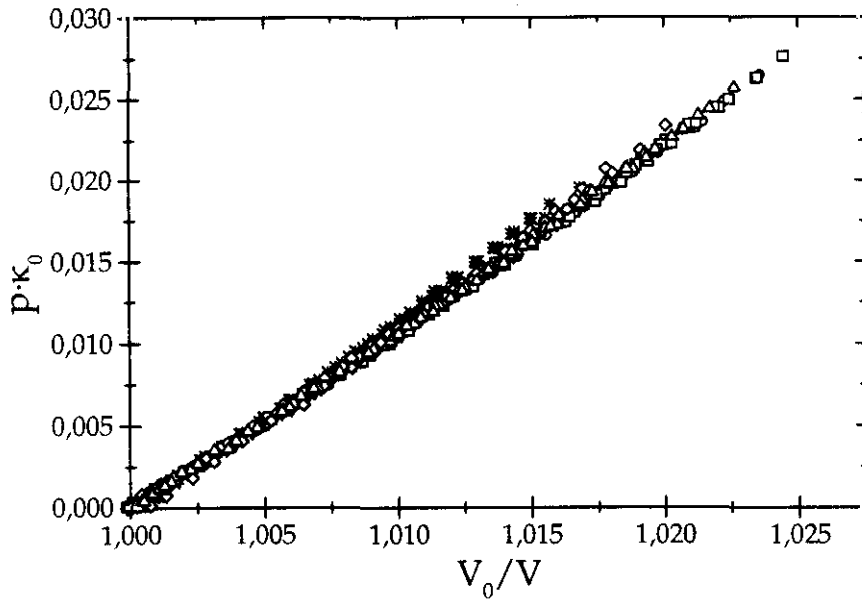


Figura 3.29 Comprobación del principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$  de Sanchez *et al.* para el sistema  $(1-x)\text{PPG400}+(x)\text{H}_2\text{O}$ .

$\square$   $x=0,20105$      $\circ$   $x=0,37701$      $\triangle$   $x=0,61406$      $\nabla$   $x=0,85537$   
 $\diamond$   $x=0,95620$      $+$   $x=0,97623$      $*$   $x=0,98851$ .  
 $x$ : fracción molar del disolvente.

Se puede verificar numéricamente la convergencia de los datos  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$  a la curva calculando el volumen específico de las muestras a partir de la ecuación (3.25). La comparación de los resultados obtenidos con el volumen específico experimental se ha representado en la Figura 3.30, la Figura 3.31 y la Figura 3.32 para cada uno de los sistemas.

De nuevo se aprecia que el comportamiento de los sistemas con  $n$ -hexano y etanol difiere del comportamiento del sistema acuoso. En los dos primeros la dispersión de los residuos es homogénea y se encuentra siempre en las cercanías del error experimental, constatando así la bondad del ajuste a la curva del principio de superposición vista en la Figura 3.27 y la Figura 3.28. Para el sistema  $\text{PPG}+\text{H}_2\text{O}$ , sin embargo, los valores de los residuos se alejan del error experimental y se advierte una ligera tendencia a aumentar a altas presiones, como habíamos puesto de manifiesto al describir la Figura 3.29.

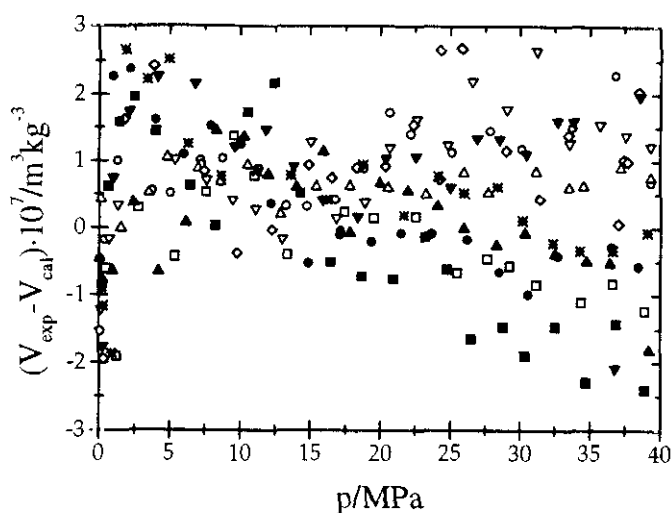


Figura 3.30 Residuos de los volúmenes específicos experimentales y los calculados con el principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$  de Sanchez *et al.* para el sistema (1-x)PPG400+(x)n-hexano. Error experimental:  $2 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ .

- |               |               |               |               |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| □ $x=0,23651$ | ■ $x=0,23651$ | ○ $x=0,39688$ | ● $x=0,39688$ |
| T=298,15K     | T=318,15K     | T=298,15K     | T=308,15K     |
| △ $x=0,50500$ | ▲ $x=0,50500$ | ▽ $x=0,59756$ | ▼ $x=0,59756$ |
| T=298,15K     | T=328,15K     | T=298,15K     | T=318,15K     |
| ◇ $x=0,79920$ | * $x=0,89964$ |               |               |
| T=298,15K     | T=298,15K     |               |               |
- x: fracción molar del disolvente

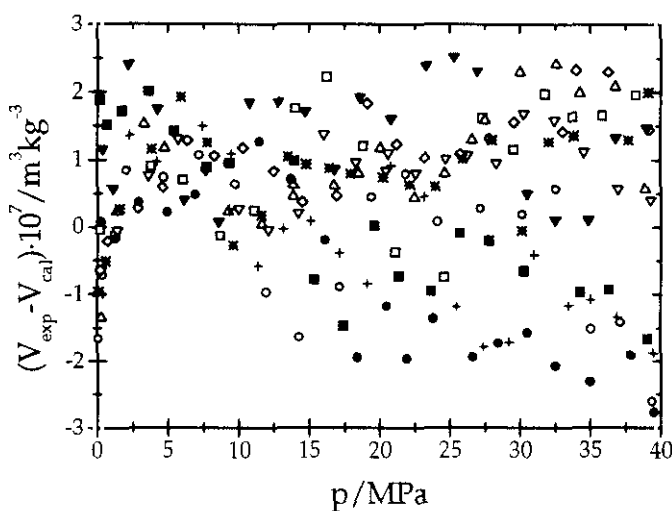


Figura 3.31 Residuos de los volúmenes específicos experimentales y los calculados con el principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$  de Sanchez *et al.* a 298,15K para el sistema (1-x)PPG400+(x)etanol. Error experimental:  $2 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$

- |               |               |               |               |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| □ $x=0,13138$ | ○ $x=0,22150$ | ● $x=0,22150$ | △ $x=0,41891$ |
| T=298,15K     | T=298,15K     | T=328,15K     | T=298,15K     |
| ▽ $x=0,51104$ | ▼ $x=0,51104$ | ◇ $x=0,60921$ | + $x=0,78808$ |
| T=298,15K     | T=318,15K     | T=298,15K     | T=298,15K     |
| * $x=0,89978$ | ⊠ $x=0,89978$ |               |               |
| T=298,15K     | T=308,15K     |               |               |
- x: fracción molar del disolvente.

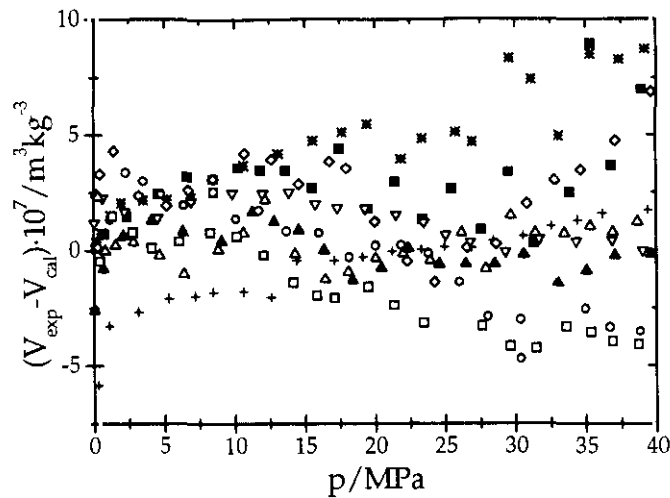


Figura 3.32 Residuos de los volúmenes específicos experimentales y los calculados con el principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$  de Sanchez *et al.* a 298,5K para el sistema  $(1-x)$ PPG400+ $(x)$ H<sub>2</sub>O. Error experimental:  $2 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ .

□ $x=0,20105$	○ $x=0,37701$	△ $x=0,61406$	▲ $x=0,61406$
T=308,15K	T=318,15K	T=298,15K	T=328,15K
▽ $x=0,85537$	◇ $x=0,95620$	+ $x=0,97623$	* $x=0,98851$
T=298,15K	T=298,15K	T=298,15K	T=298,15K
⊠ $x=0,98851$			
T=308,15K			

$x$ : fracción molar del disolvente.

Para concluir se comparará la convergencia de los datos experimentales a la ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk*, vista en el apartado anterior, con el principio de superposición que se acaba de presentar. Para los sistemas PPG+n-hexano y PPG+etanol la descripción del comportamiento del sistema tras la compresión que hacen ambos modelos es de similar precisión. No ocurre lo mismo para el sistema PPG+H<sub>2</sub>O. Se vio como los datos experimentales convergían con una ligera dispersión a la curva de estados correspondientes, y se interpretó como debido a la anisotropía que confiere la existencia de fuertes enlaces de hidrógeno en el sistema. La descripción de la superficie  $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$  que hace el principio de superposición es más precisa, si bien se ha comprobado que la convergencia no es suficientemente buena como para que el cálculo del volumen específico tenga un error cercano al experimental. Se ha justificado aludiendo a la diferente respuesta ante la compresión que tienen los componentes puros del sistema.

### 3.6 Los sistemas PEO-PPO-PEO+H<sub>2</sub>O y PEG200+PPG400+ H<sub>2</sub>O

Durante los últimos años las propiedades físico-químicas de las disoluciones acuosas de copolímeros de bloque del tipo PEO-PPO-PEO (PEO, polioxietileno y PPO, polioxipropileno) han sido objeto de un gran número de estudios, tanto experimentales como teóricos, así como de extensas revisiones (ALEXANDRIDIS *et al.*:1995; ALMGREN *et al.*: 1995; CHU: 1995). Nombrados frecuentemente por sus marcas comerciales –*Pluronic, Proxanol o Synperonic*–, este tipo de copolímeros es de gran interés por su carácter anfifílico, debido a la presencia del bloque PPO, de naturaleza hidrófoba, y de los bloques PEO, de naturaleza hidrófila. A bajas temperaturas, donde el agua es buen disolvente tanto de PPO como de PEO, las unidades de copolímero permanecen en disolución sin asociarse. A altas temperaturas, el agua se convierte en un mal disolvente del bloque de PPO y se forman agregados micelares consistentes en un interior compacto de cadenas de PPO y una corona de segmentos de PEO hidratados (ZHOU *et al.*: 1988; BROWN *et al.*: 1991; GLATTER *et al.*: 1994). A elevada concentración de micelas se forman geles como consecuencia del empaquetamiento compacto de las mismas y se han observado fases cristalinas cúbicas, hexagonales y lamelares, en función de la concentración de copolímero (WANKA *et al.*: 1994; ZHANG *et al.*: 1995; ALEXANDRIDIS *et al.*: 1996; MORTENSEN: 1996; ZHOU *et al.*: 1996). También se ha constatado la existencia de una secuencia similar de fases en sistemas acuosos de tensioactivos no iónicos (MITCHELL *et al.*: 1983).

Con el equipo experimental descrito en el capítulo 2 se han obtenido datos  $p$ - $\rho$ - $T$  de un copolímero de bloque tipo PEO-PPO-PEO y se ha comparado su comportamiento con la correspondiente mezclas PEG+PPG de proporción en peso igual a la del copolímero. También se han realizado medidas de ecuación de estado para el sistema PEO-PPO-PEO+H<sub>2</sub>O a 298,15K y se han contrastado con medidas del sistema PEG+PPG+H<sub>2</sub>O a 298,15K.

#### 3.6.1 Los resultados $p$ - $\rho$ - $T$ - $x$

El copolímero de bloque empleado tiene estructura (EO)<sub>44</sub>(PO)<sub>58</sub>(EO)<sub>44</sub> y fue suministrado por la casa *Polysciences Inc.* Su peso molecular es de 3400 y la relación en peso EO/PO es de 0,33:1. Su densidad a presión atmosférica se midió en el densímetro *Anton Paar 612* a 295,15K y 298,15K y se obtuvieron los valores de 1,03021·10<sup>3</sup>kg·m<sup>-3</sup> y 1,02790·10<sup>3</sup>kg·m<sup>-3</sup>, respectivamente. No tenemos constancia de la existencia de otros datos experimentales con los que pudieran ser contrastados.

Para realizar la mezcla PPG+PEG se utilizó PPG de peso molecular 400 procedente de la casa *Polysciences Inc.*, de idénticas características al empleado en el estudio de los sistemas PPG+n-hexano, PPG+etanol y PPG+H<sub>2</sub>O. El PEG procede también de *Polysciences Inc.* y su peso molecular es de 200. Con la célula *Anton Paar*

612 se midió su densidad a 298,15K y se obtuvo un valor de  $1,12710 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . No se han encontrado otros datos de densidad para moléculas del mismo peso molecular con los que poder comparar los obtenidos en nuestro laboratorio.

Las muestras de los sistemas PEO-PPO-PEO+H<sub>2</sub>O y PPG400+PEG200+H<sub>2</sub>O, así como la mezcla PPG400+PEG200 fueron preparadas por pesada según se describe en el epígrafe 2.1.4. El agua, bidestilada y desionizada, procede de un *Millipore Milli-Q*, y su densidad a 298,15K, medida a presión atmosférica en el densímetro *Anton Paar 612* es de  $0,99704 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , coincidente con el proporcionado por otros autores,  $\rho = 0,997041 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (BETTIN *et al.*: 1990). La completa homogeneidad de las muestras se garantizó mediante una agitación continua durante tres horas en un baño a 5°C. Antes de su introducción en el equipo, se permitió que cada muestra alcanzara el equilibrio térmico a 25°C.

Previamente se comparará el comportamiento p-ρ-T de la mezcla PPG400+PEG200 con el del copolímero PEO-PPO-PEO. Para cada isoterma se obtuvieron aproximadamente 21 puntos experimentales por muestra, incluidos los componentes puros PEG200 y PPG400, que se ajustaron a la ecuación de Tait vista en el capítulo 2 –ecuación (2.9)–. Los coeficientes de ajuste y su desviación estándar se encuentran en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4** *Coefficientes de ajuste a la ecuación de Tait para el copolímero PEO-PPO-PEO, la mezcla PEG200+PPG400 y los componentes puros*

SISTEMA	$10^{-3} \cdot B_1$	$B_2$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$10^3 \cdot B_3$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$ )	$10 \cdot B_4$	$10^{-3} \cdot B_5$ (MPa)	$10^2 \cdot B_6$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\sigma(\rho)$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
PEO-PPO-PEO	1,3006	-1,0297	0,4040	0,7935	0,5300	0,4540	0,1
PEG200	1,3729	-0,8812	0,1305	0,7500	0,4470	0,3015	0,1
PPG400	1,2567	-0,8796	0,1104	0,6849	0,4869	0,5079	0,1
PEG200+PPG400	1,2257	-0,5116	-0,4591	0,8876	0,5820	0,4335	0,1

B<sub>i</sub>: coeficientes de ajuste a la ecuación (2.9).

σ(ρ): desviación estándar de los datos de densidad..

En la Figura 3.33 se ha representado la variación de la densidad con la presión para el copolímero, la mezcla PPG400+PEG200 –relación en peso PEG/PPG= 0,3288– y los polímeros puros PPG400 y PEG200 a 298,15K y 328,15K.





A continuación compararemos el comportamiento p-ρ-T del sistema binario PEO-PPO-PEO+H<sub>2</sub>O con el del sistema ternario PEG200+PPG400+H<sub>2</sub>O a 298,15K. La relación en peso PEG/PPG para este último sistema se preparó lo más próxima posible a la que existe en el copolímero -0,33:1-. Para el sistema binario se obtuvieron aproximadamente 150 datos experimentales en el intervalo de fracción molar de agua 0 ≤ x ≤ 1. Para el sistema ternario se tomaron 42 puntos para dos muestras de composición similar a dos de las medidas para el sistema con el copolímero, a fin de comparar comportamientos. Cada conjunto de datos obtenido para cada muestra se ajustó a la ecuación de Tait, que para una sola temperatura se simplifica en la forma:

$$\rho = \frac{B_1}{1 - B_2 \cdot \ln\left(\frac{B_3 + p}{B_3 + p_0}\right)} \quad (3.26)$$

donde ρ es la densidad, p, la presión, B<sub>i</sub> son los coeficientes del ajuste a la ecuación y p<sub>0</sub>, la presión de referencia igual a 0,1MPa.

Se han ajustado los datos a la ecuación de Tait –ecuación (2.9)–, incluidos los componentes puros a la única temperatura de 298,15K. En la Tabla 3.4 y Tabla 3.5 se muestran los resultados de los ajustes y su desviación estándar.

**Tabla 3.5 Coeficientes de ajuste a la ecuación de Tait para el sistema PEO-PPO-PEO+H<sub>2</sub>O**

w	x	10 <sup>-3</sup> ·B <sub>1</sub> (kg·m <sup>-3</sup> )	10·B <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup> ·B <sub>3</sub> (MPa)	σ(ρ) (kg·m <sup>-3</sup> )
0	0	1,0295	0,7511	0,1299	0,1
0,00147	0,21726	1,0293	0,9431	0,1684	0,7
0,00463	0,46742	1,0295	0,6399	0,1073	0,9
0,00611	0,53694	1,0305	0,2973	0,0433	0,4
0,01926	0,78752	1,0344	2,3632	0,3962	1,0
0,05318	0,91379	1,0354	1,2890	0,2553	0,9
0,06599	0,93023	1,0365	14,1326	2,8901	1,0
0,67380	0,99744	1,0206	2,2723	0,4818	0,8
0,95471	0,99975	1,0023	1,1544	0,2480	0,4
1	1	0,9988	3,3028	0,7788	1,0

w: fracción en peso de disolvente.

x: fracción molar del disolvente.

B<sub>i</sub>: coeficientes de ajuste a la ecuación (3.26).

σ(ρ): desviación estándar de los datos de densidad..



Tabla 3.6 Coeficientes de ajuste a la ecuación de Tait para el sistema PEG200+PPG400+H<sub>2</sub>O

$w$	$10^{-3} \cdot B_1$ (kg·m <sup>-3</sup> )	$10 \cdot B_2$	$10^{-3} \cdot B_3$ (MPa)	$\sigma(\rho)$ (kg·m <sup>-3</sup> )
0	1,0325	0,9223	0,1690	0,8
0,00533	1,0396	0,5758	0,1054	1,0
0,95399	1,0034	0,5963	0,1334	1,0
1	0,9988	3,3028	0,7788	1,0

w: fracción en peso de disolvente.  
x: fracción molar del disolvente.  
B<sub>i</sub>: coeficientes de ajuste a la ecuación (3.26).  
 $\sigma(\rho)$ : desviación estándar de los datos de densidad.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el estudio del sistema PEO-PPO-PEO+H<sub>2</sub>O se ha realizado en el intervalo de fracción molar de H<sub>2</sub>O 0 ≤ x ≤ 1. La preparación de las muestras de composición similar en el sistema PPE200+PPG400+H<sub>2</sub>O se hizo atendiendo a la fracción en peso de H<sub>2</sub>O y por ello aparece la correspondiente equivalencia en la Tabla 3.6. Distintos estudios del diagrama de fases del sistema PEO-PPO-PEO+H<sub>2</sub>O (WANKA *et al.*: 1994; ZHANG *et al.*: 1995; ALEXANDRIDIS *et al.*: 1996; MORTENSEN: 1996; ZHOU *et al.*: 1996) revelan la aparición de mesofases. En nuestro laboratorio hemos podido constatar este hecho, y su elevada viscosidad en el intervalo 0,136 ≤ w ≤ 0,56 han imposibilitado la obtención de datos p-ρ-T en todo el intervalo de fracción en peso de disolvente.

En la Figura 3.36 se ha representado la variación de la densidad en función de la presión para todas las muestras de ambos sistemas a 298,15K. Puede apreciarse como para el sistema PEO-PPO-PEO+H<sub>2</sub>O todas las fracciones, excepto las más diluidas, tienen una densidad mayor que el copolímero puro, que se reflejará en valores muy negativos del volumen de exceso. Como se vio en la Figura 3.17, la situación es muy similar a la del sistema PPG+H<sub>2</sub>O. En la Figura 3.36 también aparecen las dos muestras del sistema PEG200+PPG400+H<sub>2</sub>O (PEG/PPG=0,3288), preparadas con fracción en peso de H<sub>2</sub>O muy próxima a dos de las muestras del sistema con copolímero. El comportamiento de las fracciones más diluidas es muy similar. Sin embargo, la densidad de la fracción más concentrada es mucho mayor que la de las dos fracciones más próximas en el sistema PEO-PPO-PEO+H<sub>2</sub>O debido, previsiblemente, a la menor proporción de enlaces cruzados en este último sistema.

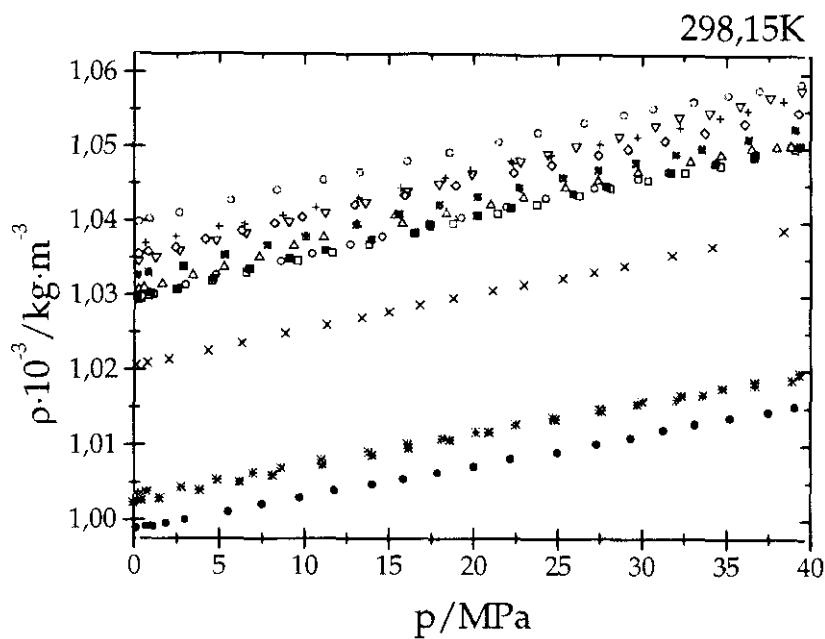


Figura 3.36 Variación de la densidad con la presión a 298,15K para el sistema (1-w)PEO-PPO-PEO+(w)H<sub>2</sub>O, en negro, y para el sistema (1-w)[PEG200+PPG400]+(w)H<sub>2</sub>O, en azul.

■ PEO-PPO-PEO	● H <sub>2</sub> O	□ w=0,00147	○ w=0,00463
△ w=0,00611	▽ w=0,01926	◇ w=0,05318	+ w=0,06599
× w=0,67380	* x=0,95471	■ PEG200+PPG400	○ w=0,00533
* w=0,95400			

w: fracción en peso del disolvente

### 3.7 Medidas de tensión superficial

Con el montaje experimental descrito en el capítulo 2 se han realizado medidas de tensión superficial para los sistemas estudiados a 298,15K. En la Figura 3.37 se presentan la totalidad de los datos obtenidos, así como una ampliación de la zona más diluida para los sistemas PPG400+H<sub>2</sub>O y PEO-PPO-PEO+H<sub>2</sub>O. El recorrido completo del intervalo de composición no fue posible para este último sistema por la ya mencionada aparición de mesofases.

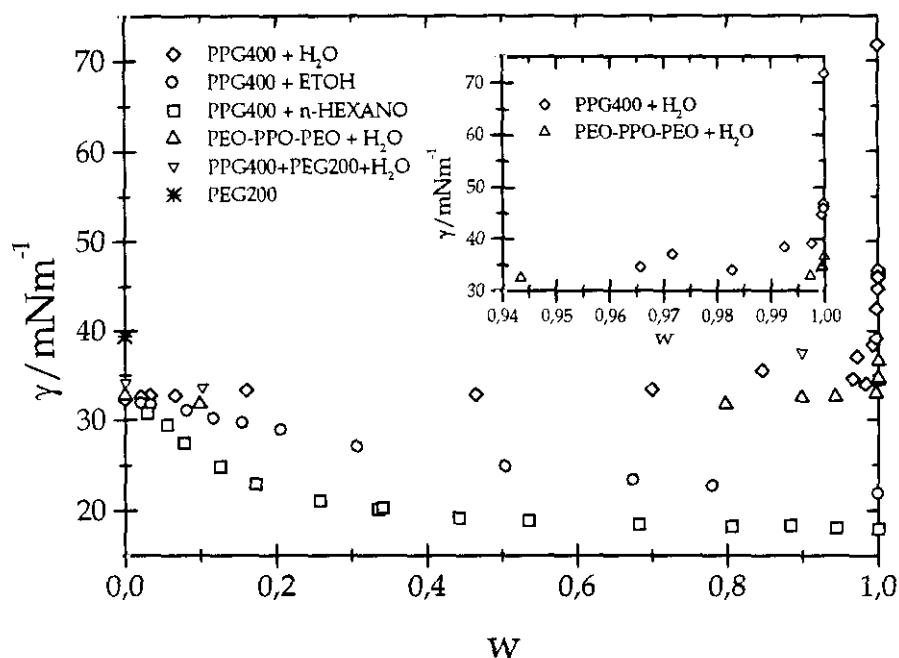


Figura 3.37 Tensión superficial a 298,15K de los distintos sistemas poliméricos.  
w: fracción molar del disolvente.

Se ha empleado como unidad de concentración la fracción en peso de disolvente para exponer de forma más clara la comparación entre los sistemas PEO-PPO-PEO+H<sub>2</sub>O y PPG400+PEG200+ H<sub>2</sub>O. Puede observarse en la Figura 3.37 que los sistemas acuosos tienen un comportamiento radicalmente distinto al de los sistemas PPG+n-hexano y PPG+etanol. Como se ve, las disoluciones diluidas del sistema con n-hexano presentan una pendiente próxima a cero y, por tanto, un comportamiento más cercano a la existencia de un aneótropo –punto en el que la tensión presenta un mínimo– que el sistema con etanol. El origen físico de dichos puntos no está claro y no viene ligado a la existencia de azeótropos en el equilibrio líquido-vapor ni siquiera en sistemas no poliméricos (ARACIL *et al.*: 1989; TEIXEIRA *et al.*: 1992) –obviamente los azeótropos no pueden existir en sistemas poliméricos–.

El comportamiento de los sistemas acuosos refleja con claridad el carácter tensioagente del PEG, PPG y copolímero. Este comportamiento es concordante con estudios recientes sobre sistemas análogos (ALEXANDRIDIS *et al.*: 1997).

## Recapitulación

En el capítulo que ahora concluye se ha realizado un estudio de la influencia de las interacciones sobre los datos de ecuación de estado de sistemas PPG+disolvente. Se han escogido como disolventes n-hexano, etanol y H<sub>2</sub>O, los dos últimos con enlaces de hidrógeno en estado puro. Ello influye grandemente en el volumen libre de las muestras y, por tanto, en su compresibilidad. En la Figura 3.38 se muestra la variación del volumen específico de tres muestras de composición similar para los diferentes sistemas. Como puede observarse, un aumento en la polaridad del disolvente y, por tanto, un aumento en las interacciones, supone una disminución de la compresibilidad. Ello se justifica mediante la existencia de un menor volumen libre.

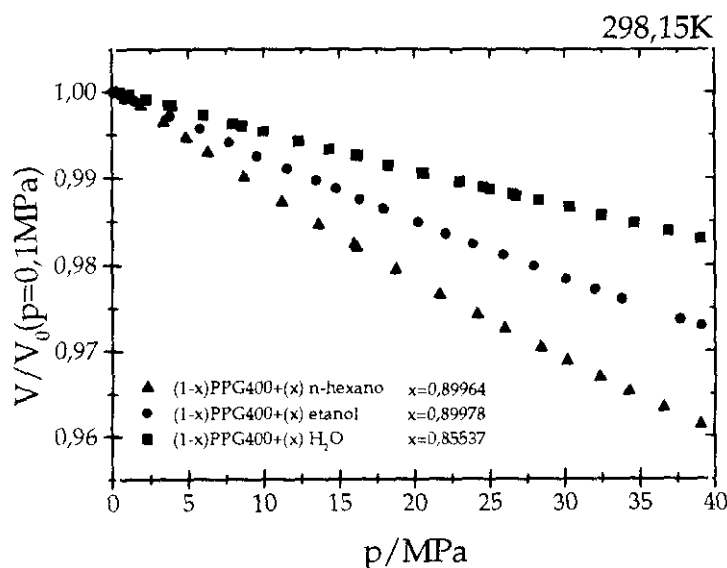


Figura 3.38 Variación del volumen específico con la presión a 298,15K para fracciones similares de los sistemas PPG+n-hexano, PPG+etanol, PPG+H<sub>2</sub>O.

x: fracción molar del disolvente.

La distinta fortaleza de las interacciones se refleja en la variación de la densidad de las muestras: la densidad de todas las fracciones en el sistema PPG+H<sub>2</sub>O se encuentra por debajo de los componentes puros, lo que revela la existencia de fuertes interacciones en el seno de la disolución. Ello repercute en el volumen de exceso, de valor siempre negativo para los sistemas con etanol y H<sub>2</sub>O, y en este último, de mucho mayor valor absoluto. El sistema PPG+n-hexano, en el que no existen interacciones cruzadas, presenta una singular forma en las curvas  $V^E-x$ . Se ha justificado mediante la

formación, a bajas presiones, de estructuras cíclicas en el PPG (GHONASGHI *et al.*: 1995a), menos polares y de mayor densidad, lo que contribuiría a hacer más negativo el volumen de exceso en ese intervalo.

Las variaciones con la presión de la entalpía y de la energía libre de Gibbs de exceso, calculadas a partir de  $V^E$ , muestran una tendencia diferente en el sistema con *n*-hexano: mientras que en los sistemas PPG+etanol y PPG+H<sub>2</sub>O, en general, el proceso de disolución es exotérmico, en aquél la tendencia es contraria, como corresponde a un sistema sin fuertes interacciones.

Se ha comprobado, asimismo, la validez de la ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk* (GUBBINS *et al.*: 1974; HUANG *et al.*: 1987) y el principio de los estados correspondientes de Sanchez *et al.* (1993). La calidad de los ajustes para el primero empeora de forma apreciable a medida que aumenta las interacciones en el seno de la disolución, puesto que se pone de manifiesto la anisotropía creciente de los sistemas. La convergencia a la curva propuesta por Sanchez *et al.* (1993) es mucho mejor para los tres sistemas, aunque existe mayor dispersión de los puntos en el sistema acuoso. Ello se comprueba claramente en el cálculo de los residuos del volumen específico. Dicha dispersión se ha justificado mediante el diferente comportamiento frente a la compresión de los componentes puros.

Por otra parte se ha comparado el comportamiento frente a la presión de un copolímero de bloque: PEO-PPO-PEO, con la correspondiente mezcla PPG+PEG en similar proporción. Los resultados obtenidos a bajas presiones, idénticos dentro del error experimental, confirman la hipótesis de Dee *et al.* (1992), según la cual, la interacción de los grupos OH finales de ambos polímeros hacen de la densidad a bajas presiones una variable independiente del peso molecular. A elevadas presiones se rompen los enlaces de hidrógeno y entran en juego los volúmenes libres de los componentes.

Se ha estudiado también el comportamiento del sistema PEO-PPO-PEO+H<sub>2</sub>O y se ha comparado con dos fracciones del sistema ternario PPG+PEG+H<sub>2</sub>O. Fracciones diluidas presentan densidades similares. Sin embargo, al elevar la concentración la densidad aumenta para el sistema ternario, previsiblemente por la menor dificultad para formar enlaces de hidrógeno cruzados.

Por último, se han realizado medidas de tensión superficial a 298,15K para todos los sistemas estudiados en este capítulo. Cabe destacar el diferente comportamiento de los sistemas acuosos con respecto a los sistemas con disolvente orgánico y la tendencia de la tensión en el sistema con *n*-hexano hacia la aparición de un mínimo, denominado punto aneótropo.

## Bibliografía

- ALEXANDRIDIS P. (1995), NIVAGGIOLI T., HATTON T.A., *Langmuir*, 11, 1468.
- ALEXANDRIDIS P. (1996), OLSSON U., LINDMAN B., *J. Phys. Chem.*, 100, 280.
- ALEXANDRIDIS P. (1997), ANDERSON K., *J. Phys. Chem.*, 101, 8103.
- ALMGREN M. (1995), BROWN B., HVIDT S., *Colloid Polym. Sci.*, 273, 2.
- ARACIL J. (1989), LUENGO G., ALMEIDA B., TELO DA GAMA M.M., RUBIO R.G., DIAZ PEÑA M., *J. Phys. Chem.*, 93, 3210.
- BERET S. (1975), PRAUSNITZ J.M., *Macromolecules*, 8, 1833.
- BETTIN H. (1990), SPIEWACK F., *PTB Mitteilungen*, 100, 195.
- BLOCK T.E. (1981), JUDD N.F., MCLURE I.A., KNOBLER C.N., SCOTT R.L., *J. Phys Chem.*, 85(22), 3282.
- BROWN B. (1991), SCHILLEN K., ALMEGREN M. HVIDT S., BAHADUR P., *J. Phys Chem.*, 95, 1850.
- CHU B. (1995), *Langmuir*, 11, 414.
- COMPOSTIZO A. (1989), CRESPO COLIN A., VIGIL M.R., RUBIO R.G., DIAZ PEÑA M., *Chem. Phys.*, 130, 177.
- COMPOSTIZO A. (1994), CANCHO S.M., CRESPO A., RUBIO R.G., *Macromolecules*, 27, 3478.
- COMPOSTIZO A. (1995), CANCHO S.M, RUBIO R.G., CRESPO A. , *J. Phys Chem.*, 99, 10261.
- COOK R.L. (1992), KING H.E., PEIFFER D.G., *Phys. Rev. Lett.*, 69(21), 3072.
- COSTAS M. (1981), SANCTUARY B.C., *J. Phys. Chem.*, 85, 3153.
- CROWTHER N.J.(1994), EAGLAND D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 839.
- CROWTHER N.J.(1996), EAGLAND D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 1859.
- DEE G.T. (1988), WALSH D.J., *Macromolecules*, 21, 811.
- DEE G.T. (1992), OUGIZAWA T., WALSH D.J., *Polymer*, 33(16), 3462.
- DIAZ PEÑA M. (1979), TARDAJOS G., *J. Chem. Thermodyn.*, 11, 441.
- FAN J. (1997), FEDKIW P.S., *J. Electrochem. Soc.*, 144(2), 339.
- FIRMAN P. (1986), KAHLWEIT M., *Coll. and Polymer Sci.*, 264, 936.
- FLORY P.J. (1964), ORWOLL R.A., VRIJ A., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3515.
- FLORY P.J. (1965), *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1833.
- GHONASGI D. (1995a), PEREZ V., CHAPMAN W.G., *Int. J. Thermophys.*, 16, 715.
- GHONASGI D. (1995b), CHAPMAN W.G., *J. Chem. Phys.*, 102, 2585.

- GHONASGI D. (1994), PEREZ V., CHAPMAN W.G., *J. Chem. Phys.*, 101, 6880.
- GLATTER O. (1994), SCHERF G, SHILLEN K., BROWN W., *Macromolecules*, 27, 6046.
- GUBBINS K.E. (1972), GRAY C.G., *Mol. Phys.*, 23, 187.
- GUBBINS K.E. (1974), O'CONNELL J.P., *J. Chem. Phys.*, 60(9), 3449.
- GUPTA P. (1997), JACOBS G., LEURIDAN J., *Ger. Offen. DE 19, 530, 388*, (Cl. C08g65/30).
- HUANG Y.-H. (1987), O'CONNELL J.P., *Fluid Phase Equilib.*, 37, 75.
- JONAS J. (1976), DE FRIES T., WILBUR D.J., *J. Chem. Phys.*, 65, 582.
- KAHLWEIT M. (1985), STREY R., *Angew. Chem. Int. De. Engl.*, 24, 654.
- KJELLANDER R. (1981), FLORIN E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77, 2053.
- KLEINTJENS A.L. (1980), KONINGSVELD R., *Col. Polym. Sci.*, 258, 711.
- KULKARNI A.R. (1996), PAULMER R.D.A., *Bull. Electrochem.*, 12, 743.
- KUMAR S.K. (1987), SUTER U.W., REID R.C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2532.
- LAINIZ A. (1985), ROUX-DESGRANGES G., GROLIER J.P.E., WILHELM E., *Fluid Phase Equilib.*, 20, 47.
- LUENGO G. (1994), RUBIO R.G., SANCHEZ I.C., PANAYIOTOU C.G., *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 1043.
- LUSZCYK M.J. (1988), *J. Chem. Thermodyn.*, 20, 29.
- MADERECK E. (1983), SCHULZ G.V., WOLF B.A., *Makromol. Chem.*, 184, 1303.
- MALCOM G.N. (1957), ROWLINSON J.S., *Trans. Faraday Soc.*, 53, 921.
- MINGYU (1993), NISHIUMI H., DE SWAAN ARONS J., *Fluid Phase Equilib.*, 83, 357.
- MORTENSEN K. (1996), *J. Phys.: Condens. Matter*, 8A, 103.
- NANDA V.S. (1964), SIMHA R., *J. Phys. Chem.*, 68, 3158.
- NIES E. (1990), STROECKS A, *Macromolecules*, 23, 4088.
- NISHIKIDO N. (1980), SHINOZAKI M., SUGIHARA G., TANAKA M., *J. Colloid Interface Sci.*, 74, 474.
- NOSE T. (1971a), *Polymer J.*, 2, 124.
- NOSE T. (1971b), *Polymer J.*, 2, 196.
- O'CONNELL J.P. (1971), *Mol. Phys.*, 20, 27.
- PÁLINKÁS G. (1984), *Z. Naturforsch.*, 39A, 179.
- PANAYIOTOU C. (1982), VERA J.H., *Polymer*, 14, 681.
- PATTERSON D., (1978), ROBARD A., *Macromolecules*, 11, 690.
- QUACH A. (1971), SIMHA R., *J. Appl. Phys.*, 42, 4592.
- RIDDICK J.A. (1970), BUNGER W.B., *Physical Properties and Methods of Purification. Organic Solvents*, Vol.2, Wiley-Interscience: Nueva York.

- ROSTAMI S. (1985), WALSH D.J., *Macromolecules*, 18, 1228.
- SANCHEZ I.C. (1976), LACOMBE R.H., *J. Phys. Chem.*, 80, 2352.
- SANCHEZ I.C. (1977), LACOMBE R.H., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. De.*, 15, 71.
- SANCHEZ I.C. (1982), *Polymer Compatibility and Incompatibility*, K. Solc Ed., NMI Press: Nueva York.
- SANCHEZ I.C. (1993a), CHO J., CHEN W.-J., *Macromolecules*, 26, 4234.
- SANCHEZ I.C. (1993b), CHO J., CHEN W.-J., *J. Phys. Chem.*, 97, 6120.
- SARAIVA A. (1993), PERSSON O., FREDENSLUND A., *Fluid Phase Equilib.*, 91, 291.
- SEAR R.P. (1994), JACKSON G., *Phys. Rev. E*, 50, 386.
- SIMHA R. (1964), HAVLIK A., *J. Am. Chem Soc.*, 86, 197.
- SIMHA R. (1969), SOMCYNKY T., *Macromolecules*, 2, 342.
- STILLINGER F.H. (1974), RAHMAN A., *J. Chem. Phys.*, 61, 4973.
- TANAKA M. (1974), KANESHIMA S., SHIN-NO K., OLAJIMA T., TOMIDA T., *J. Colloid Interface Sci.*, 46, 132.
- TEIXEIRA F.I.C. (1992), ALMEIDA B.S., TELO DA GAMA, RUEDA J., RUBIO R.G., *J. Phys. Chem., J. Phys. Chem.*, 96, 8486.
- WANKA G. (1994), HOFFMANN H., ULBRICHT W., *Macromolecules*, 27, 4145.
- WILBUR D.J. (1976), DE FRIES T., JONAS J., *J. Chem. Phys.*, 61, 1783.
- ZEEMAN L. (1972), PATTERSON D., *J. Phys. Chem.*, 76, 1214.
- ZHANG K. (1995), KHAN A., *Macromolecules*, 28, 3807.
- ZHOU D. (1996), ALEXANDRIDIS P., KHAN A., *J. Colloid Interface Sci.*, 183, 339.
- ZHOU Z. (1988), CHU B., *Macromolecules*, 21, 2548.



# Capítulo 4

## LOS SISTEMAS CON P4HS

El poli(4-hidroxiestireno) –P4HS–, que en ocasiones aparece en la bibliografía como poli(p-vinilfenol) –PVPh–, es un polímero vítreo a temperatura ambiente ( $T_g=426\text{K}$  (PROLONGO *et al.*: 1997)– de fórmula  $\text{H}-[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})-\text{CH}_2]_n-\text{H}$ . Su interés reside inicialmente en su gran aplicabilidad en la industria fotográfica y electrónica (FUJIWARA *et al.*: 1973; YAMAMOTO *et al.*: 1981; HIRAOKU *et al.*: 1983). Más recientemente su importancia se ha centrado como componente de mezclas poliméricas –*blends*–, debido a su capacidad para formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares por la presencia de grupos –OH en la molécula (COLEMAN: 1991; LUENGO *et al.*: 1991; LEZCANO *et al.*: 1992; LUENGO *et al.*: 1994a; SANCHIS *et al.*: 1994). A su vez, esta capacidad puede ser controlada si se sustituye el grupo hidroxilo por un grupo metoxi (–O–CH<sub>3</sub>) (REGITZ: 1977; SANCHIS *et al.*: 1995). La importancia de este tipo de interacciones es crucial en las mezclas poliméricas, ya que determina la miscibilidad o *compatibilidad* de los componentes (TING *et al.*: 1981; PAINTER *et al.*: 1982; KLEINTJENS *et al.*: 1986). Por otra parte, un buen conocimiento del papel de las interacciones específicas en sistemas polímero–disolvente es un paso necesario para

predecir el comportamiento de muchos sistemas poliméricos de interés. De hecho, la compatibilidad de los polímeros en los *blends* puede depender del disolvente que se emplee para formar las disoluciones desde las que se parte. Se ha comprobado que si la interacción de ambos polímeros con el disolvente es diferente, la compatibilidad de éstos disminuye (HSU *et al.*: 1974; SU *et al.*: 1977; LECROUTIER *et al.*: 1982; EL-HIBRI *et al.*: 1988).

En este capítulo se ha estudiado la capacidad del P4HS para formar enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares frente a tres disolventes de distinta polaridad: acetona, etanol y tetrahidrofurano –THF–. Para los tres sistemas se han obtenido los datos  $p$ – $\rho$ – $T$  que se presentan en este capítulo y que fueron adquiridos en el equipo experimental descrito con detalle en el capítulo 2. Los sistemas con acetona y etanol se midieron en los intervalos  $298,15 \leq T/K \leq 328,15$  y  $0 \leq p/\text{MPa} \leq 40$ . El sistema P4HS+THF se midió, sin embargo, sólo a 298,15K tras haberse comprobado experimentalmente que la variación de su comportamiento con la temperatura es prácticamente nula en estos intervalos. En el apéndice se recogen en tablas los datos  $p$ – $\rho$ – $T$  para todos los sistemas medidos.

El hecho de que el P4HS sea un polímero sólido y de alto peso molecular, hace que todas las muestras tengan valores en fracción molar de disolvente muy próximas a la unidad. Con objeto de hacer más clara la exposición de resultados, se ha empleado como unidad de concentración la fracción en peso de disolvente,  $w$ . Para estos sistemas la fracción molar no es una buena variable debido a la gran diferencia entre los pesos moleculares del P4HS y los disolventes. Las muestras más concentradas presentan una elevada viscosidad, lo que podría afectar a las medidas de densidad tomadas en un densímetro de tubo vibrante (ASHCROFT *et al.*: 1990). Hemos comprobado, sin embargo, que en ningún caso es necesario hacer corrección alguna a los datos obtenidos en nuestro laboratorio.

Asimismo se incluyen en este capítulo las medidas experimentales de tensión superficial para los sistemas P4HS+acetona y P4HS+etanol. El THF requiere ser manejado en atmósfera inerte y las dificultades que entrañaba introducir el tensiómetro en una cámara que proporcionara tales condiciones nos hizo descartar el sistema P4HS+THF.

El P4HS fue suministrado por la casa *Polysciences Ltd.* con un peso molecular de 30000 –grado de polimerización 250–. Su polidispersidad, obtenida por HPLC, es de  $M_w/M_n \approx 2$ , y se comprobó por espectroscopía IR y RMN la ausencia de grupos quinona que pudieran haberse formado por la oxidación del grupo hidroxilo.

## 4.1 El sistema P4HS+acetona

La preparación de *blends* que contienen P4HS pasa por la mezcla en disolución de ambos componentes y posterior evaporación del disolvente. Uno de los disolventes más empleados es la acetona y, como ya ha sido mencionado, el conocimiento de las interacciones específicas en el sistema P4HS+acetona es fundamental para determinar la compatibilidad de los polímeros que constituyen el *blend*. Recientemente se han

publicado estudios del equilibrio líquido-vapor de los sistemas P4HS+acetona y P4HS+PVAc+acetona, así como datos p-V-T para el P4HS puro y la mezcla P4HS+PVAc (LUENGO *et al.*: 1991, 1994). Ello justifica que el estudio de las interacciones en los sistemas P4HS+disolvente comience con el sistema P4HS+acetona (COMPOSTIZO *et al.*: 1994, 1998).

La acetona empleada es de la casa *Carlo Erba* –calidad RPE– y se manejó siempre sobre tamices moleculares de 0,4nm. Se midió su densidad a 298,15K y a presión atmosférica, y el valor obtenido,  $\rho=0,78529 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , coincide, dentro del error experimental, con el encontrado en la bibliografía,  $\rho=0,78508 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (TIMMERMANS: 1965).

### 4.1.1 Los resultados p-ρ-T-w

Con el montaje experimental descrito en el capítulo 2 se han obtenido, aproximadamente, 850 datos experimentales p-ρ-T-w en el intervalo  $0,45 \leq w \leq 0,97$ , donde w es la fracción en peso de disolvente. Los correspondientes a cada composición se han ajustado a la ecuación de Tait –ecuación (2.9)– y los coeficientes resultantes, junto a sus desviaciones estándar, aparecen recogidos en la Tabla 4.2. También aparecen en la tabla los coeficientes de la ecuación de Tait para el disolvente puro.

El análisis de los datos requiere también conocer el comportamiento p-ρ-T del polímero puro. Se ha empleado como ecuación de estado la de Tait para polímeros fundidos o en estado vítreo:

$$v(p, t) = v(0, t) \left[ 1 - 0,0894 \cdot \ln \left( 1 + \frac{p}{B(t)} \right) \right] \quad (4.1)$$

donde p es la presión en MPa, t, la temperatura en grados centígrados y B(t), el parámetro de Tait, dado por la expresión:

$$B(t) = B_0 \cdot \exp(-B_1 \cdot t) \quad (4.2)$$

Para v(0,t) se ha escogido la expresión para el polímero fundido propuesta por Jain y Shima (JAIN *et al.*: 1980):

$$\ln(v(0, T)) = b_0 + b_1 \cdot T^{3/2} \quad (4.3)$$

donde b<sub>0</sub> y b<sub>1</sub> son parámetros ajustables y la temperatura, T, se expresa en Kelvin. Se ha empleado dicha aproximación a pesar de que para este intervalo de presión la temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>, del P4HS se encuentra por encima de 420K (LUENGO *et al.*: 1994b). Y es que pequeñas cantidades de acetona reducen la T<sub>g</sub> del polímero por debajo del intervalo de temperaturas empleado en este estudio. En la Tabla 4.1 se recogen los resultados del ajuste realizado por Luengo (1993).

Tabla 4.1 Coeficientes de ajuste a la ecuación de Tait para el P4HS puro

$B_0$ (MPa)	$B_1$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$b_0$	$b_1$ ( $\text{K}^{-3/2}$ )	$\sigma(\rho)$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
279	$3,8\cdot 10^{-3}$	-0,2757	$1,73\cdot 10^{-5}$	1,3

$B_i, b_i$ : coeficientes de ajuste a las ecuaciones (4.2) y (4.3).

$\sigma(w)$ : desviación estándar de los datos de volumen específico.

Tabla 4.2 Coeficientes de ajuste a la ecuación de Tait para el sistema  $(1-w)\text{P4HS}+(w)\text{acetona}$

$w$	$x$	$10^{-3}\cdot B_1$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$B_2$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$10^3\cdot B_3$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$ )	$10\cdot B_4$	$10^{-3}\cdot B_5$ (MPa)	$10^2\cdot B_6$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\sigma(\rho)$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
0,49112	0,99800	2,2944	-7,7967	11,6134	0,5368	0,3779	0,4919	0,2
0,62253	0,99883	1,3365	-1,7461	1,2689	0,8034	0,8702	0,7081	0,11
0,68483	0,99911	1,4138	-2,4023	2,3193	0,8738	0,9886	0,7525	0,08
0,73891	0,99932	1,2048	-1,1327	0,1551	0,8809	0,1172	0,8319	0,09
0,77489	0,99944	1,3852	-2,3818	2,1434	0,8065	0,9405	0,8180	0,13
0,87947	0,99974	1,1693	-1,1653	0,0588	0,9070	1,1966	0,8991	0,07
0,92248	0,99984	1,4034	-2,7869	2,6940	0,9229	1,3021	0,9380	0,09
0,93684	0,99987	1,1691	-1,1296	0,2703	0,9088	1,2046	0,9286	0,17
0,96748	0,99994	1,0935	-0,8792	-0,3809	0,9181	1,1892	0,9264	0,09
1	1	1,2090	-1,6538	0,8041	0,8803	1,2123	0,9628	0,08

$w$ : fracción en peso del disolvente.

$x$ : fracción molar del disolvente.

$B_i$ : coeficientes de ajuste a la ecuación (2.9).

$\sigma(\rho)$ : desviación estándar de los datos de densidad.

El límite inferior de  $w$  se sitúa en 0,49112 porque la elevada viscosidad de fracciones más concentradas hacía prácticamente imposible su introducción en el montaje experimental tal y como está diseñado.

En la Figura 4.1 y en la Figura 4.2 aparecen representadas, respectivamente, las variaciones de la densidad y del volumen específico de las muestras con la presión a 298,15K y 328,15K. Como era de esperar, la variación del volumen específico con la presión es más acusada en las fracciones más diluidas debido a la diferencia en volumen libre entre el polímero y el disolvente.

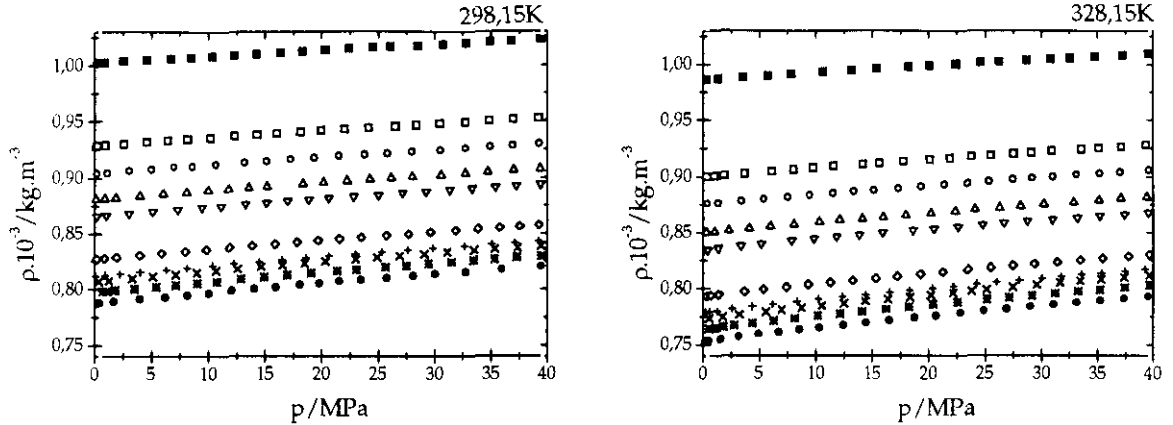


Figura 4.1 Variación de la densidad del sistema (1-w)P4HS+(w)acetona con la presión a 298,15K y 328,15K.

● acetona      ☒ w=0,49112      □ w=0,62253      ○ w=0,68483  
 △ w=0,73891      ▽ w=0,77489      ◇ w=0,87947      + w=0,92248  
 × w=0,93684      \* w=0,96748  
 w: fracción en peso de disolvente

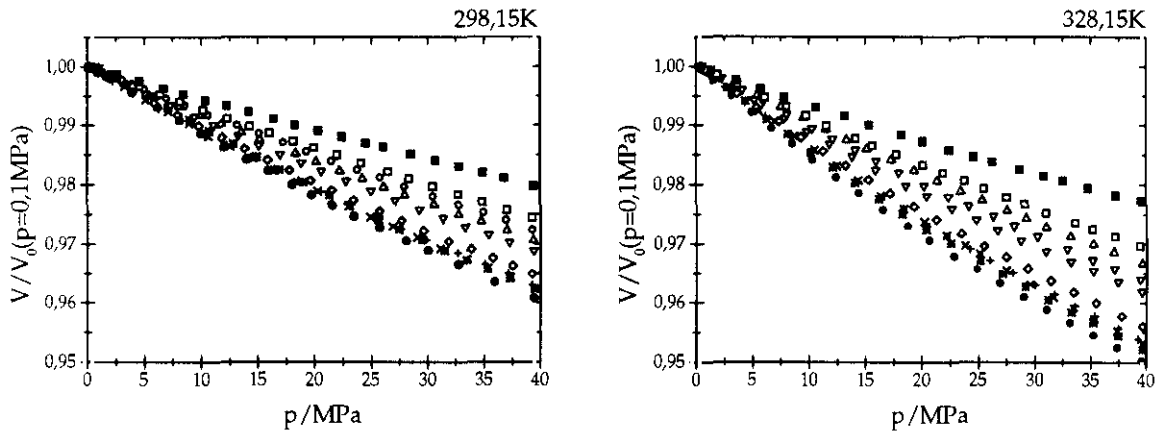


Figura 4.2 Variación del volumen específico del sistema (1-w)P4HS+(w)acetona con la presión a 298,15K y 328,15K.

● acetona      ☒ w=0,49112      □ w=0,62253      ○ w=0,68483  
 △ w=0,73891      ▽ w=0,77489      ◇ w=0,87947      + w=0,92248  
 × w=0,93684      \* w=0,96748  
 w: fracción en peso de disolvente

Asimismo, en la Figura 4.3 se ha representado la variación del volumen específico de tres de las muestras a todas las temperaturas de medida. Se han escogido las fracciones extremas y una central que servirá para comparar este sistema con el sistema P4HS+etanol. Puede comprobarse en la gráfica que la influencia de la temperatura es mayor en la fracción más diluida. En esta fracción la diferencia de volumen libre entre polímero y disolvente se hace más evidente a temperatura elevada porque aumenta la movilidad de las moléculas de acetona.

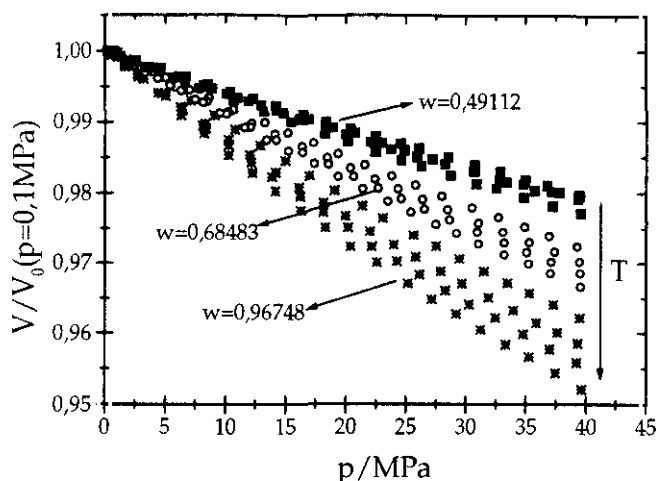


Figura 4.3 Variación del volumen específico de tres fracciones del sistema  $(1-w)P4HS+(w)acetona$  con la presión y la temperatura.  
 $w$ : fracción en peso de disolvente.

### 4.1.2 Las funciones de exceso

A partir de la ecuación (3.1), y empleando la ecuación de Tait para calcular la densidad de los componentes puros, se ha obtenido el volumen de exceso para cada punto experimental  $p$ - $\rho$ - $T$ - $w$ . En la Figura 4.4 se muestra la variación de los volúmenes de exceso con la presión a 298,15K y 328,15K.

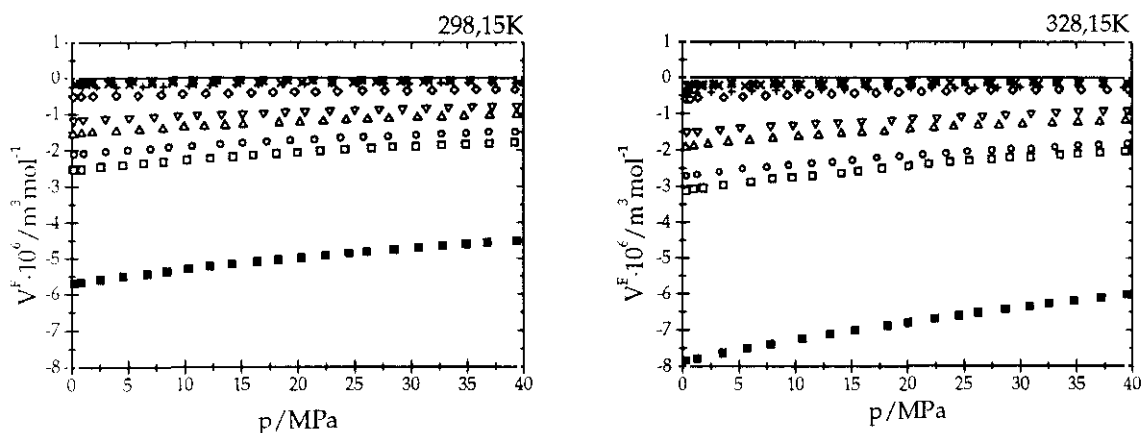


Figura 4.4 Variación del volumen de exceso del sistema  $(1-w)P4HS+(w)acetona$  con la presión a 298,15K y 328,15K.

⊠ $w=0,49112$	□ $w=0,62253$	○ $w=0,68483$	△ $w=0,73891$
▽ $w=0,77489$	◇ $w=0,87947$	+ $w=0,92248$	× $w=0,93684$
* $w=0,96748$			

$w$ : fracción en peso de disolvente

Para las fracciones más concentradas los valores del volumen de exceso son negativos, lo que refleja la existencia de enlaces de hidrógeno entre los grupos  $-OH$  del P4HS y el grupo carbonilo de la acetona. Es en estas fracciones donde el efecto de la presión es más acusado: un aumento en la presión inhibe la formación de las estructuras abiertas unidas por enlaces de hidrógeno. En las fracciones más diluidas el efecto de la presión se hace despreciable y los volúmenes de exceso son muy cercanos a cero debido a la ausencia de asociación en el disolvente puro. También el efecto de la temperatura es mayor en las muestras más concentradas. El movimiento de las moléculas se ve impedido por la presencia de enlaces de hidrógeno y la diferencia con el comportamiento ideal, carente de interacciones, se hace mayor. En la Figura 4.5 se ha representado simultáneamente la variación de  $V^E$  con la temperatura y la presión para alguna de las fracciones del sistema P4HS+acetona. Se advierte claramente que un cambio en la temperatura sólo redundará en una modificación del volumen de exceso, pero no afecta a su variación con la presión, puesto que las pendientes de la representación  $V^E$ - $p$  permanecen prácticamente inalteradas.

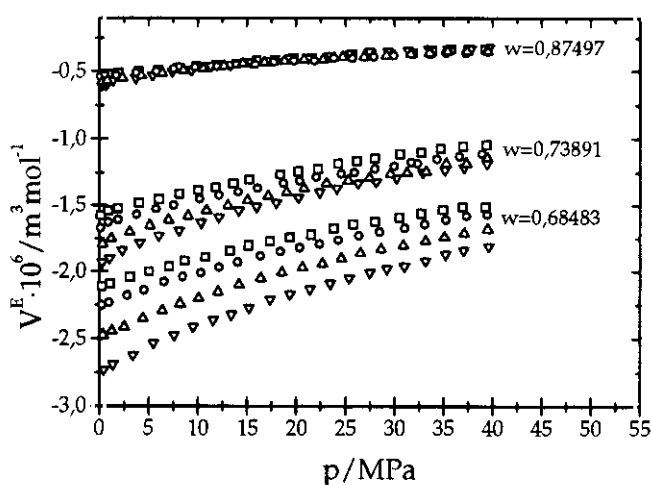


Figura 4.5 Variación del volumen de exceso con la presión a las temperaturas de medida para el sistema  $(1-w)\text{P4HS}+(w)\text{acetona}$ .

$w$ : fracción en peso del disolvente.

□ 298,15K      ○ 308,15K      △ 318,15K      ▽ 328,15K

La influencia de la presión y la temperatura sobre el volumen de exceso se puede apreciar con mayor claridad en la Figura 4.6 y la Figura 4.7, en las que se ha representado el volumen de exceso calculado a partir de los coeficientes de Tait para cada composición a 0,1MPa, 10MPa, 20MPa, 30MPa y 40MPa. Se ha representado también el ajuste de los datos experimentales a una ecuación tipo Redlich-Kister con tres parámetros. Dicho ajuste se ha realizado según la ecuación (3.2) sin modificar, lo que requiere el empleo de la fracción molar como unidad de concentración. Para ver las equivalencias con la fracción en peso hay que remitirse a la Tabla 4.2.

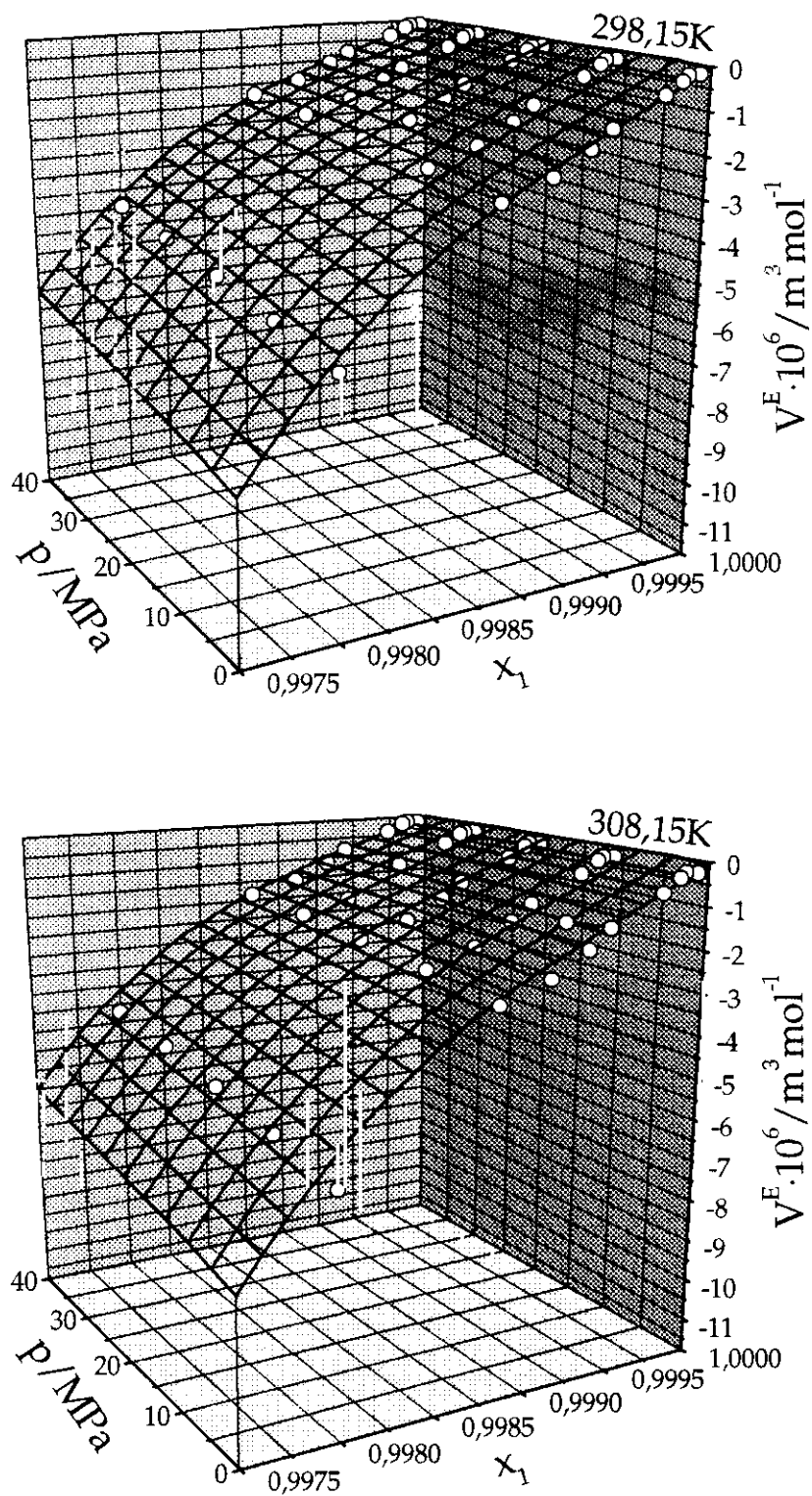


Figura 4.6 Variación del volumen de exceso del sistema  $(1-x)\text{P4HS}+(x)\text{acetona}$  con la presión y la composición para las temperaturas 298,15K y 308,15K. Los puntos representan los datos experimentales; la superficie corresponde a un ajuste tipo Redlich-Kister con tres parámetros -ecuación (3.2)-.  $x$ : fracción molar del disolvente.



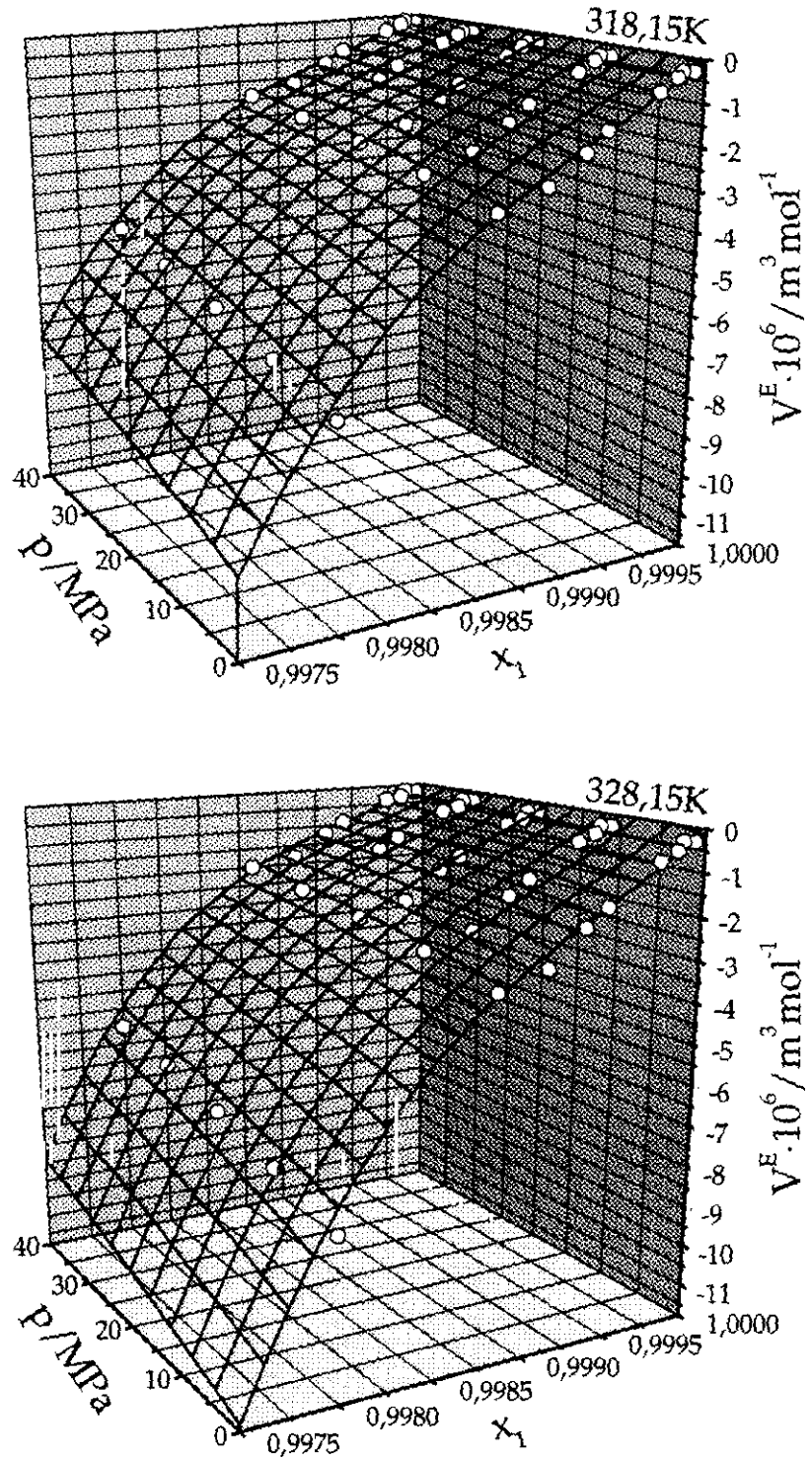


Figura 4.7 Variación del volumen de exceso del sistema (1-x)P4HS+(x)acetona con la presión y la composición para las temperaturas de 318,15K y 328,15K. Los puntos representan los datos experimentales; la superficie corresponde a un ajuste tipo Redlich-Kister con tres parámetros -ecuación (3.2)-. x: fracción molar del disolvente.

En la Figura 4.8 y la Figura 4.9 se ha representado la variación de la entalpía de exceso y de la energía libre de Gibbs de exceso con la presión, calculada a partir de las ecuaciones (3.3) y (3.4), respectivamente. Como era de esperar a partir de la expresión (3.4), la pendiente de la representación para  $\Delta G^E$  es negativa para todas las fracciones y mayor para la fracción más concentrada, que es la que presenta un valor superior del volumen de exceso. La influencia de la temperatura también es más acusada en dicha fracción, como también ocurría en su  $V^E$ , y prácticamente inapreciable en el resto.

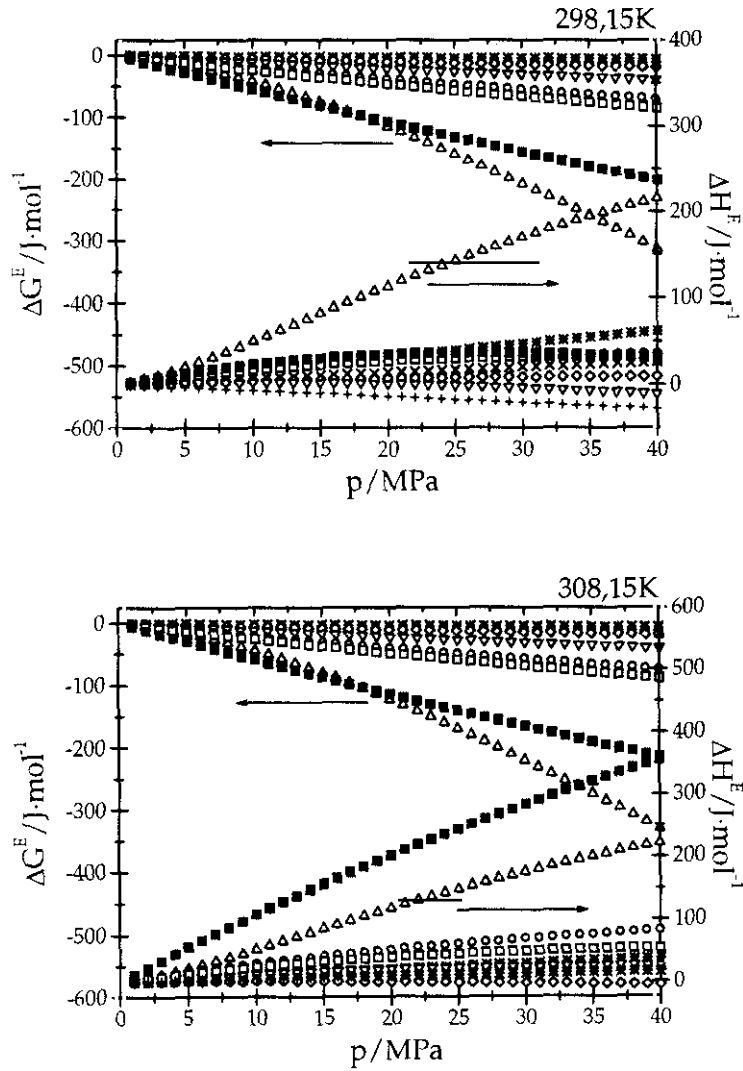


Figura 4.8 Variación de  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$  con la presión a 298,15K y 308,15K para el sistema (1-w)P4HS+(w)acetona.

$\boxtimes$  w=0,49112     $\square$  w=0,62253     $\circ$  w=0,68483     $\triangle$  w=0,73891  
 $\nabla$  w=0,77489     $\diamond$  w=0,87947     $+$  w=0,92248     $\times$  w=0,93684  
 $*$  w=0,96748  
 w: fracción en peso de disolvente

En la expresión (3.3) para la variación de la entalpía de exceso con la presión, confluyen las variaciones de  $V^E$  con la presión y la temperatura, de signo opuesto según se ha observado en la Figura 4.4. La pendiente de la variación de  $\Delta H^E$  con la presión es positiva para todas las temperaturas en las fracciones más concentradas y nula o negativa en el resto. Ello revela la importancia del factor  $(\partial V^E/\partial T)_p$  en la expresión (3.3) para dichas fracciones, en las que la influencia de la temperatura sobre  $V^E$  era especialmente notable.

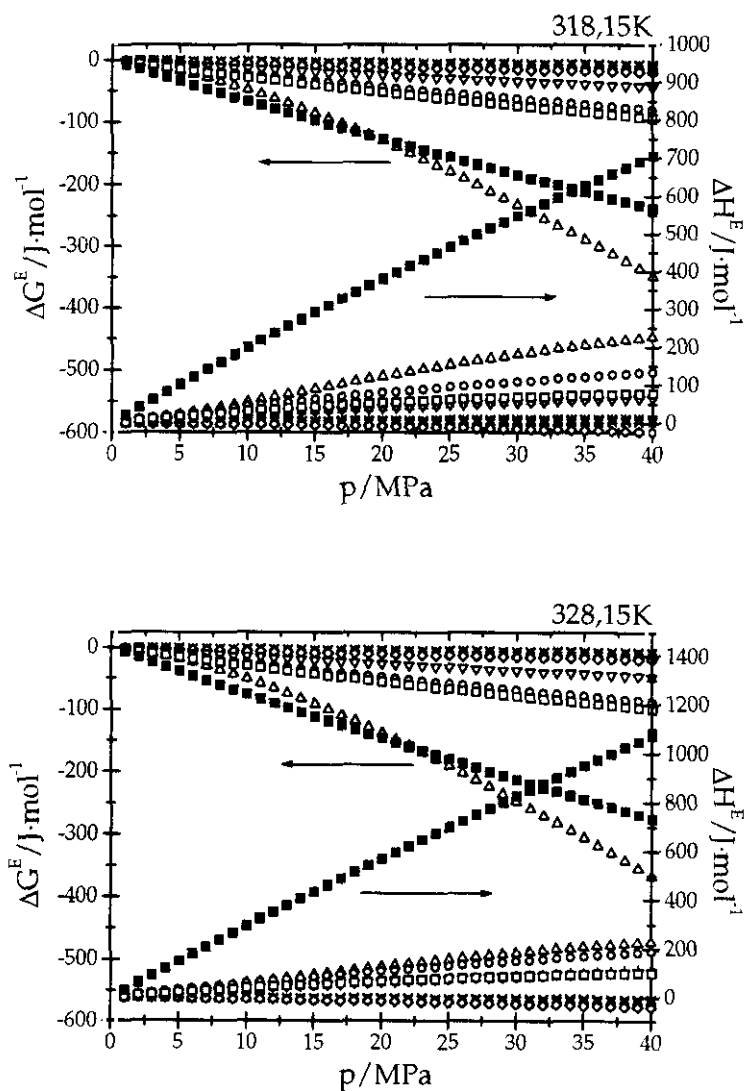


Figura 4.9 Variación de  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$  con la presión a 318,15K y 328,15K para el sistema (1-w)P4HS+(w)acetona.

☒ w=0,49112	□ w=0,62253	○ w=0,68483	△ w=0,73891
▽ w=0,77489	◇ w=0,87947	+ w=0,92248	× w=0,93684
* w=0,96748			

w: fracción en peso de disolvente

## 4.2 El sistema P4HS+etanol

Se prosigue el estudio de los enlaces de hidrógeno en sistemas P4HS+disolvente con el sistema P4HS+etanol. Este sistema es de especial interés porque, a diferencia de la acetona, el etanol presenta asociación en estado puro, lo que nos proporciona una mayor complejidad en el estudio de las interacciones en los sistemas P4HS–disolvente (COMPOSTIZO *et al.*: 1995, 1998).

El etanol es el mismo que el empleado para el sistema descrito en la sección 3.2.

### 4.2.1 Los resultados $p$ – $\rho$ – $T$ – $w$

Para el sistema  $(1-w)$ P4HS+ $(w)$ etanol se han obtenido aproximadamente 490 puntos experimentales  $p$ – $\rho$ – $T$ – $w$  con el montaje descrito en el capítulo 2, que están comprendidos en los intervalos  $0,70 \leq w \leq 0,97$ ,  $298,15 \leq T/K \leq 328,15$  y  $0 \leq p/\text{MPa} \leq 40$ , donde  $w$  es la fracción en peso del disolvente. Para cada composición se han ajustado los datos a la ecuación de Tait –ecuación (2.9)– y los coeficientes resultantes, así como sus desviaciones estándar, se presentan en la Tabla 4.3. Los coeficientes de la ecuación de Tait para el disolvente puro también se muestran en esa tabla; para el polímero puro hay que remitirse a la Tabla 4.1.

Tabla 4.3 Coeficientes de ajuste a la ecuación de Tait para el sistema  $(1-w)$ P4HS+ $(w)$ etanol

$w$	$x$	$10^{-3} \cdot B_1$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$B_2$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$10^3 \cdot B_3$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$ )	$10 \cdot B_4$	$10^{-3} \cdot B_5$ (MPa)	$10^2 \cdot B_6$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\sigma(\rho)$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
0,70005	0,99934	1,1009	-0,5824	-0,3712	0,7658	0,4740	0,5375	0,1
0,74083	0,99946	1,1351	-0,8828	-0,0689	0,8149	0,5521	0,5803	0,1
0,79713	0,99961	1,0924	-0,7348	-0,1855	0,7925	0,5667	0,6241	0,08
0,89815	0,99983	1,0631	-0,7600	-0,1720	0,7920	0,5833	0,6747	0,07
0,97003	0,99995	1,0106,	-0,5710	-0,4840	0,7986	0,5681	0,6920	0,07
1	1	1,0371	-0,7983	-0,1264	0,8428	0,6103	0,7028	0,09

$w$ : fracción en peso del disolvente.

$x$ : fracción molar del disolvente.

$B_i$ : coeficientes de ajuste a la ecuación (2.9).

$\sigma(\rho)$ : desviación estándar de los datos de densidad.

Las variaciones de densidad y de volumen específico con la presión se han representado, respectivamente, en la Figura 4.10 y en la Figura 4.11 para las isotermas 298,15K y 328,15K, extremos del intervalo de medida.

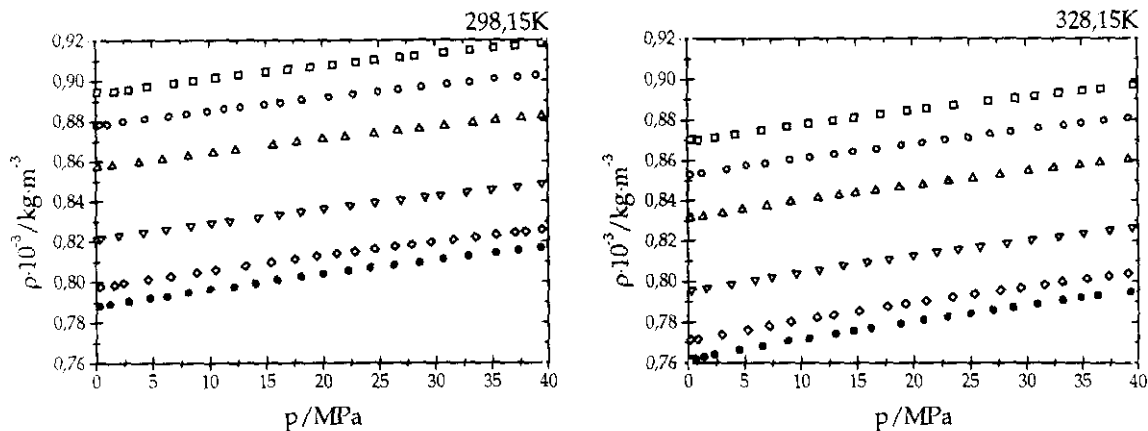


Figura 4.10 Variación de la densidad del sistema  $(1-w)P4HS+(w)etanol$  con la presión a 298,15K y 328,15K.

● etanol      □  $w=0,70005$       ○  $w=0,74083$       △  $w=0,79713$   
 ▽  $w=0,89815$       ◇  $w=0,97003$   
 w: fracción en peso del disolvente

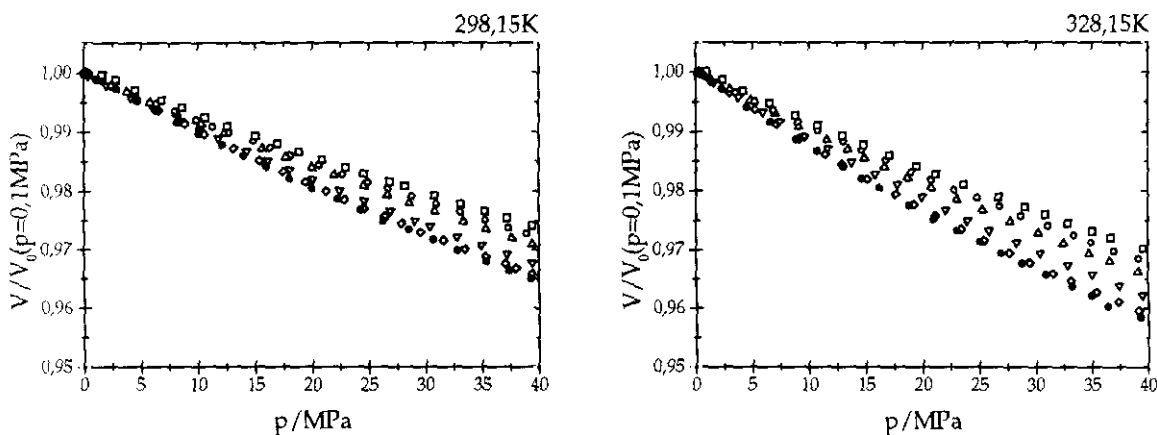


Figura 4.11 Variación del volumen específico del sistema  $(1-w)P4HS+(w)etanol$  con la presión a 298,15K y 328,15K.

● etanol      □  $w=0,70005$       ○  $w=0,74083$       △  $w=0,79713$   
 ▽  $w=0,89815$       ◇  $w=0,97003$   
 w: fracción en peso del disolvente

La existencia de un mayor volumen libre en el disolvente con respecto al polímero, hace que la influencia de la presión sea más acusada en las fracciones más diluidas. La presencia de enlaces de hidrógeno en el etanol puro, sin embargo, hace que esa diferencia de volumen libre sea menor que en el sistema P4HS+acetona. Si se compara la Figura 4.12 con la Figura 4.2 puede observarse que para, fracciones similares, el

efecto de la presión es siempre mayor sobre el sistema con acetona. La diferencia de interacciones en el disolvente puro también se refleja en la variación con la temperatura del volumen específico. La existencia de enlaces de hidrógeno en el etanol hace que el aumento de movilidad relativo de las moléculas de disolvente sea menor que en el sistema P4HS+acetona, con lo que la influencia de la temperatura sobre el volumen es mayor en este último sistema.

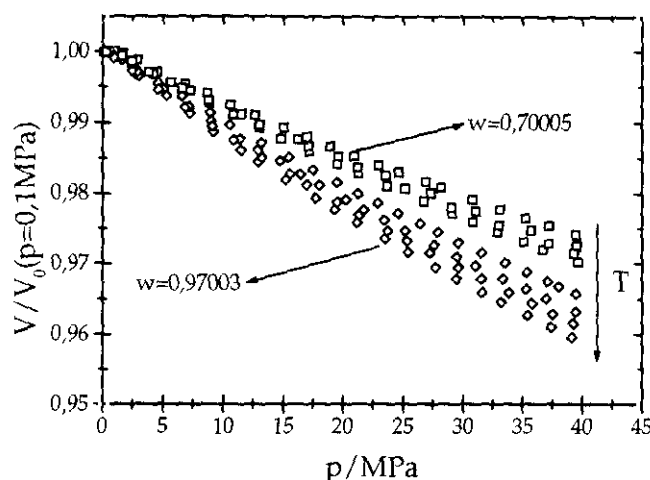


Figura 4.12 Variación del volumen específico de dos fracciones del sistema  $(1-w)\text{P4HS}+(w)\text{etanol}$  con la presión y la temperatura.  
 $w$ : fracción en peso del disolvente.

## 4.2.2 Las funciones de exceso

El volumen de exceso de las muestras se ha calculado a partir de la ecuación (3.1) con los coeficientes de la ecuación de Tait de los componentes puros –Tabla 4.1 y Tabla 4.3–. Su variación con la presión a 298,15K y 328,15K se muestra en la Figura 4.13.

Como corresponde a un sistema con fuertes interacciones, los valores del volumen de exceso son negativos para todas las fracciones. En la fracción más concentrada, el efecto de la presión sobre las estructuras abiertas formadas por enlaces de hidrógeno es mayor. Si se comparan estos resultados con los correspondientes al sistema P4HS+acetona, se observa que el valor absoluto de  $V^E$  es mucho menor que para este último –véase Figura 4.4–. El signo y la magnitud del volumen de exceso dependen no sólo del número de interacciones en el sistema, sino también del tipo de éstas entre moléculas de igual o distinta especie. Así, esta diferencia en  $V^E$  podría justificarse teniendo en cuenta que todas las interacciones presentes en el sistema P4HS+etanol son de la misma naturaleza (OH...OH), lo que no sucede en el sistema con acetona. Por otra parte puede apreciarse que, en general, la influencia de la presión sobre el volumen de exceso en el sistema con etanol es más acusada que en el sistema P4HS+acetona, lo que pone de manifiesto la existencia de un mayor número de interacciones.

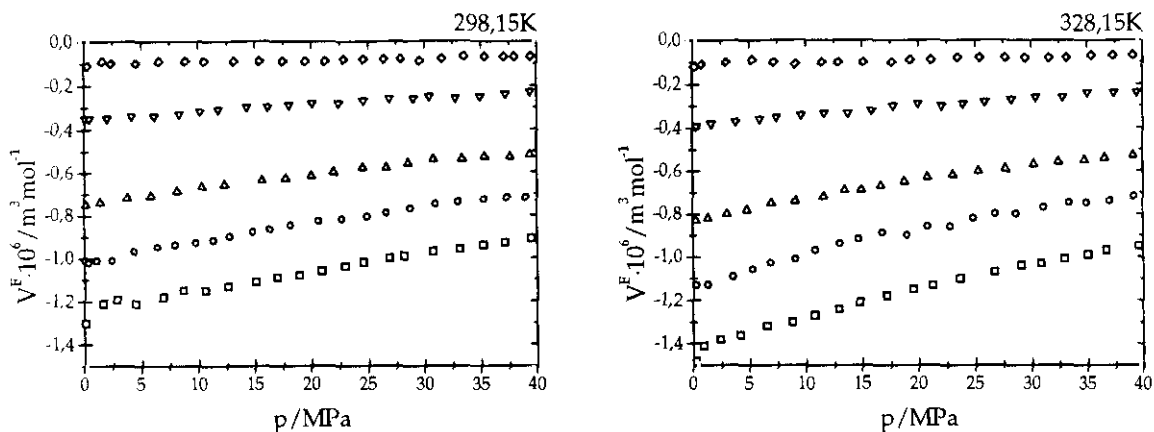


Figura 4.13 Variación del volumen de exceso del sistema (1-w)P4HS+(w)etanol con la presión a 298,15K y 328,15K.

□ w=0,70005    ○ w=0,74083    △ w=0,79713    ▽ w=0,89815  
 ◇ w=0,97003  
 w: fracción en peso del disolvente

En cuanto al efecto de la temperatura sobre el volumen de exceso, de nuevo se advierte que es más acentuado en las fracciones más concentradas. En ellas, la existencia de mayor proporción de enlaces de hidrógeno supone un mayor impedimento al aumento de la movilidad con la temperatura, lo que implica un mayor alejamiento de la idealidad y un aumento en el valor de  $V^E$ . Si se compara la Figura 4.14 con la Figura 4.5, se observa que, para el sistema con etanol, la pendiente de la representación  $V^E$ -p cambia apreciablemente con la temperatura, a diferencia de lo que sucede en el sistema con acetona.

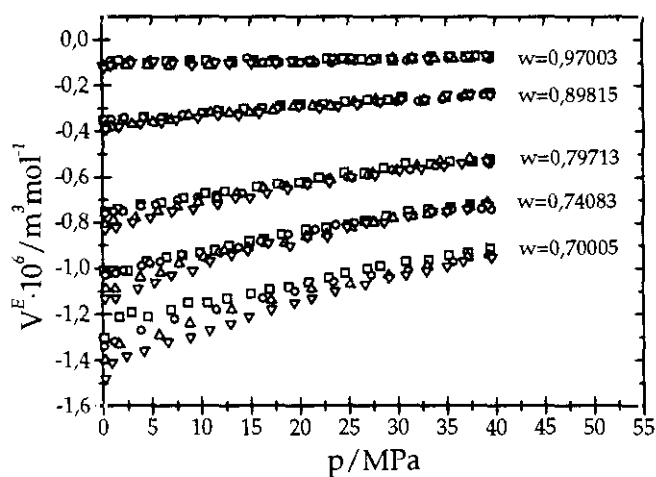


Figura 4.14 Variación del volumen de exceso con la presión a las temperaturas de medida para el sistema (1-w)P4HS+(w)etanol.

w: fracción en peso del disolvente  
 □ 298,15K    ○ 308,15K    △ 318,15K    ▽ 328,15K

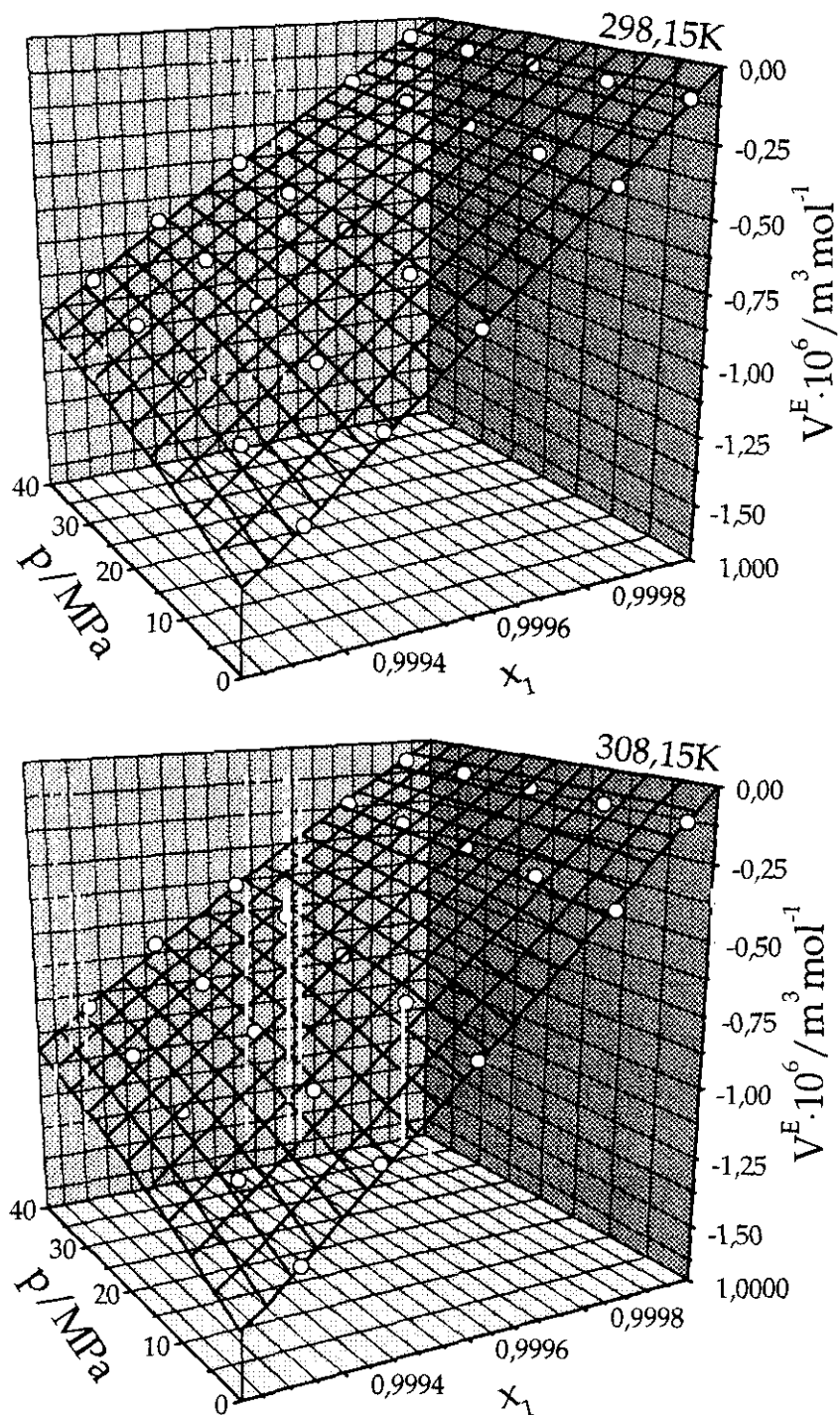


Figura 4.15 Variación del volumen de exceso del sistema  $(1-x)\text{P4HS}+(x)\text{etanol}$  con la presión y la composición para las temperaturas de 298,15K y 308,15K. Los puntos representan los datos experimentales; la superficie corresponde a un ajuste tipo Redlich-Kister con tres parámetros -ecuación (3.2)-.  $x$ : fracción molar del disolvente.



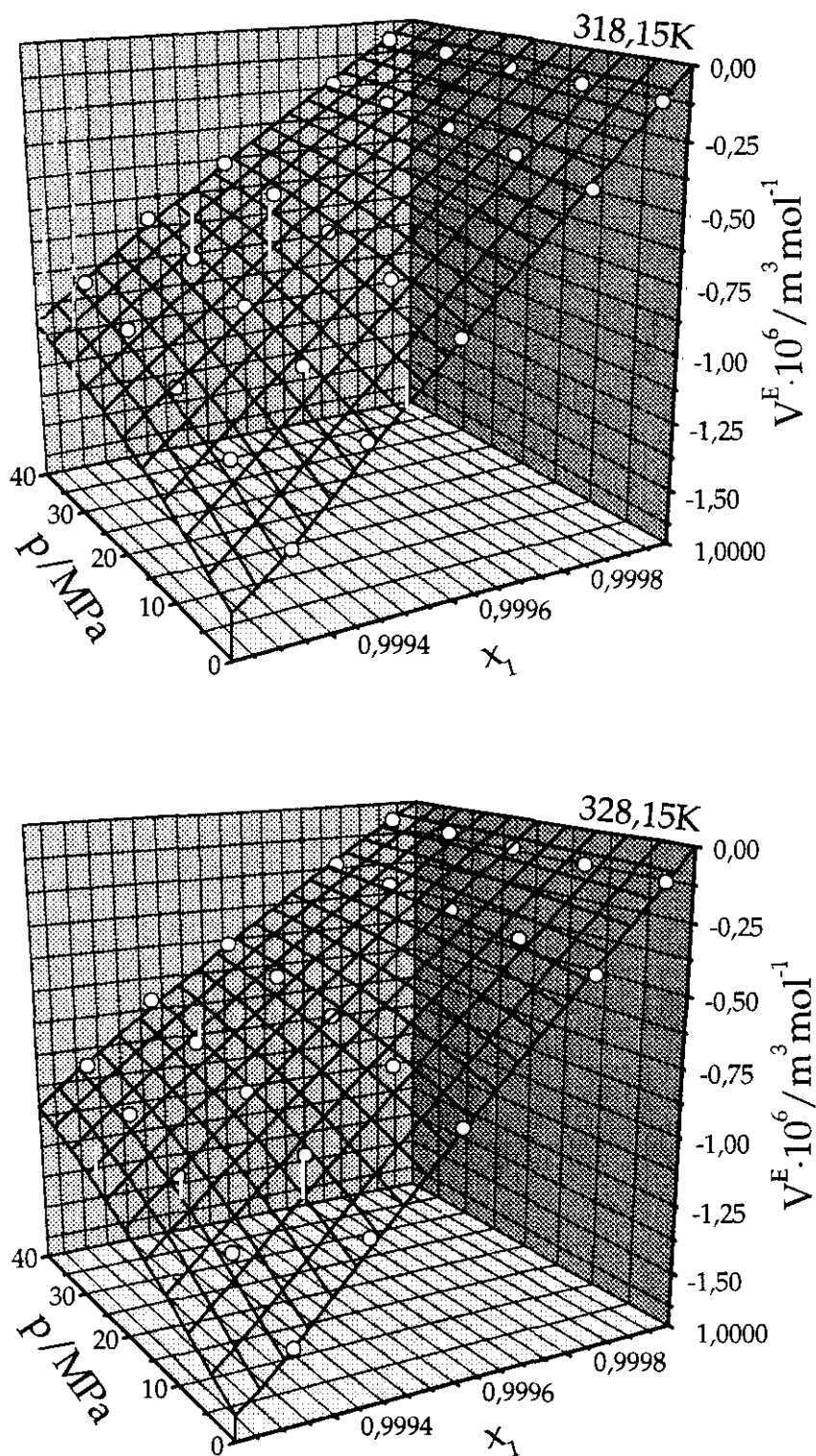


Figura 4.16 Variación del volumen de exceso del sistema (1-x)P4HS+(x)etanol con la presión y la composición para las temperaturas de 318,15K y 328,15K. Los puntos representan los datos experimentales; la superficie corresponde a un ajuste tipo Redlich-Kister con tres parámetros -ecuación (3.2)-.  $x$ : fracción molar del disolvente.

La comparación con el sistema PPG400+etanol, visto en el capítulo anterior, no es relevante, puesto que las características del P4HS –polímero sólido y elevado peso molecular– han forzado el estudio de fracciones molares en etanol muy próximas a la unidad –véase Tabla 4.3–.

La variación simultánea del volumen de exceso con la presión y la composición a todas las temperaturas de medida, así como el ajuste de los datos a una ecuación tipo Redlich–Kister con dos parámetros, se ha representado en la Figura 4.15 y la Figura 4.16. Al igual que para el sistema con acetona, los ajustes se realizaron tomando como unidad de concentración la fracción molar de disolvente y habrá que recurrir a la Tabla 4.3 para ver las equivalencias con la fracción en peso.

Se ha calculado  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$  con las ecuaciones (3.3) y (3.4), respectivamente, y su variación con la presión se muestra en la Figura 4.17 y la Figura 4.18.

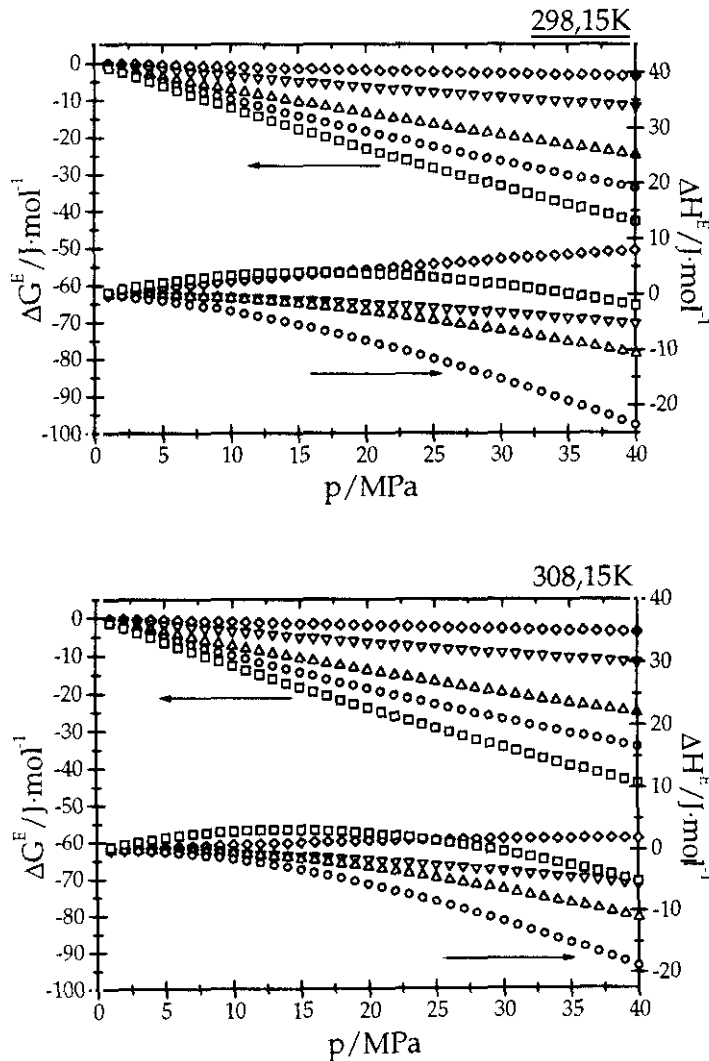


Figura 4.17 Variación de  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$  con la presión a 298,15K y 308,15K para el sistema (1-w)P4HS+(w)etanol.

□ w=0,70005    ○ w=0,74083    △ w=0,79713    ▽ w=0,89815  
 ◇ w=0,97003  
 w: fracción en peso del disolvente

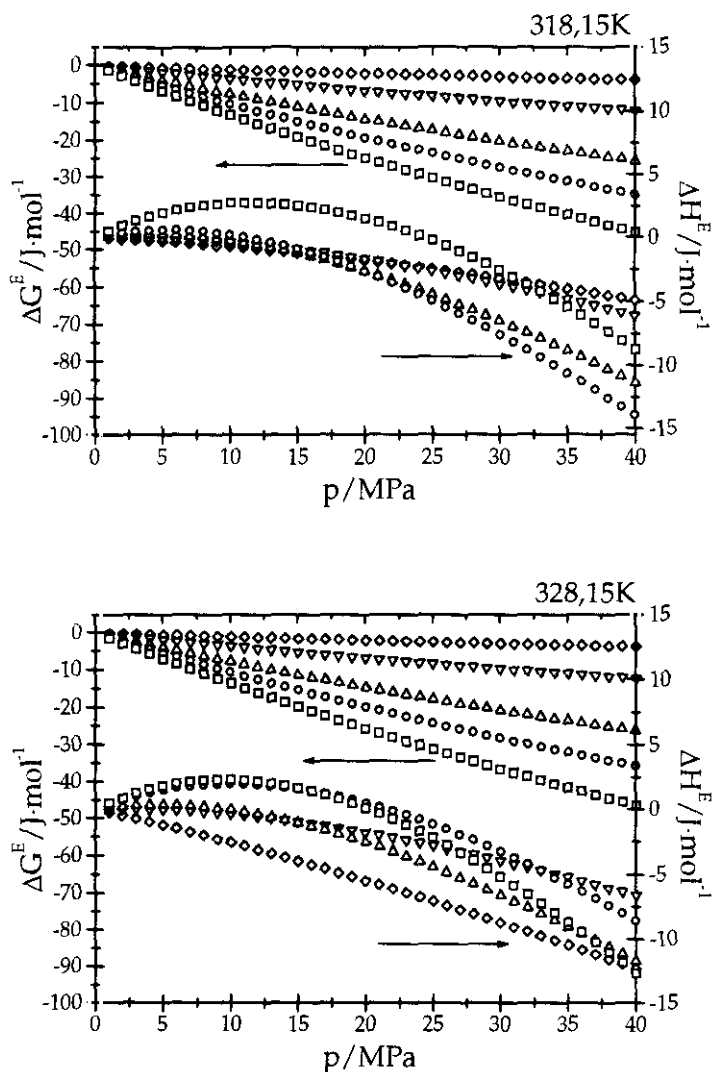


Figura 4.18 Variación de  $\Delta H^E$  y  $\Delta G^E$  con la presión a 318,15K y 328,15K para el sistema (1-w)P4HS+(w)etanol.

$\square$   $w=0,70005$      $\circ$   $w=0,74083$      $\triangle$   $w=0,79713$      $\nabla$   $w=0,89815$   
 $\diamond$   $w=0,97003$   
 $w$ : fracción en peso del disolvente

Puede observarse que  $\Delta G^E$  decrece de forma homogénea al aumentar la presión, como corresponde a un sistema en el que el volumen de exceso es negativo para todas las fracciones. Reflejando el comportamiento de  $V^E$ , la influencia de la temperatura, poco apreciable, es mayor en las fracciones más concentradas.

La tendencia de  $\Delta H^E$  es similar, aunque para las fracciones más concentradas toma valores positivos a presiones no muy elevadas. Este comportamiento es diferente al observado para fracciones similares en el sistema con acetona. Aquí se refleja la diferencia en los valores de  $V^E$  para ambos sistemas y el hecho de que  $(\partial V^E/\partial T)_p$  decrezca al aumentar la presión más en el sistema con etanol que con acetona –véanse Figura 4.5 y Figura 4.14–.

### 4.3 El sistema P4HS+tetrahidrofurano

Se han estudiado por último las interacciones intermoleculares en el sistema P4HS+THF. Al igual que la acetona, el THF no presenta autoasociación, con lo que el comportamiento de este sistema se prevé similar al P4HS+acetona.

El THF fue suministrado por la casa *Fluka* –calidad HPLC–. La preparación de las muestras se llevó a cabo en atmósfera de N<sub>2</sub>, dada la elevada inestabilidad de este compuesto. La densidad del THF a 298,15K y presión atmosférica se determinó en la célula *Anton Paar 612* y se obtuvo un valor de  $\rho=0,88206 \cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . No se han encontrado datos en la bibliografía a esa temperatura.

#### 4.3.1 Los resultados $p$ - $\rho$ - $T$ - $w$

A diferencia del resto de los sistemas estudiados, se ha comprobado que la influencia de la temperatura sobre este que nos ocupa ahora, en el intervalo habitual de medida,  $298,15 \leq T/K \leq 328,15$ , es prácticamente despreciable. Por esta razón, todas las medidas experimentales llevadas a cabo en el montaje experimental descrito en el capítulo 2 se realizaron a 298,15K. Así, se obtuvieron 126 puntos experimentales para el sistema  $(1-w)\text{P4HS}+(w)\text{THF}$  en los intervalos  $0 \leq p/\text{MPa} \leq 40$  y  $0,69 \leq w \leq 0,86$ , donde  $w$  es la fracción en peso del disolvente.

Los datos obtenidos para las mezclas se ajustaron a la ecuación de Tait -ecuación (2.9)- que, tras eliminar la temperatura como variable, queda en la forma:

$$\rho = \frac{B_1}{1 - B_2 \cdot \ln \left( \frac{B_3 - p}{B_3 - p_0} \right)} \quad (4.4)$$

donde  $B_i$  son los coeficientes de ajuste,  $p$  es la presión de medida y  $p_0$ , la presión atmosférica tomada como 0,1MPa.

Los coeficientes de ajuste y sus desviaciones estándar aparecen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Coeficientes de ajuste a la ecuación de Tait para el sistema (1-w)P4HS+(w)THF

$w$	$x$	$10^{-3} \cdot B_1$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$10 \cdot B_2$	$10^{-3} \cdot B_5$ (MPa)	$\sigma(\rho)$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
0,69313	0,99894	0,9805	0,6995	0,1032	0,1
0,74866	0,99919	0,9614	0,7628	0,1025	0,1
0,77397	0,99930	0,9532	0,8161	0,1099	0,1
0,79769	0,99939	0,9465	0,6901	0,0880	0,08
0,85693	0,99960	0,9291	0,8588	0,1070	0,09
1	1	0,8841	0,8688	0,9016	0,08

w: fracción en peso del disolvente.

x: fracción molar del disolvente.

$B_i$ : coeficientes de ajuste a la ecuación (4.4).

$\sigma(\rho)$ : desviación estándar de los datos de densidad.

En la Figura 4.19 y la Figura 4.20 se ha representado la variación de la densidad y del volumen específico con la presión para este sistema.

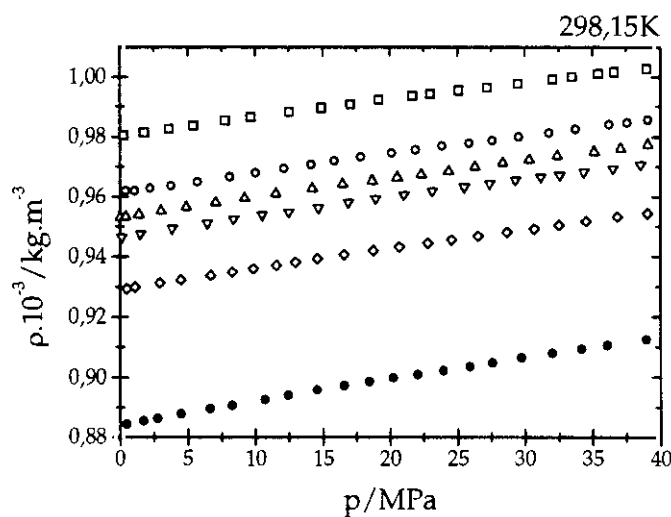


Figura 4.19 Variación de la densidad del sistema (1-w)P4HS+(w)THF con la presión a 298,15K

● THF      □ w=0,69313      ○ w=0,74866      △ w=0,77397  
 ▽ w=0,79769      ◇ w=0,85693  
 w: fracción en peso del disolvente

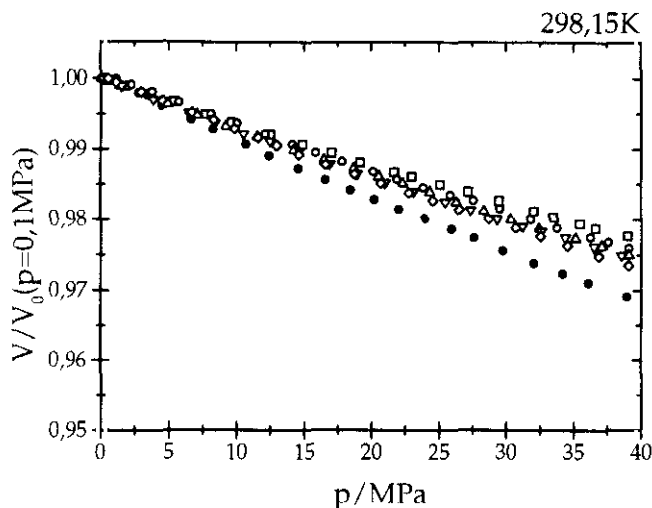


Figura 4.20 Variación del volumen específico del sistema (1-w)P4HS+(w)THF con la presión a 298,15K

● THF                      □ w=0,69313                      ○ w=0,74866                      △ w=0,77397  
 ▽ w=0,79769                      ◇ w=0,85693  
 w: fracción en peso del disolvente

La pendiente de la representación del volumen específico es negativa y de valor absoluto creciente a medida que disminuye la concentración de P4HS, comportamiento similar al de los sistemas con acetona y etanol. Se pone así de manifiesto la existencia de mayor volumen libre en el disolvente con respecto al P4HS.

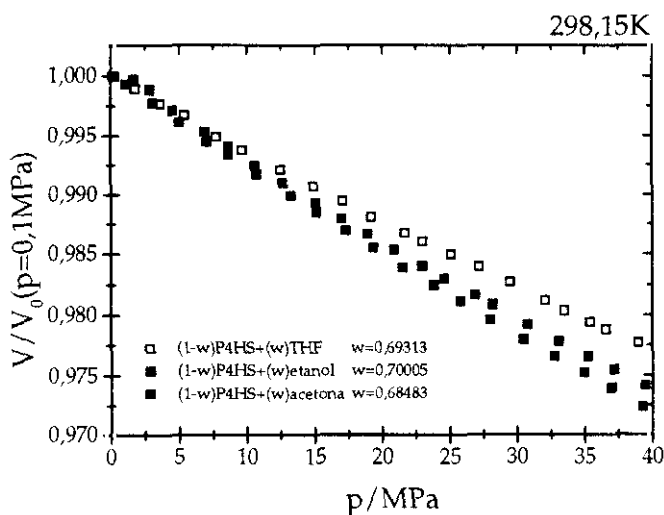


Figura 4.21 Variación del volumen específico con la presión a 298,15K para fracciones similares de los sistemas P4HS+THF, P4HS+acetona, P4HS+etanol.

w: fracción en peso del disolvente.

Se observa, sin embargo, que para fracciones en peso de disolvente similares, la influencia de la presión sobre el volumen es menor en este sistema que en los sistemas P4HS+acetona y P4HS+etanol –véase Figura 4.21–. En el sistema con THF la diferencia de volumen libre entre polímero y disolvente se reduce debido al carácter cíclico del THF.

### 4.3.2 Las funciones de exceso

Se ha calculado el volumen de exceso de las mezclas con la ecuación (3.1) a partir de los coeficientes de la ecuación de Tait de la Tabla 4.1 y la Tabla 4.4. Su variación con la presión se muestra en la Figura 4.22.

De nuevo, los valores negativos del volumen de exceso revelan la existencia de fuertes interacciones en la disolución. Los enlaces de hidrógeno entre el grupo hidroxilo del P4HS y el grupo éter del THF son, al igual que en el sistema con acetona, de naturaleza distinta a los que existen en el polímero puro. Ello justificaría que los valores del volumen de exceso sean similares en estos dos sistemas y ligeramente inferiores a los del sistema con etanol. La influencia de la presión es más acusada en el sistema con THF, probablemente debido a que es una molécula cíclica y las estructuras que forma sean más abiertas. Esta influencia de la presión puede observarse con más claridad en la Figura 4.23, en la que se ha representado simultáneamente el volumen de exceso calculado a partir de los coeficientes de Tait a determinadas presiones y el ajuste a una ecuación tipo Redlich–Kister con dos parámetros. Las equivalencias con la fracción en peso aparecen en la Tabla 4.4.

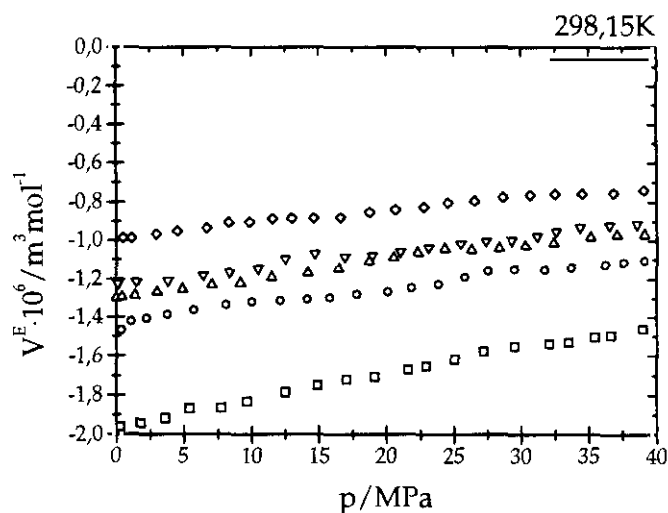


Figura 4.22 Variación del volumen de exceso del sistema (1-w)P4HS+(w)THF con la presión a 298,15K.

□ w=0,69313    ○ w=0,74866    △ w=0,77397    ▽ w=0,79769  
 ◇ w=0,85693  
 w: fracción en peso del disolvente

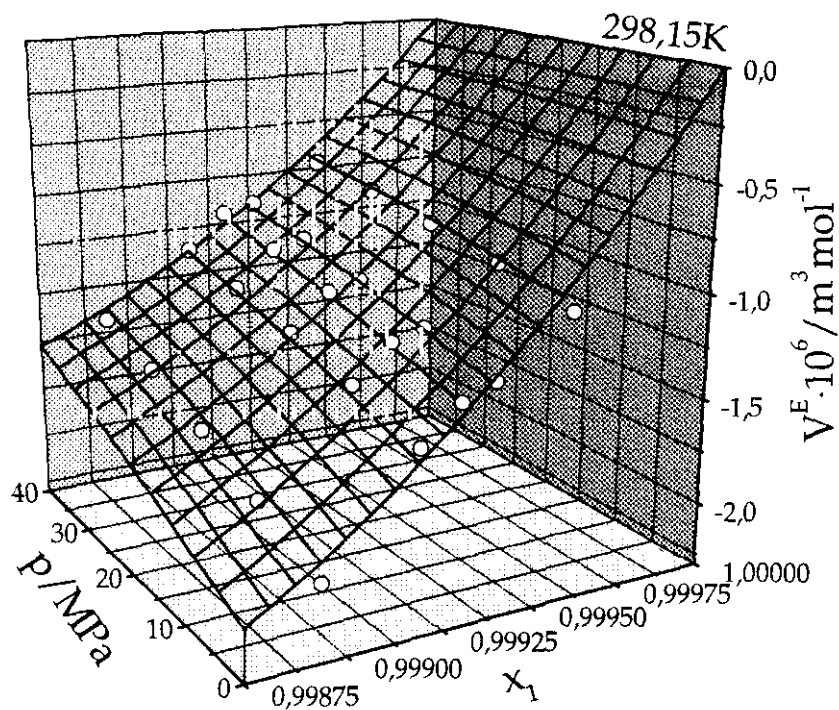


Figura 4.23 Variación del volumen de exceso del sistema (1-x)P4HS+(x)THF con la presión y la composición a 298,15K.

Los puntos representan los datos experimentales; la superficie corresponde a un ajuste tipo Redlich-Kister con tres parámetros -ecuación (3.2)-.  $x$ : fracción molar del disolvente.

En la Figura 4.24 se ha representado la variación de  $\Delta G^E$  con la presión calculada a partir de la ecuación (3.4). Se aprecia que su valor desciende al aumentar la presión, de acuerdo a lo observado en el volumen de exceso. Puesto que para este sistema no se dispone de la variación de  $V^E$  con la temperatura, no ha sido posible calcular la dependencia de  $\Delta H^E$  con la presión -véase ecuación (3.3)-.



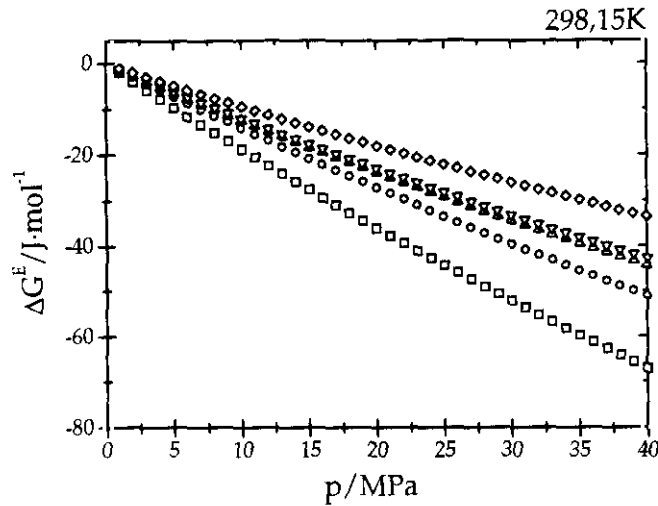


Figura 4.24 Variación de  $\Delta G^E$  con la presión a 298,15K para el sistema  $(1-w)P4HS+(w)THF$ .

$\square$   $w=0,69313$      $\circ$   $w=0,74866$      $\triangle$   $w=0,77397$      $\nabla$   $w=0,79769$   
 $\diamond$   $w=0,85693$   
 $w$ : fracción en peso del disolvente

## 4.4 Respuesta universal ante la compresión

### 4.4.1 La ley de estados correspondientes de Gubbins y O'Connell

Gubbins y O'Connell (1974) enunciaron una ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk* válido para fluidos simples. Posteriormente Huang *et al.* (1987) lo ampliaron a fluidos complejos y mezclas, y su deducción detallada fue expuesta en el capítulo 3. En ese capítulo se probó su capacidad para describir el comportamiento de mezclas PPG400+disolvente y a continuación se tratará de hacer lo mismo para los sistemas con P4HS.

Los datos experimentales  $p$ - $\rho$ - $T$ - $w$  para los sistemas P4HS+acetona, P4HS+etanol y P4HS+THF se ajustaron a la ecuación (3.10) y los resultados se muestran en la Figura 4.25, la Figura 4.26 y la Figura 4.27.

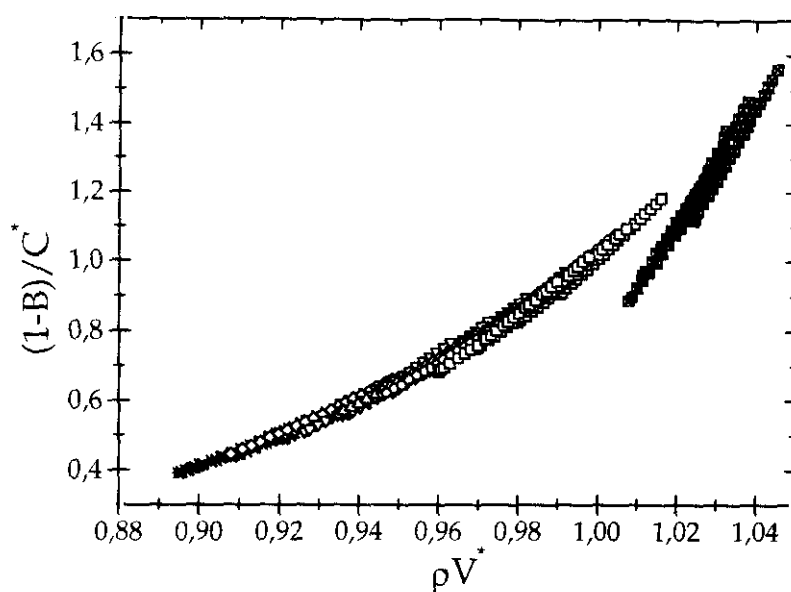


Figura 4.25 Comprobación de la ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk* de Gubbins y O'Connell para el sistema (1-w)P4HS+(w)acetona.

$\boxtimes$   $w=0,49112$      $\square$   $w=0,62253$      $\circ$   $w=0,68483$      $\triangle$   $w=0,73891$   
 $\nabla$   $w=0,77489$      $\diamond$   $w=0,87947$      $+$   $w=0,92248$      $\times$   $w=0,93684$   
 $*$   $w=0,96748$   
 $w$ : fracción en peso de disolvente

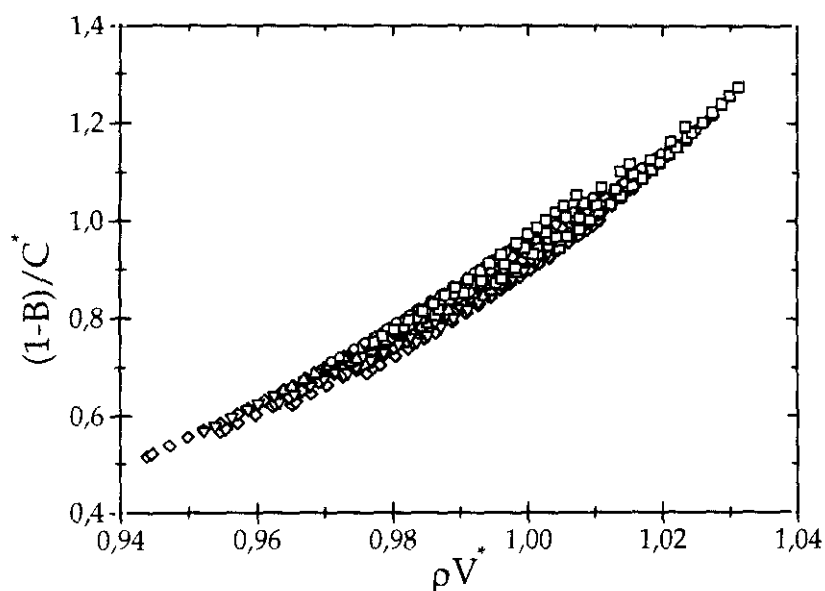


Figura 4.26 Comprobación de la ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk* de Gubbins y O'Connell para el sistema (1-w)P4HS+(w)etanol.

$\square$   $w=0,70005$      $\circ$   $w=0,74083$      $\triangle$   $w=0,79713$      $\nabla$   $w=0,89815$   
 $\diamond$   $w=0,97003$   
 $w$ : fracción en peso del disolvente

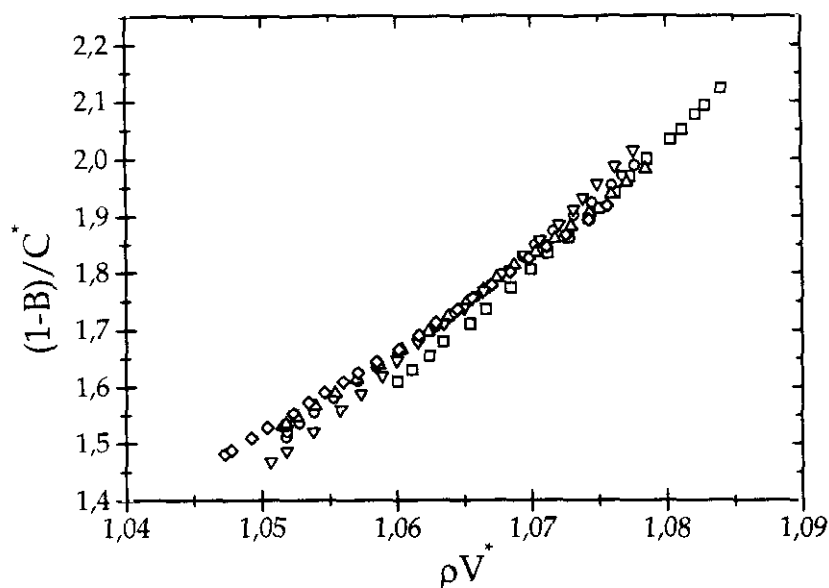


Figura 4.27 Comprobación de la ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk* de Gubbins y O'Connell para el sistema (1-w)P4HS+(w)THF.

□ w=0,69313    ○ w=0,74866    △ w=0,77397    ▽ w=0,79769  
 ◇ w=0,85693  
 w: fracción en peso del disolvente

Como puede apreciarse en la Figura 4.25, la ley de estados correspondientes describe bastante satisfactoriamente el comportamiento del sistema P4HS+acetona, excepto a elevada concentración. Los datos para la fracción más concentrada no convergen en la misma curva que el resto de las fracciones. Si nos remitimos a la Figura 4.4, se observa que el volumen de exceso para esa fracción es mucho menor que para las otras, revelando un mayor número de interacciones y, por tanto, mayor anisotropía del sistema. Puesto que la ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk* se dedujo teniendo como referencia un sistema esférico, ello podría justificar la mencionada desviación. La Figura 4.26 para el sistema P4HS+etanol muestra una mayor dispersión de los puntos que en el sistema con acetona. La presencia de grupos OH en la molécula de disolvente aumenta el número de enlaces de hidrógeno en el sistema. El carácter direccional de dichas interacciones disminuye la isotropía de la disolución y explica la dispersión de los puntos. Los resultados para el sistema P4HS+THF se presentan en la Figura 4.27. La convergencia a la curva no es muy buena a pesar de que la proporción de enlaces de hidrógeno en el sistema es menor que en el caso del etanol. En esta ocasión habría que tener en cuenta el carácter cíclico del THF. Su menor volumen libre, por otra parte, hace las muestras menos compresibles –véase Figura 4.21– y ello se refleja en un aumento de la magnitud del módulo de *bulk* con respecto a los otros dos sistemas.

#### 4.4.2 El principio de superposición de Sanchez, Cho y Chen

De forma análoga, Sanchez *et al.* (1993) propusieron una única curva para la convergencia de los datos  $p$ - $\rho$ - $T$ - $w$  a partir de la variación de la compresibilidad con la temperatura cuya deducción se vio de forma detallada en el capítulo anterior. Su expresión es la dada por la ecuación (3.15). En la Figura 4.28, la Figura 4.29 y la Figura 4.30 se muestran los resultados para los sistemas P4HS+acetona, P4HS+etanol y P4HS+THF.

A la vista de los resultados para el sistema P4HS+acetona, expuestos en la Figura 4.28, el ajuste a dicha curva es mejor que el módulo de *bulk* para todas las fracciones. La fracción más concentrada también muestra un ligero desplazamiento con respecto a la curva definida por el resto de las fracciones, debido probablemente a la diferente compresibilidad. El parámetro de ajuste,  $\delta$ , tiene un valor de 10,32. Luengo *et al.* (1994a) proporcionan resultados similares para el P4HS puro y el *blend* P4HS+PVAc. En ese caso la mejor convergencia a la curva la proporciona  $\delta=10,09$ , de valor muy similar al del sistema que nos ocupa ahora –véase Figura 4.34–. La calidad del ajuste es similar para los sistemas P4HS+etanol y P4HS+THF –véanse Figura 4.25 y Figura 4.26– y de nuevo puede apreciarse la evidente mejora con respecto al ajuste para la ley de estados correspondientes del módulo de *bulk*. Se han obtenido valores para el parámetro de ajuste de  $\delta=11,44$  y  $\delta= 10,32$ , respectivamente. Vemos que el valor del parámetro para los sistemas con THF y acetona son idénticos. La diferente compresibilidad de los disolventes se refleja en la menor magnitud de  $p_{k0}$  para el sistema P4HS+THF.

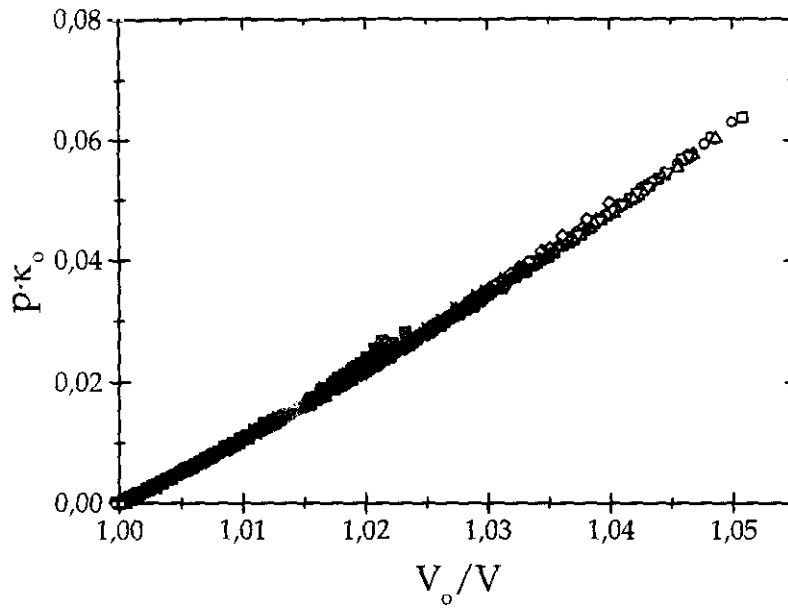


Figura 4.28 Comprobación del principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $w$  de Sanchez *et al.* para el sistema  $(1-w)$ P4HS+ $(w)$ acetona.

$\boxtimes$   $w=0,49112$     $\square$   $w=0,62253$     $\circ$   $w=0,68483$     $\triangle$   $w=0,73891$   
 $\nabla$   $w=0,77489$     $\diamond$   $w=0,87947$     $+$   $w=0,92248$     $\times$   $w=0,93684$   
 $*$   $w=0,96748$   
 $w$ : fracción en peso de disolvente

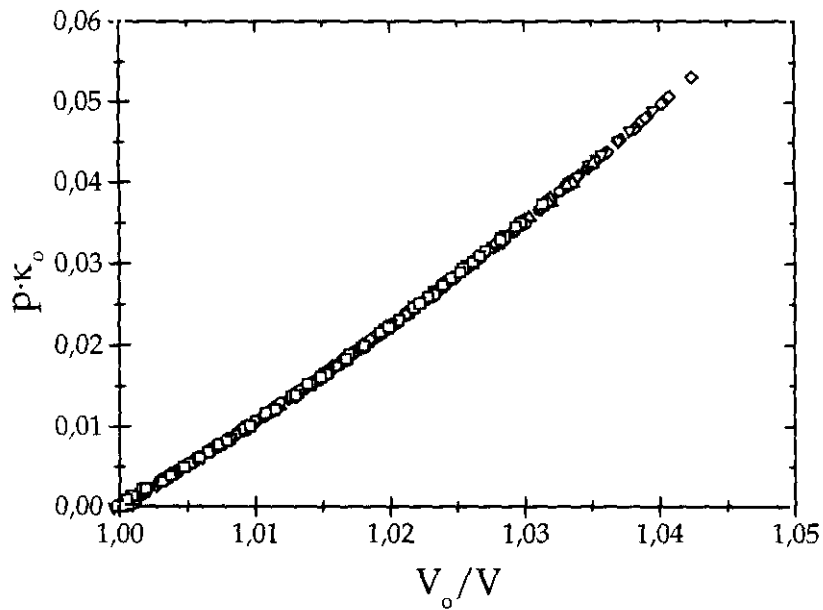


Figura 4.29. Comprobación del principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $w$  de Sanchez *et al.* para el sistema  $(1-w)$ P4HS+ $(w)$ etanol.

$\square$   $w=0,70005$     $\circ$   $w=0,74083$     $\triangle$   $w=0,79713$     $\nabla$   $w=0,89815$   
 $\diamond$   $w=0,97003$   
 $w$ : fracción en peso del disolvente

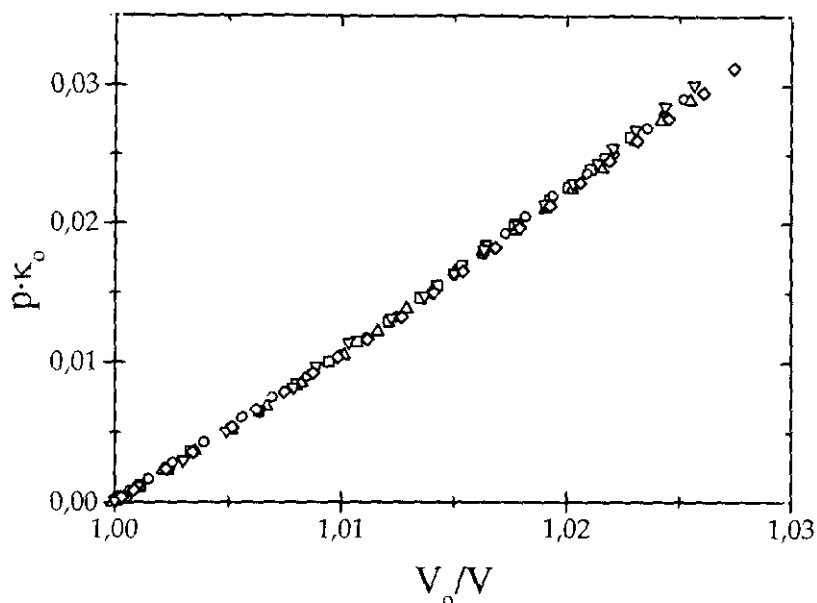


Figura 4.30 Comprobación del principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $w$  de Sanchez *et al.* para el sistema  $(1-w)$ P4HS+ $(w)$ THF.

□  $w=0,69313$    ○  $w=0,74866$    △  $w=0,77397$    ▽  $w=0,79769$

◇  $w=0,85693$

$w$ : fracción en peso del disolvente

Se ha comprobado la bondad de los ajustes calculando el volumen específico de los puntos de cada sistema y comparándolo con los experimentales. Los residuos se han representado en la Figura 4.31, la Figura 4.32 y la Figura 4.33. Puede apreciarse que para los tres sistemas los residuos quedan en las proximidades del error experimental  $-2 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  y que la dispersión de los puntos a diferentes temperaturas es homogénea.

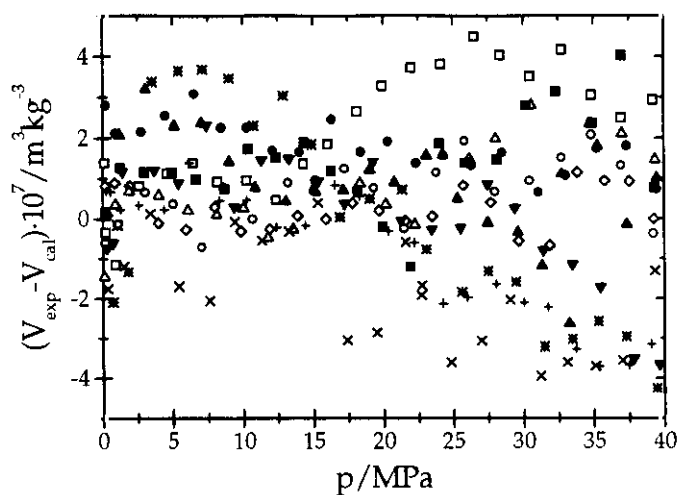


Figura 4.31 Residuos de los volúmenes específicos experimentales y los calculados con el principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $w$  de Sanchez *et al.* para el sistema (1- $w$ )P4HS+( $w$ )acetona. Error experimental:  $2 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$

□ $w=0,62253$	■ $w=0,62253$	○ $w=0,68483$	● $w=0,68483$
T=298,15K	T=308,15K	T=298,15K	T=308,15K
△ $w=0,73891$	▲ $w=0,73891$	◇ $w=0,87947$	▼ $w=0,87947$
T=298,15K	T=318,15K	T=298,15K	T=328,15K
+ $w=0,92248$	× $w=0,93684$	* $w=0,96748$	
T=328,15K	T=318,15K	T=298,15K	

w: fracción en peso de disolvente

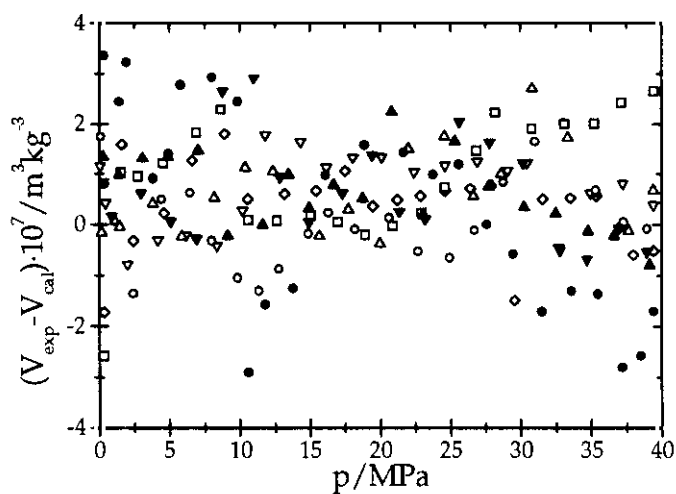


Figura 4.32. Residuos de los volúmenes específicos experimentales y los calculados con el principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $w$  de Sanchez *et al.* para el sistema (1- $w$ )P4HS+( $w$ )etanol. Error experimental:  $2 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ .

□ $w=0,70005$	○ $w=0,74083$	● $w=0,74083$	△ $w=0,79713$
T=298,15K	T=298,15K	T=308,15K	T=298,15K
▲ $w=0,79713$	◇ $w=0,97003$	▽ $w=0,89815$	▼ $w=0,89815$
T=328,15K	T=298,15K	T=298,15K	T=318,15K

w: fracción en peso de disolvente

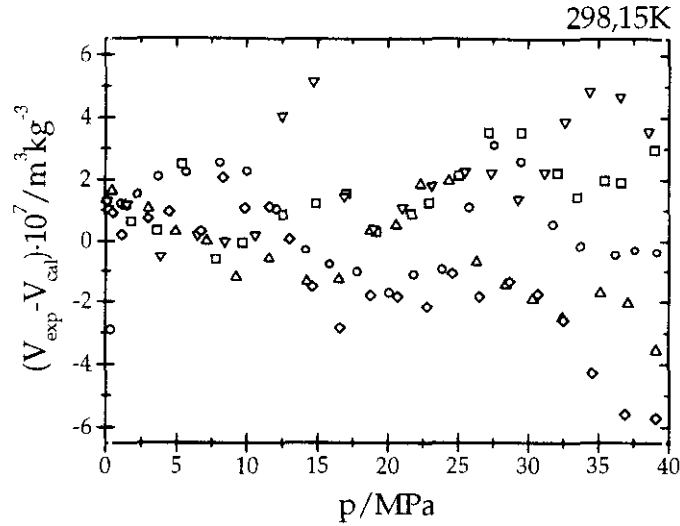


Figura 4.33 Residuos de los volúmenes específicos experimentales y los calculados con el principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $w$  de Sanchez *et al.* para el sistema  $(1-w)$ P4HS+ $(w)$ THF. Error experimental:  $2 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$

$\square$   $w=0,69313$     $\circ$   $w=0,74866$     $\triangle$   $w=0,77397$     $\nabla$   $w=0,79769$   
 $\diamond$   $w=0,85693$   
 $w$ : fracción en peso del disolvente

En la Figura 4.34 se comparan los resultados del ajuste al principio de superposición de los distintos polímeros puros estudiados en este trabajo: PEG200, PPG400 y P4HS, así como el copolímero PEO-PPO-PEO, y el *blend* P4HS+PVAc (LUENGO *et al.* 1994a). Puede observarse que la ecuación (3.25) describe de forma precisa la superficie  $p$ - $\rho$ - $T$  tanto de disoluciones poliméricas, como de polímeros puros o *blends*.

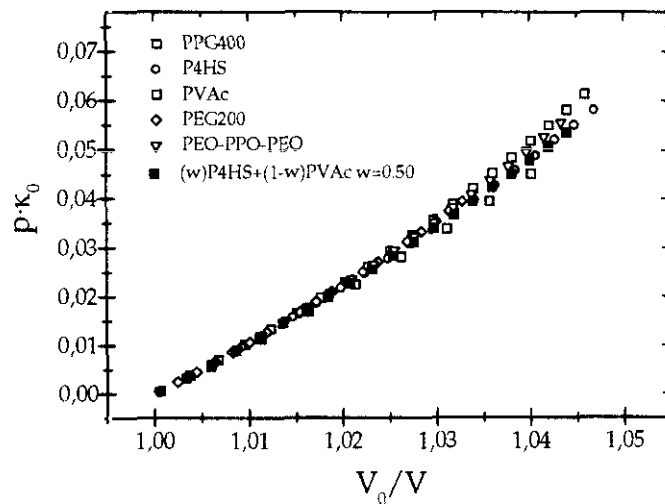


Figura 4.34 Comprobación del principio de superposición  $p$ - $\rho$ - $T$ - $w$  de Sanchez *et al.* para los polímeros puros y el *blend* P4HS+PVAc.



## 4.5 Medidas de tensión superficial

Al igual que en el capítulo 3, se ha analizado la actividad superficial de los sistemas cuyo comportamiento de ecuación de estado se ha estudiado en los apartados anteriores. Se han tomado medidas de tensión superficial en el montaje descrito en el capítulo 2 para los sistemas P4HS+etanol y P4HS+acetona. La facilidad con la que se descompone el THF y la consecuente necesidad de manejarlo en atmósfera inerte, ha hecho imposible la medida del sistema P4HS+THF tal y como está diseñado el aparato. De nuevo, la elevada viscosidad de las muestras ha limitado el intervalo de composición en el que se pueden realizar la toma de datos. En la Figura 4.35 se muestran los resultados obtenidos para ambos sistemas.

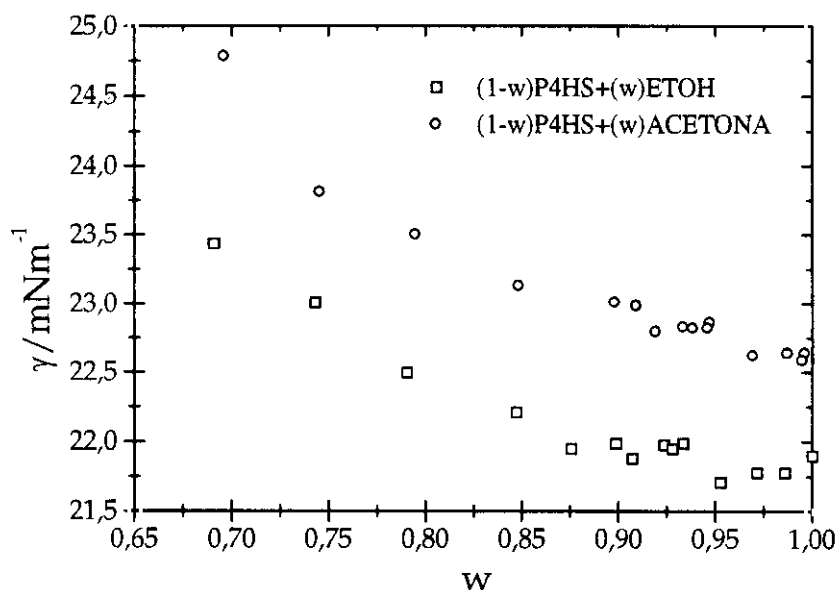


Figura 4.35 Tensión superficial a 298,15K para los sistemas P4HS+acetona y P4HS+etanol.

w: fracción en peso de disolvente.

En el intervalo de concentraciones que puede estudiarse mediante la técnica de placa, la tensión superficial aumenta con la concentración de polímero, lo que es habitual (SANCHEZ *et al.*: 1992). Es sin embargo menos frecuente encontrar sistemas en los que la tensión superficial presente un mínimo –punto aneotrópico– como en el sistema con etanol. Podría ser tentador relacionar la existencia del aneótropo con el hecho de que el etanol es una sustancia autoasociada y que, por lo tanto, en este sistema se forma una red más densa de enlaces de hidrógeno. Sin embargo, no debe olvidarse que dichos aneótropos también se han descrito en sistemas sin interacciones específicas (ARACIL *et al.*: 1989; TEIXEIRA *et al.*: 1992), y lo confirma la tendencia en el sistema PPG+n–hexano del capítulo anterior –véase Figura 3.35–.

## Recapitulación

En el capítulo que ahora concluye se ha realizado un estudio de las interacciones presentes en sistemas P4HS+disolvente a través de datos de ecuación de estado,  $p$ - $p$ - $T$ . Como disolventes se han empleado compuestos de distinta polaridad: acetona, etanol y tetrahidrofurano. Los valores negativos del volumen de exceso obtenidos para los tres sistemas, revelan la presencia de fuentes interacciones entre las especies en disolución. La distinta naturaleza de los enlaces de hidrógeno existentes en los componentes puros y en la mezcla provocan que el valor absoluto de  $V^E$  sea muy diferente para cada uno de los sistemas. Así, la magnitud es similar en los sistemas con acetona y THF, en los que las interacciones del tipo OH...OH presentes en el P4HS puro, se combinan con las cruzadas entre los grupos alcohol del polímero y los grupos carbonilo o éter de sendos disolventes. Este valor es muy diferente en el sistema P4HS+etanol, en el que las interacciones son del mismo tipo que en los componentes del sistema en estado puro. La existencia de enlaces de hidrógeno en el etanol puro se refleja en una menor diferencia de su volumen libre con respecto al polímero y, por lo tanto, en un menor efecto de la presión sobre el volumen específico comparado con el sistema con acetona. Sin embargo, el carácter cíclico del THF reduce aún más la diferencia en volumen libre y sus muestras son menos compresibles –véase Figura 4.21–. La existencia de enlaces de hidrógeno en el etanol puro también se refleja en el cambio de pendiente de la representación  $V^E$ - $p$  con la temperatura que se observa en el sistema con etanol. La variación del volumen de exceso con la presión y la temperatura se proyecta en la entalpía y la energía libre de Gibbs de exceso. Los resultados revelan una mayor exotermicidad para el sistema P4HS+etanol.

Si comparamos con los sistemas vistos en el capítulo anterior, es de señalar que, para un disolvente dado y una composición, el efecto de la presión sobre el volumen específico es menor para el sistema con PPG que para el correspondiente al P4HS. Ello es consecuencia de la gran diferencia en peso molecular de ambos polímeros. La mayor fortaleza de las interacciones en el sistema acuoso hace que el efecto de la presión sobre él sea menor que para cualquiera de los otros sistemas.

Para todos los sistemas se ha comprobado la validez de la ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk* de Gubbins y O'Connell (GUBBINS *et al.*: 1974; HUANG *et al.*: 1987) y el principio de los estados correspondientes de Sanchez *et al.* (1993). En los tres sistemas se han obtenido ajustes de calidad apreciablemente mejor para este último. Para el sistema con acetona se observa, incluso, dependencia del parámetro de ajuste con la concentración a elevada proporción de polímero. Los valores del parámetro de ajuste al principio de los estados correspondientes para los sistemas con acetona y THF son similares entre sí y ligeramente diferentes con respecto al obtenido para el sistema con etanol, revelando nuevamente la distinta naturaleza de las interacciones en el seno de la disolución. También se ha comprobado que la ley de de estados correspondientes describe correctamente el comportamiento de todos los polímeros puros estudiados en este trabajo, el copolímero PEO-PPO-PEO y el *blend* P4HS+PVAc, así como que todos ellos convergen en la misma curva, independientemente de las diferentes características químicas.

### Recapitulación

Para completar el estudio de los sistemas con P4HS se ha medido la tensión superficial a 298,15K de los sistemas P4HS+etanol y P4HS+acetona. Cabe destacar la presencia de un punto aneotrópico en el sistema con etanol, de aparición poco frecuente. En rigor, no puede ser justificado mediante la existencia de fuertes interacciones en disolución, puesto que se ha descrito también en sistemas sin interacciones, como en el sistema PPG+n-hexano visto en el capítulo 3.

## Bibliografía

- ARACIL J., LUENGO G., ALMEIDA B., TELO DA GAMA M.M., RUBIO R.G., DIAZ PEÑA M., *J. Phys. Chem.*, 93, 3210.
- ASHCROFT S.J. (1990), BOOKER D.R., TURNER J.C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86(1), 145.
- COLEMAN M.M. (1991), GRAF J.F., PAINTER P.C., *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic Pub.: Lancaster.
- COMPOSTIZO A. (1994), CANCHO S.M., CRESPO COLIN A., RUBIO R.G., *Macromolecules*, 27, 3478.
- COMPOSTIZO A. (1995), CANCHO S.M., RUBIO R.G., CRESPO A., *J. Phys Chem.*, 99, 10261.
- COMPOSTIZO A. (1998), CANCHO S.M., RUBIO R.G., CRESPO A., *Recent Research Developments in Physical Chemistry*, en prensa.
- EL-HIBRI M.J. (1988), CHENG W., MUNK P., *Macromolecules*, 21, 3458.
- FUJIWARA H. (1973), TAKAHASHI A., *Yuki Gosei Kagaku*, 35, 877.
- GUBBINS K.E. (1974), O'CONNELL J.P., *J. Chem. Phys.*, 60(9), 3449.
- HIRAOKU H. (1983), WELSH L.W., *Proc. Electrochem. Soc.*, 83, 171.
- HSU C.-C. (1974), PRAUSNITZ J.M., *Macromolecules*, 7, 320.
- HUANG Y.-H. (1987), O'CONNELL J.P., *Fluid Phase Equilib.*, 37, 75.
- JAIN R.K. (1980), SIMHA R., *Macromolecules*, 13, 150.
- KLEINTJENS L.A. (1986), LEMUTRA P.J., *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology*, Elsevier Applied Science Publishers: Londres.
- LECROUTIER J. (1982), LAFUMA F., QUIVORON C., *Makromol. Chem.*, 183, 2021.
- LEZCANO E.G. (1992), SALOM C., PROLONGO M.G., *Macromolecules*, 25, 6849.
- LUENGO G. (1991), ROJO G., RUBIO R.G., PROLONGO M.G., MASEGOSA R.M., *Macromolecules*, 24, 1315.
- LUENGO G. (1993), *Mezclas de polímeros. Estudio de su compatibilidad*. Tesis doctoral sin publicar.
- LUENGO G. (1994a), ORTEGA F., RUBIO R.G., REY A., PROLONGO M.G., MASEGOSA R.M., *J. Chem. Phys.*, 15, 3258.
- LUENGO G. (1994b), RUBIO R.G., SANCHEZ I.C., PANAYIOTOU C.G., *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 1043.
- PAINTER P.C. (1982), COLEMAN M.M., KOENING J.L., *The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Applications on Polymeric Materials*, John Wiley & Sons: Nueva York.

- PROLONGO M.G. (1997), SALOM C., MASEGOSA R.M., MORENO S., RUBIO R.G., *Polymer*, 38(20), 5097.
- REGITZ M. (1977), *Diazoalkane*, , Thieme Verlag. Stuttgart.
- SANCHEZ I.C. (1992), FITZPATRICK L.E., *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*, Butterworth–Heinamann: Boston.
- SANCHEZ I.C. (1993a), CHO J., CHEN W.-J., *Macromolecules*, 26, 4234.
- SANCHEZ I.C. (1993b), CHO J., CHEN W.-J., *J. Phys. Chem.*, 97, 6120.
- SANCHIS A. (1994), MASEGOSA R.M., RUBIO R.G., PROLONGO M.G., *Eur. Polym. J.*, 30, 781.
- SANCHIS A. (1995), PROLONGO M.G., RUBIO R.G., MASEGOSA R.M., *Polymer J.*, 27(1), 10.
- SU C.S. (1977), PATTERSON D., *Macromolecules*, 10, 708.
- TEIXEIRA P.I.C., ALMEIDA B.S., TELO DA GAMA M.M., RUEDA J., RUBIO R.G., *J. Phys. Chem.*, 96, 8488.
- TIMMERMANS J. (1965), *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, Vol. 2, Elsevier: Amsterdam.
- TING S.P. (1981), BULKIN B.J., PEARCE E.M., KWEI T.K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 19, 1451.
- YAMAMOTO S. (1981), OHNISHI S. TAKAHASHI A., *Kenkyu HokokuSen`i Kobunshi Zairyo Kenkyusho*, 128, 65. Patent Japn. Kokai Tokkyo Koho 80.53564.



# Capítulo 5

## EL TRATAMIENTO TEÓRICO

Las relaciones PVT en materiales poliméricos y sus disoluciones tienen importancia no sólo en el ámbito puramente científico, sino también en el diseño de procesos en el ámbito industrial. Como alternativa a las representaciones empíricas PVT, pueden desarrollarse modelos teóricos partiendo de la comprensión de las fuerzas que existen entre las moléculas. En principio, estas fuerzas pueden ser calculadas a partir de la mecánica cuántica pero, puesto que no se conoce la auténtica función de energía potencial, normalmente se acepta que estas fuerzas obedecen una ley empírica como la de esferas duras o un potencial de Lennard-Jones. La mecánica estadística permite, a partir de promedios estadísticos de variables moleculares, obtener magnitudes macroscópicas observables. El procedimiento habitual consiste en formular la función de partición canónica, sumatorio de la distribución Boltzmann de energía sobre todos los posibles estados del sistema, y a partir de su diferenciación, obtener todas las magnitudes termodinámicas.

En este capítulo se presenta inicialmente una revisión descriptiva muy general de los diversos modelos aparecidos para el estudio de fluidos en general y de sistemas poliméricos en particular. Se hace especial hincapié en la aportación de los modelos de red y se describen con más detalle la ecuación de estado a la que conduce el modelo de Sanchez y Lacombe (1978) y su extensión a sistemas con enlaces de hidrógeno (PANAYIOTOU *et al.*: 1991). Seguidamente se comparan las predicciones de ambos modelos con los datos experimentales  $p$ - $\rho$ - $T$  obtenidos para los sistemas polímero-disolvente que ya se han expuesto en capítulos anteriores. Por último se emplea la ecuación de Sanchez y Lacombe junto a la teoría del gradiente cuadrado para calcular teóricamente la tensión superficial.

## 5.1 Las ecuaciones de estado teóricas

La ecuación de estado es una herramienta muy eficaz para el estudio de las propiedades termodinámicas que presentan los polímeros. Sirvan de ejemplos el equilibrio de fases de polímeros y monómeros durante la polimerización y posterior separación (FOLIE *et al.*: 1995) o el comportamiento PVT durante la extrusión y el moldeado por compresión (CHEN *et al.*: 1994). Sería por tanto deseable que el investigador contara con una ecuación de estado que fuera aplicable a todas las propiedades termodinámicas de los sistemas poliméricos.

Las ecuaciones de estado aplicables a polímeros pueden clasificarse de forma amplia en dos categorías: modelos de red y modelos continuos (WOHLFAHRT: 1993; SONG *et al.*: 1994)

Los modelos de red suponen a las moléculas de polímero divididas en segmentos, cada uno de los cuales tiende a permanecer en una pequeña región del espacio en posición más o menos fija en lo que se asemeja a una red (BAKER: 1963; GUGGENHEIM: 1966). Los modelos continuos, sin embargo, (HUANG *et al.*: 1990, 1991; FINCK *et al.*: 1992; HINO *et al.*: 1994; SY-SIONG-KIAO *et al.*: 1995) consideran que los segmentos de la molécula no ocupan posiciones definidas en el espacio.

El modelo más simple que existe para el estudio de disoluciones de polímeros es el de Flory-Huggins (1953), un modelo de red rígida que no predice la aparición de temperaturas consolutas inferiores. Desde entonces se han desarrollado varias modificaciones para dicho modelo que, a su vez, pueden clasificarse atendiendo al formalismo matemático que explica la compresibilidad y expansión térmica del sistema: los modelos de celda y los de red con huecos. Los modelos de celda introducen el efecto de la presión permitiendo cambios en las dimensiones de la celda donde se sitúa el segmento de la cadena polimérica. Los modelos de red con huecos permiten la existencia de vacantes que expliquen los cambios de volumen del sistema. De esta manera, las modificaciones introducen redes flexibles en las que los volúmenes de celda o el número de vacantes cambian con la temperatura o la presión. Esto facilita hacer consideraciones acerca de las diferencias en el volumen libre entre el polímero y el disolvente, y mejora de forma considerable el modelado teórico de sistemas reales.



En la ilustración 5.1 se esquematizan dichos cambios de presión para los distintos modelos mencionados. Ambos modelos de red representan los datos PVT de polímeros líquidos en función de magnitudes reducidas ( $\bar{p}, \bar{v}, \bar{T}$ ) y satisfacen el principio de los estados correspondientes, esto es, las ecuaciones de estado en función de dichas variables se consideran universales para todos los polímeros líquidos.

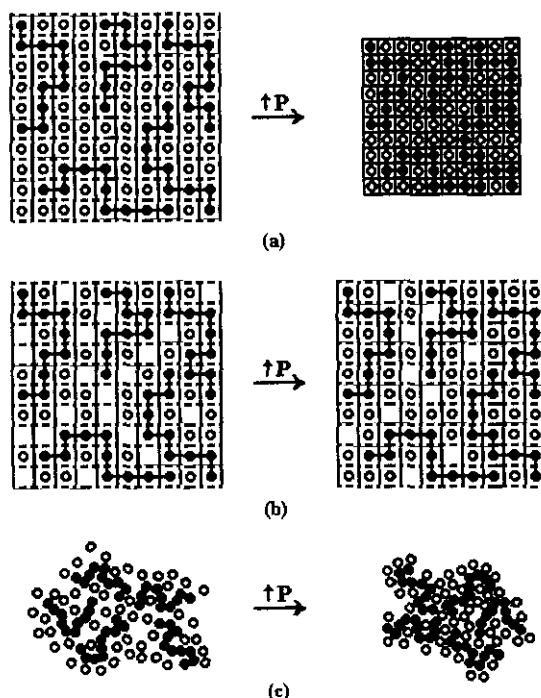


Ilustración 5.1 Efecto de la presión sobre un sistema binario polímero-disolvente según los modelos de red y los continuos.

a) modelo de celda; b) modelo de red con huecos; c) modelo continuo.

Los modelos de celda distinguen en las moléculas dos conjuntos de modos que contribuyen por separado a la función de partición: los internos y los externos, asociados, respectivamente, a los movimientos internos y a las interacciones intermoleculares (PRIGOGINE *et al.*: 1953, 1957). Las propiedades PVT del sistema sólo se verán afectadas por los modos externos. Así, una molécula de polímero está dividida en segmentos, cada uno de los cuales posee  $3c$  grados de libertad, donde  $c (< 1)$  es una constante que tiene en cuenta las limitaciones en el movimiento de los segmentos. Los efectos de la presión se introducen por cambios en el volumen de la celda.

Las diferentes teorías que se han desarrollado a partir de este formalismo difieren en la forma del potencial intermolecular empleado y en la geometría local de los contactos entre los segmentos. Prigogine (1953, 1957) emplea el modelo de Lennard-Jones y Devonshire (1937) para líquidos y lo aplica a polímeros fluidos, con

el desarrollo de dos modelos de celda diferentes según las aproximaciones al potencial: oscilador armónico (1953) o pozo cuadrado (1957). En ambos, la geometría para el empaquetamiento de las celdas es hexagonal compacto. Di Benedetto y Paul (DI BENEDETTO: 1963; PAUL Y DI BENEDETTO: 1967), algo más tarde, desarrollaron un modelo de celda en el que los segmentos interaccionan mediante un potencial de pozo cuadrado con simetría cilíndrica. Paralelamente, Flory, Orwell y Vrij (1964) desarrollaron su modelo FOV que emplea para la parte repulsiva un potencial de esferas duras y una geometría de celda cúbica simple. De todas las ecuaciones de estado –incluidas las de red con huecos– el modelo FOV es el más extensivamente empleado. Por último, más recientemente, Dee y Walsh (1988) modificaron el modelo de pozo cuadrado de Prigogine introduciendo un factor numérico que hace independiente al potencial de la elección de la geometría de celda y cuyo valor se ha comprobado universal para varios polímeros.

En los modelos de red con huecos se mantienen constantes las dimensiones de la celda y los cambios de volumen del sistema se justifican mediante la existencia de vacantes en la red. Ejemplos de este tipo de modelos son los propuestos por Kleintjens y Koningsveld (1980), y Sanchez y Lacombe (1976). En este último, el parámetro  $c$  en los grados de libertad se fija igual a la unidad y no se distingue entre los modos internos y externos de cada molécula. Panayiotou y Vera (1982) introducen una energía de interacción dependiente de la temperatura que no supone mejora apreciable en la capacidad del modelo. El modelo de Sanchez y Lacombe será el que se emplee en esta memoria para comparar con los datos experimentales PVT. Los detalles de su formulación serán expuestos más adelante. También se describirá la modificación de Panayiotou y Sanchez (1991a, 1991b) para la inclusión de enlaces de hidrógeno cuyas predicciones para la superficie  $p$ - $\rho$ - $T$  también serán expuestas en este capítulo.

Existen teorías de red intermedias que permiten simultáneamente cambios en las dimensiones de la celda y vacantes en la red que expliquen la compresibilidad del sistema. Simha y Somcynsky (1969, 1977) proponen un modelo en el que la ecuación de estado ha de ser resuelta simultáneamente con una expresión que minimice la función de partición con respecto a la fracción de sitios ocupados en la red.

Rodgers (1993) ha publicado un estudio muy interesante acerca de la capacidad de las ecuaciones de estado de red para describir el comportamiento PVT de varios polímeros y copolímeros fluidos. En él se comparan los datos experimentales recogidos en la bibliografía para 43 homopolímeros y 13 copolímeros en un amplio intervalo de presiones y temperaturas con las predicciones teóricas de seis ecuaciones de estado: FOV (FLORY *et al.*: 1964), Dee-Walsh (1988), Simha-Somcynsky (1969, 1977), Prigogine (1953, 1957), Sanchez-Lacombe (1976) y la ecuación semiempírica de Hartman y Hogue (1985). A bajas presiones –hasta 50MPa–, todas ellas conducen a similares resultados y la precisión de sus ajustes es cercana a la experimental. La desviación, sin embargo, se hace mayor al aumentar el intervalo de presiones hasta 200MPa y aparecen diferencias entre los ajustes de las seis ecuaciones; son las de Dee-Walsh y Simha-Somcynsky las que ofrecen mejores resultados. Rudolf *et al.* (1996) llegan a conclusiones similares.

Paralelamente a los modelos de red para describir el comportamiento de polímeros en disolución, se han desarrollado teorías basadas en desarrollos de perturbaciones. En estos modelos se emplea un sistema ideal como referencia y se

introducen términos de corrección para describir el sistema real. El estado de referencia puede representarse mediante un potencial de esferas duras –PHCT, *Perturbed Hard Chain Theory*– (DONOHUE *et al.*: 1978) o uno de tipo Lennard–Jones –PSCT, *Perturbed Soft Chain Theory*– (MORRIS *et al.*: 1987), o incluso puede incorporar, además del tamaño y forma moleculares, la asociación entre los componentes –SAFT, *Statistical Associating Fluid Theory*– (HUANG *et al.*: 1990, 1991; BANASZAK *et al.*: 1995). Kiran (1994) ha comprobado la capacidad de este último modelo para predecir el equilibrio de fases del polietileno en n-pentano y los resultados son altamente satisfactorios. Xion *et al.* (199..) han realizado asimismo un análisis comparativo entre los modelos de Sanchez–Lacombe y SAFT.

Condo *et al.* (1996) por otra parte, han comparado los cálculos SAFT con datos experimentales de equilibrio de fases en sistemas polímero–disolvente para ilustrar la diferenciación molecular, la compresibilidad, la asociación y los efectos del copolímero. Según estos autores, la versatilidad de las ecuaciones de estado para polímeros se puede caracterizar respondiendo a las siguientes cuestiones: ¿Satisface la ecuación de estado el límite del gas ideal a bajas densidades?, ¿se aproxima a la densidad del polímero fundido a altas densidades?, ¿tiene en cuenta la asociación?, ¿considera los copolímeros?, ¿es aplicable a sistemas reales?. Estos autores remarcan que, además de SAFT, sólo la modificación del modelo de Sanchez y Lacombe para la inclusión de enlaces de hidrógeno formulada por Panayiotou y Sanchez (1991), la de cadena de rotores –COR– (FINCK *et al.*: 1992; SY–SIONG–KIAO: 1995) y la teoría PHCT (HINO *et al.*: 1994) satisfacen todos esos requerimientos.

## 5.2 La aproximación al enlace de hidrógeno

El enlace de hidrógeno es una materia de gran diversidad que desde hace mucho tiempo atrae el interés de químicos, físicos, biólogos e ingenieros. Entre las muchas áreas en las que el enlace de hidrógeno desempeña un papel de vital importancia se encuentran el plegamiento y la asociación de proteínas, los tensioagentes no–iónicos, la ordenación y asociación en microemulsiones, la bioseparación en sistemas acuosos bifásicos, la extracción selectiva de productos de fermentación y los polímeros solubles en agua (VINOGRADOV *et al.*: 1971; WALTER *et al.*: 1985; BOURREL *et al.*: 1988; REICHARDT: 1988; BURCHARD *et al.*: 1990). También ha sido objeto de atención en el modelización molecular, pero a pesar de ello, aún no existe consenso en cómo describir este tipo de interacciones. A ello contribuye grandemente el hecho de que no existan límites estrictos en las energías del enlace de hidrógeno: aparecen repartidas en el intervalo de  $-5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $-1550\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ACREE: 1984; REICHARDT: 1988). Su tiempo de vida y su fortaleza son considerablemente mayores que las interacciones de van der Waals (KOHLE: 1974; HUYSKENS: 1988), y a menudo son referidas como las interacciones químicas, lo que implica la formación de asociados. A causa del amplio intervalo de las energías de enlace, la naturaleza de estos asociados y su existencia como entidades moleculares son también objeto de controversia por parte de diferentes autores (MARSH Y KOHLER: 1985; KOHLER: 1974). Sin embargo la existencia

de estos complejos es la base de muchas de las teorías que se aplican a los fluidos asociados.

Durante las dos últimas décadas se ha progresado considerablemente en el *modelado* de fluidos con enlaces de hidrógeno. Tradicionalmente, las propiedades de las disoluciones con enlaces de hidrógeno se han predicho y correlacionado empleando modelos que proporcionaban coeficientes de actividad. Recientemente se han desarrollado varias ecuaciones de estado que pueden utilizarse para predecir actividades y otras propiedades configuracionales.

La primera aproximación al enlace de hidrógeno se hizo a través de modelos de energía libre de Gibbs y, por lo tanto, a través de modelos de coeficiente de actividad (KRETSCHMER *et al.*: 1954). En este caso, la energía libre de Gibbs se describe como la suma de dos términos: uno responsable de las fuerzas de dispersión –van der Waals– y otro que da cuenta del enlace de hidrógeno. Desde Dolezalek (1908) el enlace de hidrógeno se ha contemplado como un equilibrio químico en el que las especies monoméricas del fluido reaccionan para formar dímeros, trímeros, etc. Las nuevas especies tienen en esencia las mismas propiedades moleculares que sus monómeros constituyentes y la constante de equilibrio se obtiene a partir de datos experimentales de equilibrio líquido–vapor. La parte física de la expresión de la energía libre de Gibbs se puede tomar de cualquiera de los modelos conocidos: la ecuación de Van Laar, la teoría de soluciones regulares o la ecuación de Flory-Huggins (KRETSCHMER *et al.*: 1954; WIEHE *et al.*: 1967; PRAUSNITZ *et al.*: 1986). En el caso extremo, se puede asumir que todas las *no idealidades* de la mezcla se deben a la asociación, con lo que aquélla no es más que una disolución ideal de diferentes oligómeros. Esta aproximación se ha empleado con éxito para predecir el equilibrio líquido–vapor de pequeñas moléculas (PRAUSNITZ *et al.*: 1986) y de mezclas que contienen polímeros asociados (PAINTER *et al.*: 1989; SIKORA *et al.*: 1993).

Los primeros intentos en tratar el comportamiento no ideal mediante el empleo de ecuaciones de estado en lugar de modelos de coeficientes de actividad suponían resolver simultáneamente ecuaciones que describieran el equilibrio químico y el de fases. Sin embargo, Heidemann y Prausnitz (1976) demostraron que es posible resolver las ecuaciones de equilibrio químico analíticamente y después incorporar la solución a la ecuación de estado. Ellos combinaron la ecuación cúbica de Redlich-Kwong con la reacción de equilibrio químico para describir las propiedades termodinámicas del agua. Esta aproximación se ha venido empleando desde entonces por muchos autores (IKONOMOU *et al.*: 1986; ANDERKO: 1989; ELLIOT *et al.*: 1990; PANAYIOTOU: 1990; TWU *et al.*: 1993) para desarrollar ecuaciones de estado exactas para mezclas de fluidos asociados. Todos estos modelos suponen que el enlace de hidrógeno provoca la formación de nuevas especies que se calculan con la teoría química.

Los recientes avances de la mecánica estadística han dado como resultado teorías de perturbación y de ecuaciones integrales que son capaces de describir de forma bastante satisfactoria las propiedades termodinámicas de fluidos no ideales. En este contexto, se puede emplear un potencial intermolecular para describir las interacciones de enlace de hidrógeno. Andersen (1973, 1974) y Wertheim (1984, 1986) propusieron expresiones teóricas basadas en desarrollo cluster y topología

algebraica para los fluidos con enlace de hidrógeno. La teoría de Wertheim fue empleada como base para el desarrollo del modelo SAFT, que conduce a una ecuación de estado aplicable a fluidos asociados (CHAPMAN *et al.*: 1990; HUANG *et al.*: 1990).

La teoría de red también se ha empleado para desarrollar ecuaciones de estado para fluidos asociados (TOMPA: 1953; PANAYIOTOU Y SANCHEZ: 1991). En este caso, las interacciones específicas se introducen entre lugares adyacentes de la red. En lugar del número de oligómeros, es el número de enlaces –contactos– el que determina la extensión del enlace de hidrógeno.

Vemos, por tanto, que existen tres diferentes formas de describir teóricamente el enlace de hidrógeno:

- *La teoría química* se basa en la formación de nuevas especies y calcula el número de oligómeros que se han formado en función de la densidad, la temperatura, la composición y la fortaleza de la asociación. En la teoría química los balances de materia se resuelven simultáneamente con los equilibrios químicos.
- *La teoría de perturbaciones* calcula la energía total del enlace de hidrógeno a partir de la mecánica estadística. Se emplea una función potencial para simular el enlace de hidrógeno entre dos posiciones de la red. El número de posiciones enlazantes por molécula es un parámetro de entrada característico de cada molécula.
- *La teoría cuasiquímica* da cuenta del número de enlaces formados entre segmentos de diferentes moléculas que ocupan sitios adyacentes en la red. Es el número de enlaces en lugar del número de oligómeros el que determina la extensión de la asociación.

Economou y Donohue (1991) han demostrado que, a pesar de que cada modelo emplea una expresión diferente para el término de van der Waals en la ecuación de estado, las tres aproximaciones llevan a resultados muy similares.

Las ecuaciones de estado para el estudio en general de fluidos de cadena y en particular para polímeros aportadas por las teorías mencionadas son, respectivamente, la ecuación PHCT (DONOHUE Y PRAUSNITZ: 1978), la ecuación SAFT (CHAPMAN *et al.*: 1990; HUANG *et al.*: 1990) y el modelo de Panayiotou y Sanchez (1991). Estas dos últimas son las que más frecuentemente se han comparado con datos experimentales (CONDO *et al.*: 1996; GREGG *et al.*: 1994; FOLIE *et al.*: 1995; RADOSDZ: 1993, 1994; PRADHAN *et al.*: 1994; CHEN C.-K. *et al.*: 1993, 1994; GUPTA *et al.*: 1991; LUENGO *et al.*: 1994; COMPOSTIZO *et al.*: 1994, 1995, 1998; CRESPO *et al.*: 1997). En esta memoria se compararán las predicciones de las ecuaciones de estado de Sanchez-Lacombe y las de Panayiotou-Sanchez con los resultados experimentales  $p$ - $\rho$ - $T$ . Se analizará si supone mejoría la introducción de enlaces de hidrógeno en la ecuación de Panayiotou y Sanchez. En los apartados que siguen se hace una descripción detallada de cada uno de los modelos.

### 5.3 El modelo de Sanchez y Lacombe (1978)

El modelo de Flory–Huggins (Flory:1953), tradicionalmente empleado para describir el comportamiento de disoluciones de polímeros, no es capaz de predecir la aparición de temperaturas consolutas inferiores, observada experimentalmente por primera vez por Freeman y Rowlinson (1960) en mezclas apolares de polímeros e hidrocarburos. Sanchez y Lacombe (1974, 1976) propusieron un nuevo modelo de red en el que se introduce la existencia de vacantes que justifiquen los cambios de volumen del sistema con la presión y la temperatura. El modelo, inicialmente para fluidos simples y posteriormente ampliado a disoluciones de polímeros (1978), está basado en la termodinámica estadística y se define en el colectivo isobaro, donde la energía libre de Gibbs se relaciona con la función de partición configuracional  $Z$  a través de la siguiente expresión:

$$G = -kT \ln Z(T, P) \quad (5.1)$$

$$Z = \sum_V \sum_E \Omega(E, V, N) \exp[-\beta(E + PV)] \quad (5.2)$$

donde  $\Omega(E, V, N)$  es el número de configuraciones disponibles para un sistema de  $N$  moléculas cuyos energía configuracional y volumen son  $E$  y  $V$ , respectivamente,  $\beta$  es  $1/kT$  y  $k$  es la constante de Boltzmann. El potencial de Gibbs es el más conveniente para estudiar el equilibrio de fase en líquidos y las propiedades derivadas del colectivo isobaro en el límite termodinámico son idénticas a las que se derivan de los colectivos canónico y gran canónico, empleados mucho más habitualmente (LEWIS Y SIEGERT: 1956).

El problema reside, por tanto, en determinar  $\Omega$ , que en el formalismo de red es el número de configuraciones posibles para un sistema de  $N$  moléculas –cada una de las cuales ocupa  $r$  sitios– y  $N_0$  vacantes. Sanchez y Lacombe (1976) emplearon una aproximación de campo medio para resolver el problema, aplicando la solución aproximada de Guggenheim (1952, 1966) para una mezcla multicomponente de  $r$ -meros en una red. Así, el potencial químico viene dado por la expresión:

$$\mu = rN\varepsilon^* \left\{ -\tilde{\rho} + \tilde{P}\tilde{v} + \tilde{T}\tilde{v} \left[ (1-\tilde{\rho}) \ln(1-\tilde{\rho}) + \frac{\tilde{\rho}}{r} \ln \tilde{\rho} \right] \right\} \quad (5.3)$$

donde  $r$  es el número de segmentos por molécula,  $N$ , el número de moléculas,  $\varepsilon^*$  es la energía de interacción por segmento y  $\tilde{T}, \tilde{P}, \tilde{v}, \tilde{\rho}$  son, respectivamente, la temperatura, la presión, el volumen y la densidad reducidos del sistema, definidos por:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad T^* = \frac{\varepsilon^*}{k} \quad (5.4)$$

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} \quad P^* = \frac{\varepsilon^*}{v^*} \quad (5.5)$$

$$\tilde{v} = \frac{1}{\tilde{\rho}} = \frac{V}{V^*} \quad V^* = N(rv^*) \quad (5.6)$$

siendo  $k$  la constante de Boltzmann y  $v^*$ , el volumen de empaquetamiento compacto por segmento. Si  $\rho^*$  es la densidad másica y  $M$ , el peso molecular:

$$rv^* = \frac{M}{\rho^*} \quad (5.7)$$

En una primera aproximación, se puede tomar  $\rho^*$  como la densidad del cristal.

En el equilibrio, el potencial químico es mínimo y se obtiene la expresión:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[ \ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\tilde{\rho} \right] = 0 \quad (5.8)$$

que es la ecuación de estado del sistema. Para polímeros fluidos y de peso molecular elevado, se considera  $r \rightarrow \infty$ , y la ecuación queda:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} [\ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho}] = 0 \quad (5.9)$$

Puesto que en el colectivo isobaro  $\tilde{\rho}$  es la variable dependiente y  $\tilde{T}, \tilde{P}$  son las independientes, la ecuación (5.8) define el valor de  $\tilde{\rho}$  para el par  $(\tilde{T}, \tilde{P})$  que hace extrema la energía libre de Gibbs. En general hay tres soluciones a la ecuación de estado. Dos de ellas, el máximo y el mínimo valor de  $\tilde{\rho}$ , hacen mínimo el potencial y corresponden, respectivamente, a la densidad del líquido y del vapor. Si ambos mínimos son iguales, el equilibrio corresponde al equilibrio líquido vapor y los pares  $(T,P)$  definen la curva de coexistencia o binodal. La tercera solución entonces hace máxima la energía libre y define un estado metaestable. El *locus* de los pares  $(T,P)$  determina la curva espinodal.

La ecuación (5.8) hace una descripción completa de la termodinámica de un fluido, que viene caracterizado únicamente por tres parámetros moleculares,  $\varepsilon^*$ ,  $v^*$  y  $r$ , o, de forma equivalente, por  $T^*$ ,  $P^*$  y  $\rho^*$ . Para su obtención se ajusta el valor de  $\tilde{v}$  que mejor correlaciona los datos  $p$ - $\rho$ - $T$  con la ecuación (5.8).  $\tilde{T}, \tilde{P}$  quedan expresados en función de  $\tilde{v}$  a través de las expresiones de la compresibilidad isoterma y el factor de expansión isobara obtenidas de la correspondiente derivación de (5.8):

$$T\alpha = \frac{1 + \tilde{P}\tilde{V}^2}{\tilde{T}\tilde{V} \left[ \frac{1}{\tilde{V}-1} + \frac{1}{r} \right] - 2} \quad (5.10)$$

$$P\kappa_T = \frac{\tilde{P}\tilde{V}^2}{\tilde{T}\tilde{V} \left[ \frac{1}{\tilde{V}-1} + \frac{1}{r} \right] - 2} \quad (5.11)$$

en la forma:

$$\tilde{P} = \frac{P \cdot \kappa_T \cdot \tilde{\rho}^2}{T\alpha - P\kappa_T} \quad (5.12)$$

$$\tilde{T} = (1 - \tilde{\rho}) \left[ 2 + \frac{1 - \kappa_T \left( \frac{RT}{v} \right)}{T\alpha - P\kappa_T} \right] \quad (5.13)$$

La extensión del modelo a las mezclas es directa si se tienen en cuenta determinadas reglas de combinación:

- El volumen molecular de cada componente se conserva. Si una molécula  $i$  ocupa  $r_i^0$  sitios en estado puro y su volumen molecular es  $r_i^0 \cdot v^*$ , entonces ocupará  $r_i$  sitios en la mezcla de forma que:

$$r_i^0 v_i^* = r_i v^* \quad (5.14)$$

- El número total de interacciones par en la mezcla es igual a la suma de las interacciones pares de los componentes en estado puro.

$$(z/2)(r_1^0 N_1 + r_2^0 N_2) = (z/2)(r_1 N_1 + r_2 N_2) = (z/2)rN \quad (5.15)$$

donde  $z$  es el número de coordinación de la red y

$$r = x_1 r_1^0 + x_2 r_2^0 = x_1 r_1 + x_2 r_2 \quad (5.16)$$

siendo  $x_i$  la fracción molar del componente  $i$ .

- Las presiones características son aditivas par en la mezcla.



$$P^* = \phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^* - \phi_1 \phi_2 \Delta P^* \quad (5.17)$$

$$\Delta P^* = P_1^* + P_2^* - 2P_{12}^* \quad (5.18)$$

$$\phi_1 = \frac{r_1 X_1}{r} = 1 - \phi_2 \quad (5.19)$$

Las dos primeras reglas de combinación nos llevan a:

$$v^* = \phi_1^0 v_1^* + \phi_2^0 v_2^* \quad (5.20)$$

donde:

$$\phi_1^0 = \frac{r_1^0 X_1}{r} = 1 - \phi_2^0 \quad (5.21)$$

Las concentraciones  $\phi_1^0$  y  $\phi_2^0$  se relacionan mediante la expresión:

$$\phi_1^0 = \frac{\phi_1}{\phi_1 + \left(\frac{v_1^*}{v_2^*}\right)\phi_2} \quad (5.22)$$

Así, la mezcla binaria viene caracterizada por un único parámetro,  $\Delta P^*$ , puesto que el resto de los parámetros se obtienen de las sustancias puras. Es necesaria la introducción de un parámetro adimensional,  $\zeta$ , que dé cuenta de la desviación de  $P_{12}^*$  con respecto a la media geométrica.

$$\zeta = \frac{P_{12}^*}{\sqrt{P_1^* P_2^*}} \quad (5.23)$$

y la ecuación (5.14) se convierte en:

$$\Delta P^* = P_1^* + P_2^* - 2\zeta \sqrt{P_1^* P_2^*} \quad (5.24)$$

Se calcula el valor del parámetro  $\zeta$  de forma que ofrezca el mejor ajuste a la ecuación de estado. Siempre estará próximo a la unidad.

La última regla de combinación modifica ligeramente la formulación original de Sanchez-Lacombe para mezclas (1976a), en la que se suponía la energía de interacción segmento-segumento,  $\epsilon_{ij}$ , aditiva par en una expresión similar a la (5.13); se llega así a una teoría más cuantitativa. La justificación no es trivial y nos remitimos a la fuente original para una deducción completa (Sanchez y Lacombe: 1978). La energía de interacción de la mezcla a partir de la ecuación (5.5) queda por tanto:

$$\varepsilon' = P'v' = (\phi_1 P_1' + \phi_2 P_2' - \phi_1 \phi_2 \Delta P') (\phi_1^0 v_1' + \phi_2^0 v_2') \quad (5.25)$$

y será aditiva par sólo cuando  $v_1' = v_2'$ .

## 5.4 La aproximación al enlace de hidrógeno de Panayiotou y Sanchez (1991)

El modelo de Panayiotou y Sanchez (1991) para la descripción de sistemas con enlaces de hidrogeno es una aproximación cuasiquímica en la que no se tiene en cuenta el número de asociados formados sino el número de interacciones del tipo donante-aceptor en el sistema. Las fuerzas intermoleculares quedan clasificadas en físicas y químicas. Las interacciones físicas se estudian mediante el modelo de Sanchez-Lacombe (1978) visto en la sección anterior; para los enlaces de hidrógeno se emplea la aproximación combinatorial de Veytsman (1990) extendida a sistemas con cualquier tipo y número de enlaces de hidrógeno.

El primer paso consiste en hallar una función de partición aproximada para el sistema. Se supone producto de dos factores: uno que dé cuenta de las interacciones intermoleculares de tipo físico -van der Waals- y otro que introduzca la existencia de enlaces de hidrógeno. En este caso se emplea el colectivo canónico y la función de partición queda:

$$Q = Q_F \cdot Q_H \quad (5.26)$$

Sea de nuevo un sistema formado por  $N$  moléculas y  $N_0$  vacantes, donde  $N$  es sumatorio sobre el número de moléculas de tipo  $k$  ( $k=1 \dots t$ ). Si definimos como  $E_{LF}$  la energía potencial del sistema debida sólo a las interacciones físicas, la función de partición  $Q_F$  queda:

$$Q_F = (1 - \tilde{\rho})^{-N_0} \tilde{\rho}^{-N} \sum_k \left( \frac{\omega_k}{\phi_k} \right)^{N_k} \exp\left( \frac{-E_{LF}}{RT} \right) \quad (5.27)$$

donde  $\omega_k$  es una constante característica de las moléculas de tipo  $k$  de la que prescindiremos en los casos que nos ocupan.

Para el cálculo de la función de partición química es necesario describir el sistema en términos de donantes y aceptores. En el caso general, hay  $m$  tipos de grupos donantes y  $n$  tipos de grupos aceptores distribuidos en las moléculas del sistema. En las moléculas de tipo  $k$  ( $k=1 \dots t$ ), el número de donantes de tipo  $i$  ( $i=1 \dots m$ ) es  $d_i^k$  y el número de aceptores de tipo  $j$  ( $j=1 \dots n$ ),  $a_j^k$ . El intercambio de energía por la formación de un enlace de hidrógeno entre un grupo donante de tipo  $i$  y un aceptor

de tipo  $j$  es  $E_{ij}^0$ . Si hay  $N_{ij}$  enlaces de este tipo, la energía total del sistema y el número total de enlaces de hidrógeno en el sistema son, respectivamente:

$$E_H = \sum_i^m \sum_j^n N_{ij} E_{ij}^0 \quad (5.28)$$

$$N_H = \sum_i^m \sum_j^n N_{ij} \quad (5.29)$$

La notación no carece de importancia: con el subíndice interno se designa al donante y con el externo al aceptor. Así, en general  $E_{ij}^0 \neq E_{ji}^0$  y  $N_{ij} \neq N_{ji}$ . Realizando las aproximaciones adecuadas (PANAYIOTOU Y SANCHEZ: 1991), la función de partición canónica para el enlace de hidrógeno queda:

$$Q_H(T, N_o, \{N_k\}) = \sum_{\{N_{ij}\}} \left( \frac{\tilde{\rho}}{rN} \right)^{N_H} \prod_i^m \frac{N_d^i!}{N_{i0}!} \prod_j^n \frac{N_a^j!}{N_{o0}^j!} \prod_i^m \prod_j^n \frac{\exp(-N_{ij} F_{ij}^0 / RT)}{N_{ij}!} \quad (5.30)$$

donde  $N_{i0}$  es el número de donantes no enlazados de tipo  $i$ ,  $N_{j0}$ , el número de aceptores no enlazados de tipo  $j$  y  $F_{ij}^0$ , la energía Helmholtz de formación del enlace de hidrógeno de tipo  $ij$ .

Transformando  $Q$  en la función de partición para el colectivo isobaro (PANAYIOTOU Y SANCHEZ: 1991), se obtiene la energía libre de Gibbs, que, minimizada, nos proporcionará la ecuación de estado del sistema:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[ \ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{\tilde{r}}\right) \tilde{\rho} \right] = 0 \quad (5.31)$$

que tiene la misma forma que la proporcionada por el modelo de red de Sanchez-Lacombe (1978).  $\tilde{T}$ ,  $\tilde{P}$  se describen según las ecuaciones (5.4) y (5.5), respectivamente. La única modificación se introduce a través de la longitud media de la cadena,  $\tilde{r}$ , cuya expresión completa es:

$$\frac{1}{\tilde{r}} = \frac{1}{r} - \sum_i^m \sum_j^n v_{ij} = \frac{1}{r} - v_H \quad (5.32)$$

donde  $v_{ij}$  es la fracción de enlaces del tipo  $ij$  en el sistema, que viene dada por la expresión:

$$v_{ij} = \left[ v_d^i - \sum_k^n v_{ik} \right] \left[ v_a^j - \sum_k^m v_{kj} \right] \tilde{\rho} \exp(-G_{ij}^0 / RT) \quad (5.33)$$

siendo:

$$v_d^i = \frac{N_d^i}{rN} = \frac{\sum_k d_i^k N_k}{rN} \quad (5.34)$$

$$v_a^j = \frac{N_a^j}{rN} = \frac{\sum_k a_j^k N_k}{rN} \quad (5.35)$$

$$G_{ij}^0 = E_{ij}^0 + PV_{ij}^0 - TS_{ij}^0 \quad (5.36)$$

La expresión (5.33) constituye un conjunto de  $(m \times n)$  ecuaciones cuadráticas acopladas que deben ser resueltas simultáneamente con la ecuación de estado.

Vemos así que la resolución de la ecuación de estado de este modelo requiere la determinación de las tres constantes de escala del modelo de red ( $P'$ ,  $T'$ ,  $v'$ ) y los valores de ( $E^0$ ,  $S^0$ ,  $V^0$ ) para cada tipo de enlace. En la siguiente sección comprobaremos la capacidad predictiva de ambas teorías para los sistemas estudiados experimentalmente.

## 5.5 Comparación de las predicciones teóricas con los datos experimentales

En esta sección vamos a aplicar la teoría de Sanchez-Lacombe –SL– (1978) y su extensión para enlaces de hidrógeno de Panayiotou y Sanchez –PS– (1991) a los datos  $p$ - $\rho$ - $T$  obtenidos para los sistemas polímero-disolvente ya descritos en capítulos anteriores.

Como ya ha sido mencionado, la aplicación del modelo SL a una mezcla requiere la previa obtención de los parámetros moleculares  $P'$ ,  $T'$  y  $v'$  de los componentes puros. El ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones (5.8), (5.12) y (5.13) revela que su valor cambia sensiblemente con la presión y la temperatura. En este capítulo se muestran los ajustes realizados bajo determinadas condiciones de presión y temperatura. En la Tabla 5.1 se reflejan únicamente los valores correspondientes a los casos en los ha sido aplicada la teoría.

Tabla 5.1 *Parámetros característicos para los componentes puros de las teorías SL y PL*

COMPONENTE	T (K)	P (MPa)	P* (MPa)	T* (K)	10 <sup>-3</sup> ρ* (kg·m <sup>-3</sup> )
PPG400	298,15	0,1	454,5	553,3	1,101
			455,8'	543,9'	1,103'
	298,15	10	461,1	545,3	1,105
			462,3'	536,5'	1,106'
	328,15	0,1	448,0	579,6	1,088
449,3'			571,1'	1,090'	
P4HS	298,15	0,1	415,3	703,4	1,261
			418,4'	649,1'	1,266'
	298,15	40	377,6	654,1	1,272
			380,1'	604,4'	1,277'
	318,15	0,1	429,3	719,9	1,258
432,8'			664,8'	1,263'	
Acetona	298,15	0,1	481,1	477,9	0,927
Etanol	298,15	0,1	365,9	597,0	0,878
			385,8'	472,3'	0,901'
	298,15	10	368,5	583,8	0,883
			386,8'	466,7'	0,905'
	298,15	40	376,1	547,3	0,898
			390,9'	448,6'	0,915'
318,15	0,1	355,4	626,6	0,866	
		378,6'	486,0'	0,894'	
THF	298,15	0,1	509,7	499,4	1,017
n-Hexano	298,15	0,1	365,3	465,4	0,775
	328,15	0,1	297,0	517,2	0,747

T,P: condiciones del ajuste de los parámetros

T\*, P\*, ρ\*: parámetros característicos de las teorías SL y PS.

' : valor de los parámetros calculados a partir de la teoría PS.

Para aplicar el modelo PS se han de resolver, junto a la ecuación de estado, el sistema de ecuaciones simultáneas descrito por la expresión (5.33). Para simplificar la notación, definiremos:

$$A_{ij} = r \cdot \tilde{v} \cdot \exp(G_{ij}^0 / RT) \quad (5.37)$$

y así, el sistema quedará en la forma:

$$r \cdot A_{ij} v_{ij} = \left[ \frac{N_d^i}{N} - r \sum_k^n v_{ik} \right] \left[ \frac{N_a^j}{N} - r \sum_k^m v_{kj} \right] \quad (5.38)$$

En la Tabla 5.2 se exponen los valores de los parámetros característicos ( $E^0$ ,  $V^0$ ,  $S^0$ ) para cada tipo de enlace de hidrógeno. Para el caso particular de los sistemas PPG400+etanol y P4HS+etanol, en los que aparecen enlaces cruzados, se adoptó:

$$Y_{ij}^0 = Y_{ji}^0 = Y_{ii}^0 x_i + Y_{jj}^0 x_j \quad (5.39)$$

donde  $Y^0$  es  $E^0$ ,  $V^0$  o  $S^0$  y  $x$  es la fracción molar de cada componente.

Tabla 5.2 Valores de los parámetros característicos de la teoría de Panayiotou-Sanchez para los enlaces de hidrógeno

INTERACCIÓN	$E^0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$S^0$ (J·K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$V^0$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
OH...OH [P4HS...P4HS]	-21,80	-26,50	0,00
OH...-O- [PPG...PPG]	-11,44	-29,22	-0,85
OH...-O- [P4HS...THF]	-18,40	-12,60	-4,00
OH...-C=O [P4HS...Acetona]	-21,65	-12,90	0,00
OH...OH [EtOH...EtOH]	-25,10	-26,50	-5,60

$E^0$ ,  $V^0$ ,  $S^0$ : energía, entropía y volumen involucrados en la formación del enlace de hidrógeno.

Como ya se ha mencionado, los sistemas han de describirse en términos de donantes y aceptores. En la Tabla 5.3 se presentan las ecuaciones a resolver para cada sistema teniendo en cuenta que, por cada molécula, existen: en el PPG400, dos donantes y 7 aceptores; en el P4HS, 250 donantes y 250 aceptores; en el etanol un donante y un aceptor; en la acetona y el THF un aceptor y ningún donante, y en el n-hexano, ni donantes ni aceptores. Por comodidad, designaremos con  $a$  y  $d$  al número de aceptores y donantes, respectivamente, de los polímeros. Con el subíndice 1 se denotan los dadores o aceptores del disolvente y con el subíndice 2, los del polímero.

Tabla 5.3 Sistemas de ecuaciones para el cálculo de la fracción de enlace de hidrógeno en los sistemas estudiados

SISTEMA		ECUACIONES
PPG400+n-Hexano		$r \cdot v_{22} A_{22} = [dx_2 - r \cdot v_{22}] \cdot [ax_2 - r \cdot v_{22}]$
P4HS	+Acetona	$r \cdot v_{22} A_{22} = [dx_2 - r \cdot v_{21} - r \cdot v_{22}] \cdot [ax_2 - r \cdot v_{22}]$
	+THF	$r \cdot v_{21} A_{21} = [dx_2 - r \cdot v_{21} - r \cdot v_{22}] \cdot [x_1 - r \cdot v_{21}]$
PPG400 P4HS	+Etanol	$r \cdot v_{11} A_{11} = [x_1 - r \cdot v_{11} - r \cdot v_{12}] \cdot [x_1 - r \cdot v_{11} - r \cdot v_{21}]$
		$r \cdot v_{12} A_{12} = [x_1 - r \cdot v_{11} - r \cdot v_{12}] \cdot [ax_2 - r \cdot v_{12} - r \cdot v_{22}]$
		$r \cdot v_{21} A_{21} = [dx_2 - r \cdot v_{21} - r \cdot v_{22}] \cdot [x_1 - r \cdot v_{11} - r \cdot v_{21}]$
		$r \cdot v_{22} A_{22} = [dx_2 - r \cdot v_{21} - r \cdot v_{22}] \cdot [ax_2 - r \cdot v_{12} - r \cdot v_{22}]$

Subíndice 1: disolvente.

Subíndice 2: polímero.

En todos los sistemas se ajustó el parámetro binario de los modelos,  $\zeta$ , de forma que reprodujera la variación del volumen de exceso con la composición. En la Figura 5.1 se han representado los ajustes para los sistemas P4HS+THF y P4HS+Acetona a 298,15K y 0,1MPa. El modelo de Panayiotou-Sanchez, que tiene en cuenta la formación de enlaces de hidrógeno, no mejora en forma alguna la predicción en el sistema con THF, y la mejora en el sistema con acetona es prácticamente inapreciable. Los valores del parámetro binario para ambos modelos en el sistema con THF son iguales:  $\zeta=1,14 \pm 0,01$ ; la diferencia es mínima en el sistema con acetona:  $\zeta=1,14 \pm 0,01$  para el modelo de Sanchez-Lacombe y  $\zeta=1,13 \pm 0,01$  para el de Panayiotou-Sanchez.

Los ajustes teóricos para el sistema P4HS+etanol a la temperatura de 298,15K y las presiones de 0,1MPa y 40MPa se muestran en la Figura 5.2. En este sistema es evidente la mejora que se produce en la calidad de la predicción cuando se introducen los enlaces de hidrógeno, que en este sistema se suponen cruzados. No existe, sin embargo, una gran diferencia entre los valores del parámetro binario para ambos modelos: a 0,1MPa,  $\zeta=1,11 \pm 0,01$  para el modelo de Sanchez-Lacombe y  $\zeta=1,10 \pm 0,01$  para el modelo de Panayiotou-Sanchez; a 40MPa,  $\zeta=1,13 \pm 0,01$  y  $\zeta=1,12 \pm 0,01$ , respectivamente.

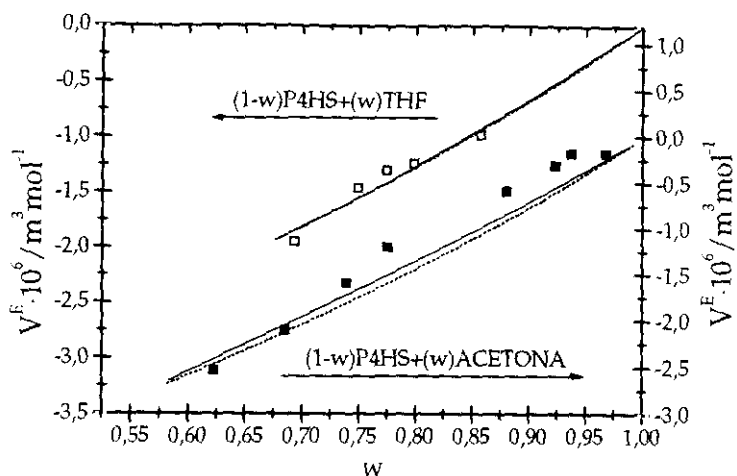


Figura 5.1 Predicción teórica para la variación del volumen de exceso con la composición a 298,15K y 0,1MPa en los sistemas P4HS+THF y P4HS+acetona.

□, ■: datos experimentales    - - - - : predicción SL    —: predicción PS

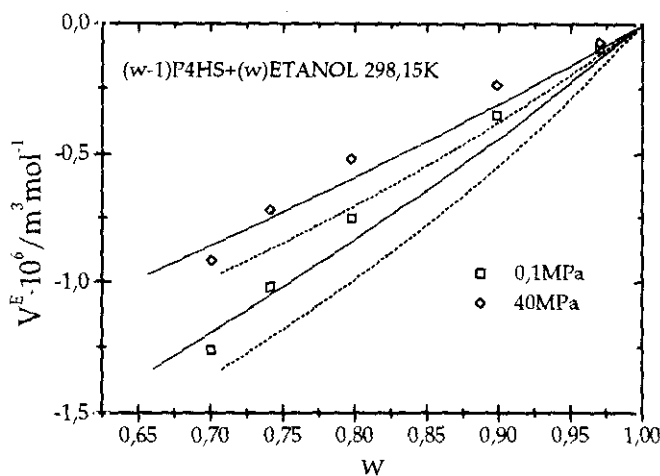


Figura 5.3 Predicción teórica para la variación del volumen de exceso con la composición a 298,15K y presiones de 0,1MPa y 40MPa en el sistema P4HS+etanol.

◇, □: datos experimentales    - - - - : predicción SL    —: predicción PS

En la Figura 5.3 y la Figura 5.4 se muestran las predicciones teóricas de la variación del volumen de exceso con la composición para los sistemas PPG400+n-hexano y PPG400+etanol. Los ajustes se han realizado a 298,15K y 0,1MPa para el primero, y a la misma temperatura y 10MPa para el segundo. El valor del parámetro binario,  $\zeta$ ,



para el sistema con n-hexano es de  $0,96 \pm 0,01$  en ambas teorías, evidenciando así que la introducción de los enlaces de hidrógeno a través del modelo de Panayiotou no supone ninguna mejoría. Para el sistema con etanol la situación es diferente. Puede apreciarse en la Figura 5.4 que la predicción de la dependencia del volumen de exceso con la concentración que hace la teoría de Panayiotou-Sanchez es mejor que la de Sanchez-Lacombe. Los valores del parámetro  $\zeta$  son, respectivamente,  $1,06 \pm 0,01$  y  $1,02 \pm 0,01$ . Ello indica que el parámetro de red SL absorbe parte de las contribuciones de las interacciones químicas en este sistema.

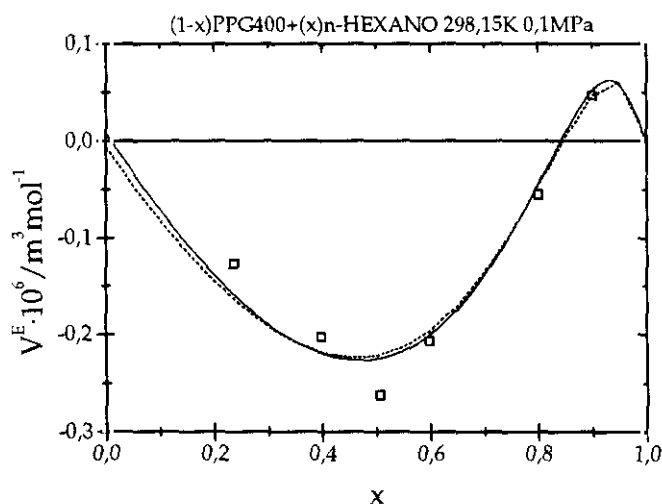


Figura 5.5 Predicción teórica para la variación del volumen de exceso con la composición a 298,15K y 0,1MPa en el sistema PPG400+n-hexano.

□: datos experimentales    ····: predicción SL    —: predicción PS

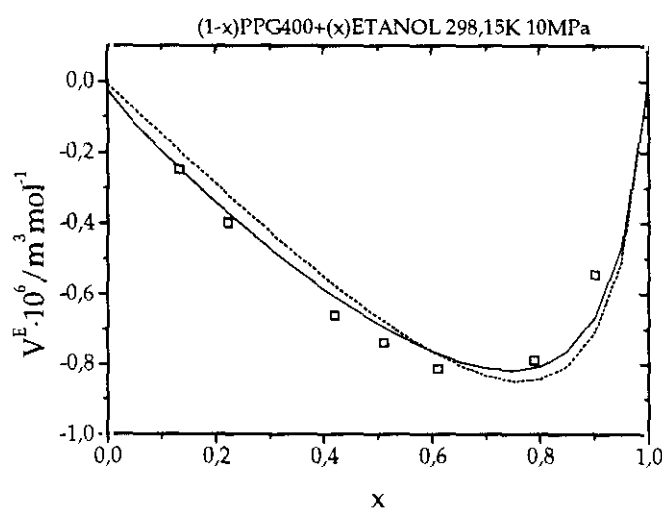


Figura 5.7 Predicción teórica para la variación del volumen de exceso con la composición a 298,15K y 0,1MPa en el sistema PPG400+etanol.

□: datos experimentales    ····: predicción SL    —: predicción PS

Con los parámetros binarios obtenidos por cada modelo para cada sistema, se han calculado las predicciones teóricas para el comportamiento del volumen específico frente a la presión. La Figura 5.5 muestra la predicción de ambos modelos para los sistemas con P4HS con los parámetros calculados a 0,1MPa. Se aprecia en todos ellos que las teorías subestiman la influencia de la presión sobre el volumen específico. No existe diferencia alguna entre las predicciones de la teoría SL y la PS para los sistemas con THF y acetona. En ambos se observa que la calidad de la predicción aumenta en fracciones más diluidas, en las que disminuye la proporción de interacciones. No olvidemos que en estos sistemas no existen enlaces en el disolvente puro. En el sistema P4HS+etanol, sin embargo, la mejora en las predicciones gracias a la introducción de los enlaces de hidrógeno es evidente, como ya se observó en la dependencia del volumen de exceso con la composición. Aún así, en ningún caso se consigue una descripción cuantitativa de los datos experimentales.

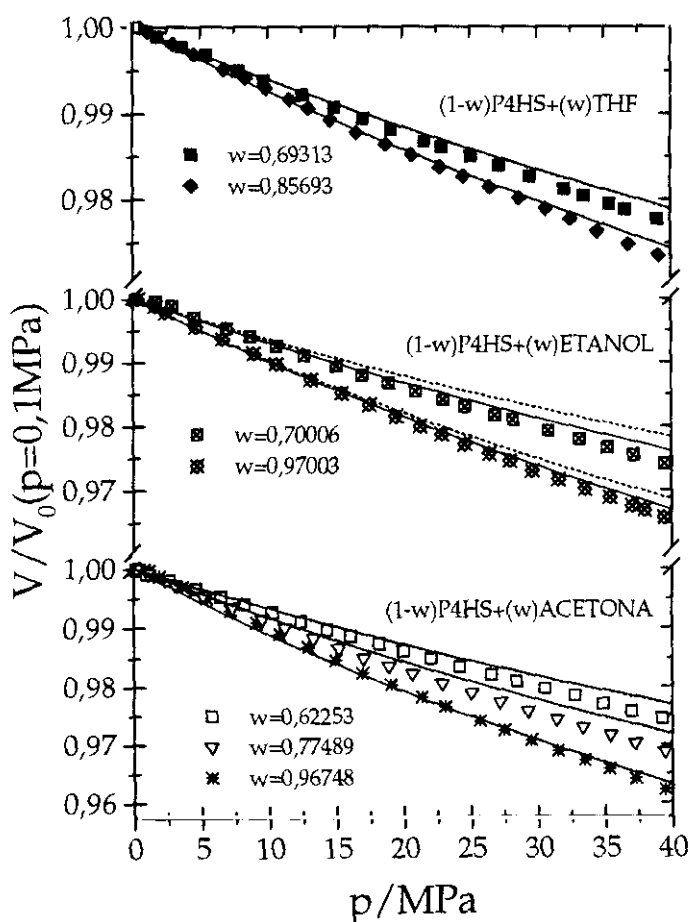


Figura 5.9 Predicción para la variación del volumen específico de los sistemas P4HS+THF, P4HS+etanol y P4HS+acetona con la presión a 298,15K.

■, ◆, ◻, □, ◊, ▽, ✱, \*: datos experimentales      - - - : predicción SL  
 — : predicción PS

En la Figura 5.11 puede apreciarse que, tanto la predicción de teoría de Sanchez-Lacombe como la de Panayiotou-Sanchez, indistinguibles, proporcionan una buena descripción de la variación del volumen específico con la presión para el sistema PPG400+n-hexano. Se observa, sin embargo, que ninguna de las dos predice de forma exacta dicha variación para el sistema PPG400+etanol –Figura 5.13–. Si bien la introducción de enlaces de hidrógeno mejora apreciablemente la calidad de los ajustes, ambos modelos subestiman el efecto de la presión sobre el volumen, como ocurría en el sistema P4HS+etanol. Las predicciones son mejores para las fracciones más concentradas.

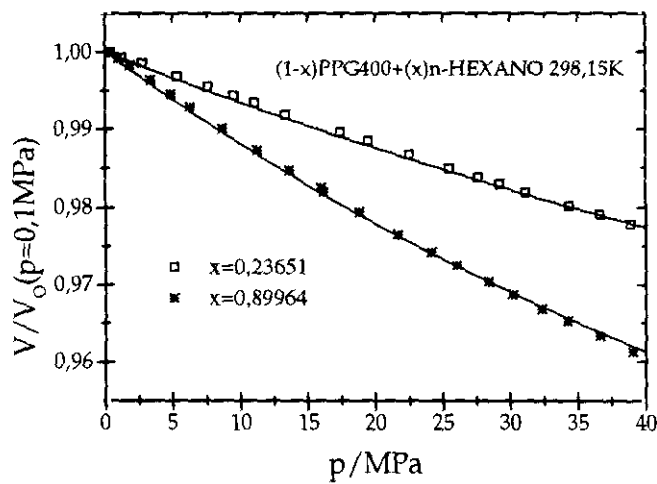


Figura 5.11 Predicción para la variación del volumen específico del sistema PPG400+n-hexano con la presión a 298,15K.

□, \*: datos experimentales    .....: predicción SL    —: predicción PS

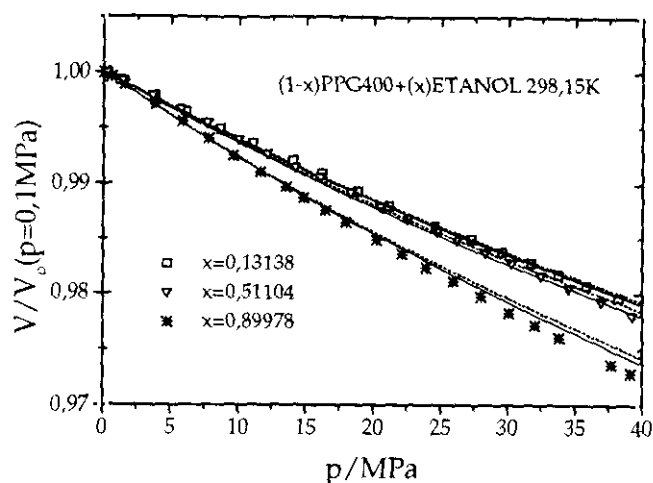


Figura 5.13 Predicción para la variación del volumen específico del sistema PPG400+etanol con la presión a 298,15K.

□, ▽, \*: datos experimentales .....: predicción SL —: predicción PS

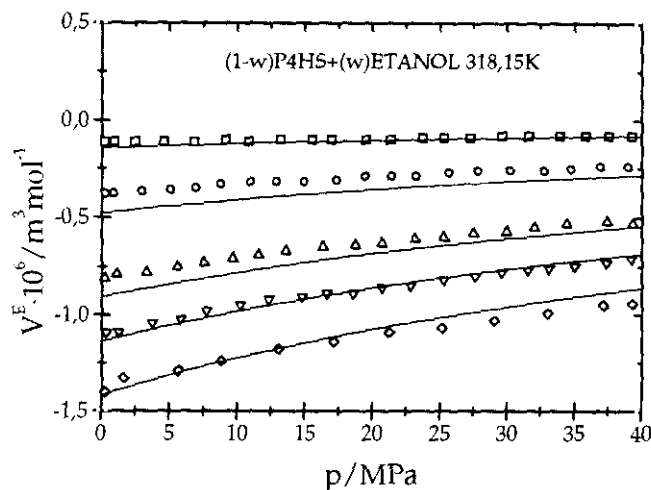


Figura 5.15 Predicción para la variación del volumen de exceso del sistema P4HS+etanol con la presión a 318,15K.

□ w=0,70005    ○ w=0,74083    △ w=0,79713    ▽ w=0,89815  
 ◇ w=0,97003    .....: predicción SL    —: predicción PS  
 w: fracción en peso del disolvente.

Con el valor del parámetro binario ajustado a las teorías de Sanchez-Lacombe y Panayiotou-Sanchez para el sistema P4HS+etanol, se han obtenido las predicciones para la variación del volumen de exceso con la presión a 318,15K. La teoría de red sin enlaces de hidrógeno es incapaz de predecir la tendencia general de los datos experimentales. Los resultados obtenidos con el modelo de Panayiotou-Sanchez se muestran en la Figura 5.15. Puede apreciarse que, excepto para la fracción más diluida, el modelo no proporciona una buena descripción de dicha variación para el

resto de las muestras. De hecho, ni siquiera es posible generalizar las desviaciones de la predicción de forma cualitativa.

En este capítulo dedicado a la aplicación de las teorías a los datos experimentales  $p$ - $\rho$ - $T$  no aparece el sistema PPG400+H<sub>2</sub>O. No ha sido posible obtener ajustes de calidad de las teorías a los datos experimentales, en muchos de los casos no existe siquiera convergencia en el método. Concluimos así que en sistemas en los que las interacciones son de tipo soluto-soluto o en los que también existen las del tipo soluto-disolvente, ambos modelos llegan a resultados prácticamente idénticos, como en los sistemas P4HS+THF, P4HS+acetona o PPG400+n-hexano. En los sistemas en los que existe también asociación en el disolvente puro, se obtiene una ligera mejoría con el modelo de Panayiotou-Sanchez, sin que aún así se consiga hacer una descripción exacta de la superficie  $p$ - $\rho$ - $T$ . Si el número de enlaces de hidrógeno aumenta, como en el sistema PPG400+H<sub>2</sub>O, no es posible hacer converger el método propuesto para la aplicación de las teorías.

Se han comparado también los datos experimentales para el *blend* PEG+PPG con las predicciones de ambas teorías y los resultados se muestran en la Figura 5.17 junto a los ajustes para los polímeros P4HS y PPG puros. Puede comprobarse que las predicciones de ambas teorías, indistinguibles, ajustan de forma muy satisfactoria los datos experimentales.

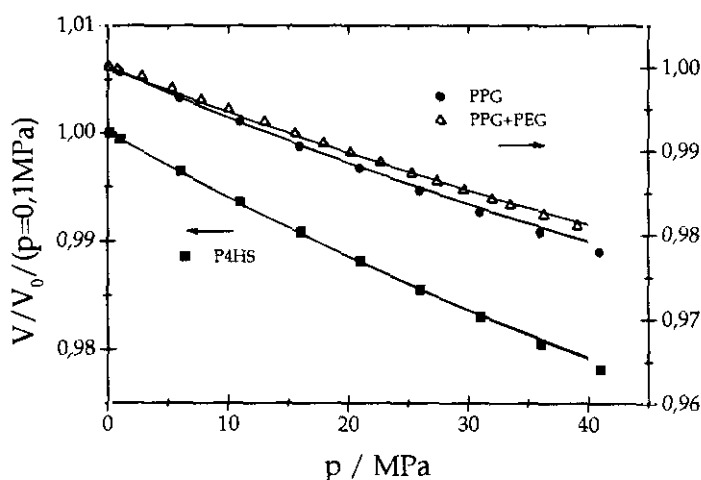


Figura 5.17 Predicción para la variación del volumen específico del PPG, P4HS y PEG+PPG.  
 ■, ●, Δ: datos experimentales .....: predicción SL      —: predicción PS

A pesar de que la inclusión de enlaces de hidrógeno no parece mejorar sensiblemente las predicciones de la teoría de Sanchez y Lacombe para la superficie  $p$ - $\rho$ - $T$ , no ocurre lo mismo para el equilibrio líquido vapor. Luengo *et al.* (1991, 1994), han medido la presión de vapor para los sistemas PVAc+acetona, P4HS+acetona y P4HS+PVAc+acetona y han aplicado los modelos de Sanchez-Lacombe y Panayiotou-Sanchez para el cálculo teórico de las presiones. La introducción de los enlaces de hidrógeno mejora grandemente las predicciones para dicha magnitud,

poniendo así de manifiesto que las predicciones de equilibrio de fase son muy sensibles a los detalles de los modelos (Rubio *et al.*: 1985).

## 5.6 Aplicación de la ecuación de estado de Sanchez y Lacombe al cálculo de tensiones superficiales

El cálculo de la tensión superficial supone un test muy exigente para cualquier modelo teórico de fluidos. La extrema sensibilidad de la tensión superficial a la densidad del líquido hace que cualquier teoría que pretenda hacer una buena descripción de la interfase líquido vapor de un fluido necesite proporcionar datos precisos de ecuación de estado PVT. En esta sección vamos a comprobar la capacidad del modelo de Sanchez y Lacombe para representar la tensión superficial de los fluidos utilizados.

Se han desarrollado teorías que describen la interfase líquido vapor para líquidos de pequeño tamaño molecular, y los supuestos físicos en los que están basados han sido objeto de mucha atención (ROWLINSON *et al.*: 1982). Para la descripción de las propiedades físicas de los líquidos sólo es necesario el conocimiento de una energía libre y una escala de longitud. Esto implica que la energía de la superficie y la anchura de la interfase están determinados por la energía libre y una longitud característica del *bulk*. Fue van der Waals (1893) quien incorporó primero estas ideas a la teoría de la interfase líquido vapor. La teoría de Landau y Lifchitz (1960) y de Cahn–Hilliard (1958) están basadas en los mismos principios. En esta última se emplea una ecuación de estado para describir las propiedades termodinámicas del *bulk* y del vapor. Cahn y Hilliard emplearon en su formulación original la ecuación de estado de van der Waals (HIRSCHFELDER *et al.*: 1954).

Poser y Sanchez(1979) han extendido la teoría de Cahn–Hilliard para incluir polímeros líquidos hasta ahora, es la que describe más adecuadamente la interfase líquido vapor. Proporciona una representación bastante precisa de los resultados experimentales con un mínimo número de parámetros ajustables. Emplean la ecuación de Sanchez y Lacombe (1978) para describir las propiedades del líquido y es la que vamos a desarrollar en esta sección.

La ecuación integrada de la energía interna  $E$  para un sistema de  $m$  componentes es función de  $m+2$  variables extensivas: el volumen,  $V$ , la entropía,  $S$ , y los  $m$  números de moles  $N_1 \dots N_m$ . Su expresión es:

$$E = TS - PV + \sum_1^m \mu_i N_i \quad (5.40)$$

Si consideramos ahora un sistema fluido bifásico con una interfase plana de área  $A$ , la tensión interfacial y entre las dos fases fluidas incrementará la energía interna del sistema, con lo que la ecuación (5.40) se convierte en:

$$E = TS - PV + \sum_1^m \mu_i N_i + \gamma A \quad (5.41)$$

Se define la transformada de Legendre de una función  $F$  dependiente de  $n$  variables ( $X_1 \dots X_n$ ) con respecto a una de ellas, e.g.  $X_j$ , como:

$$L[F; X_j] = F - \left( \frac{\partial F}{\partial X_j} \right) X_j \quad (5.42)$$

con lo que la transformación tiene el efecto de reemplazar la variable independiente  $X_j$  por su conjugada  $\left( \frac{\partial F}{\partial X_j} \right)$

Si tomamos la derivada de Legendre de la energía interna con respecto a la entropía, obtenemos:

$$L[E; S] = E - S \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, A, N_i} = E - TS = \sum_1^m \mu_i N_i - PV + \gamma A \equiv A_T \quad (5.43)$$

que es la energía libre de Helmholtz para un sistema bifásico que posee una interfase. Vemos así que la energía libre de Helmholtz y la tensión interfacial están relacionadas.

En un fluido simple con una interfase plana líquido-vapor, la densidad numérica,  $n(x)$ , varía con la posición a través de la interfase y posee valores constantes en el *bulk*:  $n_l$  y  $n_g$  para el líquido y el vapor, respectivamente. Cahn y Hilliard (1958) propusieron que la densidad de energía libre de Helmholtz,  $a = A_T/V$ , podría desarrollarse en serie a partir de su valor en el *bulk*,  $a_0$ , según:

$$a(x) = a_0(n) + \kappa(n) \left( \frac{dn}{dx} \right)^2 + \dots \quad (5.44)$$

y entonces:

$$A_T = A \int_{-L/2}^{L/2} a(x) dx \quad (5.45)$$

donde  $a_0(n)$  es la densidad de energía libre de un fluido homogéneo de densidad numérica  $n(x)$  y  $AL$  es el volumen del sistema. Además:

$$a_0(n_l) + P = n_l \mu_e \quad (5.46)$$

$$a_0(n_g) + P = n_g \mu_e \quad (5.47)$$

siendo  $\mu_e$  el potencial químico de equilibrio y  $P$  la presión del *bulk*.

Si se trunca la serie de la ecuación (5.44) en el término cuadrático, se llega a lo que se llama aproximación del gradiente cuadrado o de van der Waals. Combinando dicha aproximación con la definición termodinámica de tensión interfacial despejada de la ecuación (5.43), se llega a:

$$\gamma = \frac{A_r + PV - N\mu_e}{A} = \int \left[ \Delta a + \kappa(n) \left( \frac{dn}{dx} \right)^2 \right] dx \quad (5.48)$$

donde  $\Delta a$  viene dado por:

$$\Delta a \equiv a_0(n) + P - n\mu_e \quad (5.49)$$

Este es un funcional de la densidad  $n(x)$ . La tensión interfacial de equilibrio se obtiene minimizándolo y la ecuación resultante es:

$$\Delta a = \kappa(n) \left( \frac{dn}{dx} \right)^2 \quad (5.50)$$

Si sustituimos en la ecuación (5.48), obtenemos tres relaciones equivalentes para la tensión superficial (BONGIORNO *et al.*:(1976); YANG *et al.*: 1976; ROWLINSON *et al.*: 1982):

$$\gamma = 2 \int \Delta a dx = 2 \int \kappa(n) \left( \frac{dn}{dx} \right)^2 dx = 2 \int_{n_s}^{n_l} \sqrt{\kappa(n) \Delta a} dn \quad (5.51)$$

El perfil de densidad puede obtenerse integrando la ecuación (5.50):

$$x - x_0 = \int_{n_0}^n dn \sqrt{\frac{\kappa(n)}{\Delta a}} \quad (5.52)$$

donde  $x_0$  y  $n_0$  representan un origen y una densidad arbitrarios.

De las tres relaciones de la expresión (5.51), la única que contiene una integral sobre densidad es la más útil, puesto que no requiere el conocimiento explícito del perfil de densidades. Sin embargo requiere el conocimiento de  $\kappa$  y  $\Delta a$ . En principio,  $\kappa$  está relacionado con las correlaciones de corto alcance de un fluido (BONGIORNO *et al.*: 1976) a través de la expresión:

$$\kappa(n) = \frac{kT}{12} \int r^2 C(r, n) d^3 r \quad (5.53)$$

donde  $C(r, n)$  es la función de correlación directa de Ornstei–Zernike a la densidad numérica  $n$  en el estado homogéneo.



La ecuación de estado permite calcular la diferencia en energía libre entre un fluido de densidad  $\rho$  y una mezcla bifásica en equilibrio a la misma densidad. Los detalles de las contribuciones entálpicas y entrópicas dependerán de cómo el modelo de ecuación de estado trate las propiedades del *bulk*. Los dos modelos más frecuentemente empleados para el cálculo de tensiones superficiales de polímeros líquidos son los de Sanchez y Lacombe (POSER *et al.*: 1979; SANCHEZ *et al.*: 1983; DEE *et al.*: 1992) y Flory–Orwoll–Vrij (FOV) (DEE *et al.*: 1992; SAUER *et al.*: 1994). En esta sección se emplearán los ajustes PVT obtenidos en la sección 5.3 para el cálculo teórico de tensiones superficiales.

La tensión superficial puede expresarse en función de variables reducidas:

$$\tilde{\gamma} = 2 \int_{\rho_s}^{\rho_l} \sqrt{\tilde{\kappa} \Delta \tilde{a}} d\tilde{\rho} \quad (5.54)$$

en la que  $\tilde{\kappa}$  es una constante adimensional de la que hablaremos más adelante y

$$\tilde{\gamma} = \frac{\gamma}{\gamma^*} \quad \gamma^* = (kT)^{1/3} (\rho^*)^{2/3} \quad (5.55)$$

siendo  $T^*$  y  $\rho^*$  los parámetros característicos obtenidos del ajuste PVT a un modelo de ecuación de estado, en nuestro caso, el de Sanchez y Lacombe visto en la sección 5.3. El incremento de la densidad de energía libre reducida viene dado por:

$$\Delta \tilde{a} = \tilde{\rho} [\tilde{\mu}(\tilde{\rho}, \tilde{T}) - \tilde{\mu}(\tilde{\rho}_l, \tilde{T})] \quad (5.56)$$

donde el potencial químico reducido,  $\tilde{\mu}$ , se toma de la expresión de Sanchez y Lacombe, ecuación (5.3)

$$\frac{\mu}{rNkT} = \tilde{\mu} = \left\{ \frac{-\tilde{\rho} + \tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} + \tilde{v} \left[ (1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{\tilde{\rho}}{r} \ln \tilde{\rho} \right] \right\} \quad (5.57)$$

La temperatura, la presión, el volumen y la densidad reducidos, y el parámetro de tamaño molecular,  $r$ , del sistema están definidos por las ecuaciones (5.4), (5.5), (5.6) y (5.7) ya vistas anteriormente:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad \tilde{P} = \frac{P}{P^*} \quad \tilde{v} = \frac{1}{\tilde{\rho}} = \frac{\rho^*}{\rho} \quad r\tilde{v}^* = \frac{M}{\rho^*}$$

Como ya habíamos visto también, para polímeros fluidos y de peso molecular elevado, se considera  $r \rightarrow \infty$ , y el potencial químico queda:

$$\tilde{\mu} = \left\{ \frac{-\tilde{\rho}}{\tilde{T}} + \tilde{v}[(1-\tilde{\rho})\ln(1-\tilde{\rho})] \right\} \quad (5.58)$$

Las expresiones para la densidad reducida correspondientes a ambas expresiones del potencial químico son, respectivamente:

$$\tilde{\rho} = 1 - \exp \left[ \frac{-(\tilde{\rho}^2 + \tilde{P})}{\tilde{T}} - (1 - \frac{1}{r})\tilde{\rho} \right] \quad (5.59)$$

$$\tilde{\rho} = 1 - \exp \left[ \frac{-\tilde{\rho}^2}{\tilde{T}} - \tilde{\rho} \right] \quad (5.60)$$

Volvamos a  $\tilde{\kappa}$  en la ecuación (5.54). Su definición en la formulación original del modelo (POSER: 1980) es  $\tilde{\kappa} = \kappa/\kappa'$ .  $\kappa'$  viene dado por la expresión  $\kappa' = \varepsilon' \cdot (V')^{5/3}$ , y  $\kappa$  puede evaluarse de la expresión (5.53) empleando una aproximación de campo medio en la que se sustituye  $C(r,n)$  por un potencial intermolecular. Ello lleva a un valor constante de  $\tilde{\kappa}$ , independiente de la densidad pero dependiente de la elección del potencial intermolecular. Puesto que esta elección es arbitraria, en general se toma  $\tilde{\kappa}$  como un parámetro ajustable a los datos experimentales de tensión superficial.

La Tabla 5.4 resume los resultados obtenidos con el formalismo anterior utilizando para los parámetros característicos de cada sustancia dos conjuntos distintos: los obtenidos por Sanchez y Lacombe (1976a) utilizando datos ortobáricos, es decir, correspondientes a la línea de equilibrio líquido-vapor y los obtenidos en la sección 5.3 utilizando la superficie p-p-T.

Como hemos visto,  $\tilde{\kappa}$  está relacionado con la función de correlación directa, lo que no permite su cálculo teórico a partir de un modelo de red. Por ello y al igual que Dee y Sauer (1992), hemos optado por considerarlo un parámetro ajustable.

**Tabla 5.4 Tensiones superficiales calculadas a partir de la teoría del gradiente cuadrado y el modelo de Sanchez y Lacombe**

COMPONENTE	PARÁMETROS	$P^*$ (MPa)	$T^*$ (K)	$\rho^* \cdot 10^{-3}$ (kg·m <sup>-3</sup> )	$\gamma$ (mN·m <sup>-1</sup> )
ACETONA $\gamma_{exp}=24,02$	S-L	533,1	482,4	0,916	24,44
	Ajuste PVT	481,1	477,9	0,927	24,05
n-HEXANO $\gamma_{exp}=17,95$	S-L	297,9	476	0,775	17,88
	Ajuste PVT	365,3	465,4	0,775	—
ETANOL $\gamma_{exp}=21,90$	S-L	1069	413	0,963	31,85
	Ajuste PVT	365,9	597	0,878	22,15
H <sub>2</sub> O $\gamma_{exp}=71,78$	S-L	2687	623	1,105	72,03
	Ajuste PVT	260,8	2250,8	1,012	72,03
PPG400 $\gamma_{exp}=32,32$	S-L	461,4	529	1,093	31,70
	Ajuste PVT	454,5	553,3	1,101	35,50
PEG200 $\gamma_{exp}=38,42$	S-L	605	541	1,172	38,70
	Ajuste PVT	533,3	628,8	1,220	38,76
PEO-PPO-PEO $\gamma_{exp}=32,8$	Ajuste PVT	466,0	557,2	1,123	32,92

$T^*$ ,  $P^*$ ,  $\rho^*$ : parámetros característicos de Sanchez-Lacombe (SL) y ajustados a la superficie p- $\rho$ -T (PVT).

Puede observarse que el valor calculado de la tensión superficial es altamente sensible a los parámetros utilizados, y no puede establecerse un criterio general sobre la preferencia del uso exclusivo de datos p- $\rho$ -T o la inclusión de información de equilibrio líquido vapor. En efecto, para valores habituales de  $\tilde{\kappa}$  no ha sido posible acercarse a los valores experimentales de la tensión superficial de la acetona, el etanol o el PPG cuando se emplean los parámetros proporcionados por Sanchez y Lacombe, mientras que en el caso del n-hexano, los valores obtenidos de p- $\rho$ -T conducen a valores de tensión físicamente absurdos. Esto no es más que el reflejo de la necesidad de reproducir bien la densidad de las fases de coexistencia (p- $\rho$ -T) y el potencial químico de equilibrio (equilibrio líquido-vapor). Esto convierte a los datos de tensión superficial en un valioso instrumento para determinar  $p^*$ ,  $\rho^*$  y  $T^*$ , junto con los habituales PVT empleados en esta memoria y los de equilibrio líquido-vapor ponderados de forma preferente por Sanchez y Lacombe. El caso del H<sub>2</sub>O parece especialmente ilustrativo de la dificultad en la obtención unívoca de estos parámetros debido a la gran correlación existente entre  $p^*$  y  $T^*$ . La obtención de datos de tensión en un amplio intervalo de temperatura mejoraría sin duda la capacidad de obtención de parámetros característicos como puede verse en la Figura 5.19. En ella se ha representado la variación teórica de la tensión superficial para H<sub>2</sub>O y acetona a partir de los dos conjuntos de parámetros característicos. Este cálculo es meramente

ilustrativo, puesto que se realizaron con el parámetro  $\tilde{\kappa}$  calculado a 298,15K, cuando Foser (1980) muestra que existe una ligera dependencia de éste con la temperatura. En la figura puede observarse que ambas predicciones divergen para el H<sub>2</sub>O, con lo que la obtención de datos experimentales a distintas temperaturas sería crucial para determinar qué tipo de parámetros proporciona una mejor descripción del *bulk* para la posterior predicción de tensiones. No sucede lo mismo, sin embargo, para la acetona. A pesar de que los parámetros SL proporcionan un valor de la tensión a 298,15K menos exacto que los PVT, ambos dan como resultado tendencias similares en la variación con la temperatura.

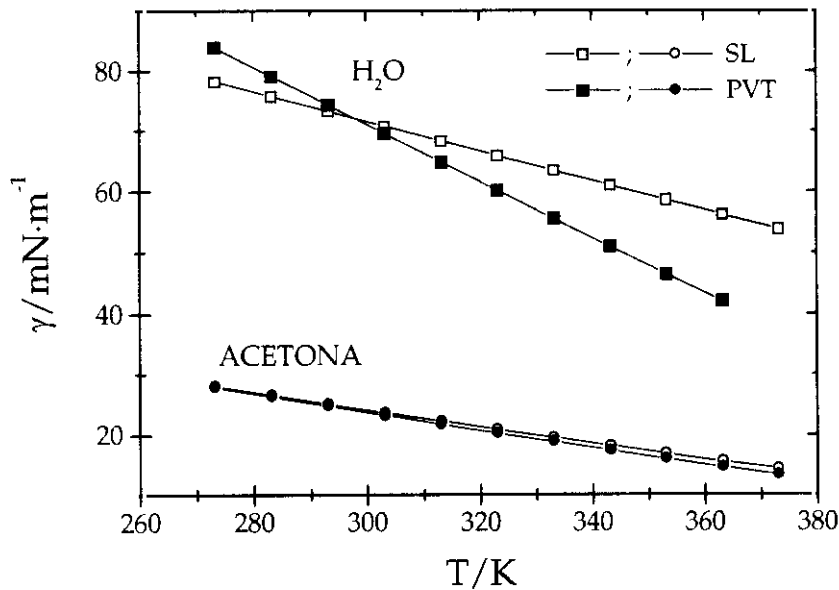


Figura 5.19 Predicción teórica de la variación con la temperatura de la tensión superficial calculada a partir de los parámetros característicos de Sanchez-Lacombe (SL) y los obtenidos del ajuste de los datos PVT.

Basándose en el formalismo de la teoría del gradiente cuadrado, Sanchez (1983) ha propuesto una correlación universal para la tensión superficial:

$$\gamma \cdot (\kappa_T / \rho)^{1/2} = A_0^{1/2} \quad (5.61)$$

donde  $A_0$  es una constante universal,  $\kappa_T$  es la compresibilidad isoterma y  $\rho$ , la densidad. Para mezclas es posible extender esta correlación (LUENGO ET AL.: 1988):

$$\gamma \left[ \frac{\sum x_i \kappa_{Ti}}{\sum x_i \rho_i} \right]^{1/2} = A_0^{1/2} \quad (5.62)$$

$$A_0^{1/2} = \varphi_1 A_{0,1}^{1/2} + \varphi_2 A_{0,2}^{1/2} \quad (5.63)$$

Empleando los datos experimentales de los componentes puros, hemos calculado las constantes  $A_{0,i}$  mediante la ecuación (5.61) y se ha predicho la tensión de las mezclas a partir de las ecuaciones (5.62) y (5.63). Para el cálculo del parámetro del polímero P4HS se ha empleado la teoría del gradiente cuadrado junto a los parámetros característicos resultantes del ajuste PVT. La tensión así obtenida sólo es una referencia para el cálculo de las tensiones de la mezcla, puesto que el P4HS es un polímero sólido a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la Figura 5.21 y la Figura 5.22 para los sistemas P4HS+acetona, P4HS+etanol, PPG+etanol y PPG+n-hexano.

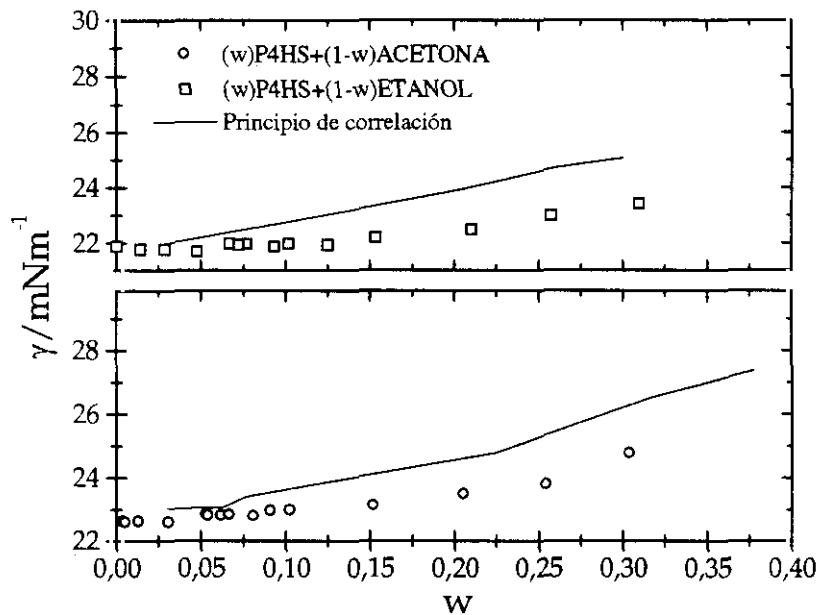


Figura 5.21 Comprobación del principio de correlación para los sistemas P4HS+acetona y P4HS+etanol.

Como puede observarse en la Figura 5.21 y la Figura 5.22 no se hace una buena descripción de las tensiones superficiales de las mezclas mediante la ecuación (5.63). La desviación es especialmente notable en el sistema con n-hexano, en el que no se predice la aparición del mínimo experimental en la tensión superficial. Es de esperar que la ampliación de la ecuación de estado de Sanchez-Lacombe a mezclas y la posterior ampliación a enlaces de hidrógeno mediante la de Panayiotou-Sanchez suponga una importante mejora en el cálculo de tensiones, como ocurría para las medidas de presión de vapor.

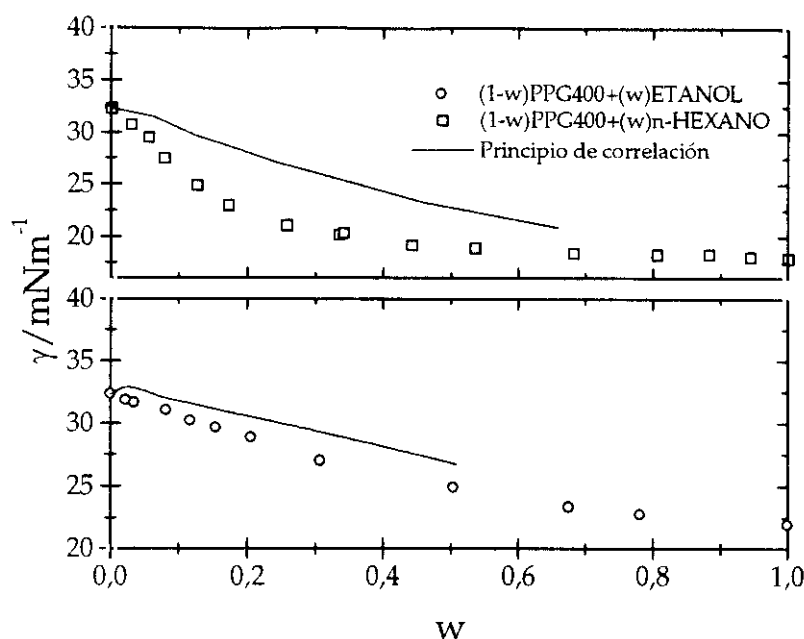


Figura 5.22 Comprobación del principio de correlación para los sistemas PPG+etanol y PPG+n-hexano.

## Recapitulación

En este capítulo se ha realizado una breve y muy general revisión histórica de los modelos aparecidos para el estudio de fluidos y, en concreto, para el estudio de sistemas poliméricos. El análisis se ha centrado en el modelo de red de Sanchez y Lacombe y su ecuación de estado. También se ha desarrollado la modificación de Panayiotou y Sanchez que incluye interacciones específicas mediante enlaces de hidrógeno. Se han contrastado las predicciones teóricas de ambos modelos con los datos experimentales  $p$ - $\rho$ - $T$  obtenidos para todos los sistemas. Excepto para el sistema PPG+n-hexano, ninguno de las dos ecuaciones de estado conducen a una buena descripción de la superficie  $p$ - $\rho$ - $T$ . La mejora mediante la inclusión de enlaces de hidrógeno en el modelo es inapreciable excepto para los sistemas que tienen etanol como disolvente. Con ello se concluye que sólo si el disolvente esta asociado en estado puro la ecuación de Panayiotou y Sanchez mejora los ajustes de la de Sanchez-Lacombe. En general, ambos modelos subestiman el efecto de la presión.

Cuando la complejidad de las interacciones es extrema como en el caso del sistema PPG+H<sub>2</sub>O, no ha sido posible hacer converger ninguno de las modelos a datos con coherencia física. La descripción, sin embargo, del *blend* y de los polímeros puros es muy satisfactoria, y las predicciones de ambos modelos son idénticas.

Se ha empleado la teoría del gradiente cuadrado junto a la ecuación de estado de Sanchez-Lacombe para el cálculo teórico de la tensión superficial de las sustancias puras. Se han utilizado dos conjuntos diferentes de parámetros característicos ( $p^*$ ,  $v^*$ ,

T<sup>o</sup>): los ajustados por Sanchez y Lacombe al equilibrio líquido-vapor y los ajustados a los datos PVT de esta memoria. El parámetro  $\tilde{\kappa}$  se ha ajustado a la mejor convergencia. Los resultados, de calidad diversa, no permiten discernir cuál de los conjuntos es el más apropiado para el cálculo de tensiones. Se ha planteado gráficamente la necesidad de obtener datos de tensión a diferentes temperaturas para la mejor determinación de los parámetros.

Se ha tratado de reproducir las tensiones superficiales de las mezclas aplicando el principio de correlación enunciado por Sanchez (1988). A la vista de los resultados puede concluirse que no se hace una buena descripción de los datos experimentales, especialmente, y como era de esperar, en el sistema con n-hexano en el que se vio la aparición de un punto aneotrópico.

## Bibliografía

- ACREE W.E. (1984), *Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solutions*, Academic Press: New York.
- ANDERKO A. (1989a), *Fluid Phase Equilib.*, 45, 39.
- ANDERKO A. (1989b), *Fluid Phase Equilib.*, 50, 21.
- ANDERSEN H.C. (1973), *J. Chem. Phys.*, 59, 4714.
- ANDERSEN H.C. (1974), *J. Chem. Phys.*, 61, 4985.
- BANASZAK M. (1995), CHEN C.-K., RADOSZ M., *J. Chem. Phys.*, .
- BARKER J.A. (1963), *Lattice Theories of the Liquid State*, Macmillan Publishing Company: New York.
- BONGIORNO V. (1976), SCRIVEN L.E., DAVIS H.T., *J. Coll. Inter. Sci.*, 57, 462.
- BOURREL M. (1988), SCHECHTER R.S. (EDS.), *Microemulsions and Related Systems*, Marcel Dekker, Inc.: New York.
- BURCHARD W. (1990), ROSS-MURPHY S.B. (EDS.), *Physical Networks, Polymers and Gels*, Elsevier Applied Science: London.
- CAHN J.W. (1958), HILLIARD J.E., *J. Chem. Phys.*, 28, 258.
- CHAPMAN W.G. (1990), GUBBINS K.E., JACKSON G., RADOSZ M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709.
- CHEN C.-K. (1993), DURAN M.A., RADOSZ M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 3123.
- CHEN C.-K. (1994), DURAN M.A., RADOSZ M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 306
- CHEN S.-J. (1994), CHIEW Y.C., GAROLECKI J.A., NIELSEN S. RADOSZ M., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 32, 1791.
- COMPOSTIZO A. (1994), CANCHO S., CRESPO A., RUBIO R.G., *Macromolecules*, 27, 3478
- COMPOSTIZO A. (1995), CANCHO S., RUBIO R.G., CRESPO A., *J. Phys Chem.*, 99, 10261
- COMPOSTIZO A. (1998), CANCHO S., RUBIO R.G., CRESPO A., *Recent Research Developments in Physical Chemistry*, en prensa.
- CONDO P.D. (1996), RADOSZ M., *Fluid Phase Equilib.*, 117, 1.
- CRESPO A. (1997), CANCHO S., RUBIO R.G., COMPOSTIZO A., *Macromolecules*, 30, 3389.
- DEE G.T. (1988a), WALSH D.J., *Macromolecules*, 21, 811.
- DEE G.T. (1988b), WALSH D.J., *Macromolecules*, 21, 815.
- DEE G.T. (1992), SAUER B.B., *J. Colloid Interface Sci.*, 152, 85.
- DI BENEDETTO A.T. (1963), *J. Polym. Sci A*, 1, 3459.
- DOLEZALEK F. (1908), *Z. Phys Chem.*, 64, 727.



- DONOHUE M.D. (1978), PRAUSNITZ J.M., *AIChEJ.*, 24, 849.
- ECONOMOU I.G. (1991), DONOHUE M.D., *AIChEJ.*, 37, 1875.
- ELLIOT J.R (1990), SURESH S.J., DONOHUE M.D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1476.
- FINCK U. (1992), WOHLFARTH C., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 179.
- FLORY P.J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, New York.
- FLORY P.J. (1964), ORWOLL R.A., VRIJ A., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3507.
- FOLIE B. (1995), RADOSZ M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1501.
- FREEMAN P.I. (1960), ROWLINSON J.S., *Polymer*, 1, 20.
- GREGG C.J: (1994a), STEIN F.P, RADOSZ M., *Macromolecules*, 27, 4972; 4981.
- GREGG C.J: (1994b), STEIN F.P, RADOSZ M., *J. Phys. Chem.*, 98, 10634.
- GUGGENHEIM E.A. (1952), *Mixtures*, Oxford University Press: London..
- GUGGENHEIM E.A. (1966), *Application of Statistical Mechanics*, Oxford University Press: London..
- GUGGENHEIM E.A. (1966), *Applications of Statistical Mechanics.*, Oxford University Press: Oxford.
- GUPTA R.B. (1991), PANAYIOTOU C., SANCHEZ I.C.; JOHNSTON K.P., *AIChE Annual Meeting*, Los Angeles.
- HARTMANN B (1985), HAQUE M. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1553.
- HEIDEMANN R. A. (1976), PRAUSNITZ J.M., *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, 73, 1773.
- HINO T. (1994), SONG Y., PRAUSNITZ J.M., *Macromolecules*, 27, 5681.
- HIRSCHFELDER J.O. (1954), CURTISS C.F., BIRD R.B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley: Nueva York.
- HUANG S.H. (1990), RADOSZ M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2284.
- HUANG S.H. (1991), RADOSZ M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1994.
- HUYSKENS P.L. (1988), HOWLAIT-PIRSON M.C., SIEGEL G.G., KAPUKU F., *J. Phys Chem.*, 92, 6341.
- IKONOMOU G.D. (19986), DONOHUE M.D., *AIChEJ.*, 32, 1716.
- KIRAN E. (1944), *NATO ASI Series, Series E*, Vol. 273 Kluwer Academic Publishers: Dordrecht.
- KLEINTJENS A.L. (1980), KONINGSVELD R., *Col. Polym. Sci.* , 258, 711.
- KOHLER F. (1974), *In Structure of Water and Aqueous Solutions*, Luk W.A.P., Ed. Verlag Chemie: Weinheim.
- KRETSCHMER C.B. (1954), WIEBE R., *J. Chem. Phys.*, 22, 1697.
- LANDAU L.D. (1960), LIFSHITZ E.M., *Electrodynamics of Continuous Media*, , Pergamon: Oxford.
- LENNARD-JONES J.E. (1937), DEVONSHIRE A.F., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 163, 53.

- LEWIS M.B. (1956), SIEGERT J.F., *Phys. Rev.*, 101, 1227.
- LUENGO G (1994), RUBIO R.G., PANAYIOTOU C., SANCHEZ I.C., *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 1043
- MARSH K. (1985), KOHLER F., *J. Mol. Liquids*, 30, 13.
- MORRIS W.O. (1987), VIMALCHAND P., DONOHUE M.D., *Fluid Phase Equilib.*, 32, 103.
- PAINTER P.C. (1989), PARK Y. COLEMAN M.M., *Macromolecules*, 22, 570.
- PANAYIOTOU C. (1982), VERA J.H., *Polym. Eng. Sci.*, 22, 345.
- PANAYIOTOU C. (1990), *Fluid Phase Equilib.*, 56, 171.
- PANAYIOTOU C. (1991a), SANCHEZ I.C., *Macromolecules*, 24, 6231.
- PANAYIOTOU C. (1991b), SANCHEZ I.C., *J. Phys. Chem.*, 95, 10090
- PAUL R. (1967), DI BENEDETTO A.T., *J. Polym. Sci. C*, 16, 1269.
- POSER C.I. (1979), SANCHEZ I.C., *J. Colloid Interface Sci.*, 69, 539.
- POSER C.I. (1980), *Interfacial Tension Theory for Low Molecular Weight and Polymer Systems.*, Tesis doctoral publicada en (1987) por UMI: Michigan.
- PRADHAN D. (1994), CHEN C.-K., RADOSDZ M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1984
- FRAUSNITZ J.M. (1986), LICHTENTHALER R.N., DE AZEVEDO E.G., *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 2<sup>nd</sup>. Ed. Prentice-Hall: Englewood-Cliffs.
- PRIGOGINE I. (1953), TRAPPENIERS N. MATHOT V. , *Disc. Faraday Sci.*, 15, 93.
- PRIGOGINE I. (1957), BELLEMANS A., MATHOT V., *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland: Amsterdam.
- RADOSDZ M. (1993), EP 489 574 A2 10.
- RADOSDZ M. (1994), *Supercritical Fluids*, Kiran E. y Levelt Sengers J.M.H. (Eds.), Kluwer Academic Publishers: Paises Bajos.
- REICHARDT C. (1988), *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH.: Weinheim.
- RODGERS P.A. (1993), *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 1061.
- ROWLINSON J.S. (1982), WIDOM B., *Molecular theory of Capillarity*, a, Clarendon: Oxford.
- RUDOLF B. (1996), OUGIZAWA T., INOUE T., *Acta Polymerica*, 47, 520.
- SANCHEZ I.C (1974), LACOMBE R.H., *Nature*, 252, 381.
- SANCHEZ I.C (1976a), LACOMBE R.H., *J. Phys. Chem.*, 80(21), 2352.
- SANCHEZ I.C (1976b), LACOMBE R.H., *J. Phys. Chem.*, 80(23), 2568.
- SANCHEZ I.C (1983), POSER C.I. , *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*, , Vol. 1. K.L. Mittal Ed., Plenum: Nueva York.
- SANCHEZ I.C.(1978), LACOMBE R.H., *Macromolecules*, 11(6), 1145.
- SAUER B.B. (1994), DEE G.T., *J. Colloid Interface Sci.*, 162, 25.

- SIKORA A. (1993), KARASZ F.E., *Macromolecules*, 26, 3438.
- SIMHA R. (1969), SOMCYNKY T., *Macromolecules*, 2, 342.
- SIMHA R. (1977), *Macromolecules*, 10, 1025.
- SONG Y. (1994), LAMBERT S.M., FRAUSNITZ J.M., *Chem. Eng. Sci.*, 49, 2765.
- SY-SIONG-KIAO R. (1995), CARUTHERS J.M., CHAO K.C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, .
- TOMPA H. (1953), *J. Chem. Phys.*, 21, 250.
- TWU C.H. (1993), COON J.E., CUNNINGHAM J.R., *Fluid Phase Equilib.*, 82, 1993.
- VAN DER WAALS J.D. (1893), *Verhandel. Konink. Akad. Weten., Amsterdam (Sect. 1)*, 1(8), 56.
- VEYTSMAN B.A. (1990), *J. Phys. Chem.*, 94, 8499.
- VINOGRADOV S. (1971), LINNELL R., *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold Co.: New York.
- WALTER H. (1985), BROOKS D., FISHER D. (EDS.), *Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems*, Academic Press: New York.
- WERTHEIM M.S. (1984), *J. Stat. Phys.*, 35, 35.
- WERTHEIM M.S. (1986), *J. Stat. Phys.*, 42, 459.
- WIEHE I.A. (1967), BAGLEY E.B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6, 209.
- WOHLFARTH C. (1993), *Makromol. Chem., Theory Simul.*, 2, 605.
- XIONG Y. (1995), KIRAN E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 1805.
- YANG A.J.M. (1976), FLEMING P.D., GIBBS J.H., *J. Chem. Phys.*, 64, 3732.



# Resumen y conclusiones

En la memoria que aquí concluye se ha realizado un estudio sistemático de los enlaces de hidrógeno en las disoluciones de polímeros y sus efectos sobre la superficie p-p-T. Se ha empleado como técnica fundamental la densitometría de tubo vibrante a alta presión en los intervalos  $0 \leq p/\text{MPa} \leq 40$  y  $298,15 \leq T/\text{K} \leq 328,15$ . Los polímeros utilizados son el poli(4-hidroxiestireno) y el polipropilenglicol, de masas moleculares 30000 y 400, respectivamente. Ambos se han estudiado en combinación con tres disolventes de polaridad diferente: acetona, tetrahidrofurano y etanol para el P4HS, y n-hexano, etanol y agua para el PPG. Para todos los sistemas se han obtenido las magnitudes de exceso y su variación con la presión. El comportamiento del PPG se ha comparado con otro de similar estructura y polaridad, el polietilenglicol, y con el copolímero formado por unidades de ambos: PEO-PPO-PEO. También se ha comparado éste último con la mezcla polimérica PEG+PPG en idéntica proporción a la que existe en el copolímero. Para todos los sistemas estudiados se han probado dos leyes de universalidad según las cuales existe una respuesta universal de los sistemas fluidos frente a la compresión isoterma y los datos PVT convergen a una única curva descrita por un solo parámetro, obteniéndose resultados diversos. Por otra parte, se ha medido la tensión superficial de los sistemas a 298,15K empleando el método de Wilhemy, lo que ha revelado la existencia de puntos aneótrpos en sistemas de diferente polaridad. Con los datos PVT se ha probado la validez de dos ecuaciones de

estado teóricas: la de Sanchez–Lacombe, que no incluye interacciones específicas, y la de Panayiotou–Sanchez, ampliación de la anterior a sistemas con enlaces de hidrógeno. Por último, empleando la teoría del gradiente cuadrado y la ecuación de Sanchez–Lacombe, se han calculado teóricamente los valores de tensión superficial medidos de forma experimental y se han comparado los resultados obtenidos empleando parámetros característicos ajustados a los datos PVT experimentales con los obtenidos del ajuste a datos de equilibrio líquido–vapor de Sanchez–Lacombe.

Seguidamente se presentan los resultados y las conclusiones más relevantes de este trabajo.

- La diferencia en volumen libre entre polímero y disolvente hace que en todos los sistemas la compresibilidad de las muestras disminuya cuando aumenta la proporción de polímero. Esa diferencia es menor en los sistemas con etanol y H<sub>2</sub>O, en los que el disolvente está asociado en estado puro. La elevada diferencia, por otra parte, entre el peso molecular del P4HS y del PPG hace que el efecto de la presión sobre sistemas con este último sea menor. El sistema menos compresible es el PPG+ H<sub>2</sub>O.
- Los resultados de la comparación entre el copolímero y el *blend* PEG+PPG muestran que la densidad a bajas presiones es independiente del peso molecular para polímeros con grupos –OH finales, puesto que se reduce el volumen de los segmentos extremos. La ruptura de enlaces de hidrógeno a altas presiones aumenta los grados de libertad de los grupos extremos y disminuye su densidad.
- Los volúmenes de exceso negativos para los sistemas P4HS+etanol, P4HS+acetona, P4HS+THF, PPG+etanol y PPG+ H<sub>2</sub>O revelan la existencia de fuertes interacciones en la disolución. Se ha observado una elevada diferencia en la magnitud del volumen de exceso entre los sistemas P4HS+etanol y P4HS+acetona/THF. La formación en los últimos sistemas de enlaces de hidrógeno de diferente naturaleza a la que existe en el P4HS puro ha servido para justificar dicho resultado.
- La variación del volumen de exceso frente a la presión para el sistema PPG+n–hexano presenta una forma inusual. Los valores negativos de  $V^E$  a bajas presiones, a pesar de la ausencia de interacciones cruzadas, se ha justificado por la formación de estructuras cíclicas más densas en el PPG.
- La entalpía y la energía libre de Gibbs de exceso calculadas para cada sistema presentan variaciones cualitativamente similares con la presión en los sistemas P4HS+etanol, P4HS+acetona, PPG+etanol y PPG+ H<sub>2</sub>O. Todos ellos muestran que el proceso de disolución es exotérmico. Para el sistema PPG+n–hexano, sin embargo, el valor de  $\Delta H^E$  es positivo y creciente con la presión, como corresponde a un sistema sin interacciones cruzadas. La ausencia de datos a diferentes temperaturas para el sistema P4HS+THF ha impedido el cálculo de  $\Delta H^E$ .
- Los datos  $p$ – $\rho$ – $T$  de los sistemas en general, muestran una mayor convergencia a la curva del principio de superposición que a la ley de estados correspondientes para el módulo de *bulk*. La dispersión de los puntos en las representaciones de esta última es tanto mayor cuanto mayor

es la anisotropía del sistema –mayor número de interacciones–, previsible dada la formulación del modelo. La calidad de los ajustes para el principio de superposición se encuentra, en general, en las cercanías del error experimental. El sistema PPG+H<sub>2</sub>O constituye una excepción y se ha justificado aludiendo a la diferente respuesta ante la compresión de los componentes puros.

- El principio de superposición, asimismo, describe correctamente el comportamiento  $p$ – $\rho$ – $T$  de los polímeros puros, el copolímero y los *blends* PEG+PPG y P4HS+PVAc. Todos los datos convergen a la misma curva, independientemente de las distintas características químicas de las sustancias.
- Los datos de tensión superficial muestran el carácter tensioactivo del PPG y del copolímero PEO–PPO–PEO. El sistema PPG+n–hexano presenta un mínimo en la tensión superficial o punto aneotrópico. También existe una tendencia similar, menos evidente, en el sistema P4HS+etanol, lo que impide la asociación directa de este fenómeno a la existencia de interacciones en los sistemas.
- La comparación de las predicciones teóricas con los datos experimentales PVT muestra que la inclusión de los enlaces de hidrógeno a través de la ecuación de estado de Panayiotou y Sanchez mejora la descripción de la superficie  $p$ – $\rho$ – $T$  sólo si el disolvente está autoasociado. Ninguno de los modelos hace una descripción satisfactoria de dicha superficie y, en general, ambos subestiman el efecto de la presión sobre el volumen de las muestras. Los datos de equilibrio líquido–vapor son más sensibles a las características de los modelos y la mejora por la inclusión de enlaces de hidrógeno es evidente.
- La teoría del gradiente cuadrado junto a la ecuación de Sanchez y Lacombe para el cálculo de la tensión superficial de sustancias puras arroja resultados diferentes con los parámetros característicos ( $p^*$ ,  $v^*$ ,  $T$ ) ajustados a equilibrio líquido–vapor y los ajustados a datos PVT. Se ha planteado la necesidad de obtener datos de tensión superficial a diferentes temperaturas para mejorar la determinación de dichos parámetros.





# Apéndice

LOS DATOS EXPERIMENTALES EN TABLAS



(1-x)PPG400+(x)n-Hexano							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
<b>PPG400</b>							
1.0045	0,34	0.9965	0,51	0.9884	0,43	0.9803	0,38
1.0050	1,17	0.9971	1,74	0.9881	0,77	0.9806	0,77
1.0055	1,83	0.9983	3,70	0.9897	2,83	0.9822	3,09
1.0067	3,92	1.0002	6,38	0.9907	4,39	0.9834	4,72
1.0077	5,96	1.0013	7,95	0.9918	5,93	0.9849	7,15
1.0091	7,83	1.0026	10,05	0.9933	8,10	0.9870	10,26
1.0099	9,19	1.0037	11,71	0.9947	10,27	0.9885	12,47
1.0115	11,88	1.0049	13,37	0.9963	12,88	0.9896	14,14
1.0128	14,18	1.0066	16,50	0.9981	15,70	0.9910	16,37
1.0143	16,66	1.0079	18,79	0.9994	17,81	0.9928	19,27
1.0155	18,74	1.0092	20,99	1.0013	20,77	0.9943	21,75
1.0166	21,03	1.0102	22,85	1.0023	22,53	0.9957	24,17
1.0176	22,94	1.0115	25,18	1.0033	24,22	0.9971	26,59
1.0189	25,35	1.0126	27,01	1.0042	25,99	0.9989	29,47
1.0200	27,58	1.0136	28,92	1.0052	27,79	0.9997	30,97
1.0208	28,88	1.0146	30,95	1.0062	29,60	1.0010	33,30
1.0224	31,97	1.0155	32,63	1.0070	30,89	1.0021	35,18
1.0239	35,04	1.0165	34,47	1.0078	32,47	1.0034	37,47
1.0248	37,00	1.0175	36,74	1.0090	34,49	1.0044	39,29
1.0260	39,40	1.0190	39,11	1.0100	36,30		
				1.0115	39,26		
<b>n-hexano</b>							
0.6590	0,23	0.6494	0,23	0.6406	0,27	0.6315	0,08
0.6602	1,57	0.6507	1,42	0.6420	1,51	0.6332	1,56
0.6625	3,79	0.6531	3,59	0.6439	3,02	0.6333	3,15
0.6647	6,04	0.6553	5,58	0.6463	5,29	0.6378	5,03
0.6671	8,57	0.6568	7,00	0.6476	7,15	0.6401	6,99
0.6693	10,90	0.6584	8,57	0.6507	9,06	0.6423	8,88
0.6713	13,18	0.6600	10,16	0.6529	11,19	0.6445	10,86
0.6729	14,97	0.6620	12,21	0.6552	13,45	0.6469	13,11
0.6751	17,58	0.6640	14,24	0.6569	15,13	0.6492	15,15
0.6775	20,61	0.6660	16,53	0.6593	17,62	0.6515	17,40
0.6793	22,79	0.6685	19,23	0.6607	19,22	0.6537	19,66
0.6830	26,93	0.6704	21,50	0.6627	21,31	0.6557	21,77
0.6845	29,32	0.6722	23,61	0.6643	23,08	0.6578	24,02
0.6860	31,69	0.6745	26,42	0.6661	25,23	0.6597	26,16
0.6878	34,27	0.6762	28,50	0.6679	27,34	0.6617	28,29
0.6893	36,54	0.6775	30,28	0.6693	29,08	0.6633	30,35
0.6912	39,26	0.6791	32,40	0.6706	30,60	0.6650	32,26
		0.6807	34,66	0.6723	32,81	0.6666	34,14
		0.6829	37,26	0.6740	35,04	0.6686	36,73
		0.6843	39,33	0.6754	36,85	0.6704	39,04
				0.6772	39,16		

(1-x)PPG400+(x)n-Hexano							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
<b>x=0,89964</b>							
0.7464	0.26	0.7369	0.26	0.7283	0.40	0.7193	0.22
0.7470	.87	0.7385	1.70	0.7298	1.68	0.7202	1.05
0.7476	1.83	0.7397	2.88	0.7315	3.48	0.7221	2.84
0.7490	3.34	0.7415	4.73	0.7336	5.49	0.7245	4.96
0.7504	4.85	0.7434	6.78	0.7357	7.60	0.7264	6.63
0.7517	6.26	0.7449	8.38	0.7377	9.55	0.7284	8.48
0.7538	8.66	0.7469	10.57	0.7395	11.44	0.7294	10.18
0.7560	11.21	0.7493	13.27	0.7411	13.22	0.7321	12.21
0.7580	13.61	0.7512	15.39	0.7433	15.39	0.7345	14.67
0.7597	15.98	0.7534	17.95	0.7451	17.35	0.7368	17.14
0.7600	16.13	0.7554	20.47	0.7468	19.58	0.7391	19.57
0.7620	18.75	0.7572	22.66	0.7484	21.47	0.7408	21.34
0.7643	21.64	0.7592	25.23	0.7499	23.33	0.7435	24.67
0.7661	24.13	0.7607	27.31	0.7513	25.04	0.7451	26.65
0.7674	25.98	0.7623	29.35	0.7529	27.03	0.7474	29.42
0.7691	28.37	0.7641	31.92	0.7546	29.18	0.7493	31.79
0.7704	30.13	0.7658	34.25	0.7560	31.05	0.7513	34.33
0.7719	32.31	0.7674	36.57	0.7573	32.77	0.7529	36.41
0.7732	34.23	0.7692	39.17	0.7588	34.84	0.7548	39.14
0.7748	36.57			0.7603	36.93		
0.7764	39.06			0.7604	36.96		
				0.7621	39.30		
<b>x=0,79920</b>							
0.8090	0.19	0.7999	0.39	0.7909	0.16	0.7823	0.23
0.8101	1.73	0.8017	2.52	0.7913	0.55	0.7832	1.05
0.8118	3.88	0.8041	5.02	0.7918	1.25	0.7843	2.39
0.8149	7.46	0.8061	7.33	0.7931	2.63	0.7863	4.43
0.8168	9.77	0.8081	9.43	0.7946	4.23	0.7885	6.64
0.8187	12.24	0.8099	11.74	0.7966	6.29	0.7904	8.73
0.8207	14.88	0.8116	13.75	0.7980	7.96	0.7928	11.17
0.8219	16.53	0.8133	15.82	0.7999	10.06	0.7948	13.34
0.8232	18.28	0.8148	17.90	0.8021	12.48	0.7965	15.30
0.8247	20.35	0.8165	20.06	0.8041	14.82	0.7983	17.43
0.8261	22.35	0.8180	22.05	0.8065	17.65	0.8001	19.53
0.8273	24.26	0.8194	24.03	0.8083	19.92	0.8017	21.48
0.8275	24.23	0.8208	25.94	0.8104	22.52	0.8035	23.71
0.8284	25.79	0.8211	26.40	0.8119	24.49	0.8050	25.59
0.8307	29.00	0.8222	27.92	0.8135	26.74	0.8068	27.91
0.8323	31.36	0.8228	28.93	0.8151	28.74	0.8084	29.94
0.8336	33.44	0.8238	30.32	0.8166	30.84	0.8102	32.32
0.8359	36.99	0.8247	31.49	0.8182	33.14	0.8120	34.93
0.8361	37.39	0.8266	34.23	0.8197	35.30	0.8137	37.16
0.8363	37.70	0.8275	35.59	0.8210	37.17	0.8153	39.41
0.8367	38.45	0.8294	38.52	0.8224	39.36		

(1-x)PPG400+(x)n-Hexano							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
<b>x=0,59756</b>							
0.8919	0.13	0.8832	0.19	0.8749	0.27	0.8664	0.31
0.8922	0.68	0.8835	0.90	0.8753	1.00	0.8668	1.01
0.8927	1.30	0.8842	1.67	0.8762	2.37	0.8676	2.03
0.8956	3.37	0.8857	3.68	0.8777	4.10	0.8695	4.12
0.8972	7.63	0.8872	5.53	0.8796	6.56	0.8712	6.08
0.8985	9.43	0.8886	7.33	0.8821	9.59	0.8729	8.06
0.8997	11.05	0.8907	10.11	0.8838	11.79	0.8744	10.07
0.9010	12.99	0.8924	12.33	0.8854	13.81	0.8762	12.30
0.9023	15.03	0.8938	14.39	0.8869	15.86	0.8779	14.44
0.9036	16.82	0.8952	16.39	0.8887	18.33	0.8793	16.22
0.9049	18.83	0.8967	18.58	0.8901	20.39	0.8810	18.54
0.9060	20.67	0.8983	20.78	0.8916	22.53	0.8826	20.68
0.9072	22.60	0.8998	23.11	0.8933	25.00	0.8841	22.73
0.9086	24.82	0.9014	25.58	0.8946	26.92	0.8857	25.05
0.9096	26.53	0.9028	27.79	0.8956	28.50	0.8873	27.22
0.9112	29.02	0.9040	29.74	0.8969	30.42	0.8885	29.10
0.9124	31.11	0.9057	32.22	0.8983	32.67	0.8902	31.56
0.9139	33.32	0.9073	34.80	0.8990	33.80	0.8914	33.39
0.9152	35.67	0.9086	37.00	0.9012	36.72	0.8926	35.31
0.9163	37.56	0.9099	39.22	0.9020	38.54	0.8942	37.57
0.9173	39.31					0.8954	39.55
<b>x=0,50500</b>							
0.9185	0.11	0.9099	0.12	0.9016	0.27	0.8934	0.23
0.9195	1.50	0.9105	0.85	0.9025	1.43	0.8939	0.90
0.9209	3.52	0.9110	1.48	0.9033	2.46	0.8951	2.39
0.9217	4.82	0.9120	2.81	0.9050	4.49	0.8966	4.19
0.9232	7.00	0.9131	4.44	0.9061	6.20	0.8980	6.10
0.9243	8.61	0.9143	6.07	0.9076	8.20	0.8996	8.29
0.9255	10.52	0.9154	7.68	0.9091	10.24	0.9011	10.25
0.9271	12.84	0.9167	9.41	0.9107	12.47	0.9025	11.98
0.9287	15.42	0.9183	10.70	0.9122	14.61	0.9040	14.03
0.9303	17.83	0.9195	13.37	0.9134	16.24	0.9053	15.90
0.9320	20.55	0.9207	15.20	0.9151	18.71	0.9068	17.80
0.9336	23.27	0.9219	17.04	0.9163	20.53	0.9082	19.98
0.9352	25.96	0.9231	18.81	0.9176	22.45	0.9096	21.98
0.9363	27.72	0.9244	20.78	0.9191	24.74	0.9110	24.03
0.9383	31.14	0.9254	22.20	0.9206	27.05	0.9124	25.95
0.9396	33.51	0.9269	24.68	0.9220	29.26	0.9139	28.28
0.9402	34.56	0.9286	27.43	0.9234	31.49	0.9152	30.31
0.9417	37.20	0.9301	29.81	0.9246	33.42	0.9167	32.48
0.9429	39.34	0.9315	32.19	0.9257	35.13	0.9181	34.71
		0.9331	34.85	0.9268	37.03	0.9191	36.40
		0.9344	37.04	0.9281	39.09	0.9210	39.19
		0.9356	39.22				

(1-x)PPG400+(x)n-Hexano					
10 <sup>-3</sup> ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K	
				T=328,15K	
<b>x=0,39688</b>					
0.9437	0.10	0.9352	0.07	0.9270	0.21
0.9438	0.40	0.9356	0.93	0.9276	1.19
0.9443	1.30	0.9365	2.13	0.9291	3.27
0.9460	3.78	0.9378	3.97	0.9306	5.32
0.9468	5.06	0.9393	6.01	0.9319	7.13
0.9482	7.22	0.9405	7.88	0.9333	9.22
0.9482	7.23	0.9420	10.06	0.9350	11.34
0.9492	8.75	0.9435	12.15	0.9360	12.74
0.9509	11.35	0.9453	14.89	0.9374	14.85
0.9522	13.28	0.9467	17.08	0.9388	17.02
0.9531	14.76	0.9467	17.13	0.9399	18.72
0.9543	16.77	0.9481	19.33	0.9413	20.80
0.9553	18.84	0.9495	21.46	0.9426	22.85
0.9566	20.69	0.9508	23.69	0.9441	25.17
0.9573	22.22	0.9524	26.20	0.9449	26.65
0.9593	25.12	0.9538	28.49	0.9464	29.17
0.9608	27.87	0.9550	30.56	0.9476	30.89
0.9621	30.10	0.9562	32.70	0.9487	32.81
0.9641	33.76	0.9575	34.64	0.9499	34.79
0.9657	36.76	0.9584	36.50	0.9513	36.97
0.9672	39.35	0.9595	38.43	0.9527	39.30
<b>x=0,23507</b>					
0.9733	0.42	0.9649	0.38	0.9567	0.17
0.9739	1.19	0.9654	1.23	0.9569	0.64
0.9746	2.72	0.9660	2.41	0.9573	1.36
0.9763	5.31	0.9676	4.65	0.9581	2.71
0.9776	7.58	0.9689	6.64	0.9590	4.14
0.9787	9.50	0.9705	9.03	0.9608	6.46
0.9797	11.01	0.9733	13.40	0.9620	8.18
0.9811	13.32	0.9747	15.67	0.9634	10.49
0.9834	17.37	0.9763	18.35	0.9646	12.38
0.9846	19.45	0.9778	20.73	0.9659	14.30
0.9863	22.49	0.9792	23.09	0.9674	16.41
0.9881	25.47	0.9804	25.10	0.9688	18.63
0.9892	27.60	0.9819	27.84	0.9702	20.91
0.9901	29.21	0.9834	30.46	0.9715	23.14
0.9912	31.12	0.9844	32.34	0.9724	24.71
0.9929	34.34	0.9857	34.53	0.9736	26.47
0.9940	36.58	0.9873	37.54	0.9748	28.52
0.9952	38.86	0.9884	39.33	0.9758	30.27
				0.9770	32.36
				0.9783	34.64
				0.9795	36.65
				0.9809	39.14

x: fracción molar de disolvente; ρ: densidad; P: presión; T: temperatura.

(1-x)PPG400+(x)Etanol							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
<b>x=0,89978</b>							
0,8871	0,06	0,8784	0,11	0,8700	0,16	0,8616	0,16
0,8875	0,36	0,8789	0,63	0,8711	1,50	0,8626	1,39
0,8881	1,31	0,8797	1,67	0,8725	3,37	0,8647	3,66
0,8897	3,81	0,8811	3,55	0,8746	5,49	0,8661	5,48
0,8911	5,83	0,8825	5,38	0,8755	7,11	0,8676	7,48
0,8924	7,73	0,8842	7,69	0,8772	9,33	0,8693	9,59
0,8938	9,55	0,8854	9,33	0,8786	11,26	0,8710	11,79
0,8952	11,57	0,8868	11,96	0,8800	13,16	0,8723	13,56
0,8964	13,46	0,8886	13,91	0,8816	15,44	0,8733	15,20
0,8972	14,78	0,8897	15,31	0,8831	17,64	0,8750	17,16
0,8983	16,38	0,8912	17,41	0,8849	20,01	0,8763	18,93
0,8993	17,92	0,8925	19,55	0,8862	21,82	0,8778	21,10
0,9008	20,23	0,8937	21,29	0,8873	23,37	0,8792	22,86
0,9019	22,10	0,8952	23,62	0,8885	25,26	0,8799	23,92
0,9031	23,91	0,8964	25,63	0,8899	27,58	0,8811	25,56
0,9042	25,89	0,8978	27,72	0,8910	29,29	0,8825	27,66
0,9055	27,97	0,8994	30,24	0,8925	31,56	0,8837	29,69
0,9068	30,09	0,9018	34,23	0,8937	33,49	0,8852	31,92
0,9079	32,00	0,9030	36,27	0,8947	34,99	0,8864	33,69
0,9089	33,80	0,9047	39,03	0,8962	37,31	0,8876	35,56
0,9111	37,67			0,8975	39,55	0,8889	37,72
0,9118	39,08					0,8900	39,46
<b>x=0,78808</b>							
0,9345	0,36	0,9258	0,04	0,9174	0,20	0,9091	0,27
0,9336	2,26	0,9262	0,97	0,9177	0,72	0,9093	0,43
0,9369	4,16	0,9272	2,34	0,9187	2,10	0,9104	1,95
0,9389	7,40	0,9293	5,42	0,9202	4,16	0,9116	3,47
0,9402	9,44	0,9313	8,32	0,9215	5,95	0,9129	5,37
0,9402	9,29	0,9337	11,74	0,9231	8,14	0,9144	7,38
0,9416	11,34	0,9361	15,31	0,9245	10,17	0,9160	9,52
0,9426	13,10	0,9376	17,90	0,9262	12,61	0,9176	11,80
0,9438	15,05	0,9388	19,82	0,9277	14,92	0,9190	13,77
0,9451	17,09	0,9401	21,87	0,9292	17,20	0,9203	15,56
0,9463	19,10	0,9414	24,07	0,9311	20,09	0,9216	17,42
0,9471	20,78	0,9427	26,35	0,9323	21,98	0,9231	19,68
0,9485	23,11	0,9440	28,44	0,9337	23,98	0,9244	21,72
0,9500	25,44	0,9452	30,52	0,9354	26,79	0,9257	23,77
0,9512	27,39	0,9464	32,73	0,9363	28,38	0,9271	25,71
0,9522	29,23	0,9477	34,92	0,9377	30,57	0,9283	27,81
0,9530	30,98	0,9492	37,24	0,9390	32,74	0,9298	30,11
0,9544	33,44	0,9504	39,38	0,9403	35,22	0,9313	32,51
0,9553	34,99			0,9416	37,17	0,9328	34,65
0,9563	36,88			0,9429	39,46	0,9343	37,16
0,9577	39,41					0,9355	39,31

(1-x)PPG400+(x)Etanol							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
<b>x=0,60921</b>							
0.9688	0.18	0.9602	0.02	0.9522	0.30	0.9439	0.22
0.9690	0.69	0.9609	0.93	0.9528	1.08	0.9446	1.27
0.9703	2.81	0.9617	2.27	0.9542	3.32	0.9462	3.39
0.9714	4.57	0.9630	4.40	0.9553	5.00	0.9475	5.27
0.9725	6.34	0.9646	6.77	0.9569	7.23	0.9488	7.12
0.9737	8.25	0.9657	8.52	0.9583	9.40	0.9499	8.96
0.9749	10.28	0.9672	10.63	0.9595	11.31	0.9510	10.59
0.9762	12.45	0.9690	13.33	0.9607	13.13	0.9524	12.48
0.9775	14.44	0.9701	15.23	0.9629	16.53	0.9539	14.57
0.9789	16.88	0.9715	17.63	0.9645	19.16	0.9561	17.57
0.9800	19.10	0.9729	19.82	0.9659	21.37	0.9562	17.75
0.9813	21.18	0.9748	22.97	0.9669	23.16	0.9576	20.19
0.9824	23.18	0.9751	23.50	0.9687	26.04	0.9591	22.54
0.9838	25.73	0.9763	25.70	0.9699	28.19	0.9611	25.86
0.9849	27.77	0.9780	28.69	0.9706	29.04	0.9629	28.87
0.9859	29.53	0.9797	31.80	0.9728	33.25	0.9645	31.54
0.9877	33.01	0.9811	34.16	0.9744	35.86	0.9659	33.83
0.9881	33.95	0.9824	36.60	0.9757	38.62	0.9677	36.98
0.9893	36.24	0.9838	39.14			0.9684	38.26
0.9909	39.18						
<b>x=0,51104</b>							
0.9793	0.24	0.9710	0.33	0.9628	0.35	0.9547	0.34
0.9800	1.39	0.9715	1.16	0.9633	1.06	0.9552	1.19
0.9813	3.62	0.9728	2.99	0.9639	2.16	0.9565	2.94
0.9825	5.66	0.9742	5.14	0.9654	4.20	0.9581	5.17
0.9838	7.67	0.9754	6.97	0.9667	6.07	0.9595	7.32
0.9852	9.95	0.9767	9.04	0.9684	8.52	0.9608	9.11
0.9865	12.07	0.9779	10.99	0.9697	10.70	0.9618	10.78
0.9877	14.15	0.9793	13.12	0.9710	12.76	0.9632	12.88
0.9887	15.99	0.9803	14.92	0.9722	14.68	0.9645	14.59
0.9900	18.29	0.9816	17.04	0.9736	16.80	0.9659	16.62
0.9913	20.57	0.9827	18.83	0.9746	18.55	0.9670	18.45
0.9912	20.46	0.9840	20.97	0.9760	20.78	0.9680	20.28
0.9924	22.56	0.9853	23.09	0.9774	23.23	0.9693	22.17
0.9936	24.70	0.9866	25.59	0.9785	25.23	0.9707	24.48
0.9944	26.23	0.9874	26.99	0.9795	26.89	0.9721	26.70
0.9955	28.28	0.9885	28.99	0.9817	30.44	0.9734	28.87
0.9965	30.23	0.9896	31.00	0.9829	32.48	0.9747	31.07
0.9976	32.43	0.9906	32.72	0.9842	34.80	0.9757	32.68
0.9988	34.53	0.9920	35.29	0.9852	36.78	0.9769	34.96
1.0001	36.91	0.9931	37.39	0.9864	38.98	0.9781	37.12
1.0013	39.23	0.9940	39.17			0.9795	39.47



(1-x)PPG400+(x)Etanol							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
<b>x=0,41891</b>							
0.9867	0.26	0.9784	0.27	0.9700	0.28	0.9621	0.40
0.9873	1.34	0.9787	0.78	0.9708	1.54	0.9628	1.63
0.9883	3.26	0.9794	2.16	0.9717	2.78	0.9646	3.80
0.9893	4.73	0.9808	4.31	0.9731	4.83	0.9656	5.27
0.9921	9.19	0.9818	5.91	0.9747	7.21	0.9665	6.74
0.9935	11.59	0.9833	8.09	0.9760	9.29	0.9676	8.47
0.9948	13.81	0.9847	10.03	0.9773	11.31	0.9692	10.89
0.9948	13.84	0.9862	12.32	0.9786	13.04	0.9706	12.93
0.9964	16.74	0.9873	14.39	0.9798	15.19	0.9723	15.26
0.9974	18.46	0.9889	17.18	0.9809	16.73	0.9737	17.39
0.9982	20.03	0.9909	20.41	0.9820	18.67	0.9746	18.85
0.9996	22.42	0.9924	23.03	0.9835	21.50	0.9757	20.79
1.0008	24.65	0.9939	25.55	0.9845	22.87	0.9766	22.39
1.0018	26.56	0.9951	27.70	0.9866	26.61	0.9777	24.23
1.0023	27.46	0.9962	29.70	0.9878	28.81	0.9787	25.83
1.0035	29.95	0.9971	31.44	0.9887	30.34	0.9803	28.39
1.0049	32.31	0.9983	33.63	0.9905	33.37	0.9816	30.63
1.0058	34.20	0.9990	35.06	0.9917	35.45	0.9828	32.60
1.0071	36.74	1.00005	36.74	0.9932	37.90	0.9842	34.95
1.0083	38.84	1.00134	39.48	0.9937	38.99	0.9853	37.11
						0.9866	39.37
<b>x=0,22150</b>							
0.9974	0.07	0.9890	0.44	0.9809	0.30	0.9728	0.27
0.9975	0.34	0.9893	0.94	0.9819	1.63	0.9735	1.23
0.9983	2.04	0.9910	3.32	0.9826	2.82	0.9746	2.87
0.9999	4.72	0.9923	5.59	0.9839	5.04	0.9759	4.87
1.00140	7.20	0.9935	7.53	0.9858	7.83	0.9772	6.86
1.00294	9.77	0.9947	9.49	0.9870	9.95	0.9788	9.27
1.00436	11.98	0.9958	11.30	0.9886	12.35	0.9801	11.42
1.00574	14.31	0.9970	13.22	0.9901	14.84	0.9817	13.77
1.00722	17.12	0.9983	15.39	0.9913	16.77	0.9832	16.07
1.00833	19.39	0.9996	17.58	0.9926	18.97	0.9848	18.36
1.00963	21.87	1.00062	19.13	0.9939	21.07	0.9860	20.47
1.01091	24.12	1.00224	21.90	0.9949	22.88	0.9869	21.89
1.01247	27.13	1.00337	23.88	0.9963	25.29	0.9880	23.84
1.01402	30.12	1.00520	27.17	0.9975	27.47	0.9897	26.58
1.01520	32.49	1.00622	29.19	0.9987	29.47	0.9908	28.47
1.01673	35.10	1.00674	30.23	0.9999	31.37	0.9919	30.52
1.01774	37.15	1.00838	33.16	1.00116	33.67	0.9931	32.52
1.01895	39.36	1.00956	35.31	1.00209	35.56	0.9945	34.99
		1.01052	37.15	1.00293	36.97	0.9960	37.88
		1.01185	39.49	1.00419	39.33	0.9970	39.50

(1-x)PPG400+(x)Etanol							
$10^{-3}\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	$10^{-3}\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	$10^{-3}\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	$10^{-3}\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
x=0,13137							
1.0006	0,14	0.9923	0,14	0.9842	0,25	0.9763	0,24
1.0013	1,21	0.9926	0,54	0.9844	0,56	0.9766	0,78
1.0027	3,76	0.9932	1,51	0.9851	1,75	0.9777	2,26
1.0041	6,03	0.9945	3,49	0.9865	3,94	0.9792	4,63
1.0057	8,61	0.9958	5,62	0.9881	6,36	0.9803	6,16
1.0071	11,01	0.9971	7,59	0.9896	8,47	0.9817	8,29
1.0086	13,95	0.9982	9,52	0.9911	10,81	0.9829	10,26
1.0098	16,16	0.9999	12,36	0.9925	13,08	0.9842	12,20
1.0114	18,81	1.0014	14,70	0.9938	15,28	0.9852	13,99
1.0128	21,07	1.0026	16,82	0.9948	17,02	0.9871	16,22
1.0147	24,55	1.0039	19,01	0.9961	19,02	0.9879	17,91
1.0159	27,26	1.0051	21,11	0.9973	21,11	0.9893	20,16
1.0171	29,31	1.0063	23,49	0.9985	23,29	0.9906	22,18
1.0181	31,70	1.0076	25,76	0.9998	25,40	0.9918	24,32
1.0192	33,71	1.0086	27,69	1.0008	27,21	0.9929	26,28
1.0203	35,81	1.0100	29,85	1.0019	29,15	0.9943	28,58
1.0214	38,19	1.0112	31,98	1.0030	31,06	0.9955	30,86
		1.0127	34,91	1.0040	32,98	0.9969	33,19
		1.0139	37,43	1.0053	35,28	0.9982	35,46
		1.0150	39,40	1.0063	37,18	0.9994	37,67
				1.0075	39,44	1.0003	39,27

x: fracción molar de disolvente; ρ: densidad; P: presión; T: temperatura.

(1-x)PPG400+(x)H <sub>2</sub> O							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
H <sub>2</sub> O							
0.9988	0.12	0.9954	0.17	0.9913	0.01	0.9870	0.25
0.9990	0.71	0.9959	1.31	0.9915	0.46	0.9872	1.27
0.9991	1.07	0.9963	2.28	0.9922	1.92	0.9881	3.39
0.9994	1.89	0.9973	4.29	0.9932	3.96	0.9891	5.92
0.9999	3.01	0.9983	6.73	0.9940	6.01	0.9902	8.08
1.0010	5.32	0.9993	9.17	0.9948	8.21	0.9912	10.37
1.0020	7.50	1.0005	11.73	0.9959	10.81	0.9920	12.56
1.0029	9.72	1.0012	13.37	0.9968	12.89	0.9928	14.68
1.0038	11.73	1.0022	15.46	0.9976	14.99	0.9939	17.23
1.0047	13.96	1.0029	17.36	0.9987	17.65	0.9948	19.37
1.0054	15.81	1.0039	19.58	0.9995	19.65	0.9958	21.87
1.0062	17.85	1.0048	21.85	1.0004	21.69	0.9967	24.09
1.0071	19.97	1.0054	23.93	1.0012	23.61	0.9976	26.28
1.0081	22.16	1.0063	25.93	1.0019	25.90	0.9983	28.25
1.0090	24.97	1.0072	27.98	1.0031	28.65	0.9992	30.65
1.0101	27.28	1.0081	30.63	1.0038	30.69	0.9993	30.70
1.0110	29.31	1.0090	32.69	1.0047	33.19	1.0000	32.73
1.0120	31.26	1.0098	34.63	1.0050	34.08	1.0010	35.07
1.0128	33.15	1.0106	36.34	1.0057	35.63	1.0016	36.90
1.0136	35.23	1.0112	37.77	1.0064	37.19	1.0025	39.26
1.0144	37.48	1.0119	39.50	1.0072	38.92		
1.0151	39.09						
x=0,98851							
1.0156	0.16	1.0105	0.11	1.0048	0.21	0.9968	0.20
1.0157	0.52	1.0107	0.69	1.0052	1.35	0.9970	0.78
1.0159	1.13	1.0114	2.31	1.0059	3.34	0.9978	2.41
1.0162	1.91	1.0123	4.53	1.0068	5.41	0.9997	6.30
1.0168	3.47	1.0131	6.60	1.0077	7.49	1.0019	11.04
1.0173	5.18	1.0139	8.42	1.0087	9.73	1.0038	14.95
1.0182	6.85	1.0147	10.23	1.0094	11.60	1.0058	19.62
1.0189	8.49	1.0154	11.83	1.0103	13.98	1.0074	23.65
1.0197	10.64	1.0161	13.62	1.0111	16.07	1.0090	27.48
1.0206	13.09	1.0170	15.49	1.0120	18.15	1.0110	31.74
1.0216	15.57	1.0176	17.42	1.0127	20.14	1.0124	35.48
1.0224	17.66	1.0185	19.68	1.0134	21.76	1.0137	39.25
1.0230	19.44	1.0193	21.68	1.0141	23.40		
1.0238	21.64	1.0200	23.66	1.0148	25.21		
1.0246	23.62	1.0207	25.50	1.0156	27.25		
1.0252	25.50	1.0215	27.37	1.0164	29.52		
1.0258	27.06	1.0222	29.48	1.0172	31.66		
1.0266	29.55	1.0229	31.29	1.0179	33.53		
1.0271	31.02	1.0236	33.32	1.0187	35.62		
1.0278	32.95	1.0243	35.28	1.0194	37.32		
1.0288	35.29	1.0249	37.28	1.0201	39.20		
1.0295	37.33	1.0256	39.38				
1.0302	39.18						

(1-x)PPG400+(x)H <sub>2</sub> O							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
<b>x=0,97623</b>							
1.0220	0.25	1.0144	0.07	1.0066	0.28	0.9961	0.34
1.0222	0.82	1.0146	0.33	1.0068	1.07	0.9965	1.36
1.0230	3.09	1.0152	1.92	1.0077	3.15	0.9975	3.19
1.0237	4.66	1.0159	3.55	1.0086	5.30	0.9986	5.09
1.0246	6.80	1.0167	5.51	1.0095	7.18	0.9996	7.13
1.0251	8.25	1.0175	7.46	1.0101	8.47	1.0008	9.55
1.0259	10.64	1.0184	9.58	1.0111	10.61	1.0008	9.59
1.0267	12.54	1.0196	12.39	1.0120	12.57	1.0018	11.62
1.0274	14.31	1.0204	14.22	1.0126	14.41	1.0030	13.92
1.0281	16.22	1.0210	15.96	1.0138	17.06	1.0042	16.20
1.0288	18.02	1.0219	18.12	1.0147	19.11	1.0054	18.25
1.0299	20.82	1.0229	20.59	1.0156	21.19	1.0064	20.26
1.0305	22.44	1.0239	23.02	1.0165	23.28	1.0075	22.92
1.0310	24.07	1.0246	24.81	1.0172	24.93	1.0086	25.40
1.0319	26.45	1.0254	26.73	1.0180	26.88	1.0092	26.63
1.0327	28.63	1.0262	29.04	1.0186	28.42	1.0099	28.01
1.0335	30.87	1.0270	31.03	1.0195	30.54	1.0110	30.32
1.0342	32.67	1.0275	32.43	1.0203	32.55	1.0120	32.64
1.0349	34.80	1.0283	34.65	1.0210	34.40	1.0130	34.95
1.0356	36.93	1.0293	37.22	1.0217	36.16	1.0131	35.18
1.0363	39.13	1.0301	39.15	1.0230	39.40	1.0137	36.81
						1.0147	39.45
<b>x=0,95620</b>							
1.0312	0.07	1.0224	0.10	1.0131	0.31	1.0011	0.41
1.0315	0.89	1.0226	0.78	1.0137	1.44	1.0016	1.41
1.0318	1.70	1.0237	3.24	1.0147	3.43	1.0028	3.19
1.0328	3.42	1.0246	5.04	1.0155	5.32	1.0040	5.17
1.0334	5.05	1.0256	7.21	1.0166	7.70	1.0048	6.70
1.0342	7.01	1.0264	8.80	1.0177	10.03	1.0058	8.46
1.0352	9.20	1.0274	10.89	1.0189	11.88	1.0069	10.70
1.0361	11.28	1.0283	12.91	1.0197	13.99	1.0080	12.62
1.0369	13.46	1.0290	14.83	1.0207	16.11	1.0091	14.55
1.0378	15.65	1.0298	16.58	1.0222	19.31	1.0102	16.75
1.0386	17.59	1.0308	19.09	1.0230	21.18	1.0109	17.95
1.0393	19.28	1.0316	20.61	1.0239	23.37	1.0122	19.99
1.0401	21.38	1.0326	22.96	1.0250	25.65	1.0135	22.27
1.0409	23.47	1.0338	25.55	1.0258	27.51	1.0146	24.22
1.0416	25.20	1.0347	27.72	1.0266	29.42	1.0157	26.54
1.0423	26.79	1.0357	29.89	1.0276	31.86	1.0167	28.61
1.0433	28.97	1.0366	32.57	1.0285	34.09	1.0176	30.83
1.0438	30.57	1.0374	34.45	1.0295	36.71	1.0185	32.78
1.0445	32.35	1.0383	36.54	1.0304	39.08	1.0193	34.65
1.0449	33.54	1.0394	39.38			1.0204	37.10
1.0463	37.09					1.0213	39.61
1.0468	38.58						

(1-x)PPG400+(x)H <sub>2</sub> O							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
<b>x=0,85537</b>							
1.0234	0.31	1.0166	0.07	1.0081	0.61	0.9996	0.27
1.0234	0.48	1.0172	1.12	1.0090	2.18	0.9999	1.04
1.0237	1.11	1.0188	4.11	1.0103	4.51	1.0009	3.06
1.0262	2.22	1.0198	6.05	1.0115	6.88	1.0019	4.94
1.0270	3.66	1.0212	8.83	1.0130	9.84	1.0030	6.63
1.0270	3.90	1.0224	11.12	1.0141	12.00	1.0041	8.56
1.0281	5.98	1.0233	13.02	1.0151	13.86	1.0053	10.43
1.0292	7.94	1.0242	14.80	1.0161	15.74	1.0064	12.57
1.0294	8.57	1.0254	17.20	1.0169	17.32	1.0075	14.78
1.0301	9.96	1.0264	19.33	1.0179	19.29	1.0086	16.93
1.0313	12.27	1.0274	21.40	1.0190	21.49	1.0095	18.74
1.0323	14.29	1.0293	25.75	1.0200	23.45	1.0106	20.85
1.0329	16.06	1.0312	29.38	1.0208	25.02	1.0114	22.49
1.0330	16.22	1.0329	33.14	1.0217	26.79	1.0124	24.61
1.0342	18.24	1.0339	35.48	1.0229	29.27	1.0134	26.85
1.0331	20.46	1.0355	39.09	1.0240	31.68	1.0145	28.99
1.0351	20.61			1.0252	34.32	1.0157	31.23
1.0362	22.96			1.0263	36.85	1.0166	33.06
1.0368	24.53			1.0274	39.03	1.0179	35.41
1.0370	25.00					1.0186	37.32
1.0377	26.51					1.0193	38.98
1.0379	26.75						
1.0384	28.26						
1.0392	30.30						
1.0402	32.42						
1.0411	34.60						
1.0421	36.90						
1.0430	39.01						
<b>x=0,61406</b>							
1.0162	0.14	1.0082	0.04	0.9999	0.13	0.9918	0.04
1.0164	0.30	1.0087	0.74	1.0002	0.36	0.9921	0.64
1.0169	0.78	1.0094	1.87	1.0010	1.87	0.9928	2.06
1.0172	1.51	1.0105	3.96	1.0018	3.53	0.9940	4.10
1.0180	2.79	1.0114	5.66	1.0030	5.65	0.9955	6.32
1.0190	4.64	1.0130	8.31	1.0043	7.58	0.9972	9.06
1.0201	6.41	1.0142	10.45	1.0055	9.50	0.9984	11.25
1.0213	8.83	1.0153	12.38	1.0067	11.58	0.9993	12.80
1.0222	10.63	1.0161	13.77	1.0077	13.43	1.0004	14.57
1.0229	12.18	1.0171	15.75	1.0090	15.67	1.0015	16.35
1.0242	14.29	1.0182	17.76	1.0103	17.92	1.0028	18.39
1.0255	16.43	1.0192	19.68	1.0113	19.89	1.0039	20.42
1.0263	18.09	1.0203	21.70	1.0122	21.44	1.0049	22.36
1.0272	20.04	1.0213	23.47	1.0132	23.22	1.0062	24.57
1.0282	21.99	1.0223	25.32	1.0142	25.33	1.0072	26.44
1.0292	23.91	1.0234	27.43	1.0155	27.63	1.0083	28.52
1.0301	26.16	1.0244	29.36	1.0160	28.86	1.0093	30.57

(1-x)PPG400+(x)H <sub>2</sub> O							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
1.0311	27.87	1.0252	31.17	1.0173	31.20	1.0093	30.58
1.0318	29.65	1.0264	33.50	1.0185	33.61	1.0108	33.03
1.0327	31.41	1.0272	35.22	1.0196	35.52	1.0117	35.02
1.0336	33.45	1.0280	36.94	1.0207	37.57	1.0127	37.06
1.0345	35.31	1.0290	39.26	1.0217	39.54	1.0140	39.63
1.0353	36.91						
1.0360	38.66						
x=0,37701							
1.0105	0.32	1.0019	0.05	0.9939	0.25	0.9858	0.18
1.0108	0.73	1.0022	0.49	0.9943	1.14	0.9861	0.58
1.0110	1.39	1.0027	1.64	0.9949	2.31	0.9866	1.30
1.0116	2.42	1.0036	2.95	0.9957	3.55	0.9875	3.14
1.0126	4.39	1.0048	4.94	0.9965	4.76	0.9883	4.59
1.0138	6.27	1.0062	7.00	0.9975	6.37	0.9893	6.14
1.0148	8.07	1.0072	8.63	0.9988	8.55	0.9908	8.29
1.0157	9.90	1.0080	10.13	0.9998	10.08	0.9922	10.48
1.0167	11.61	1.0089	11.71	1.0008	11.76	0.9934	12.53
1.0178	13.64	1.0098	13.26	1.0020	13.74	0.9948	14.78
1.0194	16.37	1.0107	15.06	1.0033	16.02	0.9961	16.88
1.0194	16.43	1.0106	15.01	1.0046	18.17	0.9973	18.89
1.0207	18.69	1.0119	17.17	1.0056	20.04	0.9984	20.65
1.0215	20.31	1.0133	19.48	1.0067	21.90	0.9997	22.90
1.0223	21.87	1.0146	21.62	1.0078	23.82	1.0007	24.77
1.0239	24.89	1.0156	23.42	1.0091	26.04	1.0019	26.91
1.0248	26.88	1.0165	25.10	1.0103	28.04	1.0030	28.80
1.0258	28.80	1.0176	27.23	1.0116	30.40	1.0039	30.58
1.0266	30.63	1.0188	29.55	1.0133	30.95	1.0050	32.23
1.0274	32.23	1.0197	31.17	1.0139	34.95	1.0063	34.44
1.0285	34.48	1.0209	33.72	1.0149	36.73	1.0074	36.73
1.0295	36.41	1.0222	36.41	1.0159	38.82	1.0087	39.19
1.0307	38.96	1.0235	38.77				

x: fracción molar de disolvente; ρ: densidad; P: presión; T: temperatura.

(1-x)PPG400+(x)H <sub>2</sub> O							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
x=0,20105							
1.0058	0.18	.9977	0.41	0.9891	0.17	0.9814	0.22
1.0062	1.16	.9980	1.30	0.9896	0.75	0.9811	0.38
1.0071	2.86	.9990	2.74	0.9901	1.75	0.9820	1.08
1.0084	4.75	.9999	4.07	0.9902	1.79	0.9826	2.39
1.0097	6.88	1.0011	6.05	0.9915	3.84	0.9835	4.11
1.0109	9.10	1.0023	8.24	0.9926	5.76	0.9843	5.24
1.0119	10.75	1.0035	10.15	0.9942	8.32	0.9858	7.41
1.0129	12.55	1.0047	12.04	0.9955	10.40	0.9873	9.50
1.0139	14.35	1.0060	14.16	0.9969	12.52	0.9886	11.62
1.0157	17.43	1.0070	15.84	0.9984	14.93	0.9897	13.47
1.0168	19.63	1.0078	17.08	0.9997	17.22	0.9908	15.16
1.0178	21.43	1.0091	19.49	1.0009	19.30	0.9918	16.85
1.0187	23.28	1.0101	21.33	1.0022	21.61	0.9931	18.92
1.0200	25.66	1.0114	23.43	1.0032	23.27	0.9945	21.02
1.0207	27.10	1.0136	27.61	1.0041	24.75	0.9957	22.94
1.0217	28.94	1.0148	29.58	1.0056	27.11	0.9971	25.35
1.0227	30.84	1.0157	31.45	1.0067	29.23	0.9981	27.30
1.0239	33.25	1.0167	33.57	1.0079	31.55	0.9992	29.28
1.0249	35.42	1.0176	35.31	1.0088	33.39	1.0003	31.24
1.0256	36.94	1.0185	36.87	1.0099	35.28	1.0018	33.57
1.0267	39.02	1.0194	38.71	1.0108	36.83	1.0030	35.63
				1.0123	39.50	1.0040	37.57
						1.0049	39.39

x: fracción molar de disolvente; ρ: densidad; P: presión; T: temperatura.

PEG200							
$10^{-3}\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$P$ (MPa)	$10^{-3}\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$P$ (MPa)	$10^{-3}\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$P$ (MPa)	$10^{-3}\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$P$ (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
1.1219	0.03	1.1138	0.16	1.1058	0.28	1.0980	0.24
1.1219	0.91	1.1140	0.84	1.1059	0.75	1.0982	0.73
1.1228	3.15	1.1144	1.62	1.1063	1.76	1.0989	2.69
1.1239	5.53	1.1148	2.79	1.1074	4.26	1.1003	5.72
1.1250	7.79	1.1157	4.76	1.1087	6.64	1.1018	8.86
1.1270	11.90	1.1166	6.72	1.1098	9.17	1.1030	11.19
1.1276	13.64	1.1176	8.39	1.1109	11.84	1.1039	13.12
1.1292	17.08	1.1187	11.00	1.1121	14.31	1.1052	15.72
1.1299	18.73	1.1197	13.00	1.1133	16.73	1.1062	18.03
1.1319	23.61	1.1206	15.32	1.1145	19.38	1.1076	21.01
1.1329	26.45	1.1218	17.96	1.1156	21.83	1.1086	23.18
1.1335	27.33	1.1227	19.82	1.1166	24.20	1.1098	26.01
1.1349	30.50	1.1235	21.78	1.1176	26.37	1.1108	28.16
1.1351	31.76	1.1242	23.63	1.1185	28.52	1.1115	29.98
1.1361	33.34	1.1252	25.89	1.1194	30.77	1.1121	31.26
1.1367	35.85	1.1265	28.90	1.1204	33.02	1.1127	32.42
1.1374	36.12	1.1275	31.38	1.1213	35.11	1.1134	34.17
1.1380	39.34	1.1287	34.09	1.1223	37.50	1.1138	35.18
		1.1297	36.54	1.1230	39.47	1.1146	36.81
		1.1304	38.47			1.1153	38.59

$\rho$ : densidad;  $P$ : presión;  $T$ : temperatura.



PEO-PPO-PEO							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
1.0293	0.14	1.0218	0.18	1.0134	0.33	1.0068	0.26
1.0302	0.91	1.0222	0.82	1.0143	1.27	1.0067	1.38
1.0308	2.50	1.0232	2.59	1.0150	1.79	1.0082	2.93
1.0321	4.62	1.0247	5.41	1.0161	3.61	1.0092	4.68
1.0334	6.75	1.0264	8.16	1.0172	5.73	1.0110	7.41
1.0348	9.08	1.0283	11.27	1.0184	7.63	1.0125	9.33
1.0360	11.19	1.0300	14.00	1.0201	10.30	1.0142	12.55
1.0374	13.91	1.0315	16.67	1.0212	12.19	1.0161	15.93
1.0383	16.51	1.0330	19.28	1.0224	14.14	1.0161	15.91
1.0393	17.38	1.0343	21.74	1.0237	16.21	1.0177	18.57
1.0408	20.19	1.0356	24.20	1.0251	18.62	1.0192	21.08
1.0408	20.14	1.0368	26.44	1.0263	20.95	1.0206	23.40
1.0418	22.19	1.0379	28.46	1.0276	23.12	1.0220	25.85
1.0437	23.88	1.0391	30.79	1.0289	25.62	1.0237	28.88
1.0447	27.86	1.0406	33.78	1.0302	28.01	1.0251	31.45
1.0467	31.72	1.0425	37.37	1.0322	31.69	1.0265	34.05
1.0479	34.36	1.0435	39.39	1.0330	33.16	1.0281	36.98
1.0491	36.73			1.0346	36.17	1.0293	39.42
1.0503	39.42			1.0362	39.31		
PEG200+PPG400 0,3288:1							
1.0326	0.14	1.0247	0.21	1.0167	0.48	1.0087	0.38
1.0329	0.80	1.0250	1.37	1.0171	1.44	1.0092	1.06
1.0338	2.82	1.0261	3.26	1.0178	2.73	1.0099	2.36
1.0352	5.28	1.0276	6.03	1.0190	4.70	1.0109	4.19
1.0366	7.78	1.0293	8.53	1.0205	7.02	1.0122	6.29
1.0378	10.03	1.0309	11.23	1.0216	8.97	1.0134	8.32
1.0394	13.00	1.0320	13.12	1.0229	11.06	1.0147	10.57
1.0408	15.53	1.0331	15.09	1.0242	13.13	1.0162	12.94
1.0421	17.95	1.0342	17.30	1.0251	14.80	1.0174	14.88
1.0432	20.20	1.0351	18.92	1.0260	16.44	1.0189	17.34
1.0445	22.70	1.0362	20.97	1.0272	18.55	1.0201	19.49
1.0459	25.28	1.0376	23.25	1.0285	20.96	1.0215	22.05
1.0469	27.38	1.0385	24.76	1.0298	23.41	1.0228	24.36
1.0480	29.64	1.0395	26.73	1.0310	25.56	1.0243	27.03
1.0491	32.01	1.0403	28.39	1.0321	27.68	1.0254	29.05
1.0499	33.56	1.0413	30.54	1.0330	29.36	1.0265	31.25
1.0512	36.31	1.0423	32.78	1.0338	31.08	1.0276	33.20
1.0525	39.06	1.0437	35.17	1.0349	32.92	1.0285	34.87
		1.0445	36.81	1.0359	34.84	1.0296	36.90
		1.0455	38.94	1.0368	36.71	1.0307	38.81
				1.0379	38.97		

ρ: densidad; P: presión; T: temperatura.

(1-w)PEO-PPO-PEO+(w)H <sub>2</sub> O T=298,15K							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
<b>w=0,00147</b>		<b>w=0,00463</b>		<b>w=0,00611</b>		<b>w=0,01926</b>	
1.0294	0.36	1.0295	0.12	1.0306	0.20	1.0345	0.20
1.0298	0.80	1.0297	0.38	1.0308	0.51	1.0350	1.23
1.0307	2.41	1.0301	1.12	1.0314	1.58	1.0359	2.64
1.0318	4.33	1.0313	2.94	1.0326	3.4	1.0372	4.77
1.0329	6.32	1.0325	4.77	1.0336	5.23	1.0383	6.52
1.0346	9.57	1.0333	6.65	1.0350	7.28	1.0398	9.04
1.0357	11.58	1.0344	8.57	1.0365	9.31	1.0410	11.19
1.0368	13.76	1.0355	10.41	1.0377	11.09	1.0424	13.56
1.0382	16.46	1.0367	12.67	1.0395	13.03	1.0440	16.00
1.0396	18.76	1.0378	14.57	1.0407	15.28	1.0450	17.91
1.0396	18.76	1.0395	17.35	1.0396	15.72	1.0463	19.86
1.0410	21.38	1.0395	17.51	1.0409	18.33	1.0481	22.76
1.0423	23.72	1.0404	19.26	1.0410	18.36	1.0491	24.4
1.0435	26.24	1.0419	21.92	1.0421	20.99	1.0501	26.08
1.0445	28.11	1.0431	24.26	1.0432	22.93	1.0515	28.6
1.0456	30.36	1.0445	27.17	1.0445	25.42	1.0530	30.73
1.0467	32.56	1.0458	29.77	1.0455	27.37	1.0542	32.14
1.0476	34.66	1.0467	31.56	1.0467	29.76	1.0548	33.98
1.0487	36.7	1.0480	34.4	1.0481	32.88	1.0558	35.78
1.0498	39.08	1.0492	36.75	1.0490	34.7	1.0568	37.58
		1.0502	38.86	1.0499	36.53	1.0577	39.46
				1.0500	38.02		
				1.0501	38.84		
<b>w=0,05318</b>		<b>w=0,06599</b>		<b>w=0,67380</b>		<b>w=0,95471</b>	
1.0354	0.21	1.0368	0.63	1.0205	0.11	1.0025	0.43
1.0357	0.77	1.0378	2.41	1.0209	0.76	1.0029	1.48
1.0364	2.4	1.0391	4.93	1.0214	2.02	1.0040	3.79
1.0374	4.13	1.0395	6.44	1.0225	4.31	1.0050	6.14
1.0385	6.27	1.0406	8.7	1.0235	6.3	1.0059	8.08
1.0395	8.21	1.0417	10.65	1.0248	8.86	1.0073	11.04
1.0405	9.82	1.0431	13.11	1.0248	8.86	1.0086	13.99
1.0422	12.9	1.0444	15.64	1.0259	11.31	1.0096	16.13
1.0435	15.88	1.0458	18.28	1.027	13.38	1.0107	18.57
1.0448	18.9	1.0468	19.8	1.0277	14.96	1.0117	20.88
1.0465	22.36	1.0481	22.19	1.0286	16.75	1.0134	24.83
1.0476	24.62	1.0478	22.32	1.0296	18.76	1.0146	27.6
1.0490	27.41	1.0490	24.63	1.0306	21.09	1.0155	29.71
1.0499	29.17	1.0504	27.5	1.0314	22.94	1.0166	32.29
1.0509	31.35	1.0515	29.66	1.0323	25.25	1.0176	34.73
1.0521	33.69	1.0527	32.21	1.0331	27.1	1.0184	36.66
1.0533	36.05	1.0541	34.6	1.0340	28.92	1.0196	39.31
1.0548	39.26	1.0550	36.27	1.0355	31.76		
		1.0562	38.39	1.0366	34.12		
				1.0388	38.37		

w: fracción en peso de disolvente; ρ: densidad; P: presión; T: temperatura.

(1-w)[PEG200+PPG400]+(w)H <sub>2</sub> O T=298,15K			
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
<b>w=0,00533</b>		<b>w=0,95399</b>	
1.0398	0.22	1.0035	0.2
1.0401	0.9	1.0037	0.71
1.0410	2.61	1.0044	2.72
1.0426	5.68	1.0053	4.82
1.0440	8.34	1.0062	6.92
1.0455	11.07	1.0069	8.6
1.0466	13.26	1.0080	10.97
1.0480	16.08	1.0091	13.76
1.0492	18.57	1.0101	16.09
1.0506	21.52	1.0109	18.08
1.0520	23.76	1.0117	20.12
1.0533	26.54	1.0127	22.51
1.0545	28.85	1.0136	24.7
1.0552	30.59	1.0148	27.46
1.0562	33.02	1.0158	30
1.0570	35.09	1.0161	32.04
1.0578	36.97	1.0167	33.57
1.0586	39.47	1.0180	36.66
		1.0187	38.87

w: fracción en peso de disolvente ;ρ: densidad; P: presión; T: temperatura.

(1-w)P4HS+(w)Acetona					
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K	
				T=328,15K	
ACETONA					
0.7876	0.22	0.7760	0.26	0.7642	0.21
0.7877	0.41	0.7766	0.93	0.7646	0.62
0.7889	1.69	0.7789	3.17	0.7673	2.96
0.7911	3.97	0.7808	5.05	0.7694	4.78
0.7932	6.19	0.7828	6.91	0.7713	6.53
0.7951	8.14	0.7848	9.06	0.7738	8.78
0.7968	10.04	0.7865	10.80	0.7757	10.56
0.7986	12.05	0.7886	12.85	0.7778	12.60
0.8003	14.05	0.7905	14.89	0.7796	14.46
0.8019	15.96	0.7923	16.90	0.7814	16.29
0.8038	18.05	0.7942	19.05	0.7836	18.60
0.8052	19.76	0.7959	20.98	0.7854	20.56
0.8066	21.54	0.7976	22.97	0.7871	22.42
0.8081	23.46	0.7992	24.85	0.7892	24.80
0.8098	25.73	0.8010	26.97	0.7910	26.84
0.8117	28.09	0.8024	28.71	0.7927	28.92
0.8130	30.04	0.8043	31.12	0.7943	30.77
0.8150	32.73	0.8057	33.00	0.7960	32.71
0.8175	35.97	0.8072	34.85	0.7976	34.72
0.8199	39.43	0.8087	36.83	0.7994	36.96
		0.8103	38.80	0.8014	39.48
					0.7923
					39.59
w=0,96748					
0.7983	0.71	0.7869	0.61	0.7755	0.20
0.7984	1.02	0.7881	1.65	0.7761	0.98
0.7993	1.79	0.7890	2.68	0.7769	1.61
0.8006	3.52	0.7914	5.06	0.7785	3.19
0.8023	5.38	0.7926	6.28	0.7802	4.70
0.8039	7.10	0.7945	8.23	0.7820	6.38
0.8056	8.99	0.7964	10.20	0.7837	8.05
0.8072	10.74	0.7981	11.98	0.7840	8.32
0.8089	12.85	0.8000	14.11	0.7859	10.20
0.8107	14.90	0.8017	16.02	0.7878	12.09
0.8125	16.90	0.8035	18.08	0.7895	13.82
0.8142	19.03	0.8051	19.92	0.7917	16.17
0.8160	21.32	0.8069	21.96	0.7935	18.10
0.8175	23.05	0.8085	23.93	0.7953	20.11
0.8195	25.61	0.8100	25.77	0.7975	22.10
0.8208	27.46	0.8117	27.84	0.7992	24.19
0.8223	29.45	0.8131	29.66	0.8008	26.12
0.8239	31.46	0.8148	31.83	0.8026	28.24
0.8253	33.44	0.8164	33.93	0.8043	30.23
0.8266	35.28	0.8178	35.84	0.8060	32.40
0.8280	37.26	0.8191	37.59	0.8079	34.76
0.8296	39.44	0.8203	39.28	0.8097	36.97
				0.8113	39.21

(1-w)P4HS+(w)Acetona							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
w=0,93684							
0.8070	0.32	0.7951	0.16	0.7846	0.34	0.7736	0.54
0.8078	1.24	0.7958	0.84	0.7859	1.51	0.7748	1.73
0.8097	3.29	0.7975	2.34	0.7878	3.37	0.7767	3.24
0.8116	5.10	0.7996	4.59	0.7901	5.40	0.7795	5.58
0.8133	7.11	0.8013	6.28	0.7924	7.59	0.7809	6.98
0.8149	8.97	0.8033	8.14	0.7941	9.39	0.7829	8.75
0.8167	10.68	0.8051	10.11	0.7961	11.32	0.7848	10.52
0.8182	12.54	0.8067	11.83	0.7980	13.27	0.7869	12.50
0.8198	14.61	0.8085	13.73	0.7999	15.34	0.7888	14.42
0.8215	16.50	0.8102	15.61	0.8020	17.39	0.7909	16.41
0.8232	18.50	0.8119	17.48	0.8040	19.45	0.7926	18.35
0.8245	20.31	0.8135	19.39	0.8057	21.58	0.7944	20.17
0.8266	22.97	0.8154	21.45	0.8067	22.69	0.7963	22.13
0.8282	24.87	0.8169	23.45	0.8067	22.71	0.7977	23.81
0.8295	26.90	0.8182	25.16	0.8088	24.89	0.7989	25.12
0.8310	29.06	0.8201	27.35	0.8107	27.12	0.8012	27.46
0.8327	31.09	0.8218	29.44	0.8121	29.03	0.8032	29.58
0.8343	33.48	0.8232	31.35	0.8141	31.14	0.8050	31.65
0.8357	35.32	0.8246	33.24	0.8156	33.13	0.8065	33.46
0.8369	37.34	0.8262	35.06	0.8170	35.07	0.8081	35.30
0.8386	39.45	0.8278	37.41	0.8185	36.99	0.8098	37.39
		0.8292	39.47	0.8206	39.37	0.8115	39.63
w=0,92248							
0.8118	0.03	0.8002	0.07	0.7892	0.15	0.7791	0.23
0.8126	0.92	0.8006	0.41	0.7895	0.36	0.7795	0.53
0.8138	2.20	0.8010	0.88	0.7902	0.97	0.7803	1.24
0.8155	3.96	0.8021	1.97	0.7918	2.34	0.7818	2.54
0.8176	6.29	0.8042	3.99	0.7938	4.30	0.7839	4.35
0.8192	8.12	0.8061	5.91	0.7959	6.28	0.7859	6.16
0.8212	10.36	0.8080	7.92	0.7978	8.26	0.7883	8.32
0.8228	12.24	0.8099	10.01	0.7999	10.23	0.7903	10.23
0.8246	14.50	0.8118	12.08	0.8019	12.26	0.7925	12.36
0.8262	16.50	0.8135	13.86	0.8037	14.18	0.7946	14.43
0.8278	18.61	0.8152	15.86	0.8056	16.23	0.7966	16.54
0.8294	20.60	0.8170	17.79	0.8073	18.20	0.7983	18.30
0.8312	22.94	0.8187	19.83	0.8091	20.31	0.8003	20.33
0.8330	25.30	0.8204	21.95	0.8111	22.53	0.8020	22.18
0.8348	27.58	0.8220	23.98	0.8132	24.94	0.8040	24.22
0.8364	29.85	0.8236	25.88	0.8151	27.00	0.8055	25.99
0.8382	32.64	0.8250	27.81	0.8171	29.39	0.8073	28.04
0.8399	35.07	0.8266	29.77	0.8185	31.24	0.8090	30.01
0.8413	37.10	0.8281	31.75	0.8198	32.92	0.8104	31.71
0.8430	39.26	0.8296	33.79	0.8216	35.07	0.8121	33.55
		0.8311	35.62	0.8233	37.42	0.8135	35.31
		0.8326	37.62	0.8253	39.53	0.8153	37.48
		0.8334	38.84			0.8168	39.24

(1-w)P4HS+(w)Acetona							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
		0.8339	39.50				
w=0,87947							
0.8271	0.18	0.8156	0.13	0.8046	0.27	0.7935	0.29
0.8277	0.84	0.8160	0.56	0.8051	0.75	0.7940	0.69
0.8287	1.91	0.8171	1.67	0.8068	2.33	0.7946	1.37
0.8306	3.95	0.8191	3.75	0.8087	4.22	0.7972	3.66
0.8323	5.89	0.8211	5.76	0.8109	6.36	0.7991	5.37
0.8340	7.95	0.8227	7.52	0.8129	8.49	0.8011	7.38
0.8356	9.81	0.8246	9.63	0.8148	10.48	0.8032	9.34
0.8373	11.87	0.8266	11.90	0.8168	12.60	0.8051	11.30
0.8389	13.86	0.8284	13.93	0.8185	14.55	0.8071	13.27
0.8405	15.88	0.8301	15.78	0.8205	16.74	0.8091	15.32
0.8419	17.81	0.8317	17.71	0.8224	18.77	0.8109	17.21
0.8434	19.69	0.8334	19.77	0.8241	20.78	0.8127	19.26
0.8448	21.54	0.8351	21.84	0.8258	22.70	0.8146	21.25
0.8463	23.48	0.8366	23.79	0.8274	24.71	0.8166	23.45
0.8478	25.70	0.8381	25.74	0.8293	26.89	0.8184	25.49
0.8493	27.66	0.8398	27.91	0.8311	29.15	0.8200	27.44
0.8507	29.64	0.8414	29.94	0.8331	31.65	0.8216	29.36
0.8523	31.86	0.8427	31.81	0.8345	33.58	0.8234	31.41
0.8535	33.84	0.8441	33.68	0.8359	35.41	0.8251	33.48
0.8548	35.76	0.8452	35.28	0.8375	37.38	0.8267	35.45
0.8560	37.54	0.8467	37.29	0.8391	39.53	0.8286	37.78
0.8572	39.24	0.8482	39.49			0.8300	39.63
w=0,77489							
0.8658	0.17	0.8546	0.21	0.8447	0.37	0.8346	0.39
0.8665	1.00	0.8551	0.74	0.8454	0.92	0.8357	1.33
0.8680	2.99	0.8560	1.73	0.8471	2.88	0.8376	3.34
0.8697	5.10	0.8579	3.81	0.8489	4.89	0.8394	5.14
0.8715	7.30	0.8596	5.78	0.8507	6.79	0.8421	7.85
0.8732	9.43	0.8612	7.53	0.8527	9.05	0.8440	9.83
0.8745	11.13	0.8629	9.63	0.8543	10.96	0.8458	11.84
0.8761	13.27	0.8644	11.56	0.8560	12.93	0.8476	13.85
0.8775	15.13	0.8662	13.91	0.8576	14.83	0.8495	15.92
0.8790	16.98	0.8679	15.90	0.8594	16.94	0.8518	18.61
0.8802	18.86	0.8694	17.87	0.8611	19.14	0.8533	20.45
0.8814	20.61	0.8710	19.98	0.8626	21.10	0.8551	22.60
0.8830	22.82	0.8726	22.08	0.8642	23.13	0.8569	24.78
0.8844	25.01	0.8740	24.04	0.8658	25.09	0.8584	26.67
0.8859	27.16	0.8754	25.86	0.8675	27.27	0.8599	28.75
0.8873	29.23	0.8767	27.76	0.8688	29.11	0.8615	30.97
0.8886	31.34	0.8780	29.67	0.8706	31.38	0.8631	33.20
0.8899	33.32	0.8792	31.65	0.8720	33.32	0.8645	35.21
0.8911	35.39	0.8805	33.43	0.8734	35.39	0.8661	37.44
0.8924	37.23	0.8820	35.58	0.8748	37.37	0.8677	39.57
0.8937	39.40	0.8832	37.44	0.8763	39.51		
		0.8847	39.46				

(1-w)P4HS+(w)Acetona									
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)		
T=298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K			
<b>w= 0,73891</b>									
0.8810	0.10	0.8704	0.13	0.8603	0.28	0.8501	0.27		
0.8814	0.88	0.8709	0.91	0.8609	1.17	0.8508	1.01		
0.8822	1.85	0.8717	1.88	0.8623	3.03	0.8518	2.27		
0.8838	3.97	0.8734	3.81	0.8644	5.06	0.8535	4.08		
0.8854	6.02	0.8749	5.76	0.8660	7.00	0.8552	5.98		
0.8870	8.09	0.8764	7.53	0.8678	8.98	0.8572	8.05		
0.8883	9.98	0.8784	10.15	0.8694	10.85	0.8592	10.31		
0.8897	11.76	0.8800	12.15	0.8712	13.01	0.8607	12.11		
0.8910	13.56	0.8815	14.06	0.8728	15.04	0.8624	14.14		
0.8920	15.17	0.8830	16.06	0.8744	17.11	0.8640	15.96		
0.8942	18.33	0.8850	18.68	0.8758	19.01	0.8657	17.97		
0.8955	20.17	0.8862	20.37	0.8772	20.79	0.8676	20.22		
0.8969	22.23	0.8873	22.03	0.8789	23.05	0.8693	22.37		
0.8981	24.25	0.8892	24.59	0.8806	25.29	0.8706	24.11		
0.8994	26.14	0.8902	25.93	0.8822	27.44	0.8722	26.30		
0.9005	28.02	0.8916	28.04	0.8837	29.58	0.8737	28.14		
0.9021	30.56	0.8930	30.03	0.8850	31.30	0.8753	30.22		
0.9036	32.72	0.8945	32.33	0.8865	33.24	0.8772	32.89		
0.9047	34.71	0.8939	31.67	0.8875	35.25	0.8789	35.14		
0.9061	37.00	0.8958	34.34	0.8891	37.34	0.8802	37.11		
0.9076	39.37	0.8973	36.65	0.8904	39.46	0.8819	39.44		
		0.8987	38.95						
<b>w=0,68483</b>									
0.9039	0.21	0.8937	0.22	0.8845	0.34	0.8756	0.43		
0.9045	1.08	0.8943	0.93	0.8853	1.22	0.8764	1.33		
0.9059	3.05	0.8958	2.78	0.8864	2.50	0.8782	3.37		
0.9074	5.01	0.8971	4.48	0.8880	4.39	0.8799	5.43		
0.9089	7.02	0.8986	6.55	0.8895	6.34	0.8817	7.52		
0.9099	8.62	0.9002	8.49	0.8909	8.15	0.8833	9.48		
0.9115	10.70	0.9015	10.26	0.8925	10.05	0.8851	11.53		
0.9131	13.19	0.9029	12.10	0.8940	12.01	0.8866	13.35		
0.9144	15.13	0.9043	14.04	0.8957	14.16	0.8881	15.16		
0.9158	17.27	0.9058	16.33	0.8973	16.36	0.8897	17.31		
0.9172	19.32	0.9074	18.40	0.8989	18.52	0.8913	19.34		
0.9187	21.50	0.9087	20.34	0.9004	20.62	0.8929	21.37		
0.9201	23.78	0.9101	22.37	0.9020	22.67	0.8945	23.44		
0.9213	25.79	0.9114	24.30	0.9033	24.59	0.8959	25.37		
0.9227	27.98	0.9128	26.34	0.9046	26.52	0.8973	27.49		
0.9243	30.48	0.9141	28.47	0.9060	28.63	0.8987	29.21		
0.9256	32.71	0.9159	31.04	0.9076	30.89	0.9000	31.01		
0.9268	34.91	0.9171	33.05	0.9091	33.18	0.9015	33.17		
0.9281	36.93	0.9185	35.26	0.9104	35.09	0.9027	35.21		
0.9296	39.26	0.9198	37.39	0.9117	37.10	0.9040	37.03		
		0.9211	39.46	0.9132	39.50	0.9057	39.60		

<b>(1-w)P4HS+(w)Acetona</b>							
<b>10<sup>-3</sup>·ρ</b> <b>(kg·m<sup>-3</sup>)</b>	<b>P</b> <b>(MPa)</b>	<b>10<sup>-3</sup>·ρ</b> <b>(kg·m<sup>-3</sup>)</b>	<b>P</b> <b>(MPa)</b>	<b>10<sup>-3</sup>·ρ</b> <b>(kg·m<sup>-3</sup>)</b>	<b>P</b> <b>(MPa)</b>	<b>10<sup>-3</sup>·ρ</b> <b>(kg·m<sup>-3</sup>)</b>	<b>P</b> <b>(MPa)</b>
<b>T=298,15K</b>		<b>T=308,15K</b>		<b>T=318,15K</b>		<b>T=328,15K</b>	
<b>w=0,62253</b>							
0.9285	0.09	0.9189	0.16	0.9095	0.22	0.9003	0.29
0.9288	0.19	0.9196	1.21	0.9104	1.60	0.9007	0.98
0.9293	0.88	0.9209	2.94	0.9119	3.57	0.9015	1.85
0.9303	2.56	0.9224	4.91	0.9134	5.38	0.9029	3.65
0.9317	4.54	0.9236	6.63	0.9150	7.35	0.9050	6.08
0.9329	6.38	0.9250	8.63	0.9162	9.17	0.9064	7.99
0.9341	8.15	0.9262	10.34	0.9178	11.24	0.9079	9.75
0.9355	10.20	0.9276	12.33	0.9193	13.39	0.9095	11.56
0.9369	12.29	0.9289	14.34	0.9210	15.72	0.9114	14.14
0.9381	14.27	0.9303	16.26	0.9226	18.11	0.9125	15.64
0.9392	16.03	0.9316	18.15	0.9238	20.03	0.9139	17.76
0.9404	18.11	0.9328	19.94	0.9251	22.11	0.9155	20.09
0.9415	19.92	0.9342	21.92	0.9268	24.45	0.9168	21.86
0.9427	21.97	0.9352	23.95	0.9283	26.40	0.9180	23.74
0.9440	24.11	0.9365	25.85	0.9296	28.69	0.9192	25.48
0.9454	26.49	0.9379	28.12	0.9310	30.91	0.9207	27.51
0.9465	28.35	0.9390	30.18	0.9321	32.88	0.9217	29.09
0.9478	30.44	0.9403	32.30	0.9331	34.64	0.9231	30.95
0.9491	32.70	0.9419	34.87	0.9342	36.77	0.9247	33.58
0.9504	34.82	0.9430	36.94	0.9358	38.99	0.9257	35.09
0.9516	36.96	0.9446	39.28			0.9269	37.10
0.9528	39.20					0.9283	39.37
<b>w=0,49112</b>							
1.0024	0.21	0.9946	0.19	0.9899	0.27	0.9863	0.27
1.0027	0.83	0.9949	0.59	0.9906	1.29	0.9871	1.29
1.0037	2.33	0.9960	2.40	0.9922	3.85	0.9886	3.54
1.0048	4.55	0.9973	4.48	0.9935	6.07	0.9900	5.71
1.0061	6.68	0.9983	6.61	0.9947	8.16	0.9915	7.80
1.0071	8.46	0.9999	8.85	0.9958	10.07	0.9932	10.64
1.0081	10.36	1.0011	10.96	0.9969	11.88	0.9948	13.13
1.0091	12.25	1.0022	12.95	0.9982	14.14	0.9962	15.36
1.0101	14.17	1.0032	14.76	0.9994	16.09	0.9979	18.19
1.0114	16.40	1.0043	16.80	1.0007	18.20	0.9991	20.06
1.0124	18.26	1.0054	18.80	1.0017	19.94	1.0005	22.37
1.0135	20.30	1.0062	20.69	1.0028	22.00	1.0006	22.43
1.0146	22.41	1.0076	22.89	1.0037	23.72	1.0017	24.55
1.0156	24.51	1.0087	24.80	1.0048	25.89	1.0026	26.23
1.0163	26.04	1.0099	27.16	1.0058	28.20	1.0039	28.67
1.0176	28.50	1.0117	30.68	1.0069	30.58	1.0050	30.82
1.0186	30.68	1.0127	32.76	1.0084	33.38	1.0058	32.52
1.0197	32.79	1.0134	34.77	1.0097	35.71	1.0071	34.79
1.0207	34.90	1.0146	37.15	1.0099	37.78	1.0083	37.22
1.0216	36.77	1.0157	39.32	1.0104	39.49	1.0093	39.54
1.0230	39.38						

w: fracción en peso de disolvente; ρ: densidad; P: presión; T: temperatura...



(1-w)P4HS+(w)Etanol							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T= 298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
ETANOL							
0.7880	0.29	0.7792	0.29	0.7709	0.54	0.7616	0.23
0.7889	1.20	0.7797	0.99	0.7713	1.18	0.7620	0.63
0.7902	2.89	0.7816	2.83	0.7725	2.41	0.7628	1.37
0.7918	4.77	0.7826	4.26	0.7742	4.24	0.7638	2.29
0.7930	6.28	0.7846	6.19	0.7761	6.14	0.7661	4.55
0.7946	8.17	0.7861	8.12	0.7777	7.98	0.7680	6.60
0.7962	10.06	0.7877	10.05	0.7794	9.90	0.7703	8.88
0.7978	12.12	0.7896	12.06	0.7815	12.19	0.7718	10.75
0.7992	14.03	0.7911	14.01	0.7829	13.78	0.7740	13.05
0.8007	15.94	0.7926	15.99	0.7846	16.03	0.7755	14.67
0.8024	18.08	0.7943	17.98	0.7865	18.31	0.7769	16.25
0.8038	20.03	0.7960	20.06	0.7882	20.28	0.7791	18.86
0.8053	22.29	0.7974	22.13	0.7898	22.42	0.7809	20.96
0.8068	24.26	0.7987	24.03	0.7912	24.16	0.7825	23.07
0.8082	26.28	0.8003	25.99	0.7927	26.13	0.7841	25.08
0.8095	28.55	0.8018	27.97	0.7943	28.23	0.7856	26.99
0.8110	30.68	0.8032	30.03	0.7957	30.53	0.7871	28.79
0.8125	32.87	0.8044	31.95	0.7972	32.49	0.7886	30.95
0.8142	35.37	0.8059	33.99	0.7989	34.71	0.7903	33.24
0.8154	37.39	0.8074	36.03	0.8001	36.35	0.7916	34.93
0.8166	39.36	0.8084	37.92	0.8016	38.60	0.7931	36.42
		0.8095	39.49			0.7946	39.33
w=0,97003							
0.7976	0.32	0.7886	0.10	0.7800	0.20	0.7712	0.20
0.7985	1.59	0.7891	0.82	0.7807	0.93	0.7718	0.85
0.7994	2.40	0.7909	2.84	0.7821	2.42	0.7739	2.97
0.8012	4.58	0.7928	4.95	0.7842	4.56	0.7761	5.27
0.8027	6.56	0.7948	7.15	0.7862	6.79	0.7780	7.18
0.8046	8.88	0.7964	8.98	0.7883	9.09	0.7800	9.12
0.8060	10.54	0.7983	11.37	0.7898	10.82	0.7821	11.47
0.8080	13.15	0.7997	12.89	0.7918	13.17	0.7834	12.91
0.8097	15.40	0.8010	14.72	0.7937	15.51	0.7854	15.16
0.8112	17.48	0.8025	16.41	0.7949	16.95	0.7875	17.66
0.8127	19.44	0.8037	18.00	0.7969	19.46	0.7888	19.27
0.8139	21.22	0.8054	20.18	0.7984	21.31	0.7903	21.11
0.8151	22.85	0.8066	21.72	0.8002	23.70	0.7921	23.46
0.8162	24.59	0.8078	23.38	0.8014	25.28	0.7937	23.41
0.8175	26.39	0.8091	25.15	0.8028	27.22	0.7955	27.69
0.8185	27.90	0.8107	27.57	0.8045	29.58	0.7968	29.47
0.8197	29.58	0.8121	29.49	0.8059	31.54	0.7984	31.58
0.8209	31.55	0.8132	31.01	0.8075	33.85	0.7995	33.16
0.8221	33.50	0.8148	33.34	0.8088	35.76	0.8011	35.39
0.8233	35.35	0.8160	35.28	0.8100	37.51	0.8025	37.34
0.8244	37.04	0.8171	36.96	0.8112	39.22	0.8037	39.11
0.8250	37.98	0.8187	39.41				
0.8259	39.44						

(1-w)P4HS+(w)Etanol							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T= 298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
<b>w=0,89815</b>							
0.8211	0.03	0.8124	0.19	0.8040	0.25	0.7953	0.29
0.8215	0.42	0.8130	0.83	0.8046	0.86	0.7967	1.62
0.8228	1.99	0.8142	2.19	0.8065	2.93	0.7987	3.78
0.8246	4.15	0.8159	4.09	0.8084	5.06	0.8007	5.94
0.8261	6.15	0.8175	5.95	0.8100	6.91	0.8020	7.43
0.8278	8.33	0.8192	8.10	0.8114	8.74	0.8040	9.62
0.8292	10.18	0.8207	10.03	0.8132	10.96	0.8057	11.68
0.8303	11.78	0.8221	11.71	0.8149	12.85	0.8076	13.77
0.8321	14.30	0.8238	13.82	0.8166	14.92	0.8093	15.87
0.8335	16.15	0.8252	15.74	0.8184	17.31	0.8107	17.80
0.8348	18.03	0.8268	17.90	0.8200	19.41	0.8125	19.98
0.8362	20.08	0.8282	19.80	0.8215	21.36	0.8143	22.05
0.8378	22.40	0.8297	21.93	0.8229	23.19	0.8157	23.95
0.8393	24.61	0.8311	23.77	0.8245	25.63	0.8171	25.90
0.8408	26.91	0.8327	26.09	0.8260	27.79	0.8188	28.28
0.8421	29.06	0.8340	28.02	0.8277	30.15	0.8204	30.43
0.8430	30.45	0.8352	29.93	0.8295	32.70	0.8221	32.84
0.8446	32.77	0.8368	32.18	0.8309	34.70	0.8235	35.06
0.8458	34.95	0.8383	34.56	0.8323	36.93	0.8252	37.44
0.8472	37.22	0.8394	36.34	0.8336	38.93	0.8266	39.47
0.8485	39.41	0.8408	38.83				
<b>w=0,79713</b>							
0.8569	0.13	0.8482	0.21	0.8400	0.24	0.8314	0.26
0.8579	1.43	0.8489	1.04	0.8406	1.08	0.8324	1.36
0.8596	3.77	0.8497	2.06	0.8426	3.27	0.8338	3.04
0.8612	5.84	0.8511	3.79	0.8443	5.35	0.8354	4.82
0.8627	8.14	0.8523	5.33	0.8459	7.48	0.8372	7.01
0.8643	10.35	0.8541	7.38	0.8476	9.66	0.8391	9.13
0.8656	12.33	0.8556	9.62	0.8490	11.55	0.8410	11.59
0.8680	15.64	0.8571	11.53	0.8505	13.56	0.8424	13.43
0.8693	17.71	0.8591	14.12	0.8525	16.29	0.8436	14.91
0.8709	19.98	0.8606	16.34	0.8542	18.68	0.8449	16.65
0.8720	21.97	0.8619	18.37	0.8556	20.66	0.8465	18.74
0.8736	24.56	0.8636	20.79	0.8573	23.12	0.8478	20.78
0.8750	26.64	0.8650	22.84	0.8588	25.26	0.8496	23.05
0.8761	28.59	0.8664	24.96	0.8603	27.47	0.8511	25.30
0.8774	30.82	0.8677	27.05	0.8619	29.93	0.8529	27.73
0.8789	33.35	0.8691	29.48	0.8632	32.00	0.8546	30.24
0.8802	35.36	0.8704	31.29	0.8646	34.38	0.8561	32.45
0.8815	37.64	0.8720	33.94	0.8665	37.38	0.8576	34.77
0.8825	39.40	0.8740	37.35	0.8680	39.27	0.8588	36.59
		0.8754	39.31			0.8604	39.13

(1-w)P4HS+(w)Etanol							
10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)	10 <sup>-3</sup> ·ρ (kg·m <sup>-3</sup> )	P (MPa)
T= 298,15K		T=308,15K		T=318,15K		T=328,15K	
w=0,74083							
0,8778	0,07	0,8693	0,19	0,8613	0,30	0,8528	0,22
0,8781	0,38	0,8701	1,22	0,8622	1,23	0,8539	1,27
0,8787	1,04	0,8708	2,00	0,8640	3,71	0,8557	3,52
0,8798	2,44	0,8722	3,90	0,8657	5,80	0,8571	5,26
0,8810	4,39	0,8729	4,76	0,8669	7,68	0,8583	6,88
0,8824	6,42	0,8736	5,81	0,8687	10,22	0,8600	9,05
0,8836	7,99	0,8752	7,97	0,8703	12,32	0,8613	10,83
0,8849	9,83	0,8765	9,81	0,8721	14,76	0,8629	13,04
0,8859	11,35	0,8775	10,51	0,8734	16,58	0,8641	14,67
0,8868	12,78	0,8782	11,81	0,8749	18,52	0,8656	16,80
0,8881	14,87	0,8796	13,81	0,8763	20,67	0,8673	19,01
0,8890	16,33	0,8809	16,08	0,8778	22,78	0,8686	20,82
0,8903	18,20	0,8827	18,90	0,8794	25,28	0,8701	22,82
0,8917	20,62	0,8845	21,64	0,8808	27,61	0,8713	24,87
0,8931	22,73	0,8859	23,75	0,8820	29,56	0,8726	26,84
0,8944	24,95	0,8870	25,62	0,8832	31,51	0,8740	28,65
0,8954	26,70	0,8883	27,56	0,8842	33,08	0,8755	31,14
0,8966	28,77	0,8895	29,47	0,8854	34,96	0,8769	33,43
0,8978	31,05	0,8908	31,55	0,8868	37,31	0,8781	34,99
0,8989	33,05	0,8920	33,60	0,8879	39,20	0,8793	37,02
0,9003	35,33	0,8931	35,48			0,8805	39,17
0,9015	37,34	0,8942	37,25				
0,9024	38,96	0,8951	38,34				
		0,8957	39,52				
w=0,70005							
0,8947	0,08	0,8864	0,10	0,8783	0,21	0,8703	0,22
0,8949	1,62	0,8871	1,09	0,8788	1,57	0,8702	,90
0,8957	2,84	0,8889	3,78	0,8821	5,63	0,8714	2,40
0,8973	4,50	0,8913	7,23	0,8844	8,76	0,8730	4,16
0,8989	6,86	0,8943	11,48	0,8874	13,04	0,8748	6,54
0,9000	8,61	0,8974	16,22	0,8902	17,09	0,8766	8,81
0,9015	10,58	0,8997	19,52	0,8929	21,20	0,8781	10,77
0,9028	12,61	0,9021	23,49	0,8956	23,16	0,8797	12,94
0,9043	15,03	0,9044	27,28	0,8980	29,01	0,8810	14,78
0,9056	16,94	0,9067	31,06	0,9003	32,98	0,8827	17,10
0,9068	18,90	0,9093	35,66	0,9027	37,13	0,8843	19,47
0,9080	20,86	0,9114	39,48	0,9040	39,27	0,8855	21,20
0,9092	22,93					0,8871	23,62
0,9102	24,58					0,8891	26,70
0,9114	26,85					0,8905	29,07
0,9121	28,16					0,8917	30,80
0,9137	30,77					0,8930	32,90
0,9150	33,10					0,8943	35,02
0,9161	35,20					0,8952	36,67
0,9172	37,15					0,8970	39,58
0,9184	39,45						

<b>(1-w)P4HS+(w)THF T=298,15K</b>					
$10^{-3}\rho$	<i>P</i>	$10^{-3}\rho$	<i>P</i>	$10^{-3}\rho$	<i>P</i>
(kg·m <sup>-3</sup> )	(MPa)	(kg·m <sup>-3</sup> )	(MPa)	(kg·m <sup>-3</sup> )	(MPa)
<b>THF</b>		<b>w=0,85693</b>		<b>w=0,79769</b>	
0.8843	0.48	0.9293	0.50	0.9465	0.13
0.8853	1.70	0.9298	1.10	0.9475	1.49
0.8862	2.76	0.9311	2.95	0.9493	3.84
0.8878	4.50	0.9322	4.49	0.9511	6.45
0.8895	6.65	0.9338	6.68	0.9525	8.39
0.8907	8.24	0.9348	8.30	0.9539	10.52
0.8927	10.68	0.9360	9.84	0.9549	12.46
0.8941	12.39	0.9371	11.56	0.9563	14.67
0.8957	14.34	0.9382	12.96	0.9580	16.90
0.8972	16.58	0.9394	14.60	0.9594	18.92
0.8986	18.45	0.9408	16.58	0.9607	21.01
0.8998	20.21	0.9421	18.75	0.9619	23.11
0.9010	22.01	0.9433	20.67	0.9633	25.49
0.9022	23.96	0.9447	22.77	0.9645	27.36
0.9035	25.91	0.9457	24.55	0.9657	29.27
0.9048	27.58	0.9469	26.51	0.9667	31.17
0.9064	29.73	0.9482	28.66	0.9674	32.57
0.9080	32.02	0.9494	30.67	0.9683	34.33
0.9094	34.16	0.9505	32.50	0.9696	36.50
0.9106	36.08	0.9518	34.51	0.9708	38.53
0.9125	38.93	0.9533	36.83		
		0.9545	39.06		
<b>w=0,77397</b>		<b>w=0,74866</b>		<b>w=0,69313</b>	
0.9531	0.01	0.9619	0.39	0.9805	0.26
0.9533	0.43	0.9620	1.11	0.9816	1.75
0.9540	1.39	0.9628	2.25	0.9828	3.59
0.9552	3.03	0.9638	3.76	0.9837	5.39
0.9565	4.91	0.9651	5.71	0.9855	7.73
0.9580	7.07	0.9667	8.11	0.9866	9.64
0.9596	9.20	0.9680	10.04	0.9883	12.49
0.9610	11.52	0.9695	12.13	0.9897	14.88
0.9628	14.21	0.9709	14.13	0.9909	17.02
0.9642	16.47	0.9720	15.83	0.9923	19.13
0.9654	18.68	0.9733	17.80	0.9937	21.63
0.9665	20.51	0.9748	20.11	0.9944	22.95
0.9675	22.30	0.9758	21.86	0.9955	25.05
0.9687	24.32	0.9770	23.86	0.9965	27.16
0.9701	26.28	0.9779	25.83	0.9978	29.47
0.9713	28.35	0.9788	27.55	0.9993	32.05
0.9725	30.29	0.9799	29.51	1.0001	33.48
0.9737	32.39	0.9814	31.75	1.0011	35.41
0.9751	35.12	0.9826	33.71	1.0017	36.59
0.9762	37.08	0.9840	36.22	1.0028	38.97
0.9775	39.09	0.9847	37.56		
		0.9856	39.11		

w: fracción en peso de disolvente; ρ: densidad; P: presión; T: temperatura.