

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA I



* 5 3 0 9 5 6 1 2 9 9 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS DE POLIMEROS:
ESTUDIO DE LA INTERACCION DEL POLI
(4-HIDROXIESTIRENO) CON POLI (ϵ -CAPROLACTONA)
Y POLIVINILACETATO

M^a ELENA GONZALEZ LEZCANO

Directoras: Dra. CATALINA SALOM COLL

Dra. MARGARITA GONZALEZ PROLONGO

Madrid, 1993

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Materiales y Producción Aeroespacial de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos de la Universidad Politécnica de Madrid, bajo la dirección de las Dras. D^{na}. Catalina Salom Coll y D^{na}. Margarita González Prolongo a quienes deseo expresar mi agradecimiento por su interés, estímulo y apoyo durante la realización del mismo, así como la amistad y confianza que en todo momento me han brindado.

Asimismo, deseo expresar mi agradecimiento:

A la Dra. D^{na}. Inés Fernández de Piérola por su desinteresada ayuda y consejo.

Al Dr. D. Ramón González Rubio por su continua colaboración y apoyo.

A la Dra. D^{na}. Rosa M^a Masegosa Fanego por sus continuas sugerencias.

A D^{na}. Lucía Jiménez y a D^{na}. Araceli Sanchis por su amistad y cariño, con quienes he podido compartir no sólo muchas horas de trabajo, sino también de largas conversaciones y que me han ayudado en todo momento durante estos años.

Finalmente, quiero dar las gracias a D^{na}. Yolanda Martín Alvarez y D. Sebastian Díaz Carrillo por su constante ayuda y apoyo, así como a los demás compañeros del Departamento.

A mi familia y a Juan.

INDICE

	Pág
1. CAPITULO 1: INTRODUCCION	
INTRODUCCION. MEZCLAS DE POLIMEROS	1
1.1 CONCEPTOS GENERALES	1
1.2 MISCIBILIDAD. TERMODINAMICA E INTERACCIONES ESPECIFICAS	3
1.3 TECNICAS UTILIZADAS EN EL ESTUDIO DE MEZCLAS MISCIBLES DE POLIMEROS	6
1.4 OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	8
BIBLIOGRAFIA	11
2. CAPITULO 2: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	
2.1 INTRODUCCION	15
2.2 TRANSICIONES TERMICAS EN POLIMEROS Y SUS MEZCLAS.	
DETERMINACION DE LA MISCIBILIDAD	17
2.2.1 Cristalización y fusión de polímeros	23
2.2.2 Morfología cristalina de los polímeros	26
2.2.3 Cristalización y fusión en mezclas de polímeros	27
2.2.4 Desarrollo teórico del descenso del punto de fusión de un polímero en presencia de un diluyente	28
2.2.4.1 Aplicación a mezclas de polímeros	31
2.3 EXPERIMENTAL	33
2.3.1 Materiales	33
2.3.1.1 Estructura cristalina de la PCL	34
2.3.2 Equipo de medida	35
2.3.3 Preparación de las muestras y tratamiento térmico	37
2.4 RESULTADOS Y DISCUSION	39
2.4.1 Estudio calorimétrico de mezclas sometidas a los tratamientos térmicos I y II	39
2.4.1.1 Análisis del doble pico de fusión	49
2.4.2 Estudio calorimétrico de mezclas sometidas al tratamiento térmico III	54
2.4.2.1 Cálculos teóricos	58

2.4.3	Análisis del descenso en la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico. Determinación del parámetro de interacción polímero-polímero χ_{32}/V_3	62
	BIBLIOGRAFIA	71
3.	CAPITULO 3: CROMATOGRAFIA DE GASES INVERSA (IGC)	
3.1	INTRODUCCION	73
3.2	TERMODINAMICA DE LA CROMATOGRAFIA DE GASES INVERSA	74
3.3	EXPERIMENTAL	81
3.3.1	Materiales	81
3.3.2	Equipo de medida	82
3.3.3	Preparación de columnas de relleno	84
3.3.3.1	Elección del soporte inerte	84
3.3.3.2	Impregnación de la fase estacionaria	85
3.3.3.3	Llenado de la columna	86
3.3.3.4	Cálculo del porcentaje de polímero	87
3.3.4	Medida de variables cromatográficas	87
3.3.4.1	Flujo de gas portador	87
3.3.4.2	Compresibilidad del gas	88
3.3.4.3	Tiempo de retención	89
3.3.5	Volumen de retención específico	89
3.3.6	Parámetros relativos a los disolventes utilizado	94
3.4	RESULTADOS Y DISCUSION	96
3.4.1	Miscibilidad del sistema PCL + P4HS. Determinación de χ'_{23}	99
3.4.2	Miscibilidad del sistema PVA + P4HS. Determinación de χ'_{23}	112
3.5	CALCULOS TEORICOS	126
	BIBLIOGRAFIA	145
4.	CAPITULO 4: FLUORESCENCIA	
4.1	INTRODUCCION A LA FOTOFISICA DE POLIMEROS	148
4.1.1	Procesos unimoleculares	149
4.1.2	Procesos bimoleculares	151
4.1.3	Formación de complejos. Definición de excímeros	153

4.1.4	Tipos de excímeros	155
4.1.5	Migración de energía y formación de excímeros en polímeros sintéticos	156
4.1.6	Esquemas cinéticos propuestos para la formación de excímeros en disoluciones poliméricas	159
4.1.7	Variables que determinan la emisión de excímeros en sistemas poliméricos	163
4.1.8	Aplicación de la técnica de fluorescencia de excímeros al estudio de mezclas poliméricas	168
4.2	EXPERIMENTAL	170
4.2.1	Materiales	170
4.2.2	Equipo de medida	171
4.2.3	Preparación de muestras y selección de las condiciones de medida	173
4.2.3.1	Tratamiento previo del P4HS	173
4.2.3.2	Preparación de muestras para la realización de espectros	174
4.2.3.3	Selección de la longitud de onda de excitación	175
4.3	RESULTADOS Y DISCUSION	175
4.3.1	Estudio fotofísico del poli (4-hidroxiestireno)	175
4.3.1.1	Espectros de absorción y emisión del P4HS	176
4.3.1.2	Asignación de bandas de los espectros de emisión del P4HS en disolución	178
4.3.1.3	Efecto del solapamiento de bandas en las intensidades de emisión	182
4.3.1.4	Influencia del peso molecular en la intensidad de emisión de fluorescencia del P4HS	185
4.3.1.5	Influencia del disolvente en la emisión fluorescente del P4HS	187
4.3.1.6	Influencia de la temperatura en la emisión de fluorescencia del P4HS	188
4.3.2	Estudio fotofísico del sistema PCL + P4HS en disolución	194
4.3.3	Estudio fotofísico del sistema PVA + P4HS en disolución	207
4.3.4	Estudio fotofísico del sistema PCL + P4HS en estado sólido	218

4.3.5 Estudio de las mezclas PCL + P4HS y PVA + P4HS a través de la fluorescencia de marcadores solvatocrómicos	221
BIBLIOGRAFIA	228
5. CAPITULO 5: RESUMEN Y CONCLUSIONES	232

1. INTRODUCCION.

1. INTRODUCCION

MEZCLAS DE POLIMEROS

1.1 CONCEPTOS GENERALES

En los últimos años ha habido un interés creciente en el estudio de mezclas de polímeros, básicamente porque la mezcla de polímeros es una forma más rápida y menos costosa económicamente de conseguir materiales con mejores propiedades que el desarrollo de nuevos polímeros.

Las mezclas de polímeros se pueden clasificar en dos categorías: miscibles e inmiscibles^{1,2}. La mezcla polimérica miscible se define como una mezcla homogénea estable, que exhibe propiedades macroscópicas similares a las que se esperarían de un material homogéneo monofásico. La homogeneidad pues, no se define a nivel de microscopio electrónico, sino a un nivel tal, que es similar al del dominio responsable de la propiedad observable, como por ejemplo, la transición vítrea, T_g . Se postula por lo tanto, que cada mezcla tendrá un tamaño de "dominio crítico" característico³, por encima del cual la mezcla exhibe propiedades heterogéneas y por debajo homogéneas, el tamaño del dominio crítico dependerá de ésta forma, de la técnica experimental utilizada. Para los investigadores interesados en propiedades macroscópicas útiles en problemas industriales prácticos, la mezcla miscible es, en general, aquella que presente una única transición vítrea y la miscibilidad representará homogeneidad de la mezcla hasta una escala semejante a la responsable de los movimientos cooperativos asociados con T_g ⁴⁻⁶.

Las mezclas inmiscibles son aquellas en las que los componentes se separan en fases bien definidas, no presentando propiedades homogéneas el conjunto, pudiendo ser anisotrópicas o isotrópicas según que la distribución de las fases sea orientada o no⁷⁻⁹. La propiedad que va a determinar el buen comportamiento mecánico de las mismas es la adhesión entre las fases¹⁰⁻¹¹.

En un principio, las mezclas de polímeros se clasificaban en compatibles e incompatibles, pero el término compatible no estaba bien definido, pudiéndose interpretar como compatible tanto mezclas miscibles como mezclas inmiscibles, que presentaban buena adhesión entre los componentes y buenas propiedades mecánicas. Por ello, hoy en día, el término compatibilidad ha sido desplazado por el término más descriptivo y exacto de miscibilidad.

Desde el punto de vista tecnológico tienen tanto interés las mezclas miscibles como las inmiscibles. Las mezclas de polímeros son en su mayoría inmiscibles, formándose materiales multifásicos, que presentan opacidad (si los polímeros individuales tienen distinto índice de refracción), diferentes transiciones vítreas y en general, no buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, si en la preparación se toman ciertas precauciones pueden obtenerse mezclas con excelentes propiedades mecánicas. Así, si se logra dispersar una fase elastomérica en una matriz vítrea de un polímero en principio frágil, se consigue un considerable aumento de la tenacidad^{12,13}. Estos materiales llamados "plásticos resistentes al impacto" representan la mayor aplicación industrial de las mezclas de polímeros, siendo en algunos casos la demanda en el mercado de la mezcla mayor que la de los componentes por separado, y como ejemplo tradicional citaremos el poliestireno de impacto (poliestireno + polibutadieno).

En cuanto a las mezclas miscibles se dice que la característica que mejor las define es la "versatilidad", la simple variación de la composición conduce a una innumerable variedad de materiales, cada uno con propiedades únicas¹. En muchas ocasiones, la muy diferente relación propiedades/precio de los constituyentes puede optimizarse preparando mezclas específicas para la aplicación deseada. Este es el caso del producto comercial Noryl^(G.E.) constituido por mezclas miscibles de (polioxido 2,6 dimetil-1,4 fenileno) (polímero de alta Tg ~ 210°C, buenas propiedades térmico-mecánicas, pero difícil de procesar y muy costoso) con poliestireno (polímero de Tg ~ 100°C y menor costo)³. En general, en las mezclas miscibles, las propiedades mecánicas del material (ductilidad, energía de impacto y tenacidad), no presentan el efecto sinérgico que se encuentra en los plásticos modificados en cauchos, sino que toman valores intermedios, siendo incluso menores que el valor calculado como promedio².

Un campo donde han ido tomando gran importancia las mezclas miscibles de polímeros es el de la plastificación de polímeros^{1,14}. Un plastificante es un producto que forma una mezcla miscible con el polímero amorfo, disminuyendo su T_g y dando materiales más flexibles y generalmente más fáciles de procesar. Los plastificantes más efectivos son los compuestos de bajo peso molecular, pero tienen un inconveniente, la falta de permanencia, es decir, pueden escapar del material dada su volatilidad y facilidad de difusión, ya que para los sistemas plastificados las temperaturas de utilización son próximas a la temperatura de transición vítrea del material. Ello ha provocado el desarrollo de los plastificantes poliméricos, formados por polímeros de baja T_g , miscibles con el polímero base, proporcionando flexibilidad, facilitando frecuentemente el procesado y dando un mayor tiempo de servicio al material, dada su mayor permanencia respecto a los plastificantes de bajo peso molecular. La pérdida progresiva del plastificante produciría un aumento de la fragilidad del material, pudiendo llegar al fallo prematuro, pero además, puede causar graves perjuicios al medio donde se encuentre aplicado. En este punto cabe destacar que ésta mayor permanencia los hace óptimos para aplicaciones eléctricas, donde la migración del plastificante puede alterar las propiedades eléctricas del circuito, en la industria alimenticia, sobre todo, en el envase de productos grasos, que pueden extraer el plastificante de bajo peso molecular del envase, con el consiguiente problema de toxicidad, y en la fabricación de material de uso médico, donde la no migración del plastificante hacia las disoluciones acuosas debe estar asegurada¹⁴.

Como ejemplos típicos podemos citar el policloruro de vinilo, PVC, plastificado con copolímeros de etileno-vinil acetato, EVA, ó con copolímeros de butadieno-acrilonitrilo y la nitrocelulosa plastificada con EVA o con poli- ϵ -caprolactona, PCL.

1.2 MISCIBILIDAD. TERMODINAMICA E INTERACCIONES ESPECIFICAS.

El estudio de la miscibilidad de polímeros es un campo dentro de la Ciencia de los polímeros que se inició ya en la década de los 70. En principio, fue considerado un fenómeno raro dado el escaso número de pares de polímeros compatibles descubiertos y se introdujo la frase "La miscibilidad de los polímeros es más la excepción que la regla",

que hoy en día sigue vigente a pesar de que el número de sistemas poliméricos compatibles citados en la bibliografía es mucho más numeroso¹⁵.

La razón de esta escasez se encuentra en el gran tamaño molecular de los polímeros, que da lugar a una despreciable contribución entrópica de mezcla, quedando determinada la miscibilidad por la presencia de interacciones específicas entre los polímeros, que den lugar a una entalpía de mezcla negativa.

Las condiciones termodinámicas para que un sistema binario sea miscible son:

$$G^M < 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G^M}{\partial \phi_2^2} \right)_{P,T} > 0 \quad (1.1)$$

donde G^M es la variación de la energía libre de Gibbs en el proceso de mezcla y ϕ_2 es la fracción de volumen de uno de los componentes.

G^M está compuesta por las siguientes contribuciones:

$$G^M = H^M - T S^{M,c} - T S^{M,e} \quad (1.2)$$

la entalpía de mezcla, H^M , la entropía de mezcla combinatorial, $S^{M,c}$ y la entropía de exceso $S^{M,e}$.

Según la teoría de Flory-Huggins es posible expresar la entropía combinatorial de mezcla como:

$$S^{M,c} = -R \left[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 \right]$$

donde V_i y ϕ_i son el volumen molar y la fracción en volumen de la especie i .

La entropía combinatorial va a ser la razón principal de miscibilidad en sistemas de moléculas pequeñas ($S^{M,c} > 0$). Podemos deducir, sin embargo, que para mezclas de

polímeros donde $V_i \rightarrow \infty$, esta contribución será muy pequeña y, frecuentemente, despreciable ($S^{M,c} \rightarrow 0$).

En cuanto a las interacciones, si las únicas presentes entre los componentes son del tipo dispersión, entonces $\Delta H^M > 0$, pero en el caso de interacciones específicas, como enlaces de hidrógeno o complejos de transferencia de carga, se espera un valor negativo para ΔH^M , lo que evidentemente favorece la miscibilidad¹⁶. Pero aún en este caso, la contribución favorable exotérmica puede ser compensada con una entropía de exceso $S^{M,c} < 0$, haciendo difícil el establecimiento de una regla sencilla e infalible para la predicción de miscibilidad en polímeros^{1,17-19}.

En términos generales, se puede decir que, la condición necesaria para la obtención de mezclas miscibles está en elegir polímeros que presenten interacciones específicas y como ejemplos clásicos citamos policloruro de vinilo + poli ϵ caprolactona²¹⁻²⁸, y el par poliestireno + polivinil metil éter²⁹⁻³⁷.

Por otro lado, en el contexto de la teoría más elaborada de Flory-Prigogine-Patterson^{38,39}, un factor a considerar es la diferencia de volúmenes libres entre los componentes de la mezcla, en el caso de los polímeros, debidas a las diferencias en la flexibilidad de la cadena y en los grupos laterales. En base a esta teoría, en la mezcla de líquidos de diferente volumen libre (dado por los coeficientes de expansión térmica), esta diferencia daría una contribución de contracción de volumen que, como resultado, contribuye negativamente a H^M y a S^M , siendo el balance total positivo en G^M y por lo tanto, desfavorable¹⁷⁻¹⁹. Esta contribución además, se hace más significativa al aumentar la temperatura, lo que junto a la evidente destrucción de las interacciones específicas, a elevadas temperaturas, provoca que en pares de polímeros miscibles sea frecuente la aparición de separación de fases al aumentar la temperatura (consolutas inferiores)^{1,40}.

En la teoría clásica de Flory-Huggins, la interacción entre los componentes de un sistema binario polímero (2)+polímero (3) viene descrita por el parámetro de interacción χ_{23} , que se define teniendo en cuenta que la energía libre de mezcla se puede considerar constituida por una parte combinatorial y otra debida a las interacciones¹:

$$\frac{\Delta G^M}{RT} = n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + n_2 \phi_3 g_{23} \quad (1.4)$$

donde n_i es el número de moles de la especie i , y g_{23} el parámetro de interacción que describe la parte no combinatorial de ΔG^M , donde se ha tomado como volumen de referencia, el volumen molar del componente 2.

Derivando ΔG^M con respecto a n_2 , se obtiene el potencial químico del componente 2, $\Delta\mu_2/RT$, que estará compuesto por una parte combinatorial y una parte de interacciones que se denomina potencial químico residual reducido. Así, el parámetro de interacción χ_{23} queda definido como el potencial químico residual reducido de 2, $\Delta\mu_2^R/RT\phi_3^2$ y será dependiente de la composición:

$$\chi_{23} = g_{23} + \phi_2 \left[\frac{\partial g_{23}}{\partial \phi_2} \right] \quad (1.5)$$

En la teoría original de Flory-Huggins se suponía χ_{ij} independiente de la concentración, temperatura, y peso molecular, pero las evidencias experimentales han mostrado que dichas simplificaciones son demasiado drásticas, y por ello, hoy en día, se considera $\chi = f(\phi, T, M)$. Valores altos de χ serán indicativos de interacciones desfavorables, valores próximos a 0 corresponden a interacciones débilmente favorables y cuando están presentes fuertes interacciones específicas entre los polímeros cabe esperar que χ alcance valores negativos. Por lo tanto, $\chi_{23} \leq 0$ se puede tomar como indicativo de la miscibilidad del sistema.

1.3 TECNICAS UTILIZADAS EN EL ESTUDIO DE MEZCLAS MISCIBLES DE POLIMEROS.

El método más utilizado para determinar experimentalmente si una mezcla de polímeros es miscible, es la determinación de la temperatura de transición vítrea, T_g , medida por técnicas calorimétricas, dinámico-mecánicas, dilatométricas o dieléctricas^{1,41}. En estos estudios, la obtención de una única transición vítrea, intermedia entre los valores de los componentes puros, es tomado como criterio de miscibilidad, aunque sabemos que

esta información va a estar limitada al tamaño de los dominios que originan la Tg (50-100 Å)^{3,42,43}. Este es el primer paso a dar en la caracterización de una mezcla de polímeros.

Más recientemente, de la década de los 80 en adelante, se han ido incorporando progresivamente nuevas técnicas al estudio de mezclas de polímeros^{1,16,44}. Podríamos identificar una parte de ellas como técnicas de caracterización termodinámica, pues tienen como objetivo la determinación del parámetro de interacción entre polímeros que sirve de medida y comparación de la miscibilidad de diferentes sistemas; las más utilizadas son: cromatografía de gases, absorción de vapor y presión de vapor, osmometría, descenso de la temperatura de fusión, calores de dilución, dispersión de luz, dispersión de neutrones a bajo ángulo y dispersión de rayos X a bajo ángulo. Otro grupo de técnicas se han encaminado, básicamente, al estudio a nivel estructural de las mezclas, para identificar la presencia de dominios en las mezclas amorfas y morfología en las cristalinas; de ellas, podemos citar: microscopía electrónica, difracción de rayos X, fluorescencia, dispersión de luz Rayleigh-Brillouin, resonancia magnética nuclear, espectroscopía infrarroja, dispersión de rayos X de bajo ángulo y dispersión de neutrones de bajo ángulo, y en un tercer grupo podríamos englobar la caracterización térmico-mecánica y la reología. De las técnicas de caracterización termodinámica, unas realizan medidas directas sobre el sistema binario polímero-polímero, como son el descenso de las temperaturas de fusión⁴⁵⁻⁴⁸, cuya utilidad queda limitada al caso en que uno de los polímeros sea cristalino, y obtiene un parámetro χ_{23} a composiciones próximas a 1 de polímero cristalino y a una única temperatura (Tm), la dispersión de rayos X de bajo ángulo y la dispersión de neutrones de bajo ángulo, cuya utilidad está restringida a la disponibilidad del equipo¹⁶. Las otras técnicas utilizan sistemas ternarios polímero (2) + polímero (3) + disolvente (1). De entre ellas, cabe destacar la cromatografía de gases por ser la más utilizada, dada la rapidez, sencillez y bajo costo del equipo⁴⁹⁻⁵⁴. La determinación del potencial químico del disolvente en la mezcla ternaria, conduce a la evaluación de χ_{23} , a través del conocimiento de χ_{12} y χ_{13} . Para ello, es necesario aplicar la regla de aditividad de parámetros de interacción de Scott-Flory-Huggins^{30,55}:

$$\chi_{1p} = \chi_{12}\phi_2 + \chi_{13}\phi_3 - \phi_2\phi_3\chi'_{23} \quad (1.6)$$

donde $\chi'_{23} = \chi_{23} V_1/V_2$

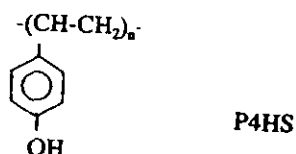
La obtención del parámetro χ_{23} dependiente del disolvente ha hecho que se propongan métodos alternativos como el de Horta y col⁵⁶. en 1989, basado en las teorías de ecuación de estado de Flory-Prigogine-Patterson, y una simplificación de la ecuación de Su y Patterson⁴⁹ dada por Deshpande⁵⁷ (1992). Estos métodos han sido aplicados a muy pocos sistemas; el citado en primer lugar, a poliestireno + polivinil metil éter⁵⁶; polióxido de etileno + polihidroxietil del bisfenol-A⁵⁸ y poliestireno + polibutadieno⁵⁷, el segundo sólo a este último sistema.

Por otro lado, la técnica de fluorescencia se ha aplicado también al estudio de la miscibilidad de sistemas poliméricos, cuando uno de los componentes es un polímero vinil aromático. En la bibliografía,⁵⁹⁻⁶² hay estudios que recogen ampliamente cómo la magnitud razón de fluorescencia, permite analizar la interacción entre los polímeros constituyentes de la mezcla, siendo uno de los resultados más notorio una correlación propuesta entre la razón de fluorescencia y los parámetro de solubilidad de sistemas constituidos por un polímero fluorescente disuelto en una matriz de polímero amorfo no fluorescente. Sin embargo, existen muy pocos estudios⁶³ de la aplicación de la técnica fluorescente de marcadores solvatocrómicos a la miscibilidad de sistemas poliméricos.

1.4 OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

De lo expuesto anteriormente, se deduce que, sería necesario estudiar mezclas de polímeros determinando el parámetro χ por cromatografía de gases y por otro método en el que no interviniese el disolvente. Aplicar los nuevos métodos teóricos propuestos e intentar dilucidar, si es posible, la obtención de parámetros χ_{23} independientes del disolvente y característicos de la mezcla. Asimismo, una vez caracterizadas las mezclas, parece interesante intentar correlacionar la interacción χ con el comportamiento fluorescente de las mismas, que estará determinada por la estructura a nivel atómico molecular de la mezcla (por supuesto, para ello es necesario que uno de los componentes de la mezcla a elegir contenga grupos aromáticos).

Con estos objetivos generales, se procedió a la elección de los sistemas que se estudian en este trabajo. En primer lugar, se seleccionó un polímero que pudiese formar mezclas compatibles por enlace de hidrógeno, este fue el poli 4-hidroxiestireno, (P4HS).



En la bibliografía se disponía de diversos estudios realizados por Coleman y col.^{27,64-69} por la técnica de espectroscopía infrarroja, que demostraban la presencia de interacciones de enlace de hidrógeno entre el grupo hidroxilo del fenol y grupos carbonilo, éter, etc., de un segundo polímero. Cabe destacar, además, la presencia del grupo aromático que le hace fluorescente. Este polímero es térmicamente estable hasta 300°C (Tg ~ 170-180°C), presenta un bajo coeficiente de expansión térmica y una marcada estabilidad dimensional, y es soluble en disolventes polares; debido a estas características, se utiliza⁷⁰ en la fabricación de circuitos impresos, aislantes eléctricos en general y como soporte en la síntesis de polipéptidos. El mayor inconveniente que presenta es su fragilidad a temperatura ambiente, por ello, resulta atractiva la idea de estudiar mezclas miscibles con polímeros de menor Tg que actúen de plastificante del mismo. Se seleccionaron como segundos polímeros el polivinilacetato, (PVA) y la poli ε caprolactona, (PCL). El primero es un polímero amorfo (Tg ~ 40°C) que se utiliza como plastificante del PVC en forma de copolímero EVA, el segundo es un polímero semicristalino (Tg ~ -60°C, Tm = 60°C), también usado como plastificante del PVC, que presenta la oportunidad de poder estudiar mezclas miscibles de polímero amorfo + polímero cristalino, que son poco frecuentes en la bibliografía⁴⁵⁻⁴⁸ y permitiría determinar el parámetro de interacción en este sistema por descenso de la temperatura de fusión.



Así pues, se han estudiado los sistemas PCL + P4HS y PVA + P4HS, de los cuales disponíamos de información de formación de enlace de hidrógeno entre los

constituyentes por IR^{25,64,66}, la Tg del sistema PVA + P4HS se había estudiado previamente en nuestro grupo^{71,73} y el parámetro χ , determinado por la técnica de presión de vapor, se estaba estudiando simultáneamente a la realización de este trabajo⁷⁴.

El trabajo se ha dividido en tres capítulos según las técnicas experimentales utilizadas:

1) Calorimetría diferencial de barrido, (DSC).

- Objetivos:

- a) Medida de la Tg de las mezclas para determinar su miscibilidad;
- b) Obtención de χ_{23} en el sistema PCL + P4HS por descenso de la temperatura de fusión de la PCL;
- c) Estudio del comportamiento térmico del sistema polímero amorfo + polímero cristalino.

2) Cromatografía de gases inversa, (IGC).

- Objetivos:

- a) Medida con diversos disolventes que presentan diferente interacción con los polímeros para las mezclas PCL + P4HS y PVA + P4HS;
- b) Obtención de χ según la regla de aditividad, y aplicación de los métodos de Horta y Deshpande;
- c) Correlación con los resultados obtenidos en 1 y los de presión de vapor.

3) Fluorescencia

- Objetivos:

- a) Estudio del comportamiento fluorescente del P4HS y de las mezclas PCL + P4HS y PVA + P4HS en disolución y en estado sólido;
- b) Aplicación de la técnica de marcadores solvatocrómicos a las mezclas PCL + P4HS y PVA + P4HS
- c) Correlación del comportamiento fluorescente con los resultados obtenidos en 1 y 2.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- O. Olabisi, L.M. Robeson y M.T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, (1979).
- 2.- D.R. Paul y J.W. Barlow en "Polymer Compatibility and incompatibility", K. Solc, Ed, Harwood Academic Pub., New York, (1982).
- 3.- W.J. MacKnight, F.E. Karasz y J.R. Fried en "Polymer blends", D.R. Paul y S. Newman Eds, Academic Press, New York, (1978).
- 4.- X. Zhang, K. Hikichi, *Macromolecules* **24**, 5756, (1991).
- 5.- J.A. Zawada, C.M. Ylitalo, G.G. Fuller, R.M. Colby y T.E. Long, *Macromolecules* **25**, 2896, (1992).
- 6.- Y.H. Chim, C. Zhang, P. Wang, P.T. Ingle-field, A.A. Jones, R.D. Kambour, J.T. Bendler y D.M. White, *Macromolecules* **25**, 3031, (1992).
- 7.- W. J. Schrenk y T. Alfrey Jr. en "Polymer Blends", D.R. Paul y S. Newman, Eds. Academic Press, New York, (1978).
- 8.- D.R. Paul en "Polymer Blends" D.R. Paul y S. Newman, Eds, Academic Press, New York, (1978).
- 9.- J.A. Manson y L.H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Heyden, New York, (1976).
- 10.- S. Wu en "Polymer Blends", D.R. Paul y S. Newman, Eds, Academic Press, New York, (1978).
- 11.- D.R. Paul en "Polymer Blends", D.R. Paul y S. Newman, Ed, Academic Press, New York, (1978).
- 12.- E.J. Kramer en "Polymer Compatibility and Incompatibility" K. Solc, Ed. Harwood Academic Pub., New York, (1982).
- 13.- S. Newman en "Polymer Blends", D.R. Paul y S. Newman Eds, Academic Press, New York, (1978).
- 14.- C.F. Hammer en "Polymer Blends" D.R. Paul y S. Newman Eds, Academic Press, New York, (1978).
- 15.- S. Krause, *Pure & Appl. Chem.* **58**, 1553, (1986).
- 16.- D.J. Walsh y S. Rostami, *Adv. Polym. Sci.* **70**, 119, (1985).
- 17.- D. Patterson y A. Robard, *Macromolecules*, **11**, 690, (1978).

- 18.- I.C. Sánchez en "Polymer Compatibility and Incompatibility", K. Solc, Ed, Harwood Academic Pub. (1982).
- 19.- I. Sánchez en "Polymer Blends", D.R. Paul y S. Newman Eds, Academic Press, New York, (1978).
- 20.- C. Panayiotou y I.C. Sánchez, *Macromolecules* **95**, 10090, (1991).
- 21.- G.L. Brode y V.V. Koloske, *J. Macromol Sci-Chem.* **A6 6**, 1109, (1972).
- 22.- O. Olabishi, *Macromolecules*, **8**, 316, (1975).
- 23.- C.J. Ong y F.P. Price, *J. Polym. Sci. Polym Symp*, **63**, 45, (1978) y **63**, 59, (1978).
- 24.- V. Koleske en "Polymer Blends", D.R. Paul y S. Newman Eds, Academic Press, New York, (1978).
- 25.- M.M. Coleman y P.C. Painter, *Appl. Spectrosc. Rev*, **20**, 255, (1984).
- 26.- B. Rield y R.E. Prud'Homme, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **24**, 2565, (1986).
- 27.- R.S. Stein, F.B. Krambatta, F.P. Warner, T. Russel, A. Escala y E.J. Balizer *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, Ed. **63**, 313, (1978)
- 28.- T.P. Russel y R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym Symp.* Ed. **21**, 999, (1983).
- 29.- T.K. Kwei, T. Nishi y R. F. Roberts, *Macromolecules*, **7**, 667, (1977).
- 30.- C.S. Su y D. Patterson, *Macromolecules*, **10**, 708, (1977).
- 31.- A. Robard, D. Patterson y G. Delmas, *Macromolecules*, **10**, 706 (1977).
- 32.- C. Panayiotou y J.H. Vera, *Polym. J.* **16**, 103, (1984) *Polym. J.* **16**, 89 (1984).
- 33.- J. J'Elenic, R.G. Kirste, R.C. Oberthür, S. Schmitt-Strecker y B.J. Schmitt, *Makromol Chem.*, **187**, 1491, (1986).
- 34.- S. Klotz, R.H. Schuster y H. J. Cantow, *Makromol. Chem.*, **187**, 1491, (1986).
- 35.- G. Hadziioannou y R.S. Stein, *Macromolecules*, **17**, 567, (1984).
- 36.- M. Shibayama, M. Yang, R.S. Stein y C.C. Han, *Macromolecules*, **18**, 2179, (1985).
- 37.- C.C. Han, B.J. Bauer, J.C. Clark, Y. Muroga, Y. Mat sushita, M. Okada, Q. Trancong, T. Chang e I.C. Sánchez, *Polymer*, **29**, 2002, (1988).
- 38.- P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833, (1965).
- 39.- D. Patterson, *Macromolecules*, **2**, 672, (1969).
- 40.- T.K. Kevei y T.T. Wang en "Polymer Blends", D.R. Paul y S. Newman Eds., New York, (1978).

- 41.- J.R. Fried en "Developments in Polymer Characterization-4", J.V. Dawkins Ed
Appl. Sci. Pub., New York, (1982).
- 42.- D.S. Kaplan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2616, (1976).
- 43.- H.E. Bair, P.C. Warren, *J. Macromol Sci-Phys.* **B20**, 381, (1981).
- 44.- B. Rield, R.E. Prud'Homme, *Polymer Engineering and Science*, **24**, 1291, (1984).
- 45.- T. Nishi y T.T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909, (1975).
- 46.- P.B. Rim y J.P. Runt, *Macromolecules*, **16**, 762, (1983).
- 47.- J. Kressler y H. W. Kammer, *Polymer Bull.*, **19**, 283, (1988).
- 48.- G. Defiew, G. Groenickx y H. Reynaers, *Polymer*, **30**, 2164, (1989) y *Polymer*, **30**,
2158, (1989).
- 49.-D.D. Deshpande, D. Patterson, H.P. Schreiber y C.S. Su, *Macromolecules*, **7**, 530,
(1974).
- 50.- Z.Y. Al-Saigh y P. Munk, *Macromolecules*, **17**, 803, (1984).
- 51.- M.J. El-Hibri, W. Cheng y P. Munk, *Macromolecules*, **21**, 3458, (1988).
- 52.- B.M. Mandal, C. Bhattacharya y S.N. Bhattacharyya, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A26**
(1), 175, (1989).
- 53.- P. Munk, D. Patterson, A. Abdel-Azin y Quianguo Du, *Makromol. Chem.*
Macromol. Symp., **38**, 205, (1990).
- 54.- Z. Y. Al-Saigh y P. Chen, *Macromolecules*, **24**, 3788, (1991).
- 55.- R.L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 249, (1949).
- 56.- M.G. Prolongo, R.M. Masegosa y A. Horta, *Macromolecules*, **22**, 4346, (1989).
- 57.- A.M. Farooque y D.D. Deshpande, *Polymer*, **33**, 5005, (1992).
- 58.- M.Iriarte, E. Espi, E. Etxeberria, M. Valero, M.J. Fernández-Berridi y J.J. Iruin,
Macromolecules, **24**, 5546, (1991).
- 59.- M.A. Gashgari y C.W. Frank, *Macromolecules*, **14**, 1558, (1981).
- 60.- X. Li, M.A. Winnik y J.E. Gillet, *Macromolecules*, **16**, 992, (1983).
- 61.- C.W. Frank y M.A. Gashgari, *Macromolecules*, **12**, 163, (1979).
- 62.- C.W. Frank y M.A. Gashgari, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **366**, 387-403, (1981).
- 63.- T.D.Z. Atvars, S.M. Martins-Franchetti, D. Dibbern-Brunelli, "Studies of Polymers
and Polymer Blends by Fluorescence Microscopy", 14th IUPAC Symposium on
Photochemistry, K.U. Leuven, Belgica. Julio (1992).

- 64.- E.J. Moskala, S.E. Howe, P.C. Painter y M.M. Coleman, *Macromolecules*, **17**, 1671, (1984).
- 65.- M.M. Coleman, A.M. Lichkus y P.C. Painter, *Macromolecules*, **22**, 589, (1989).
- 66.- E.J. Moskala, D.F. Varnell y M.M. Coleman, *Polymer*, **26**, 228, (1985).
- 67.- C.J. Serman, Y.Xu, P.C. Painter y M.M. Coleman, *Macromolecules*, **22**, 2015, (1989).
- 68.- M.M. Coleman, C.I. Serman, D.E. Bhagwagar y P.C. Painter, *Polymer*, **31**, 1187, (1990).
- 69.- C.J. Serman, Y. Xu, P.C. Painter y M.M. Coleman, *Polymer*, **32**, 516, (1991).
- 70.- Polysciences Inc. "Poly-p-vinyl-phenol typical properties", U.S.A. (1982).
- 71.- A. Sanchis, "Miscibilidad de Polímeros por enlace de hidrógeno", Tesis de Licenciatura. Universidad Complutense, Madrid, (1989).
- 72.- A. Sanchis, R.M. Masegosa, R.G. Rubio y M.G. Prolongo, *Eur. Polym. J.*, (en prensa).
- 73.- G. Luengo, "Mezclas de Polímeros. Estudio de su compatibilidad". Tesis Doctoral Universidad Complutense, Madrid, (1993).

**2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL
DE BARRIDO.**

2.1 INTRODUCCION

El análisis térmico consiste en el conjunto de técnicas mediante las cuales una propiedad física de un material es medida en función de la temperatura. Entre las diferentes técnicas que se agrupan bajo el concepto de análisis térmico la calorimetría diferencial de barrido, DSC, puede considerarse como la técnica fundamental en la caracterización térmica de polímeros y sus mezclas.

Esta técnica permite medir los efectos térmicos, asociados a los cambios físicos o químicos de una sustancia cuya temperatura se aumenta o disminuye a una velocidad constante, registrando en función del tiempo la diferencia de energía que hay que suministrar a la muestra problema y a una referencia, para mantenerlas a la misma temperatura. Esta diferencia de energía es equivalente a la energía térmica absorbida o disipada en el curso de una transición, por el material considerado.

La calorimetría diferencial de barrido, asimismo, es una técnica ampliamente utilizada en el estudio de la miscibilidad de mezclas de polímeros^{1,2}, así como en la determinación de la cristalinidad de sistemas polímero cristalino/polímero amorfo², dado que además de la sencillez y accesibilidad, esta técnica ofrece otras ventajas como la pequeña cantidad de muestra requerida (5-30 mg) y que el control de la historia térmica impuesta puede realizarse con seguridad a través de ciclos de calentamiento y enfriamiento preestablecidos.

En el método calorimétrico, el criterio de miscibilidad se establece por determinación de las temperaturas de transición vítrea, T_g , de los polímeros puros y de la mezcla de ambos. Si la T_g de la mezcla es única e intermedia entre los valores de T_g correspondientes a los dos componentes puros, el sistema se considera miscible. Si al determinar la T_g de la mezcla, se encuentran dos valores intermedios o que coinciden con los de los polímeros individuales, el sistema se considera parcialmente miscible o inmiscible. Para poder obtener resultados con ciertas garantías de fiabilidad, se requiere que las T_g de los polímeros componentes de la mezcla binaria difieran al menos en 20°C; por otro lado, la temperatura de transición vítrea, como magnitud macroscópica que es,

garantiza que el sistema es miscible al nivel de los entornos de cadena que sufren cambios (aumento de la movilidad segmental) al producirse la transición; se ha estimado el valor de 150 Å, como el tamaño de dominio que contiene una longitud segmental "universal" asociada con una única Tg en la mezcla³.

La miscibilidad del sistema implica una disminución en el potencial químico de los componentes de la mezcla y, en aquellas mezclas donde uno de los componentes es un polímero cristalino, esta disminución origina un descenso en la temperatura de fusión del componente cristalizable, fenómeno que a menudo también se ha considerado como criterio de miscibilidad y que permite, mediante el tratamiento termodinámico adecuado, cuantificar el parámetro de interacción polímero-polímero del sistema. Por último, esta técnica también permite analizar los procesos de fusión y recristalización que puedan presentarse en este tipo de sistemas.

En el sistema PVA+P4HS, ambos componentes son polímeros amorfos. La miscibilidad de este sistema ha sido estudiada previamente⁴ en nuestro laboratorio, por la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Los resultados obtenidos muestran que este sistema es miscible en todo el rango de composiciones, observándose un único valor de Tg comprendido entre los valores de Tg de los polímeros puros. Por otro lado, los estudios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR, realizados por Coleman y col.⁵⁻⁸ ya habían demostrado con anterioridad que la miscibilidad del sistema podía explicarse en base a una interacción específica favorable tipo enlace de hidrógeno entre el grupo -CO del PVA y el grupo -OH del P4HS.

En este capítulo, por tanto, se ha estudiado la miscibilidad del sistema PCL+P4HS por calorimetría diferencial de barrido, determinando las temperaturas de transición vítrea de los polímeros puros y de distintas mezclas binarias de composición variable. En este sistema el primer componente, PCL, es un polímero semicristalino, por lo que sólo su fase amorfa puede resultar miscible. Se han analizado también, por este método calorimétrico, los procesos de fusión y cristalización observados en el polímero semicristalino puro y en aquellas mezclas de mayor contenido en el mismo. Finalmente, a partir del descenso observado en la temperatura de fusión en el equilibrio de la PCL, se ha determinado el

parámetro de interacción polímero-polímero del sistema, dato que a su vez permite realizar un estudio comparativo con los parámetros de interacción polímero-polímero determinados por IGC en el capítulo 3.

2.2 TRANSICIONES TERMICAS EN POLIMEROS Y SUS MEZCLAS.

DETERMINACION DE LA MISCIBILIDAD

Los polímeros son susceptibles de experimentar transiciones que involucran tanto transformaciones físicas como químicas. Las primeras corresponden a transiciones entre un estado vítreo y otro amorfo, que es el caso de la transición vítrea, o a transiciones en las que participa un orden cristalino, como los procesos de fusión y cristalización y las transiciones cristal-cristal. La aplicación de la calorimetría diferencial de barrido para la determinación de las transiciones de fase en polímeros y sus mezclas es muy útil ya que permite registrar la temperatura y la energía de cada una de las transiciones observadas.

En el estado amorfo, las macromoléculas presentan conformaciones desordenadas, como en disolución, existiendo barreras de energía de rotación interna que separan unas de otras. Sin embargo, si la temperatura es lo suficientemente elevada, la frecuencia del salto sobre esas barreras es grande y las macromoléculas pasan rápidamente de una conformación a otra. Si la temperatura desciende progresivamente, el cambio conformacional se hace cada vez más lento (menos frecuente), debido a que las unidades pierden movilidad para saltar de una conformación a otra. Al enfriar se alcanza una temperatura, que es característica de cada polímero, llamada temperatura de transición vítrea, por debajo de la cual las cadenas quedan congeladas en conformaciones prácticamente fijas. A temperaturas inferiores a la T_g , el polímero mantiene el carácter amorfo desordenado del fundido, pero carece de movilidad molecular, es por tanto, un vidrio y su aspecto es el de un sólido rígido. A temperaturas superiores a la T_g el aspecto del polímero sólido es muy distinto, mostrándose deformable (plástico o elástico, según los casos), debido a la flexibilidad parcial de sus cadenas. La temperatura de transición vítrea es, por tanto, aquella temperatura en la que comienza los movimientos de trozos de cadena terminales o bucles, cuya longitud se ha estimado en unos diez segmentos o unidades monoméricas^{9,10} tal como se muestra en la figura 2.1.

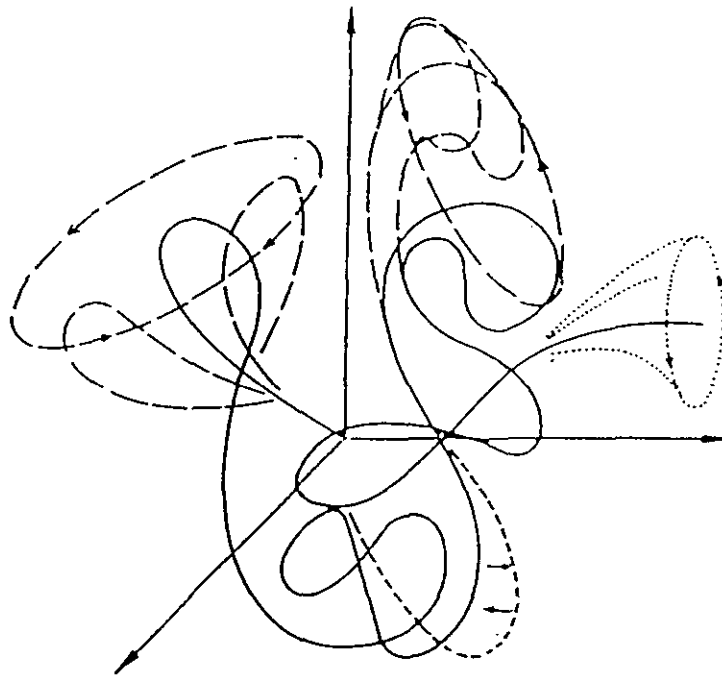


Figura 2.1: Movimientos terminales de cadena, bucles y segmentos en la zona de la transición vítrea.

Cuando una muestra vítrea se somete a un aumento progresivo de la temperatura calentando hasta temperaturas por encima de la T_g , se observan cambios bruscos en las propiedades físicas del material como la capacidad calorífica, C_p , el coeficiente de expansión térmica, α , el coeficiente de compresibilidad isoterma, β , las propiedades mecánicas, etc. Todas estas propiedades sirven, por tanto, para detectar y localizar el valor de la T_g , existiendo para ello diversas técnicas experimentales. Uno de los métodos más empleados para la determinación de la T_g es el calorimétrico, que mide la variación de la capacidad calorífica experimentada por el material mediante la aplicación de ciclos de calentamiento y enfriamiento, asignando la temperatura de transición vítrea al punto medio en el que se produce un salto en C_p , como se refleja en la figura 2.2.

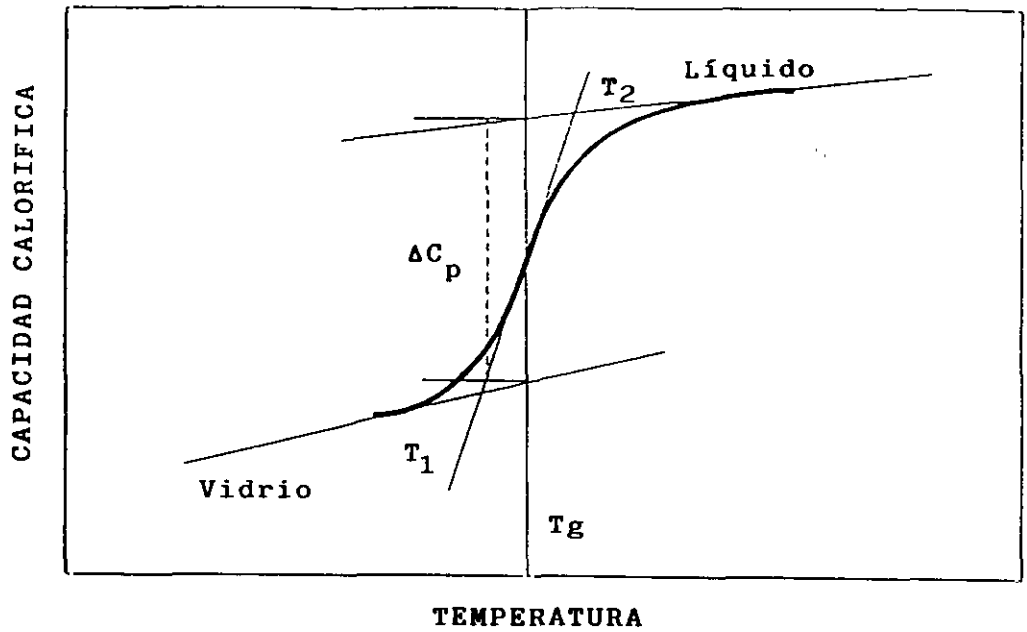


Figura 2.2: Esquema de la capacidad calorífica en la zona de la transición vítrea.

Se ha pensado que la transición vítrea pudiera ser una transición termodinámica de segundo orden¹¹, dado que las propiedades que sufren un salto en las proximidades de la \$T_g\$, como la capacidad calorífica, \$C_p\$, o el coeficiente de expansión térmica, \$\alpha\$, están directamente relacionadas con las derivadas segundas de la energía libre de Gibbs:

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V \quad (2.2)$$

donde \$S\$, \$P\$, \$T\$ y \$V\$ representan la entropía, presión, temperatura y volumen, respectivamente, en contraste con las transiciones termodinámicas de primer orden, por ejemplo la fusión, en donde son las primeras derivadas de la energía libre de Gibbs las que son discontinuas al pasar de una fase a otra, tal y como se observa en la figura 2.3. Sin embargo, la transición que se determina en la temperatura de transición vítrea no es de tipo termodinámico sino cinético ya que depende del tiempo. Cabe pensar que a tiempo

infinito exista una verdadera transición termodinámica^{9,12}, de la cual la temperatura de transición vítrea no sea sino una manifestación a tiempos finitos. Se ha desarrollado así una teoría termodinámica de la transición vítrea, que supone que existe una verdadera transición de segundo orden a una temperatura T_2 , unos 50 K por debajo de la T_g para la mayoría de los polímeros, a la cual todas las cadenas de las macromoléculas tendrían la misma conformación de mínima energía y la entropía se haría nula. A temperaturas inferiores a la T_g , el tiempo que requerirían las cadenas para pasar de su conformación en un instante dado a la de mínima energía sería prácticamente infinito, por ello en experimentos a tiempo finito en lugar de T_2 se observa T_g .

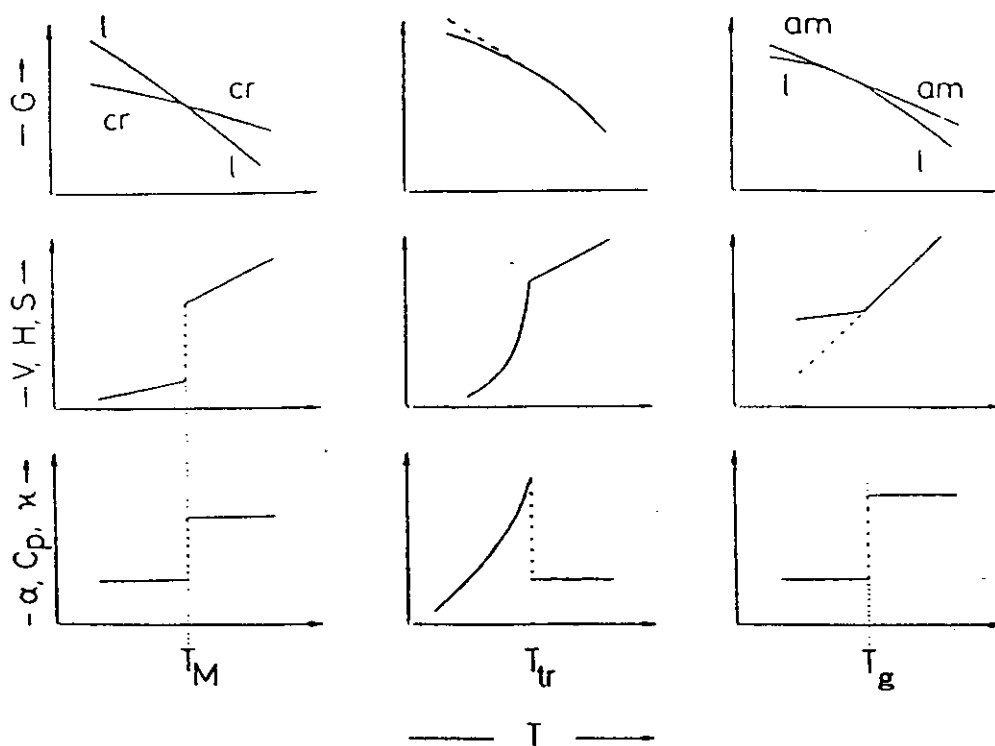


Figura 2.3: Representación de varias transiciones térmicas: fusión, transición rotacional (segundo orden) y transición vítrea; l es líquido, cr es cristal y am es estado amorfo; T_M es la temperatura de fusión; T_{tr} es la temperatura de transición rotacional y T_g es la temperatura de transición vítrea.

Debido precisamente al carácter cinético de la transición vítrea, se observa una dependencia del valor de la T_g con las velocidades de calentamiento y enfriamiento a la que es sometida la muestra. En la figura 2.4 se representan las variaciones en la entalpía H , entropía S y volumen V , así como de sus propiedades derivadas, capacidad calorífica, C_p , coeficiente de expansión térmica, α y compresibilidad isoterma, β , en función de la temperatura, según cuatro tratamientos térmicos diferentes: (1) la muestra es sometida a calentamiento y enfriamiento rápido, (2) la muestra es sometida a calentamiento y enfriamiento lento, (1') la muestra es sometida a calentamiento rápido y a enfriamiento lento y (2') la muestra es sometida a calentamiento lento y a enfriamiento rápido. Se observa que los tratamientos (1) y (2) aportan valores de T_g (T_{g1} y T_{g2}) extremos y, además, no muestran histéresis observándose el mismo valor de T_g al aumentar la temperatura y cuando ésta disminuye; los tratamientos (1') y (2') proporcionan valores de T_g intermedios entre T_{g1} y T_{g2} .

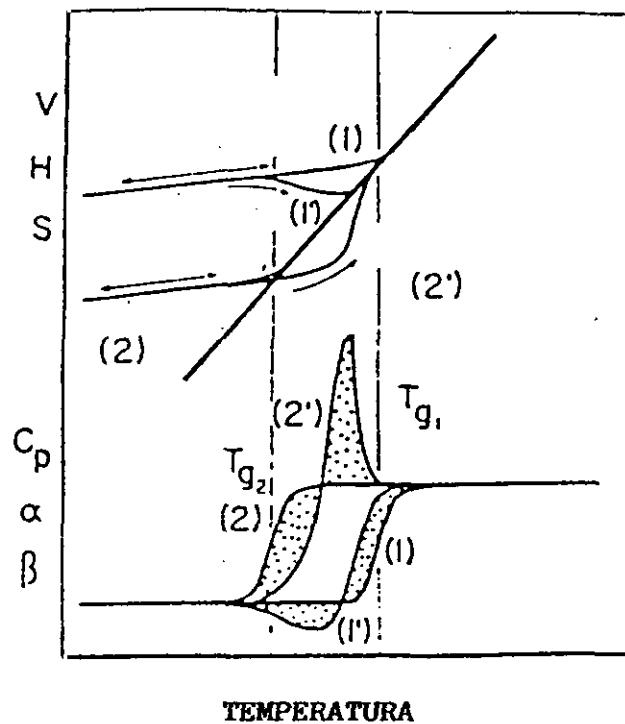


Figura 2.4: Variación de H , S , V y propiedades derivadas: C_p , α y β según procesos de calentamiento y enfriamiento en la zona de la transición vítrea.

Como ya se ha comentado anteriormente en el caso de un polímero puro, la temperatura de transición vítrea, T_g , representa un cambio abrupto en la movilidad de los segmentos de la cadena principal de una macromolécula en la fase o estado amorfo. Esta T_g está muy afectada por pequeñas modificaciones locales, por lo que, la mezcla íntima de dos tipos de segmentos diferentes provoca que la transición se produzca a una temperatura intermedia entre las correspondientes a los componentes puros; por el contrario, la mezcla de dos polímeros que se segregan en dos fases diferentes exhibe dos regiones de transición vítrea que corresponden a los dos componentes no mezclados. En los casos intermedios, donde hay una mezcla parcial o fases enriquecidas, pueden observarse desplazamientos respecto de las T_g individuales.

Por otra parte, algunos polímeros son capaces de cristalizar^{13,14} si se cumplen determinadas condiciones. Varios son los factores que determinan la cristalinidad en polímeros; el más importante es la regularidad estructural, aunque es fundamental que se den las condiciones termodinámicas y cinéticas necesarias. Así, la cristalización se desarrolla a velocidades observables únicamente a temperaturas por debajo de la fusión, es decir, en condiciones muy lejanas del equilibrio termodinámico. La consecuencia es que incluso para polímeros de estructura muy regular, la cristalinidad alcanzada nunca llega a ser total; así pues, en los polímeros capaces de cristalizar siempre hay una importante parte amorfa. Además el tamaño de las entidades cristalinas es mucho menor que la longitud total de la cadena, por lo que sólo una parte pequeña de la misma puede participar en la estructura cristalina.

Actualmente se considera que este estado semicristalino está constituido por una región ordenada cristalina, una región interfacial y una región amorfa¹⁵. Las regiones cristalinas están formadas por secuencias de la cadena polimérica en conformaciones ordenadas. La región interfacial tiene un carácter desordenado, determinado por la reentrada en el cristalito de parte de la cadena y la región amorfa está constituida por unidades de cadena polimérica en conformación desordenada, similar a la conformación presente en el estado líquido o en disolución. Por lo tanto, las propiedades térmicas de un sistema semicristalino estarán relacionadas con el grado de cristalinidad que presenta, con el tamaño y distribución de tamaños de los cristalitos que componen la fase cristalina, con

las regiones interfaciales y amorfas, y por último, con la asociación de dichos cristalitas en niveles de organización superiores, es decir, con la morfología o estructura del sistema.

Así, los polímeros semicristalinos presentan, por una parte, una transición asociada a la fase amorfa de los mismos y, por otra parte, una transición en la cual desaparecen por fusión las entidades ordenadas o cristalinas. Sin embargo, como se ha señalado, las temperaturas de transición vítrea son características de la fase amorfa y por tanto, son más importantes en polímeros amorfos, dándose con tanta mayor intensidad cuanto menor es la cristalinidad del polímero. La cristalinidad tiene un efecto marcado en la transición vítrea de las regiones amorfas, dado que restringe los movimientos de la cadena, elevando el valor de la T_g ; por otro lado, la acumulación en la región interfacial y amorfa de aquellos defectos como unidades no cristalizables, puntos de ramificación, etc, que no pueden ser incluidos en el retículo cristalino, conducen a una posible disminución de la temperatura de fusión, T_m . En ambos tipos de transición, como ya se ha comentado, se presentan discontinuidades muy acusadas en los coeficientes de expansión térmica, capacidad calorífica, propiedades dieléctricas y propiedades mecánicas de estos materiales, haciendo posible su detección mediante el uso de técnicas experimentales directamente relacionadas con estas propiedades.

La transición más importante en polímeros semicristalinos es la fusión, que aparece a temperaturas más elevadas que la T_g y en la que hay una verdadera transición termodinámica de primer orden¹⁶ entre la fase sólida cristalina y la fase líquida, con cambios importantes en las propiedades físicas y mecánicas, así como en su estructura interna. Mediante diagramas de rayos X se observa la desaparición de las reflexiones discretas, correspondientes a las zonas cristalinas, permaneciendo inicialmente el halo debido a las zonas amorfas.

2.2.1 Cristalización y fusión de polímeros

El proceso de fusión en un polímero, al igual que el del cristal perfecto en sustancias monoméricas, se rige por las leyes termodinámicas correspondientes a una transición de primer orden; el cambio de energía libre vendría dado por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3)$$

donde ΔG es la variación de energía libre del proceso, ΔH es la variación de entalpía, ΔS es la variación de entropía y T es la temperatura absoluta. En el equilibrio ha de cumplirse que $\Delta G=0$ y por tanto, $T = T_m^\circ$, por lo que la expresión anterior se reduce:

$$T_m^\circ = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (2.4)$$

donde T_m° es la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico de un polímero puro y ΔH_m y ΔS_m , las variaciones entálpica y entrópica del proceso de fusión por mol de unidad monomérica, respectivamente.

La expresión (2.4) corresponde pues, a una transición de primer orden en un sistema de un solo componente, que ocurre a una temperatura constante e independiente de la proporción relativa de las fases en equilibrio. Sin embargo, en el caso de los polímeros semicristalinos, factores como la energía libre debida a las superficies de separación de las fases y el tamaño finito de los cristales, dan lugar a una disminución de la temperatura de fusión con respecto a lo esperado para un cristal perfecto. La teoría conduce entonces al concepto de temperatura de fusión en equilibrio termodinámico, T_m^0 , que correspondería al equilibrio entre el cristal de cadenas totalmente extendidas y el líquido. En la realidad, los polímeros se apartan de esta situación de equilibrio perfecto porque están compuestos por cristalitas laminares que tienen un período finito, l , en los cuales, las cadenas se encuentran dobladas en vez de extendidas.

Por esta razón, la temperatura a la cual funde un polímero, T_m^* , no coincide con el punto de fusión termodinámico, T_m^0 . Así pues, T_m^0 no puede medirse experimentalmente, dependiendo las temperaturas de fusión de la historia térmica y de la velocidad de calentamiento en el método experimental utilizado, además de la estructura y del peso molecular.

Las condiciones más próximas al caso ideal se conseguirían efectuando los procesos de cristalización y fusión de forma que se obtengan regiones cristalinas lo más ordenadas

posibles, pero aún así, no se llega a alcanzar la verdadera situación de equilibrio termodinámico. No hay que olvidar que la ecuación (2.4) corresponde a una transición de primer orden en un sistema de un solo componente, produciéndose a una temperatura constante e independiente de la concentración relativa de las fases en equilibrio.

El valor de Tm° es único para cada polímero, sin embargo, el valor de Tm^* depende de varios factores, ya mencionados anteriormente, de los cuales el más importante es el espesor de los cristalitas. Los resultados experimentales muestran que Tm aumenta con l , y que l depende de la temperatura de cristalización y del tratamiento térmico.

En un cristal de espesor infinito,^{9,12} no hay efectos debidos a la superficie de las caras del cristal, y la energía libre de Gibbs del cambio de fase cristal-líquido es únicamente la de cristalización. En un cristal finito, limitados por caras a la distancia l , además de esta contribución debida a la cristalización hay otra debida a las superficies de las caras. Esta contribución se representa por σ_s . La energía libre de Gibbs del cambio de fase se anula a la temperatura del equilibrio cristal-líquido; para el cristal infinito, dicha temperatura es Tm° dada por la ecuación (2.4) y para el cristal finito es Tm^* , que viene dada por la expresión:

$$Tm^* = \frac{(\Delta H_m - \frac{2\sigma_s}{l})}{\Delta S_m} \quad (2.5)$$

Combinando las dos expresiones para Tm° y Tm^* se obtiene finalmente:

$$Tm^* = Tm^{\circ} \left[1 - \frac{2\sigma_s}{\Delta H_m l} \right] \quad (2.6)$$

donde σ_s es la energía libre de Gibbs por unidad de área de los plegamientos de cadena.

Esta ecuación proporciona la ley de aumento de Tm^* con l . Si se realizan determinaciones de Tm^* para un determinado polímero, sobre muestras cristalinas que tengan distinto período es posible obtener el valor de Tm° a partir de la ordenada en el origen de la representación gráfica de los valores de Tm^* frente a l .

Otro método desarrollado para obtener T_m° se basa en el hecho de que el equilibrio termodinámico es totalmente reversible, por lo tanto, los procesos inversos de cristalización y de fusión deben poderse realizar en el punto de equilibrio en el que $T_m^* = T_c = T_m^\circ$ siendo T_c , la temperatura de cristalización. La relación entre T_m^* y T_c viene dada por la ecuación de Hoffman-Weeks:^{13,17}

$$T_m^\circ - T_m^* = \phi (T_m^\circ - T_c) \quad (2.7)$$

donde ϕ es el parámetro de estabilidad que depende del espesor y de las energías superficiales de los cristalitos. Si se cristalizan muestras del polímero a diferentes temperaturas de cristalización, T_c , y se determina la temperatura de fusión de cada una de ellas, a partir de la representación gráfica de los valores experimentales de T_m^* frente a los de T_c y en el punto en el cual esta representación corta a la línea de reversibilidad perfecta $T_m^* = T_c$, se puede obtener el valor de T_m° .

Un tercer procedimiento que se ha utilizado para obtener T_m° ha sido la medida de T_m^* de muestras de diferentes pesos moleculares y posterior extrapolación a peso molecular infinito.

En las especies moleculares simples, la fusión ocurre nítidamente a una temperatura prácticamente única; por el contrario, en las muestras de los polímeros, la fusión transcurre en un intervalo más o menos amplio de temperaturas, debido a que poseen una distribución de tamaños de sus cristalitos. Esto es así, incluso en los polímeros monodispersos, aunque la polidispersidad contribuye a ampliar el intervalo.

2.2.2 Morfología cristalina de los polímeros

La formación de los cristales puede realizarse, o bien a partir del polímero fundido, o bien a partir del polímero en disolución. La morfología cristalina que se obtiene en cada uno de estos casos es diferente. A partir de disolución se forman monocristales bien definidos, que tienen formas de placas o de láminas, de formas muy regulares y perfectas y que pueden alcanzar tamaños apreciables (del orden de 10 nm de espesor y varios μm de longitud). A partir del fundido se forman cristalitos irregulares (de unas décimas de nm

de longitud) y estructuras superiores más complejas, que se denominan esferulitas; estas son en realidad agregados de cristales de forma esférica y cuyo diámetro oscila desde unos pocos μm hasta mm. Por su tamaño pueden ser observadas con el microscopio óptico.

2.2.3 Cristalización y fusión en mezclas de polímeros

Para mezclas miscibles de polímeros en las que uno de los componentes es un polímero cristalino, la cristalización de dicho componente presenta características similares a la cristalización del polímero puro, aunque pueden observarse dos cambios fundamentales, uno en cuanto a la cinética de cristalización y el otro de tipo generalmente termodinámico, que es el descenso de la temperatura de fusión, al igual que sucede en polímeros que se mezclan con un diluyente de bajo peso molecular.

La cinética de cristalización suele estudiarse siguiendo la velocidad de crecimiento de las esferulitas en la mezcla polimérica. El efecto de un segundo componente en la velocidad de crecimiento de las esferulitas, G , viene dado por la ecuación:

$$G = G^{\circ} \exp\left(\frac{-\Delta F^*}{R T_c}\right) \exp\left(\frac{-B T m^{\circ}}{\Delta H_m \Delta T k T_c}\right) (1 - \omega_a) \quad (2.8)$$

donde ΔF^* representa la barrera energética que deben superar los polímeros para difundirse a la superficie de cristalización, que puede expresarse de acuerdo con Hoffman y Weeks,¹⁸ según la ecuación de Williams, Landel y Ferry:

$$\Delta F^* = \frac{4120 T}{(51,6 + T - T_g)} \quad (2.9)$$

B es un factor que está relacionado con el espesor del cristalito y las energías superficiales; $\Delta T = T_c - T_m^{\circ}$; G es la velocidad de crecimiento radial (dr/dt) y ω_a es la fracción en peso del componente amorfo que actúa como diluyente.

Prescindiendo de los dos términos exponenciales, la ecuación (2.8) predice una dependencia lineal de la velocidad de crecimiento de las esferulitas, y por tanto de la cristalinidad, con la concentración.

Los valores de la segunda exponencial apenas varían con la composición de la mezcla polimérica, quedando la velocidad de crecimiento de las esferulitas fundamentalmente determinada por la primera exponencial, por lo que cabe esperar que en aquellas mezclas donde haya cambios acusados de la T_g con la composición de la mezcla, se modifique la velocidad de crecimiento de las esferulitas y con ello, la cristalinidad.

Analizando esta ecuación (2.8) también puede observarse que la adición de un polímero amorfo miscible a un polímero cristalizante disminuirá la velocidad de cristalización siempre y cuando la T_g de la mezcla sea mayor que la del polímero cristalizante.

2.2.4 Desarrollo teórico del descenso del punto de fusión de un polímero en presencia de un diluyente

Cuando un material cristalino cristaliza en presencia de un diluyente, el punto de fusión de los cristales formados es inferior al de los cristales formados a partir del líquido puro. Esto se puede aplicar también a materiales poliméricos semicristalinos en los que el diluyente puede ser tanto un disolvente de bajo peso molecular como otro polímero de naturaleza amorfa o semicristalina¹⁹.

La determinación del descenso del punto de fusión de un polímero semicristalino en presencia de un disolvente de bajo peso molecular puede realizarse a partir de la teoría de Flory-Huggins²⁰. De acuerdo con este modelo, para un polímero semicristalino (componente 2), cuando la fase cristalina está en equilibrio con la fase líquida, el potencial químico de la unidad repetitiva del polímero en ambas fases ha de ser el mismo, es decir:

$$\mu_{2u}^c = \mu_{2u} \quad (2.10)$$

donde μ_{2u}^c y μ_{2u} son el potencial químico de la unidad repetitiva del polímero en la fase cristalina y en la fase líquida respectivamente. La temperatura a la cual esta condición se cumple se denomina temperatura de fusión, T_m , y su valor depende de la composición de la fase líquida.

Si en la fase líquida hay presente un diluyente, como puede ser un disolvente de bajo peso molecular, entonces T_m será la temperatura de fusión para una composición correspondiente a la disolución saturada. Por el contrario, si la fase líquida está constituida por el polímero puro, entonces debe verificarse:

$$\mu_{2u} = \mu_{2u}^0 \quad (2.11)$$

donde μ_{2u}^0 representa el potencial químico del estado estándar o potencial químico de referencia correspondiente al líquido puro, en las mismas condiciones de temperatura y presión. En este caso, a la temperatura de fusión del polímero puro, que denominaremos T_m^0 , se verifica:

$$\mu_{2u}^c = \mu_{2u}^0 \quad (2.12)$$

Si en la fase líquida hay presente un diluyente además del polímero semicristalino, entonces $\mu_{2u} < \mu_{2u}^c$ a la temperatura de fusión T_m^0 , estableciéndose entonces el equilibrio a $T_m < T_m^0$. A esta temperatura de fusión T_m , debe cumplirse la ecuación (2.11) que se puede reescribir:

$$\mu_{2u}^c - \mu_{2u}^0 = \mu_{2u} - \mu_{2u}^0 \quad (2.13)$$

En esta expresión, el término a la izquierda de la igualdad representa la variación del potencial químico de la unidad repetitiva al cristalizar a $T_m < T_m^0$. Por otro lado, la diferencia entre el potencial químico por unidad repetitiva del polímero en la fase cristalina, μ_{2u}^c y el potencial químico por unidad repetitiva del polímero en estado líquido puro, μ_{2u}^0 , puede escribirse como:

$$\mu_{2u}^c - \mu_{2u}^0 = -\Delta Gu = -(\Delta Hu - T\Delta Su) \quad (2.14)$$

donde ΔHu y ΔSu son la variación de entalpía y de entropía por unidad repetitiva.

Para un verdadero estado de equilibrio termodinámico, $T_m = T_m^0$ y $\mu_{2u}^c = \mu_{2u}^0$, por lo que:

$$Tm^0 = \frac{\Delta Hu}{\Delta Su} \quad (2.15)$$

y, por lo tanto, la variación del potencial químico a una temperatura Tm distinta de Tm^0 , puede escribirse:

$$\mu_{2u}^c - \mu_{2u}^0 = -\Delta Hu \left(1 - \frac{Tm}{Tm^0} \right) \quad (2.16)$$

siempre y cuando se asuma que la relación $\Delta Hu/\Delta Su$ permanece constante en todo el rango de temperaturas desde Tm^0 a Tm .

De igual forma, el término situado a la derecha en la expresión (2.13) representa la disminución del potencial químico de la unidad repetitiva en la fase líquida debido a la presencia del diluyente. El potencial químico del polímero semicristalino, puede escribirse de acuerdo con la teoría de Flory-Huggins como:

$$\mu_2 - \mu_2^0 = RT [\ln \phi_2 - (x-1)(1-\phi_2) + x \chi_{12} (1-\phi_2)^2] \quad (2.17)$$

donde x es el grado de polimerización, definido como la relación entre los volúmenes molares del polímero y el disolvente V_2/V_1 ; ϕ_2 es la fracción en volumen de polímero y χ_{12} el parámetro de interacción polímero-disolvente. Para obtener el potencial químico por unidad estructural polimérica, se divide cada término de la expresión (2.17) por el número de unidades por molécula ($x V_1/V_u$) siendo V_u el volumen molar de la unidad repetitiva obteniéndose:

$$\mu_{2u} - \mu_{2u}^0 = RT \frac{V_u}{V_1} \left[\frac{\ln \phi_2}{x} - (1-\phi_2) \left(1 - \frac{1}{x} \right) + \chi_{12} (1-\phi_2)^2 \right] \quad (2.18)$$

y teniendo en cuenta (2.13) e igualando (2.16) y (2.18), y operando matemáticamente se obtiene:

El tratamiento termodinámico del descenso del punto de fusión del componente cristalizante, ha sido realizado por Nishi y Wang²¹, a partir de la aproximación de Scott²² basada en la teoría de Flory-Huggins de diluyentes que ha sido desarrollada en el apartado anterior; el método propuesto por estos autores es de especial importancia, dado que permite calcular el parámetro de interacción polímero-polímero del sistema.

Para un sistema polímero (2) + polímero (3), donde el subíndice 2 representa al polímero semicristalino y el subíndice 3 al polímero amorfo, el potencial químico por unidad repetitiva polimérica cristalizante en la mezcla μ_{2u} referido al potencial químico del líquido puro, μ_{2u}^0 , puede expresarse:

$$\mu_{2u} - \mu_{2u}^0 = RT \frac{V_{2u}}{V_{3u}} \left[\frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_3} \right) (1 - \phi_2) + \chi_{32} (1 - \phi_2)^2 \right] \quad (2.21)$$

donde m_i es el grado de polimerización del componente i , que se obtiene a partir de la relación V_i/V_{iu} , siendo V_i el volumen molar del componente i y V_{iu} el volumen molar de su respectiva unidad repetitiva y χ_{32} el parámetro de interacción polímero-polímero del sistema.

La variación del potencial químico de la unidad repetitiva del polímero semicristalino, al cristalizar a una temperatura T_m inferior a T_m^0 debido a la presencia del componente amorfo, viene dada por:

$$\mu_{2u}^c - \mu_{2u}^0 = -\Delta H_{2u} \left(1 - \frac{T_m}{T_m^0} \right) \quad (2.22)$$

dónde ΔH_{2u} es la entalpía de fusión por unidad repetitiva cristalina y considerando que la relación $\Delta H_{2u}/\Delta S_{2u}$ permanece constante en el intervalo de temperaturas comprendidas entre T_m^0 y T_m .

Puesto que en el equilibrio debe cumplirse que el potencial químico de la fase cristalina ha de ser igual al potencial químico de la fase líquida a la temperatura de fusión de la mezcla, entonces:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{3u}} \left[\frac{\ln \varphi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_3} \right) (1 - \varphi_2) + \chi_{32} (1 - \varphi_2)^2 \right] \quad (2.23)$$

y dado que m_2 y m_3 son muy superiores a la unidad, la expresión anterior se puede aproximar a:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{3u}} \chi_{32} (1 - \varphi_2)^2 \quad (2.24)$$

De esta expresión se deduce que sólo puede existir descenso de la temperatura de fusión si el parámetro de interacción es negativo. La expresión anterior, como criterio de miscibilidad, solamente está basada en condiciones termodinámicas y para poder ser aplicada, deben tenerse en cuenta las restricciones cinéticas características de la fusión de polímeros, es decir, la formación de cristales imperfectos y de pequeño tamaño que provocan por si solos una disminución de la temperatura de fusión aparente. Por ello, es necesario utilizar en todos los casos, los valores correspondientes a las temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico. Finalmente, la representación gráfica de $(1/T_m - 1/T_m^0)$ frente $(1 - \varphi_2)^2$ permite la determinación del parámetro de interacción polímero-polímero del sistema.

2.3 EXPERIMENTAL

2.3.1 Materiales

Los polímeros seleccionados para realizar este estudio han sido:

- Poli-ε-caprolactona, (PCL), de peso molecular $M_n = 50000$ e índice de polidispersidad $M_w/M_n = 1,6$, obtenidos por cromatografía de permeación de gel, GPC.

- Poli(4-hidroxiestireno), (P4HS), de peso molecular $M_n = 1500$ obtenido por osmometría de presión de vapor e índice de polidispersidad $M_w/M_n = 2$, determinado por cromatografía de permeación de gel, GPC. Como es conocido,²³ el P4HS puede sufrir reacciones de oxidación en los grupos hidroxilos a grupos quinónicos. El análisis del correspondiente espectro de infrarrojo del polímero indicaba la presencia de una pequeña

cantidad de estos grupos quinónicos, que no se pudieron eliminar por purificación por precipitación, como mostraba el posterior espectro de infrarrojo de muestras purificadas, muy similar al del polímero original y que a su vez indicaba que la presencia de estos grupos se debe a la oxidación al azar en las cadenas macromoleculares, por lo que para realizar este trabajo se ha utilizado directamente el polímero sin ningún tratamiento previo. Además, el espectro de RMN de C^{14} permitió confirmar que la cantidad de grupos quinona era insignificante y que este polímero es predominantemente heterotáctico.

Estos polímeros han sido suministrados por Polysciences (U.K.).

- Se ha utilizado como disolvente para la preparación de muestras, tetrahidrofurano, THF, Carlo Erba RPE-ACS.

2.3.1.1 Estructura cristalina de la PCL

La poli- ϵ -caprolactona, PCL, es un polímero semicristalino. La cadena, con una conformación extendida en zig-zag, cristaliza en celdas ortorrómbicas; posee, por tanto, una estructura cristalina similar a la del polietileno, (PE). La densidad teórica correspondiente a esta cristalización es $1,17 \text{ g/cm}^3$, que concuerda con el valor experimental $1,146 \text{ g/cm}^3$. La PCL presenta un punto de fusión a 63°C , muy inferior a la temperatura de fusión del PE que tiene un valor de 136°C ; esta gran diferencia se ha atribuido al mayor grado de libertad rotacional en torno a la cadena principal de la PCL respecto al PE, lo que conduce a una mayor entropía de fusión. Este efecto parece prevalecer frente a las mayores interacciones por polaridad del poliéster frente al PE, lo que conduce a una menor T_m ($T_m = \Delta H_m/\Delta S_m$). La PCL cristaliza rápidamente y no puede ser convertida en vidrio por enfriamiento rápido. Generalmente se presenta como semicristalina con un 50% de cristalinidad y la temperatura de transición vítrea se encuentra en torno a -60°C .

2.3.2 Equipo de medida

Las medidas calorimétricas y el tratamiento térmico de las muestras se han realizado en un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC-4, que consta de una unidad de medida conectada a un sistema de control de temperaturas, System 4 y a una estación de datos de análisis térmico, TADS. Este calorímetro puede conectarse también a un sistema de frío Cryoson, que bombea nitrógeno líquido, lo que permite realizar medidas a bajas temperaturas.

En la figura 2.5 se muestra un esquema del equipo calorimétrico utilizado. En la unidad de medida se encuentran dos calefactores individuales, donde se sitúan la muestra contenida en una cápsula de aluminio y una referencia que consiste en una cápsula de aluminio idéntica a la que contiene la muestra pero vacía; de esta forma las variaciones que se produzcan entre la muestra y la referencia serán debidas únicamente a la muestra en estudio. Una cámara de metacrilato, por la que se introduce una corriente de N_2 , aísla esta unidad del exterior, lo que evita la condensación de agua cuando se trabaja a temperaturas inferiores a $0^\circ C$.

El sistema de control de temperaturas permite someter la muestra a una velocidad de calentamiento o enfriamiento preestablecida, de modo que la temperatura de la muestra y la referencia sea siempre la misma, variando la energía suministrada. Si se produce una diferencia de temperatura entre ambas, debido a una transformación endotérmica o exotérmica del material en estudio, se modifica la potencia calefactora suministrada, a fin de anular dicha diferencia. La señal producida, proporcional a la diferencia de calor absorbido por la muestra y la referencia, dH/dt , se registra en el termograma en función de la temperatura de la muestra. Los termogramas así obtenidos se almacenan en la estación de datos, donde pueden ser analizados posteriormente. Se ha trabajado a una sensibilidad de $0,3 \text{ mcal s}^{-1}$.

Antes de realizar cualquier medida, es necesario calibrar el aparato, a fin de determinar con exactitud la escala de temperaturas y la escala de dH/dT . Para ello se ha

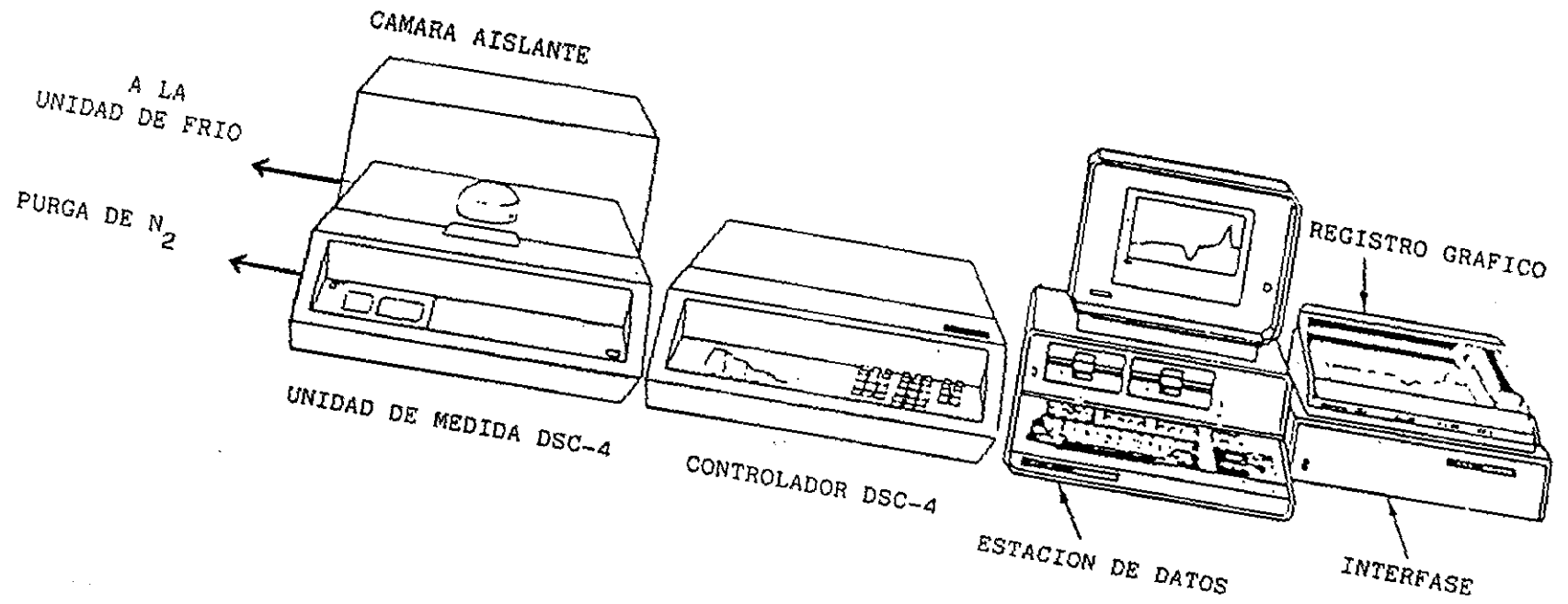


Figura 2.5: Esquema de un calorímetro diferencial de barrido, Perkin Elmer DSC-4.

utilizado como patrón de calibrado un metal de alta pureza, el indio, con entalpía de fusión conocida ($\Delta H_{\text{fusión}} = 6,80 \text{ cal g}^{-1}$ y $T_m = 156^\circ\text{C}$)²⁴.

2.3.3 Preparación de las muestras y tratamiento térmico

Las muestras de los homopolímeros puros y de distintas mezclas de composición variable (que cubren todo el rango de fracciones en peso), se han preparado por evaporación de las correspondientes disoluciones, utilizando un disolvente común para ambos polímeros, tetrahidrofurano. Este procedimiento consiste en preparar inicialmente una disolución de cada polímero de concentración 3 g/100 ml; a continuación, para obtener una mezcla binaria de una composición determinada, se mezclan los volúmenes adecuados de cada una de las disoluciones de polímeros puros, agitando para conseguir una homogeneización lo más perfecta posible. La disolución ya preparada se vierte sobre una superficie de vidrio lisa o porta, dejando evaporar lentamente el disolvente durante tres semanas a temperatura ambiente, finalizando el proceso de secado de la muestra en una estufa a vacío a 30°C durante tres horas.

Las medidas de las muestras se han realizado en cápsulas de aluminio abiertas de $50 \mu\text{l}$, utilizando entre 5-10 mg de material.

Los homopolímeros puros y las distintas mezclas binarias se han sometido al mismo tratamiento térmico en el calorímetro, con el fin de proporcionar a todas las muestras analizadas la misma historia térmica, homogeneizándolas de forma que los parámetros que influyan en las propiedades sean exclusivamente la estructura y composición.

Todas las muestras se han sometido a cuatro barridos, operando en un intervalo de temperatura comprendido entre -90°C y 150°C , en flujo de nitrógeno. A partir de varios experimentos realizados con anterioridad se han seleccionado, con el fin de obtener las condiciones más óptimas para la determinación de las temperaturas de fusión y de transición vítrea de las muestras, los tratamientos térmicos que se resumen a continuación:

I) Las mezclas, preparadas según el procedimiento ya descrito, se someten al primer barrido de temperaturas desde -90°C a 150°C .

II) La muestra se mantiene en el estado fundido alcanzado al finalizar el primer barrido durante diez minutos; posteriormente, se enfría a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de cristalización seleccionada (30°C), manteniéndose a esta temperatura durante cuarenta y cinco minutos; después de este tratamiento la muestra se enfría rápidamente y se somete a un segundo barrido desde -90°C a 150°C .

III) Al finalizar el segundo barrido, la muestra después de permanecer en el estado fundido diez minutos, se enfría rápidamente hasta temperaturas lo suficientemente bajas, con el fin de eliminar al máximo posible la cristalización del sistema, realizándose entonces un tercer barrido desde el estado subenfriado hasta 150°C , y repitiéndose de nuevo el mismo proceso, sometiendo la muestra a un último barrido de temperaturas idéntico al anterior.

En los termogramas obtenidos por DSC para las muestras sometidas a los tratamientos anteriormente descritos, se han podido determinar temperaturas y entalpías de fusión así como la temperatura de transición vítrea de los componentes puros y de las mezclas binarias. En estos termogramas, para una velocidad de calentamiento dada, la ordenada es proporcional a la capacidad calorífica, C_p , por lo que la transición vítrea del material puede detectarse como una variación o cambio en la pendiente de la línea base, mientras que los procesos de fusión se reflejan como un pico o transición de tipo endotérmico. En este trabajo se ha tomado como criterio para determinar la temperatura de transición vítrea el punto medio o punto de inflexión en la variación de C_p ; como temperatura de fusión el máximo del pico endotérmico y como entalpía de fusión el área bajo la curva endotérmica.

2.4 RESULTADOS Y DISCUSION

Antes de comenzar la discusión de los resultados obtenidos, resulta conveniente recordar que las temperaturas de fusión correspondientes a las mezclas cristalizadas a una temperatura de cristalización, T_c , se han representado por T_m^* ; las temperaturas de fusión en el equilibrio termodinámico de las mezclas de composición variable se han designado como T_m y por último, la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico de la PCL pura se ha representado por T_m^o .

2.4.1 Estudio calorimétrico de mezclas sometidas a los tratamientos térmicos I y II

El análisis comparativo de los resultados obtenidos al someter las muestras a los tratamientos térmicos I y II ha tenido como objetivo poner de manifiesto diferencias de comportamiento térmico (fusión y cristalización), si existen, entre mezclas preparadas por evaporación del disolvente a partir de las correspondientes disoluciones y mezclas obtenidas a partir del fundido, así como la incidencia del tiempo de cristalización en la tendencia a la cristalización de las mezclas.

De los termogramas obtenidos para las muestras iniciales, preparadas por evaporación de las correspondientes disoluciones en THF y sometidas al tratamiento térmico I, se desprende que para composiciones $\omega_2 \leq 0,5$, siendo ω_2 la fracción en peso de PCL, las muestras son totalmente amorfas, mostrando un único valor de T_g , intermedio entre los valores de T_g de los componentes puros; sin embargo, para composiciones superiores, $\omega_2 > 0,5$, las muestras resultan parcialmente cristalinas, obteniendo para la composición $\omega_2 = 0,6$ una única endoterma de fusión y para el resto de composiciones, $\omega_2 = [0,7 - 1]$, dos endotermas o picos de fusión próximos entre sí y de distinta magnitud, observándose que a medida que disminuye el contenido en el componente cristizable, PCL, el primer pico va aumentando de tamaño con respecto al segundo pico, llegando incluso a ser mayor para la composición $\omega_2 = 0,7$, tal y como se puede apreciar en la figura 2.6, donde se muestran los termogramas correspondientes a estas muestras parcialmente cristalinas.

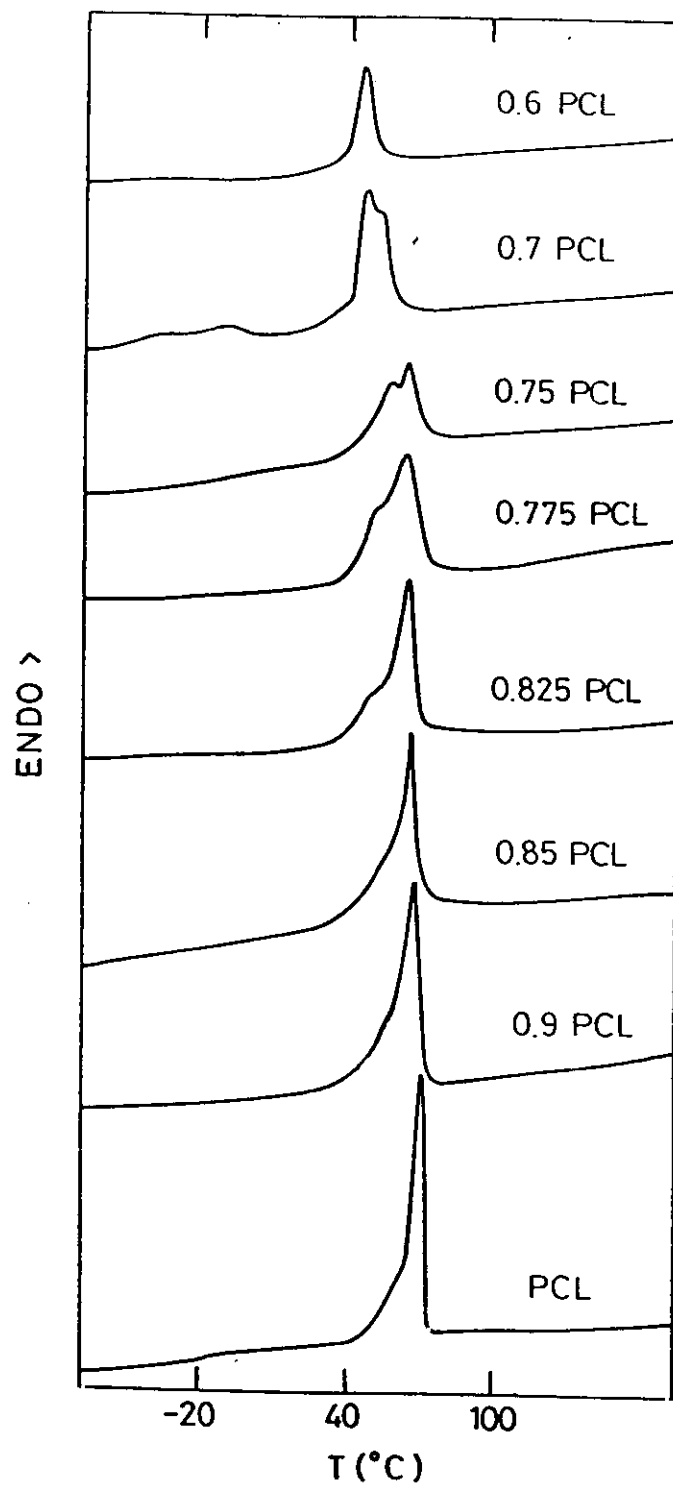


Figura 2.6: Termogramas correspondientes a muestras parcialmente cristalinas sometidas al tratamiento térmico I.

En la parte superior de la figura 2.7, se ha representado la temperatura de fusión, Tm^*_2 , considerando como tal la correspondiente al máximo del segundo pico endotérmico, en función de la composición de la mezcla expresada como fracción en peso del componente cristalino, ω_2 . Se puede observar un descenso en la temperatura de fusión del componente cristalino, PCL, a medida que aumenta el contenido en el componente amorfo, P4HS. Las temperaturas de fusión correspondientes a los primeros picos endotérmicos, Tm^*_1 , registrados a menores temperaturas, no varían prácticamente con la composición oscilando en torno a un valor de 45°C.

En la parte inferior de la figura 2.7, se muestra la variación del calor de fusión por unidad de masa total de mezcla, $\Delta Hm'$, en función de ω_2 ; en esta representación gráfica, la línea discontinua representa el valor de $\Delta Hm'$ esperado si el componente amorfo, P4HS, presente en la mezcla actuase sólo como diluyente y no interfiriese en la cristalización del componente semicristalino. Puede observarse en esta figura que los puntos experimentales se desvían sólo ligeramente de la línea discontinua, excepto para la composición $\omega_2=0,6$ donde la desviación es muy significativa, lo que indica que para mezclas ricas en el componente cristalino ($\omega_2 \geq 0,7$) la tendencia a la cristalización de la PCL no se modifica en gran extensión por la presencia del P4HS miscible con la fase amorfa de la PCL y únicamente la composición $\omega_2=0,6$ presenta una disminución importante de la cristalinidad, inhibiéndose el proceso de cristalización para las composiciones $\omega_2 < 0,6$. Este comportamiento ha sido encontrado también en otros sistemas similares^{21,25-28}. La cristalización del componente cristalino en la mezcla y por tanto, el grado de cristalinidad desarrollado en un tiempo dado depende, entre otros factores, de las condiciones de cristalización a las que se ha sometido la muestra, de la tendencia propia del polímero cristalino a cristalizar y de la composición de la muestra que afecta al valor de la Tg . En nuestro sistema parece evidente que la temperatura de transición vítrea de la mezcla es el factor que controla la cristalinidad de la PCL. Así, a medida que el sistema se enriquece en el componente de mayor Tg , el P4HS, la fase amorfa miscible irá aumentando su Tg , haciéndose progresivamente más rígida y dificultando, por tanto, la cristalización de la PCL, llegando incluso a inhibir la misma, para composiciones $\omega_2 < 0,6$. No obstante, hay que recordar que estas muestras han sido cristalizadas a partir de

disolución, lo que en general, favorece el desarrollo de la cristalinidad frente a muestras cristalizadas a partir del fundido,²⁸ como se verá más adelante.

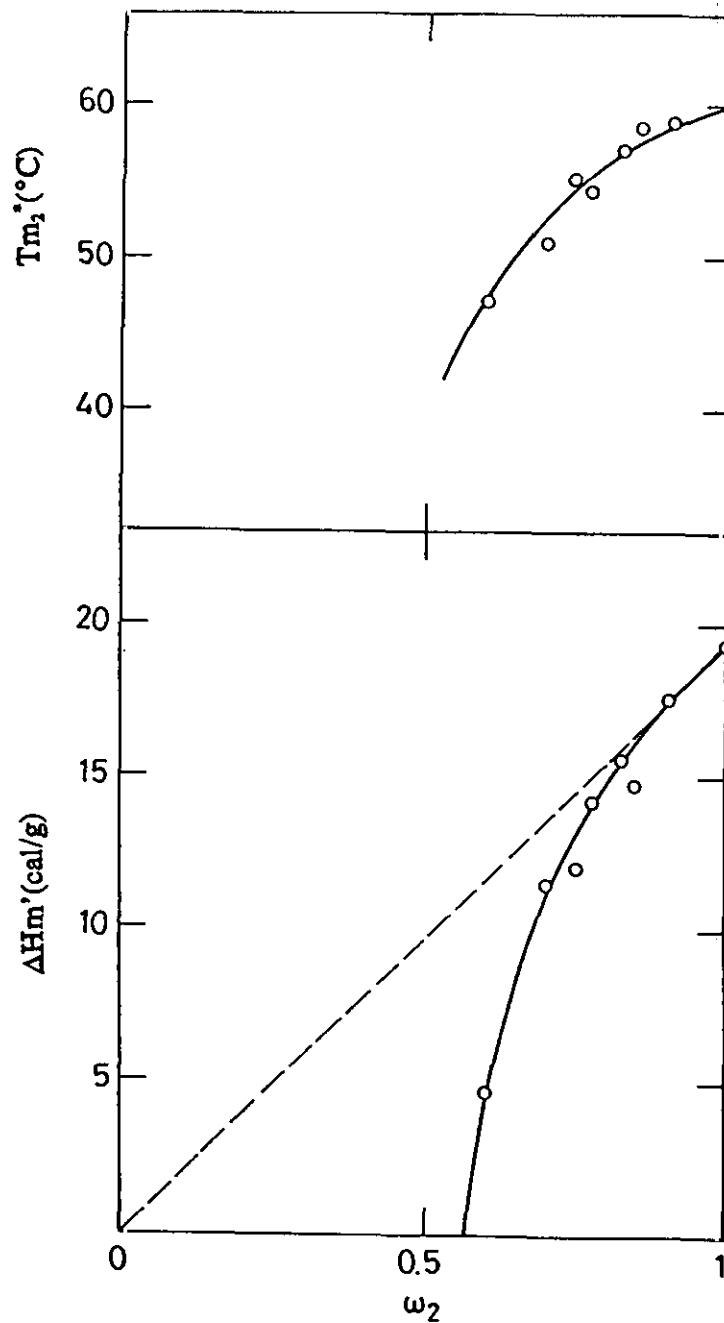


Figura 2.7: Representación gráfica Tm_2 vs. ω_2 y $\Delta Hm'$ vs. ω_2 para las muestras sometidas al tratamiento térmico I.

El grado de cristalinidad alcanzado en las muestras de composición $\omega_2 \geq 0,5$ se ha calculado teniendo en cuenta el valor de $\Delta H_m^\circ = 32,4$ cal/g correspondiente a la PCL 100% cristalina²⁹, según la expresión:

$$\text{grado de cristalinidad} = \frac{\Delta H'_m}{\omega_2 \Delta H_m^\circ} \cdot 100 \quad (2.25)$$

Los valores obtenidos oscilan entre el 50-60 % excepto para la composición $\omega_2 = 0,6$ donde el valor calculado del 26 %, resulta notablemente inferior.

Por otro lado, hay que señalar que para las composiciones ricas en PCL, no se aprecian aparentemente temperaturas de transición vítrea, T_g , efecto probablemente debido a la elevada cristalinidad de estas muestras, lo que también justificaría la obtención de films opacos para estas composiciones mientras que, para las muestras amorfas los films aparecían totalmente transparentes.

En la figura 2.8 se muestran los termogramas de las muestras sometidas al tratamiento térmico II. Puede observarse que para composiciones $\omega_2 < 0,7$ las muestras son totalmente amorfas mostrando una única T_g ; para el resto de composiciones estudiadas, $\omega_2 \geq 0,7$, las muestras resultan parcialmente cristalinas, observándose en todos los casos una única T_g y dos endotermas de fusión próximas entre sí, siendo siempre la endoterma que aparece a más baja temperatura muy inferior en magnitud. Este comportamiento de doble fusión, observado también en las muestras sometidas al tratamiento térmico I, será comentado posteriormente. De nuevo, las temperaturas de fusión correspondientes a las pequeñas endotermas que aparecen a temperaturas más bajas son prácticamente independientes de la composición, oscilando en torno a un valor de 41°C .

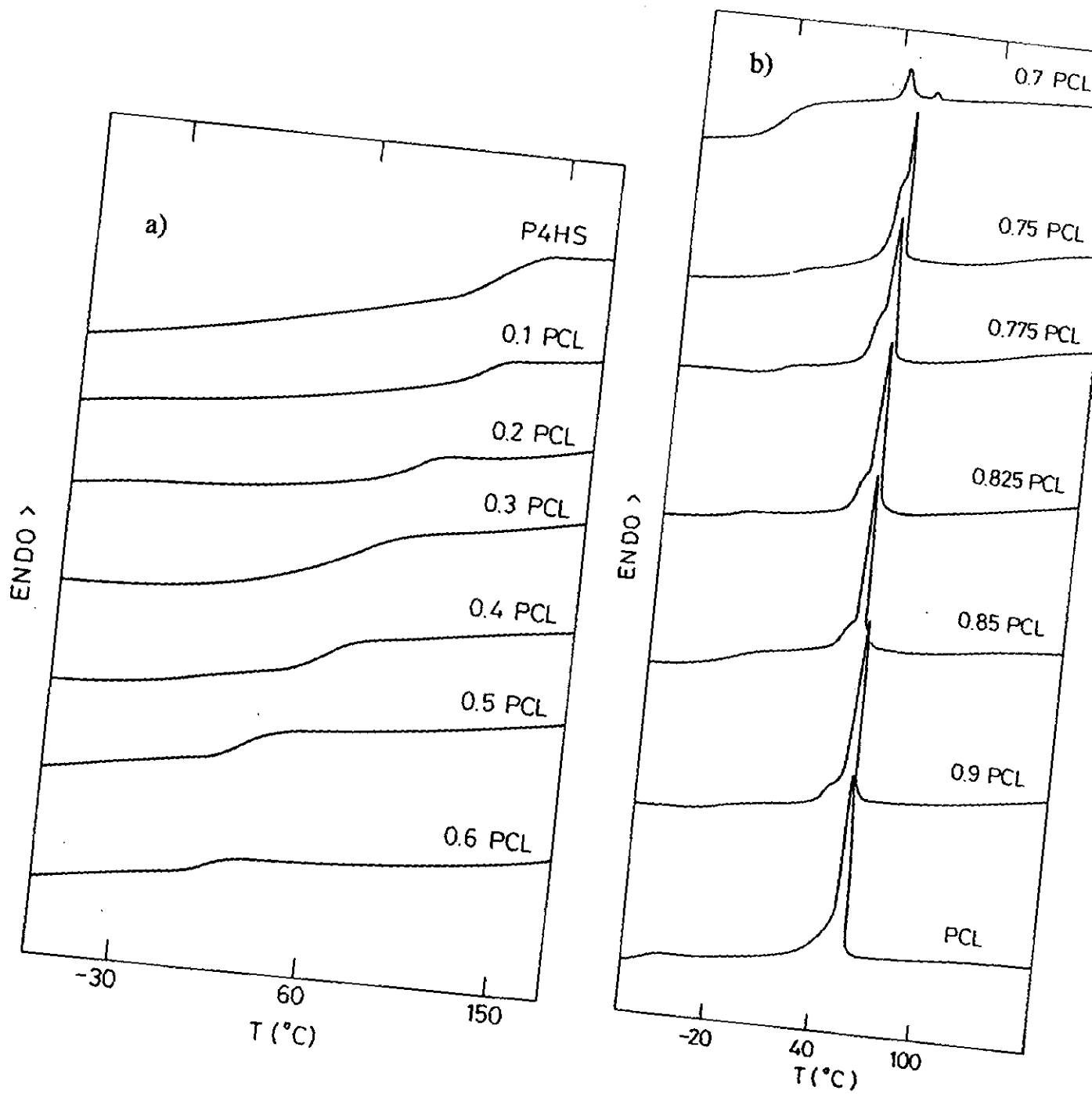


Figura 2.8: (a) Termogramas correspondientes a muestras $\omega_2 \leq 0,6$ sometidas al tratamiento térmico II. (b) Termogramas correspondientes a muestras $\omega_2 > 0,6$ sometidas al tratamiento térmico II.

En la parte superior de la figura 2.9 se ha representado la variación de la temperatura de fusión, T_m^* , en función de la composición de la mezcla, ω_2 . Puede apreciarse en la misma una disminución de la temperatura de fusión a medida que disminuye el contenido en el componente cristalino, debido al efecto diluyente del componente amorfo y que permite suponer la existencia de interacciones termodinámicas favorables entre los polímeros componentes de la mezcla, aunque sin embargo, es necesario tener también en cuenta otras contribuciones no termodinámicas tales como la morfología de los cristales que puede variar después de adicionar otro polímero miscible con el cristalino. El valor $T_m^* = 56,3^\circ\text{C}$ obtenido para la PCL pura, después de cristalizar durante cuarenta y cinco minutos a 30°C , es consistente con el obtenido por otros autores²⁶, aunque no corresponde con la temperatura de fusión del equilibrio termodinámico, $T_m^0 = 63^\circ\text{C}$, recogida en la bibliografía³⁰.

En la parte inferior de la figura 2.9 se ha representado el calor de fusión $\Delta H_m'$ por unidad de masa total de mezcla en función de la composición, expresada como fracción en peso de PCL. Puede observarse en esta representación gráfica, que el componente cristalino PCL, cristaliza en la mezcla en la misma extensión que lo haría en estado puro para las condiciones de cristalización impuestas, cuarenta y cinco minutos a 30°C , inhibiéndose este proceso de cristalización para composiciones próximas a $\omega_2 = 0,7$, no encontrándose ya ningún indicio de cristalinidad por debajo de esta composición. Este comportamiento, similar al observado para las muestras cristalizadas a temperatura ambiente durante tres semanas (tratamiento térmico I), puede explicarse si se tiene en cuenta la dificultad a cristalizar de las mezclas con un alto contenido en componente amorfo, P4HS, debido a una elevación de la T_g de la mezcla, dado que a medida que el componente de menor T_g en el sistema (PCL) cristaliza, la fase amorfa se enriquece en el componente no cristalizable (P4HS) de mayor T_g . Esta disminución del intervalo T_m-T_g supone una severa restricción al proceso de cristalización; una causa adicional en la incapacidad de cristalización de mezclas con un alto contenido en componente amorfo, es debido a la propia restricción de la movilidad molecular de las cadenas cristalizables por la presencia de cadenas amorfas.

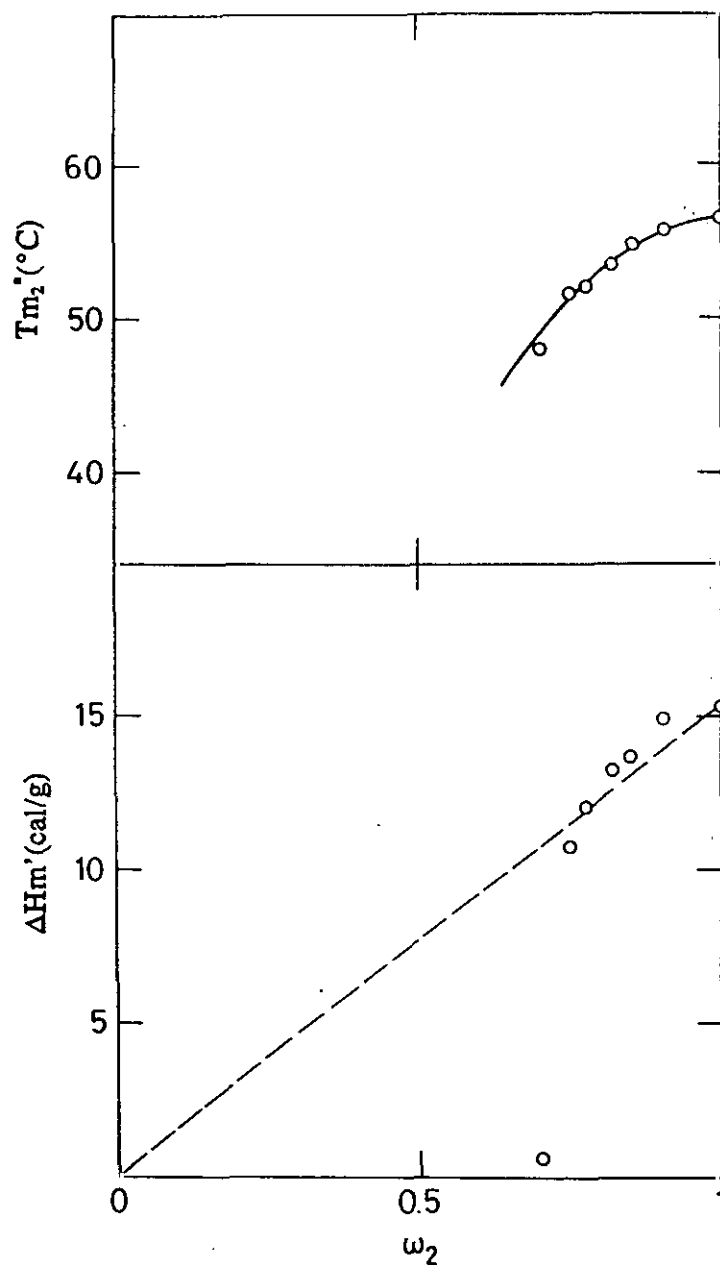


Figura 2.9: Representación gráfica Tm_2^* vs. ω_2 y $\Delta Hm'$ vs. ω_2 para muestras sometidas al tratamiento térmico II.

A partir del calor de fusión, ΔHm° , correspondiente a la PCL 100% cristalina²⁹, se ha estimado el grado de cristalinidad de estas muestras, que oscila entre 45-50 %, siendo prácticamente nulo para $\omega_2=0,7$ tal y como se refleja en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Grado de cristalinidad X_c calculado para las fracciones en peso ω_2 correspondientes a las muestras parcialmente cristalinas.

ω_2	0,70	0,75	0,775	0,825	0,85	0,9
X_c	0,03	0,43	0,46	0,49	0,50	0,51

Si comparamos este resultado con el obtenido para las muestras sometidas al tratamiento térmico I, puede concluirse que la cristalinidad desarrollada en este último caso es mayor que la cristalinidad de las muestras cristalizadas a partir del fundido. Este comportamiento es consistente con el fenómeno de cristalización inducida por el disolvente; durante el proceso de evaporación, el disolvente presente en la muestra disminuye la T_g de la misma, permitiendo que la cristalización tenga lugar en mayor extensión que en el caso de la cristalización desarrollada a partir del estado fundido. Por otra parte, hay que tener en cuenta, que el mayor tiempo de cristalización del tratamiento térmico I, frente al correspondiente al II, puede dar lugar a mayores grados de cristalinidad.

Asimismo, la presencia de disolvente y el amplio tiempo de cristalización correspondiente al tratamiento térmico I, inducen la cristalización de las muestras para composiciones $0,6 \leq \omega_2 \leq 1$ no manifestándose cristalización en muestras sometidas al tratamiento térmico II, como ya se ha comentado anteriormente, más que a partir de composiciones $\omega_2 > 0,7$.

Se han analizado también, aunque no estaba dentro del objetivo de este apartado, las temperaturas de transición vítrea de las mezclas estudiadas. De acuerdo con el criterio general sobre miscibilidad en sistemas poliméricos³¹, la observación de una única T_g en cada una de las muestras analizadas por DSC, comprendida entre los valores de T_g de los componentes puros, permite confirmar la miscibilidad del sistema PCL-P4HS, ya supuesta anteriormente a partir del descenso observado en T_m . Puede observarse en la figura 2.10 que la variación de la T_g con la composición muestra dos comportamientos distintos, uno correspondiente a muestras totalmente amorfas ($\omega_2 < 0,7$), que sigue un hábito semejante

al dado por la ecuación de Fox (ver apartado 2.4.2.1) y el otro correspondiente a muestras parcialmente cristalinas ($\omega_2 \geq 0,7$), que muestra una variación lineal de la Tg con la composición y cuya pendiente es superior a la línea que une las Tg de los componentes puros. Este doble comportamiento se puede explicar si se tiene en cuenta que para las composiciones ricas en PCL, sólo una fracción de ω_2 será amorfa y por tanto miscible. El modelo más simple²⁷ que frecuentemente es utilizado para describir mezclas compatibles, en las que uno de los componentes es un polímero semicristalino, supone la mezcla formada por dos fases, una cristalina y otra amorfa homogénea. En base a este modelo, se han calculado los verdaderos valores de ω_2 correspondientes a las fases amorfas de las mezclas parcialmente cristalinas ($\omega_2 \geq 0,75$) a partir de los valores de Tg experimentales e interpolando en la representación gráfica Tg vs ω_2 , (línea discontinua gruesa en la figura 2.10). De esta forma, a las composiciones globales 0,9; 0,85; 0,825; 0,775 y 0,75 les corresponderían unas composiciones en la fase amorfa 0,81; 0,74; 0,69; 0,65 y 0,63, respectivamente. Con estos valores se ha estimado el grado de cristalización de la PCL en estas muestras que varía entre el 45-50 %, lo que está de acuerdo con los datos obtenidos a partir de los calores de fusión, $\Delta H_m'$.

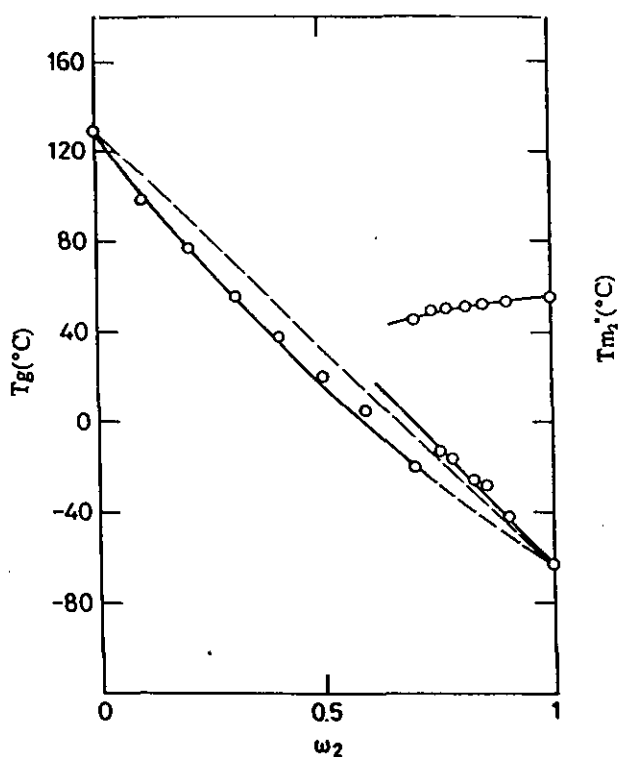


Figura 2.10: Representación gráfica Tm_2 vs. ω_2 y Tg vs. ω_2 para muestras sometidas al tratamiento térmico II.

2.4.1.1 Análisis del doble pico de fusión.

Las medidas de calorimetría diferencial de barrido, DSC, en polímeros semicristalinos, conducen frecuentemente a la obtención de termogramas con múltiples picos de fusión, cuyas magnitudes y temperaturas dependen de las condiciones de cristalización. Este comportamiento ha quedado reflejado en los termogramas correspondientes a los tratamientos térmicos I y II de nuestro sistema y también se ha detectado en otros sistemas que contienen PCL.^{28,29,32-34}

Se han dado dos explicaciones a este comportamiento. Una de ellas supone que las múltiples endotermas son consecuencia de reorganizaciones cristalinas que ocurren durante el proceso de calentamiento²⁸ y otra que sugiere que cada una de las endotermas representan la fusión de diferentes estructuras cristalinas presentes en la muestra^{35,36}.

De acuerdo con la primera explicación, Rim y Runt²⁸ proponen un mecanismo en el que se supone que durante el calentamiento de la mezcla en el calorímetro se produce un proceso de reorganización que implica fusión, recristalización de los cristales originales y refusión del material anteriormente recristalizado. En la figura 2.11 se representa de forma esquemática este mecanismo; en la parte superior se muestra la fusión de los cristales originales (M), la recristalización de los mismos (C) y la refusión de este material recristalizado (M_r), según distintas velocidades de calentamiento: lenta, intermedia y rápida; en la parte inferior se muestran los termogramas correspondientes que se observarían experimentalmente. Para una velocidad de calentamiento lenta, los cristalitas originales disponen de tiempo suficiente para reorganizarse, por lo que en la fusión global existirá una aportación importante de los procesos de recristalización y refusión. El termograma correspondiente será, por tanto, la suma de las contribuciones correspondientes a la endoterma de fusión de los cristales originales (M), la exoterma de recristalización (C) y la endoterma de fusión del material recristalizado (M_r), observándose dos picos de fusión bien diferenciados. A medida que aumenta la velocidad de calentamiento, los cristales disponen cada vez de menos tiempo para reorganizarse, por lo que la exoterma de recristalización y la endoterma de refusión decrecen en magnitud, siendo por tanto también menor su contribución y como consecuencia de ello, la resolución

de los dos picos en el termograma es cada vez menos acusada, llegando incluso a observarse un único pico de fusión cuando la velocidad de calentamiento es rápida.

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO:

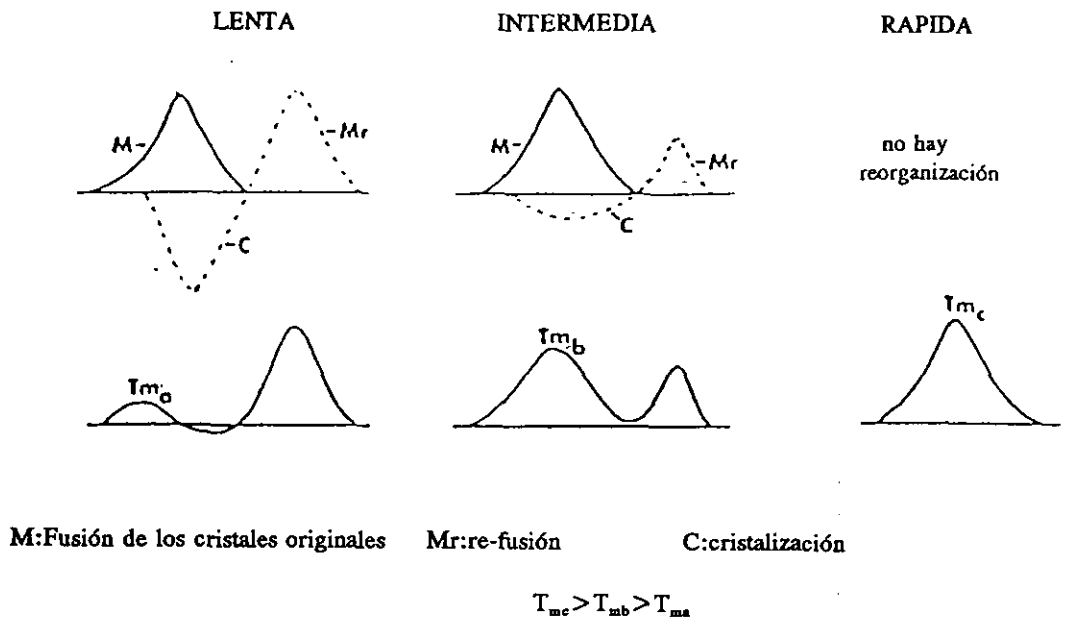


Figura 2.11: Representación esquemática del mecanismo de multifusión de Rim y Runt.

Para comprobar la influencia de la velocidad de calentamiento en el fenómeno de multifusión observado en nuestro sistema PCL + P4HS, se ha seleccionado una muestra parcialmente cristalina de composición en peso, $\omega_2=0,8$ y se ha sometido a tres velocidades de calentamiento distintas: 5, 10 y 20°C/min; los termogramas obtenidos experimentalmente se muestran en la figura 2.12. Puede observarse que cuando la velocidad aumenta de 5°C/min a 10°C/min, la endoterma de menor temperatura parece crecer en magnitud con respecto a la endoterma de mayor temperatura; para la velocidad de calentamiento de 20°C/min se observa una única endoterma de fusión. Estos resultados, en principio, serían consistentes con el mecanismo comentado anteriormente. Cabe señalar

que Rim y Runt utilizaron este mecanismo para interpretar la cristalización de la PCL en la mezcla compatible PCL + poli (estireno-coacrilonitrilo).²⁸

La multifusión permite también analizar el comportamiento de doble fusión observado en nuestro sistema para las muestras parcialmente cristalinas en función de la composición. En general, tal y como se observa en los termogramas de la figura 2.7, correspondientes al tratamiento térmico I, a medida que disminuye el contenido del componente cristalino, PCL, en la mezcla, la endoterma de menor temperatura, T_{m1}^* , aumenta en tamaño respecto a la endoterma de mayor temperatura, T_{m2}^* , lo que podría justificarse si se tiene en cuenta que en este mismo sentido decrece también la tendencia a cristalizar del componente cristalino en la mezcla (ver apartado 2.4.2) y por tanto disminuiría en magnitud la exoterma de cristalización (C).

Para las muestras cristalizadas a partir de estado fundido según el tratamiento térmico II (figura 2.8), en las que las endotermas de menor temperatura son sensiblemente inferiores en tamaño en comparación con las correspondientes a las muestras iniciales, este hecho puede también justificarse según el mecanismo de Rim y Runt si se considera que durante el calentamiento que tiene lugar al realizar el segundo barrido, el proceso de reorganización sería más importante, ya que estas muestras han podido cristalizar durante cuarenta y cinco minutos a 30°C desde el estado fundido, período de tiempo inferior a las tres semanas a temperatura ambiente que han permanecido cristalizando las muestras iniciales, antes de someterse al proceso de calentamiento que tiene lugar durante el primer barrido.

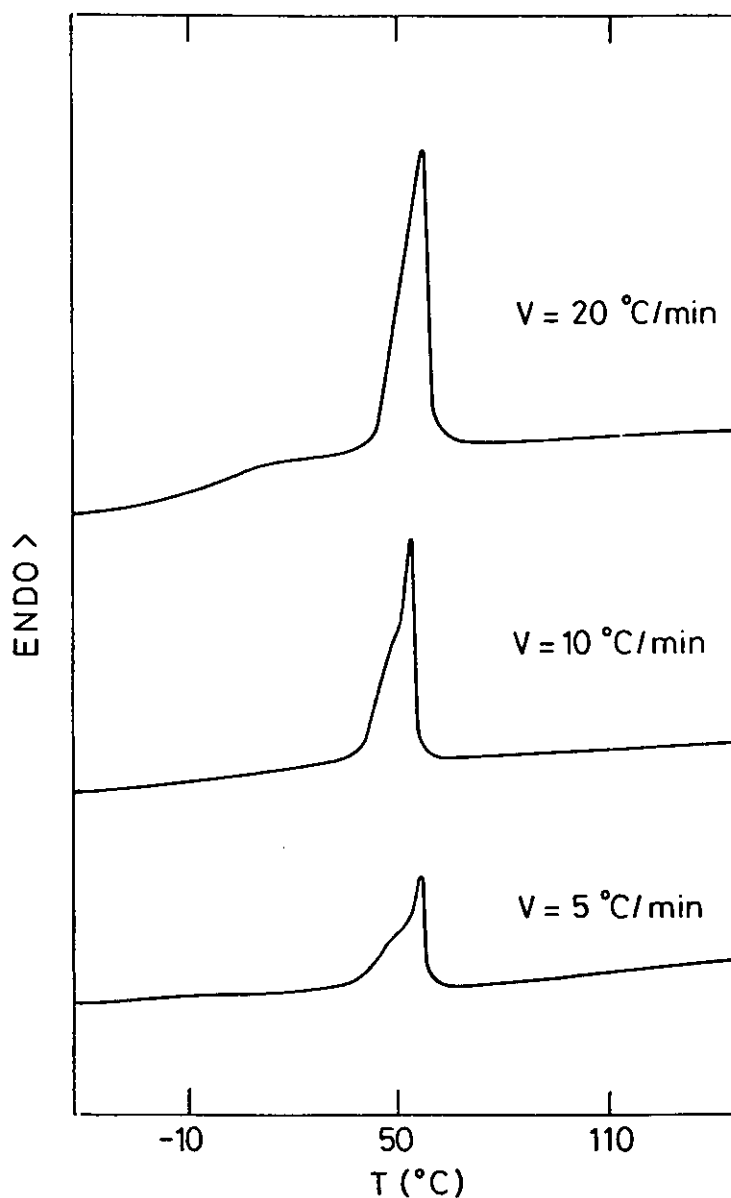


Figura 2.12: Influencia de la velocidad de barrido en el fenómeno de multifusión del sistema PCL-P4HS, $\omega_2 = 0,8$.

A pesar de todas estas justificaciones, veremos más adelante, que el comportamiento de las endotermas Tm_1^* y Tm_2^* , asignando Tm_1^* y Tm_2^* a las endotermas de menor y mayor temperatura, respectivamente, con la temperatura de cristalización, T_c , no está totalmente en concordancia con este mecanismo.

Por otro lado, podría pensarse que además de la endoterma correspondiente a la fusión de los cristales formados a T_c , podrían aparecer otras endotermas asociadas a la fusión de los posibles cristales formados durante el proceso de enfriamiento desde el fundido hasta T_c , o bien, después del período de cristalización isoterma, al enfriar desde T_c hasta la temperatura inicial de barrido. Experimentalmente, se han detectado sobre muestras de PCL, la presencia de las dos endotermas, tanto enfriando muy rápidamente, desde el fundido hasta T_c como a la velocidad estándar de $10^\circ\text{C}/\text{min}$; asimismo, también se ha detectado la doble fusión iniciando los barridos a temperaturas próximas a T_c ($\sim 10^\circ\text{C}$). Estos resultados inducen a descartar las posibilidades mencionadas de cristalización secundaria durante los procesos de enfriamiento y que como única posibilidad podría tener lugar en el intervalo de 10°C - 30°C , ya que para poder ver la fusión de muestras cristalizadas a 30°C la temperatura mínima de inicio de barrido es de 10°C .

Trabajos más recientes realizados por Reynaers y col.^{33,34} en mezclas PCL/poli(estireno-coanhídrido maleico) y PCL/fenoxi estudian el comportamiento de la doble fusión de la PCL cristalizada a 25°C , encontrando que la endoterma correspondiente al segundo pico de fusión, $T_{m_2}^*$, muestra la misma forma y localización en la escala de temperaturas para distintos tiempos de cristalización. Sin embargo, la primera endoterma, $T_{m_1}^*$, se hace más pronunciada al aumentar el tiempo de cristalización, desapareciendo prácticamente para tiempos muy cortos. Por ello, estos autores atribuyen este primer pico a un proceso de cristalización secundario que ocurriría en la fase amorfa segregada durante la cristalización primaria.

La explicación a la doble fusión dada por Reynaers y col. sería válida en nuestro sistema, dado que en las muestras sometidas al tratamiento térmico I que supone largos tiempos de cristalización, la endoterma de menor temperatura es más grande que la correspondiente al tratamiento térmico II; por otra parte, dicha explicación permitirá justificar el comportamiento de las endotermas a diferentes temperaturas de cristalización (ver apartado 2.4.3).

2.4.2 Estudio calorimétrico de mezclas sometidas al tratamiento térmico III

Por último, con el fin de estudiar el comportamiento de la transición vítrea en el sistema PCL+P4HS en todo el intervalo de composiciones, las distintas mezclas fueron sometidas al tratamiento III ya descrito anteriormente. En la figura 2.13 se muestran los termogramas obtenidos al realizar el tercer barrido; los termogramas correspondientes al cuarto barrido resultaron idénticos a los anteriores, lo que garantiza la fiabilidad de las medidas realizadas. Se observa que cuando las mezclas se someten a un enfriamiento muy rápido desde el estado fundido, se obtienen muestras totalmente amorfas para composiciones $\omega_2 \leq 0,7$ las cuales exhiben valores de T_g únicos e intermedios entre las T_g de los componentes puros. En el resto de composiciones estudiadas con mayor contenido en PCL, $\omega_2 = [0,75-0,85]$ se observa la formación, durante el proceso de calentamiento en el DSC, de una fase cristalina a una temperatura de cristalización, T_c , inferior a la temperatura de fusión, T_m^* , del polímero cristalino. Para las mezclas de composición $\omega_2 = 0,9$ y 1, no se observan exotermas de cristalización durante la realización del barrido, lo que indica que la cristalización ha tenido lugar durante el enfriamiento rápido previo al barrido y por tanto la mayor tendencia a cristalizar de la PCL a medida que aumenta su proporción en la mezcla.

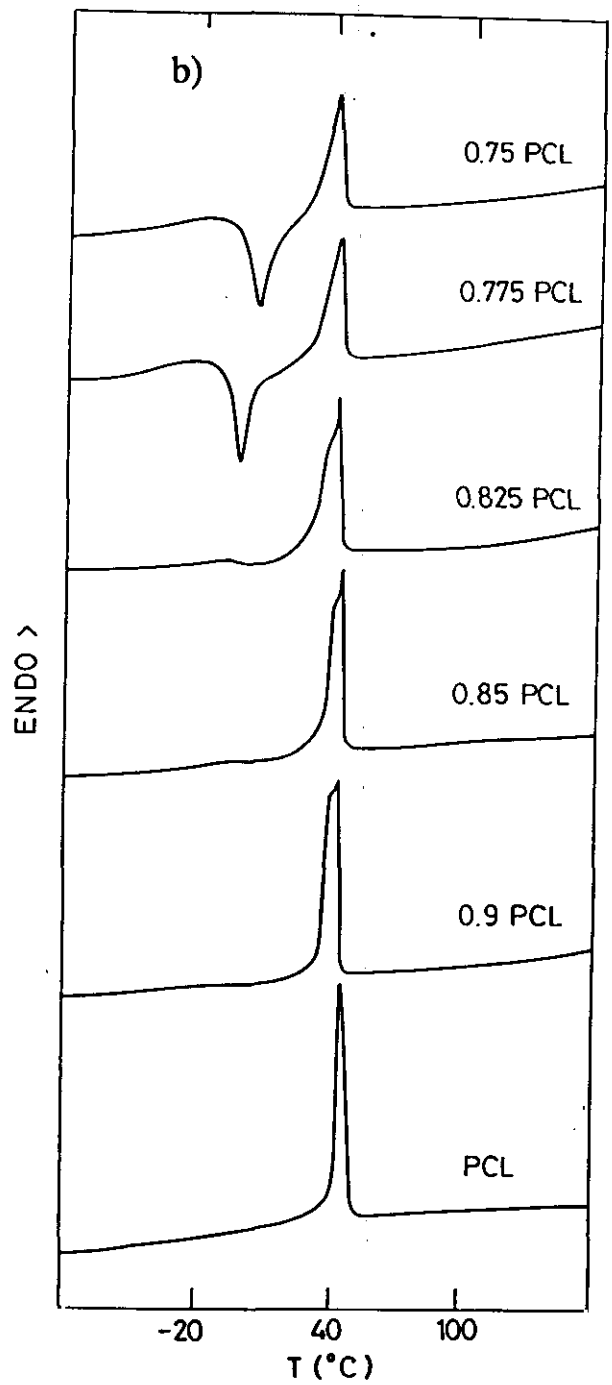
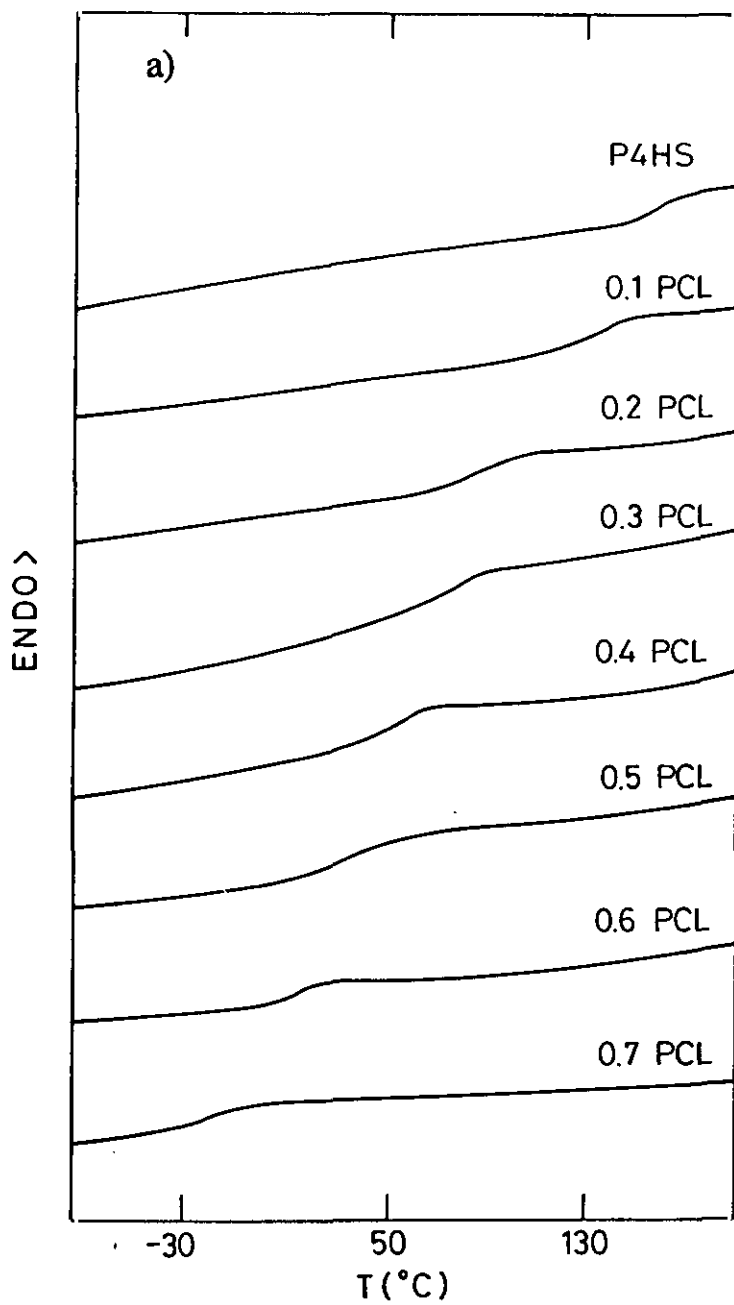


Figura 2.13: (a) Termogramas correspondientes a las muestras $\omega_2 \leq 0,7$ sometidas al tratamiento térmico III. (b) Termogramas correspondientes a las muestras $\omega_2 > 0,7$ sometidas al tratamiento térmico III.

En la figura 2.14 se ha representado la variación de T_g del sistema en función de la fracción en peso del componente cristalino, ω_2 .

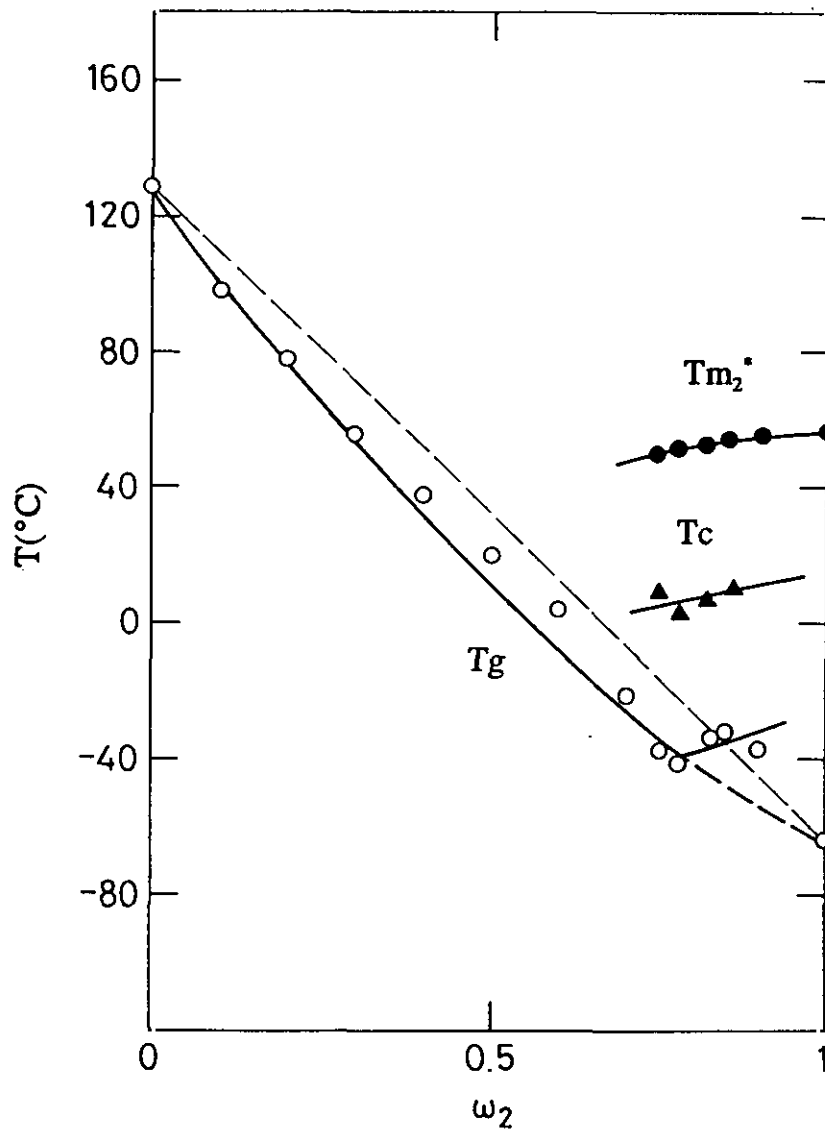


Figura 2.14: Representación gráfica $T_{m_2^*}$, T_c y T_g vs. ω_2 para muestras sometidas al tratamiento térmico III.

Puede apreciarse en esta figura una variación continua en el intervalo $\omega_2 = [0-0,7]$, similar a la obtenida para las muestras sometidas al tratamiento térmico I y a la encontrada en sistemas poliméricos donde ambos componentes son amorfos, como es el caso del sistema PVA-P4HS,⁴ y un cambio brusco en este hábito para composiciones $\omega_2 > 0,7$, que corresponden a las muestras con cristalinidad. Esta desviación anómala en la relación Tg-

composición puede justificarse si se tiene en cuenta que los valores de ω_2 utilizados para realizar esta representación gráfica, son las fracciones en peso globales, que en el caso de las muestras cristalinas no coinciden con las composiciones reales de las fase amorfa miscible que dan lugar a la transición vítrea, puesto que debido a la cristalización de la PCL están enriquecidas en el componente no cristizable, P4HS. Se ha tratado de determinar la composición real de la fase amorfa, ω_2^v , presente en estas muestras, a partir de la entalpía de fusión de la PCL 100% cristalina²⁹ y de los valores entálpicos asociados a los procesos de cristalización y fusión obtenidos experimentalmente y que se resumen en la tabla 2.2.

Tabla 2.2: Entalpías de cristalización, ΔH_c y de fusión, $\Delta H_m'$ aparentes para distintas composiciones ω_2 .

ω_2	ΔH_c (cal/g mezcla)	$\Delta H_m'$ (cal/g mezcla)
0,75	-8,90	9,30
0,775	-9,90	10,20
0,825	-2,20	12,15
0,85	-1,85	12,87
0,90	-	13,74
1,00	-	14,80

En los datos contenidos en esta tabla se observa que para las composiciones $\omega_2=0,75$ y $0,775$, ΔH_c es muy semejante en valor absoluto a $\Delta H_m'$, es decir, que la PCL presente en estas muestras se encuentra inicialmente en la fase amorfa cristalizando en la mezcla al realizar el barrido de temperaturas, por lo que se ha considerado que no es necesario realizar ninguna corrección en ω_2 ; para el resto de composiciones, ΔH_c es considerablemente inferior a $\Delta H_m'$ ($\omega_2=0,825$ y $0,85$) o nula ($\omega_2=0,9$), lo que indica la presencia de PCL cristalina que no se incluye en la fase amorfa, por lo que si es necesario realizar la corrección en ω_2 , obteniéndose los siguientes resultados: para $\omega_2=0,9$ un $\omega_2^v=0,83$; para $\omega_2=0,85$ un $\omega_2^v=0,77$ y para $\omega_2=0,825$ un $\omega_2^v=0,71$, en buena concordancia con el comportamiento que se observa en la gráfica Tg vs ω_2 . Se han

representado también en la figura 2.14 las temperaturas de fusión, Tm_2^* , correspondientes a las segundas endotermas de fusión y las temperaturas de cristalización, T_c , determinadas en las distintas mezclas. Se ha considerado como T_c la temperatura correspondiente al mínimo de la curva exotérmica del proceso de cristalización. Por otro lado, en los termogramas de la figura 2.13, se puede observar que para las composiciones $\omega_2 \geq 0,825$ aparece un doble pico de fusión (dos picos muy próximos). En estos casos no es posible correlacionar estas fusiones ni con el tiempo ni con la temperatura de cristalización, puesto que el proceso de cristalización ha ocurrido durante el enfriamiento rápido desde 150°C hasta -70°C ; cabe recordar que el objetivo del tratamiento térmico III no era el estudio de la cristalinidad, sino de la compatibilidad de las fases amorfas a través de la determinación de la T_g .

2.4.2.1 Cálculos teóricos

El análisis de la variación T_g -composición determinada experimentalmente en mezclas poliméricas miscibles también permite obtener información sobre las interacciones existentes entre los polímeros constituyentes de la mezcla, que para los sistemas PVA+P4HS y PCL+P4HS, son del tipo de enlace de hidrógeno.

Se han propuesto numerosas ecuaciones teóricas que tratan de predecir el comportamiento de la T_g frente a la composición en sistemas miscibles. Estas ecuaciones se derivan de la hipótesis de aditividad de volúmenes libres o de suposición de continuidad de la entropía en la transición.

Una de las expresiones más sencillas es la propuesta por Fox³⁷:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g_1}} + \frac{\omega_2}{T_{g_2}} \quad (2.26)$$

donde ω_i es la fracción en peso del componente i en la mezcla, T_{g_i} y T_g son las temperaturas de transición vítrea del polímero i puro y de la mezcla respectivamente. Este modelo presupone mezcla de los componentes al azar a nivel segmental y se ha considerado que representan el comportamiento ideal de mezclas poliméricas miscibles,

por lo que las desviaciones de los datos experimentales respecto a esta predicción teórica se ha utilizado con frecuencia como criterio para indicar la intensidad de la interacción entre los componentes en la fase amorfa de la mezcla.

La ecuación de Gordon-Taylor³⁸ fue propuesta para predecir la Tg de copolímeros al azar, a partir de las Tg de los homopolímeros puros, suponiendo aditividad de volúmenes. Cuando se aplica a mezclas de polímeros, la aditividad de volúmenes implica también aditividad de volúmenes libres. Esta ecuación es:

$$Tg = \frac{\omega_1 Tg_1 + \omega_2 Tg_2}{\omega_1 + K\omega_2} \quad (2.27)$$

donde K es un parámetro ajustable del modelo, que está relacionado con la naturaleza de los polímeros constituyentes de la mezcla y que en el más simple de los casos es igual al cociente de las Tg entre los compuestos puros, reduciéndose entonces dicha expresión a la dada por Fox.

Brekner y col.³⁹ han desarrollado, basándose en la teoría de disoluciones regulares aplicada a mezclas de polímeros, la siguiente expresión cúbica:

$$\frac{Tg - Tg_1}{Tg_2 - Tg_1} = (1 + K_1)\phi - (K_1 + K_2)\phi^2 + K_2\phi^3 \quad (2.28)$$

donde ϕ es la fracción en peso del polímero más rígido, que en el caso de los sistemas estudiados en este trabajo es el P4HS, y que se define según:

$$\phi = \frac{K\omega_1}{\omega_1 + K\omega_2} \quad (2.29)$$

y K, K_1 y K_2 son constantes derivadas de este método y que en el caso práctico se consideran parámetros ajustables. K sigue siendo la constante ya definida en la ecuación de Gordon Taylor; K_1 representa la diferencia entre las energías de interacción de los contactos hetero y homonucleares, y K_2 representa las perturbaciones que sobre los contactos moleculares tienen los entornos en los que se producen. Estos autores también

demonstraron que con las simplificaciones adecuadas la expresión (2.28) puede reducirse a las expresiones de Gordon-Taylor y Fox, comentadas anteriormente.

Para la interpretación teórica de los valores experimentales $T_g-\omega_2$ del sistema PCL-P4HS, se ha realizado en primer lugar el cálculo de los datos de T_g , correspondientes a las composiciones comprendidas en el intervalo $\omega_2 = [0-0,7]$, según la ecuación propuesta por Fox. Como se muestra en la figura 2.15, el resultado obtenido se desvía del comportamiento real, ya que este modelo predice valores de T_g inferiores a los obtenidos experimentalmente, lo que resulta lógico, ya que como se ha comentado anteriormente, este tratamiento se ha considerado como modelo ideal de sistemas compatibles sin interacciones específicas y en el sistema PCL-P4HS, la presencia de interacciones del tipo enlace de hidrógeno, reduce la movilidad segmental aumentando el valor de la T_g .

El grado de predicción mejora considerablemente cuando se utilizan ecuaciones con parámetros ajustables, utilizando como método de ajuste el de regresión lineal. La aplicación de la expresión de Breckner y col. con un sólo parámetro ajustable (Gordon-Taylor), $K=0,7219$ proporciona resultados totalmente satisfactorios, como se muestra en la figura 2.15, al predecir de forma muy aproximada el comportamiento $T_g-\omega_2$ observado experimentalmente. Un posterior ajuste con dos parámetros, utilizando la expresión (2.28), haciendo $K_2=0$ y siendo $K=0,7356$, $K_1=0,0342$, no supone ninguna mejora con respecto al anterior, por lo que no se ha considerado necesario realizar otros ajustes con más parámetros.

Con respecto al sistema PVA+P4HS, el estudio recogido en la bibliografía⁴ muestra un resultado muy similar al obtenido para el sistema PCL+P4HS. Los resultados obtenidos aplicando la ecuación de Gordon-Taylor son también satisfactorios, tal y como puede observarse en la figura 2.16; el ajuste con tres parámetros no mejora el grado de predicción.

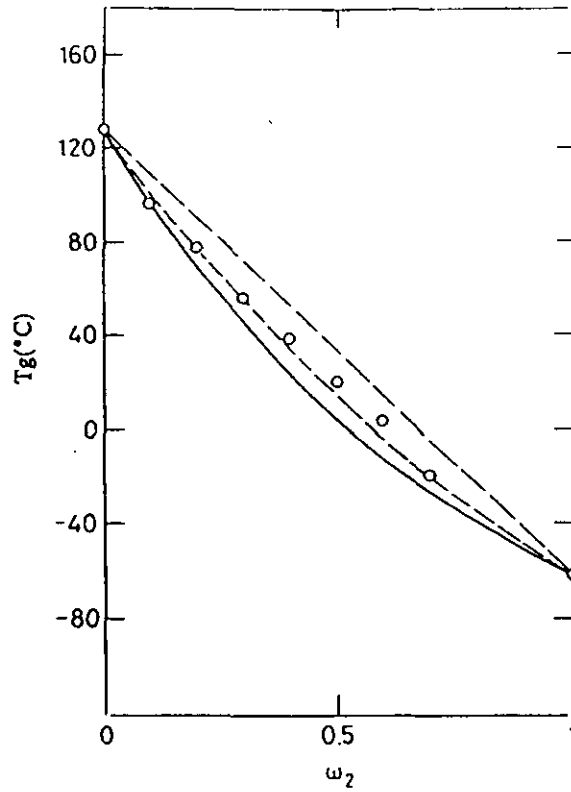


Figura 2.15: Representación gráfica T_g vs. ω_2 (—) para el sistema PCL+P4HS; ajuste según la ecuación de Fox, (---) ajuste según la ecuación de Gordon-Taylor.

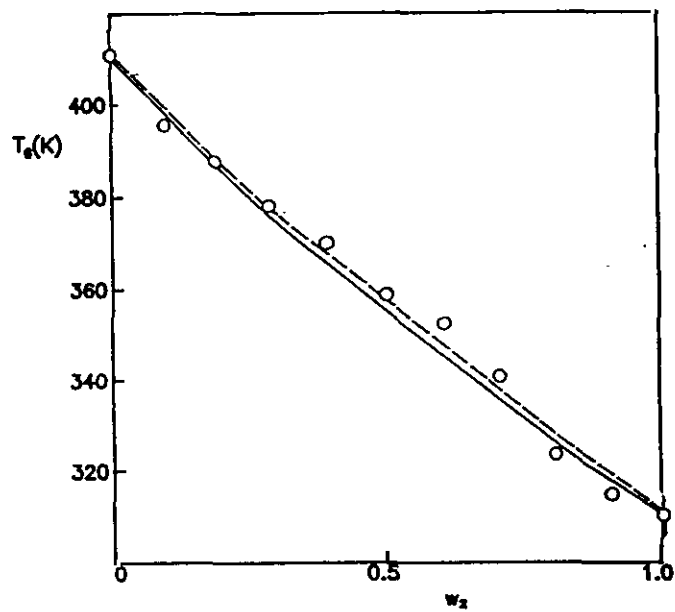


Figura 2.16: Representación gráfica⁴ T_g vs. ω_2 para el sistema PVA + P4HS: (—) ajuste según la ecuación de Fox. (---) ajuste según la ecuación de Gordon-Taylor.

2.4.3 Análisis del descenso en la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico.

Determinación del parámetro de interacción polímero-polímero χ_{32}/V_3 .

Es conocido que los cristales de un polímero semicristalino puro pueden presentar variaciones en su temperatura de fusión debido al efecto que la temperatura de cristalización ejerce sobre el espesor de las laminillas (cristalitos). Por otro lado, una característica que se presenta en la mayoría de las mezclas polímero amorfo-polímero semicristalino, es el descenso de la temperatura de fusión del componente cristalino en las mezclas. Este descenso de la temperatura de fusión pueden explicarse a través de argumentos termodinámicos o bien atribuirse a cambios morfológicos. De acuerdo con esta segunda interpretación, si el sistema está constituido por un polímero cristizable de baja Tg y uno amorfo de alta Tg, a medida que aumenta la proporción del polímero amorfo en la mezcla, la Tg de la fase amorfa compatible iría aumentando dando lugar a una matriz cada vez más rígida en torno a los cristales formados. Esto puede no sólo influir en el grado de cristalinidad, sino que podría dificultar o impedir el crecimiento en espesor de las laminillas cristalinas y por tanto dar lugar a un descenso de la temperatura de fusión.

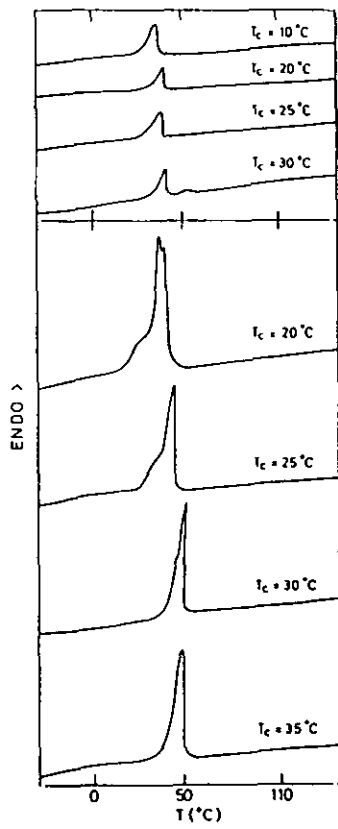
Desde el punto de vista termodinámico el descenso del punto de fusión sería consecuencia de la interacción polímero-polímero, con la condición de que a la temperatura de fusión, los potenciales químicos del componente cristalino en las fases líquida y cristalina sean idénticos.

Queda implícita la asunción de que los cristalitos formados durante la cristalización de la mezcla son similares en espesor a los originados en la cristalización de la PCL pura siempre que hayan sido cristalizados a la misma temperatura.

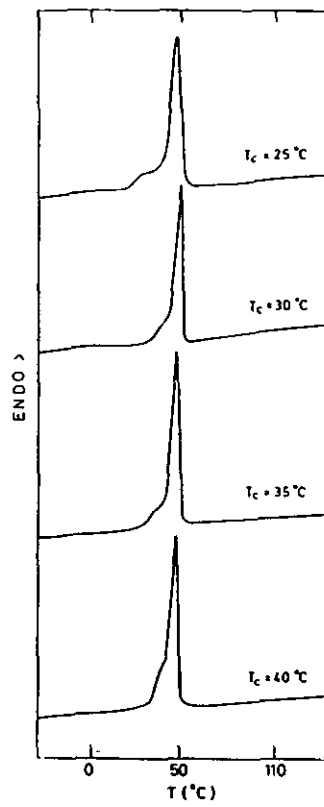
En nuestro sistema las mezclas cristalinas correspondientes a $\omega_2 \geq 0,7$ tienen Tg muy inferiores a las temperaturas de cristalización (15-40°C) lo que daría lugar a una matriz fluida a la Tc de la cual podría cristalizar la PCL, con espesores de laminillas similares a las del componente puro, e incluso, como hemos visto (apartado 2.4.1) con aproximadamente el mismo grado de cristalinidad. Curiosamente aquellas mezclas en la que la viscosidad del medio (alta Tg) pudiera perturbar la estructura de los cristales, no

presentan cristalinidad. Por ello, en principio cabe esperar que el descenso del punto de fusión de nuestro sistema mostrado en el apartado 2.4.1 tenga un origen termodinámico y por tanto pueda ser utilizado para determinar las interacciones PCL + P4HS.

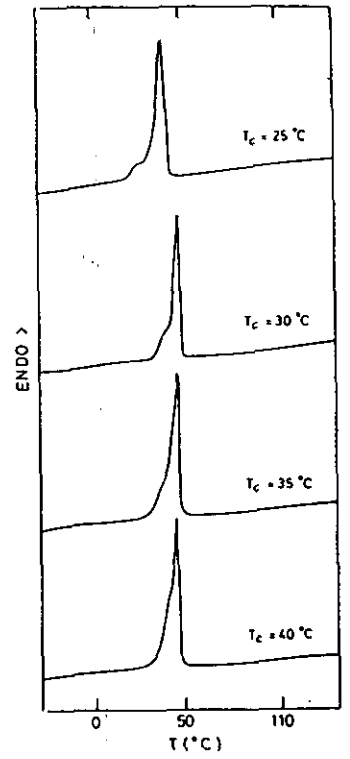
Para analizar desde un punto de vista termodinámico el fenómeno del descenso de la temperatura de fusión observado en la PCL en el sistema PCL +P4HS, se han determinado las temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico del polímero puro, T_m^0 y de distintas mezclas de composición $\omega_2 > 0,7$ parcialmente cristalinas, T_m , estudiando la variación de la temperatura de fusión de las distintas muestras cristalizadas según diferentes temperaturas de cristalización, T_c ; para determinar en cada mezcla el valor de T_m^* correspondiente a una T_c dada, la muestra se somete a dos barridos de temperaturas según los tratamientos térmicos I y II descritos anteriormente, eliminando al realizar el primer barrido cualquier historia térmica anterior de la muestra, controlando en el mismo calorímetro a continuación las condiciones de cristalización de la mezcla y determinando finalmente al realizar el segundo barrido la temperatura de fusión, T_m^* . En la figura 2.17 se muestran los termogramas obtenidos para muestras $\omega_2 \geq 0,7$, al realizar este estudio.



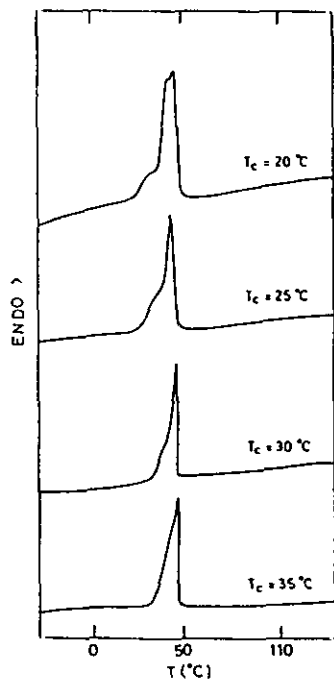
a) $\omega_2=0,7$ y b) $\omega_2=0,75$



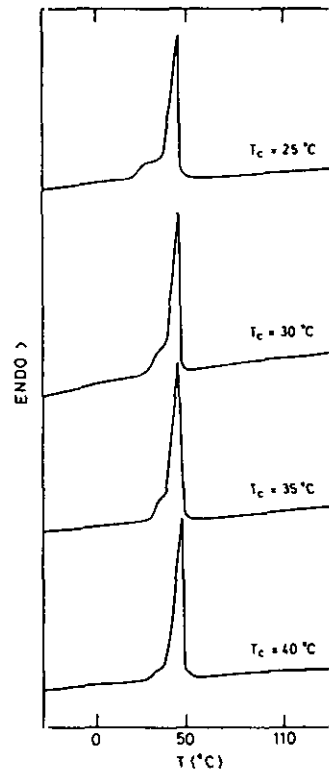
$\omega_2=0,775$



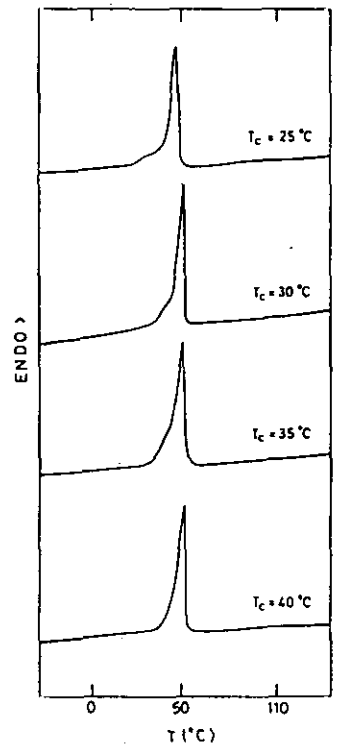
$\omega_2=0,825$



$\omega_2=0,85$



$\omega_2=0,9$



$\omega_2=1$

Figura 2.17: Termogramas correspondientes a $\omega_2 \geq 0,7$. Determinación de la variación de T_m^* con T_c

A partir de la ecuación de Hoffman-Weeks¹⁷ mencionada anteriormente en la ecuación (2.7) escrita en la forma:

$$T_m^* = \phi T_c + (1-\phi) T_m \quad (2.30)$$

donde $\phi = a/2n$ es un parámetro característico de la estabilidad del cristal, que puede adoptar valores comprendidos entre 0 y 1, de forma que $\phi=0$ supondría $T_m^* = T_m$ para cualquier valor de T_c mientras que $\phi=1$ implicaría $T_m^* = T_c$ (por lo tanto, los cristales serán más estables para $\phi=0$ e inestables para $\phi=1$), por extrapolación a la recta $T_m^* = T_c$ en la representación gráfica de los valores experimentales de T_m^* frente a T_c , es posible determinar T_m^0 para el polímero puro y T_m para las distintas mezclas.

Las temperaturas de fusión experimentales, T_m^* , varían linealmente con las temperaturas de cristalización, T_c , seleccionadas para este estudio, comprendidas en el intervalo 15-40°C próximas a la temperatura de fusión de las muestras analizadas, tratando así de aproximarnos lo más posible a las condiciones ideales, tal y como se refleja en la figura 2.18 donde se ha representado T_m^* frente a T_c . Los valores de T_m y T_m^0 , determinados por extrapolación a la línea $T_m^* = T_c$ en esta representación, se recogen en la tabla 2.3 para cada una de las composiciones estudiadas.

Tabla 2.3: Temperaturas de fusión en el equilibrio termodinámico T_m y T_m^0 determinadas por el método de extrapolación de Hoffman-Weeks para las distintas mezclas y para la PCL pura.

ω_2	T_m (K)
0,70	327,0
0,75	329,7
0,775	330,6
0,825	331,4
0,85	333,0
0,90	336,6
1,00	$T_m^0 = 335,2$

El valor de la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico para la PCL pura, $T_m^0 = 335 \text{ K}$ es consistente con el valor registrado en la bibliografía²⁹. Cabe destacar de las representaciones anteriores, el valor constante de la pendiente, $\phi=0,18$, para todas las composiciones estudiadas, a excepción de la correspondiente a la mezcla $\omega=0,7$, con un valor de la pendiente $\phi=0,24$. Esto confirma que el descenso en la temperatura de fusión tiene un origen termodinámico, no pudiendo atribuirlo a cambios morfológicos, pues en tal caso, el parámetro ϕ no sería constante y las rectas de la figura 2.18 presentarían diferentes pendientes, extrapolando todas ellas a un único valor de T_m^0 . El valor obtenido para el parámetro de estabilidad, $\phi=0,18$, es comparable al obtenido por Nishi y Wang²⁷ en el sistema PCL+ polifluoruro de vinilideno, $\phi=0,2$, lo que indica que los cristales formados son bastante estables. En todas las representaciones T_m^* vs T_c , los valores de T_m^* son los correspondientes a la segunda endoterma de fusión, $T_{m_2}^*$ (o pico más significativo en los termogramas mostrados en la figura 2.17).

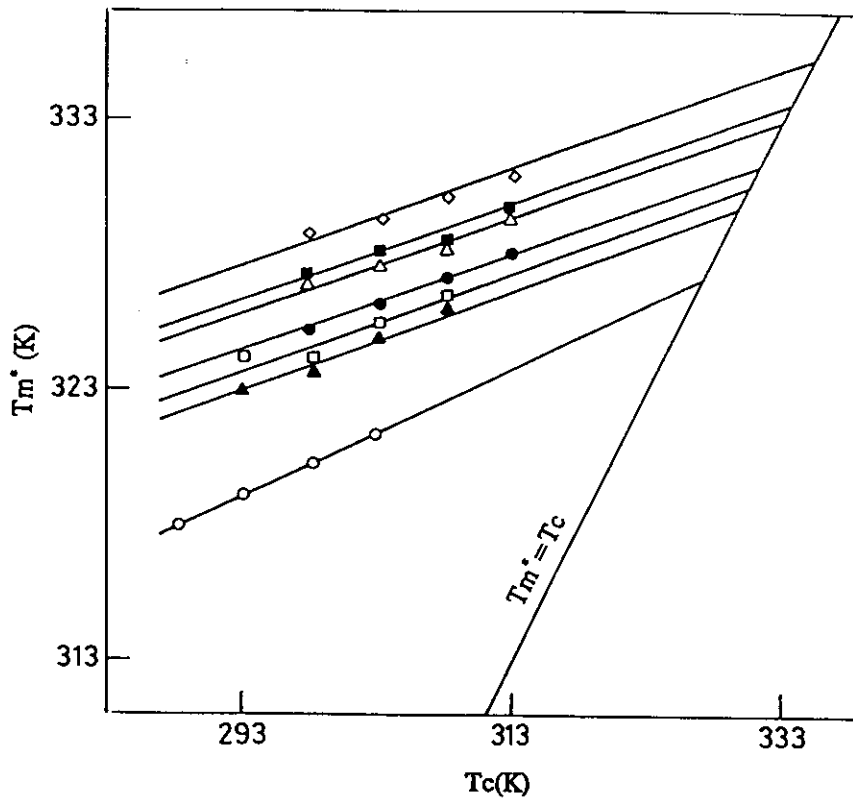


Figura 2.18: Representación gráfica T_m^* frente a T_c . Determinación de T_m y T_m^0 por el método de extrapolación de Hoffman-Weeks: (\diamond) PCL; (\blacksquare) 0,9 PCL; (\triangle) 0,85 PCL; (\circ) 0,825 PCL; (\square) 0,775 PCL; (\blacktriangle) 0,75 PCL y (\circ) 0,7 PCL.

A pesar de la dificultad que ofrece, por su poca significación en los termogramas, se han determinado las temperaturas de fusión, de las primeras endotermas, $T_{m_1}^*$, y en la figura 2.19, se muestran representadas frente a ω_2 , lo mismo que las $T_{m_2}^*$, para las temperaturas de cristalización 25, 30 y 35°C. De dichas representaciones se desprende, que $T_{m_1}^*$ es más dependiente de la temperatura de cristalización que $T_{m_2}^*$. Por otro lado, las temperaturas de fusión de las mezclas no siguen el hábito esperado según un comportamiento puramente termodinámico, como es el encontrado para $T_{m_2}^*$, ello estaría de acuerdo con la hipótesis de que en las $T_{m_1}^*$, influyen también efectos morfológicos.

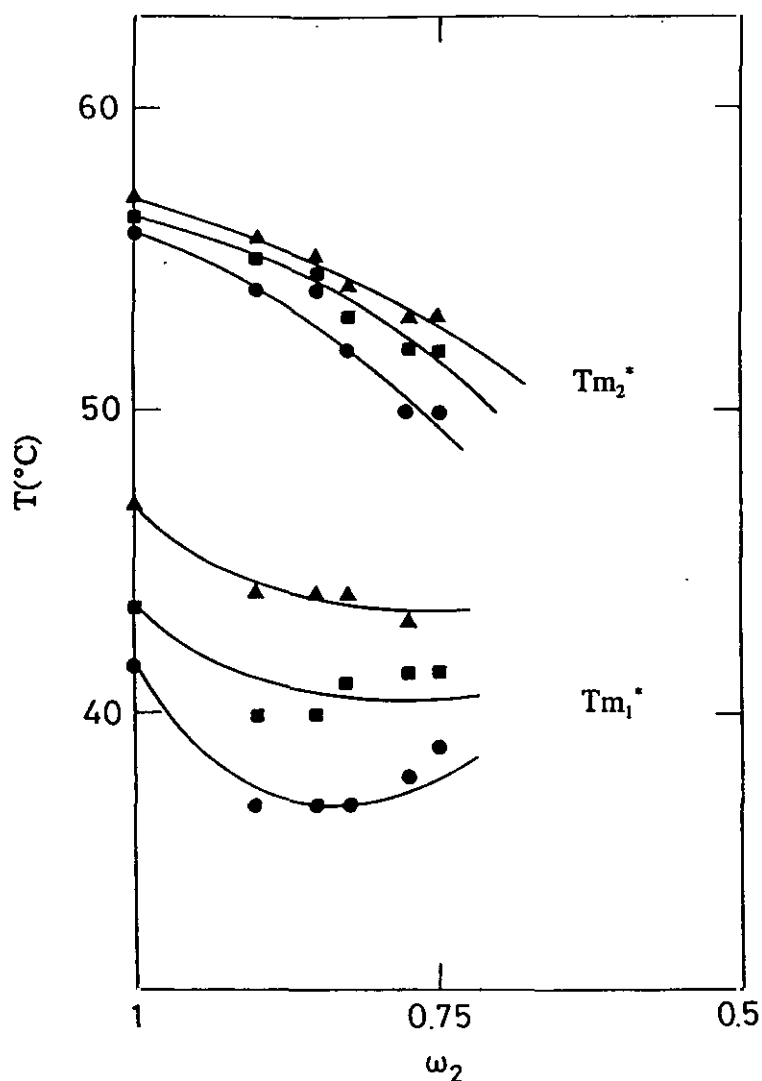


Figura 2.19: Representación gráfica $T_{m_1}^*$ vs. ω_2 y $T_{m_2}^*$ vs ω_2 para $T_c = 25^\circ\text{C}$ (●); 30°C (■) y 35°C (▲).

Para comprobar dicha hipótesis, se han representado los valores de $T_{m_1}^*$ vs T_c , para las distintas composiciones, como se muestra en la figura 2.20. De ello se desprende que tanto las mezclas como la PCL pura extrapolan a un mismo valor de $T_m \approx 60^\circ\text{C}$, por otro lado, cabe destacar que las mezclas responden a un único comportamiento lineal con un valor de $\phi \approx 0,6$, mientras que el correspondiente a la PCL pura es $\phi \approx 0,54$; ambos valores son muy altos, lo que indica la poca estabilidad de la fase morfológica formada en la cristalización secundaria.

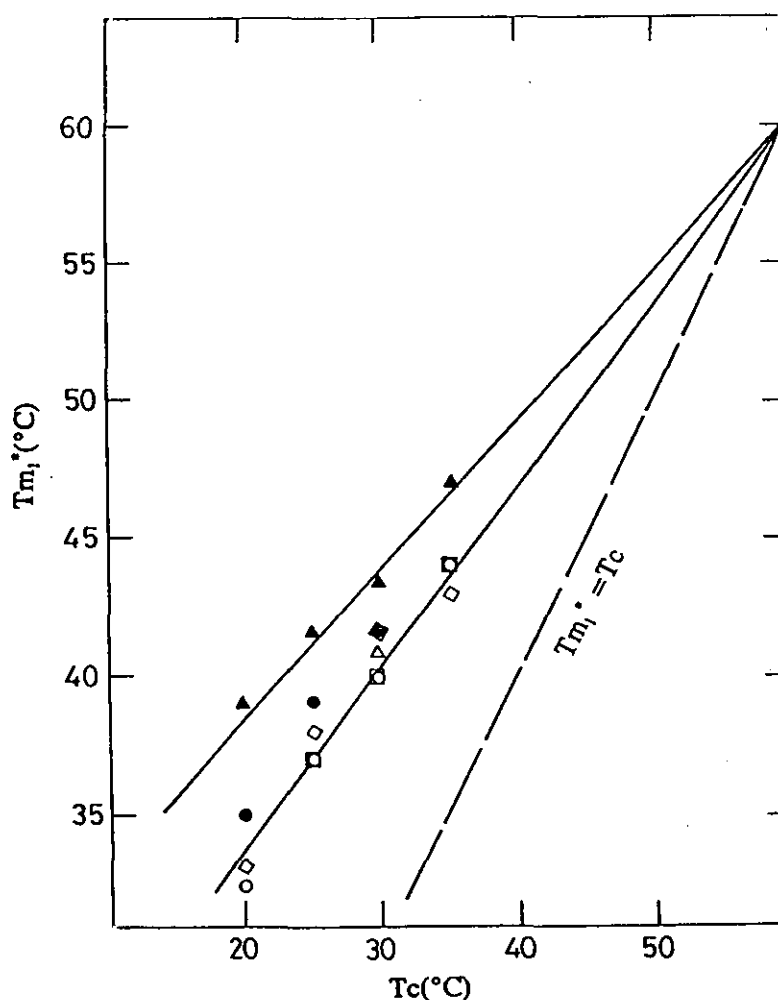


Figura 2.20: Representación gráfica $T_{m_1}^*$ vs. T_c : (▲)PCL; (○)0,9 PCL; (◻)0,85 PCL; (△)0,825 PCL; (◇) 0,775 PCL y (●) 0,75 PCL.

En la representación gráfica de T_m frente a ω_2 que se muestra en la figura 2.21, puede apreciarse el descenso de temperatura de fusión del componente cristalino, PCL a medida que aumenta el contenido de componente amorfo, P4HS en la mezcla. Este

descenso observado en la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico del componente cristalino, permite estimar el parámetro de interacción polímero-polímero χ_{32}/V_3 del sistema PCL + P4HS según la expresión (2.24) dada por Nishi y Wang²¹, para mezclas de polímeros de elevado peso molecular. Como en nuestro caso, el P4HS tiene un peso molecular pequeño ($M_n \approx 1500$), cabe esperar cierta contribución entrópica a la mezcla; en este caso la ecuación del descenso del punto de fusión sería la dada por la expresión (2.23).

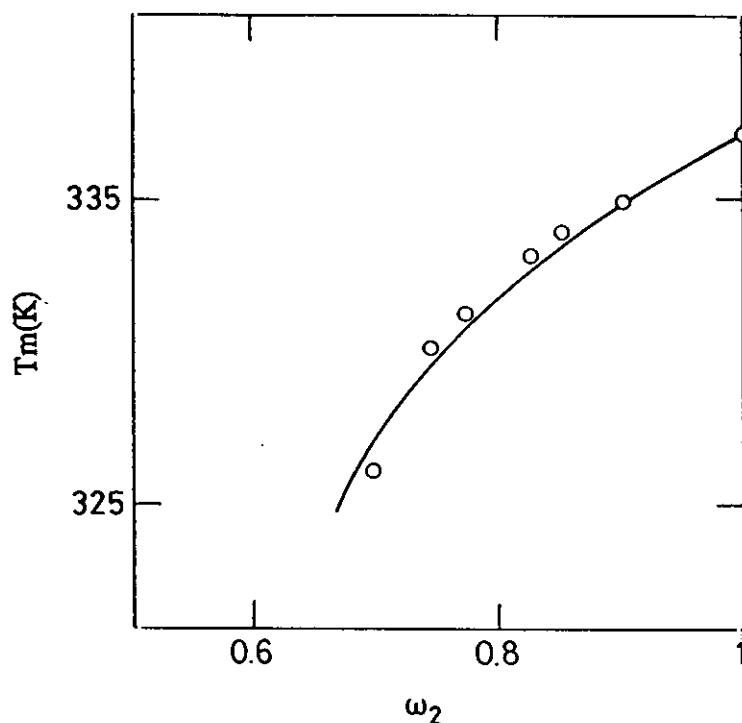


Figura 2.21: Representación gráfica T_m vs. ω_2 .

En la figura 2.22 se muestran las representaciones gráficas $(1/T_m - 1/T_m^0) + A$ vs. $(1-\varphi_2)^2$ correspondientes a estas dos ecuaciones donde A representa el término que tiene en cuenta la contribución entrópica. En el caso de la ecuación simplificada (2.24) con $A = 0$, el ajuste por mínimos cuadrados proporciona una ordenada en el origen igual a $3,82 \times 10^{-6}$ y una pendiente de $7,79 \times 10^{-4}$. Para la ecuación completa (2.23), los valores obtenidos han sido $2,98 \times 10^{-6}$ y $6,35 \times 10^{-4}$, respectivamente.

Se han utilizado como datos^{40,41} $\Delta H_{2u} = 3690$ cal/mol, $V_{2u} = 105$ cm³/mol y $V_{3u} = 100$ cm³/mol⁴¹. A partir de los valores de los pendientes de estas representaciones, se ha

determinado el parámetro de interacción polímero-polímero $\chi_{32}/V_3 = -1,3 \times 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$ sin contribución entrópica y $\chi_{32}/V_3 = -1,1 \times 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$, teniendo en cuenta dicha contribución. La comparación entre estos dos valores indica que la contribución entrópica favorable a la mezcla disminuye el valor de χ_{32}/V_3 en un 20%.

El valor negativo obtenido confirma la miscibilidad del sistema con base en una fuerte interacción específica por enlace de hidrógeno en la fase amorfa miscible entre el grupo -OH del P4HS y el grupo -CO de la PCL, en buena concordancia con los estudios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier realizados por Coleman y col⁸.

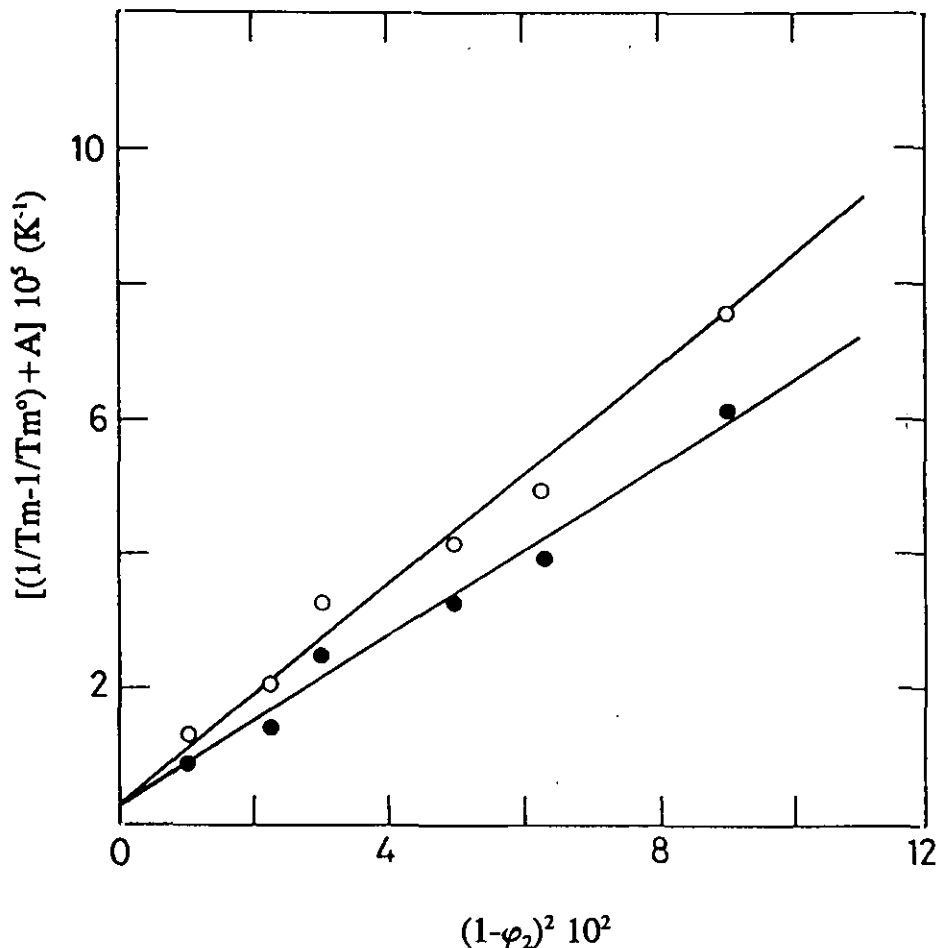


Figura 2.22: Representación gráfica $(1/T_m - 1/T_m^\circ) + A$ vs. $(1 - \phi_2)^2$.

(○) ajuste sin contribución entrópica, (●) ajuste con contribución entrópica.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.R. Fried, "Developments in Polymer Characterization", J.V. Dawkins, Ed. Applied. Sci. Pub. N.Y. (1982).
- 2.- J.M. Cowie, *J. Macromolec. Sci. Phys. Ed.*, **B18**, (1982).
- 3.- K. Solc, "Polymer Compatibility and Incompatibility", Ed. Marwood Academic Pub. N.Y. (1982).
- 4.- A. Sanchís, "Miscibilidad de Polímeros por enlace de hidrógeno", Tesis de Licenciatura, Universidad Complutense, Madrid, (1989).
- 5.- M. M. Coleman, P.C. Painter, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **20**, 255, (1984).
- 6.- E.J. Moskala, S.E. Howe, P.C. Painter, M.M. Coleman, *Macromolecules*, **17**, 1671, (1984).
- 7.- M.M. Coleman, A.M. Lichkus, P.C. Painter, *Macromolecules*, **22**, 586, (1989).
- 8.- E.J. Moskala, D.F. Varnell, M.M. Coleman, *Polymer*, **26**, 228, (1985).
- 9.- A. Horta Zubiaga, "Macromoléculas", UNED, Madrid, (1982).
- 10.- D.J. Williams, "Polymer Science and Engineering", Prentice Hall, Inc, N.Y. (1971).
- 11.- D.J. Plazec, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*, **20**, 1533, (1982).
- 12.- S.Z.D. Cheng, *J. Appl. Polymer Symp.*, **43**, 315, (1989).
- 13.- L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", Mc. Graw Hill, N.Y. (1964).
- 14.- W.R. Moore, "An Introduction to Polymer Chemistry", University of London. Press, Ltd. London, (1963).
- 15.- L. Mandelkern, *Farad. Disc. Chem Soc.*, **68**, 310, (1979).
- 16.- J.G. Fatou, L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.*, **69**, 47, (1965).
- 17.- J.D. Hoffman, J.J. Weeks, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **66A**,13, (1962).
- 18.- J.D. Hoffman, J.J. Weeks, *J. Chem. Phys.*, **37**,1723, (1962).
- 19.- H. Zhangendi, R.E. Prud'Homme, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **25**, 723, (1987).
- 20.- P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press, Ithaca, (1979).
- 21.- T. Nishi, T.T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909, (1975).
- 22.- R.L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279, (1949).
- 23.- K. Nakamura, K. Hatakemaya, H. Hatakemaya, *Polymer J.*, **15**, 361, (1981).
- 24.- J.L. McNanghton, C.T. Mortimer, *IRS, Phys. Chem. Ser.*, **10**, 2, (1975).

- 25.- J.E. Harris, S.H. Goh, D.R. Paul y J.W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 839, (1982)
- 26.- R.S. Barnum, S.H. Goh, D.R. Paul, J.W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3917, (1981).
- 27.- M.M. Coleman, J. Zarian, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **17**, 837, (1979)
- 28.- P.B. Rim, J.P. Runt, *Macromolecules*, **16**, 762, (1983).
- 29.- C.J. Ong, F.P. Price, *J. Polym. Sci, Polym Symp.*, **63**, 45, (1978).
- 30.- J.V. Koleske. "Polymer Blends" Vol II, D.R. Paul and S. Newman Eds. Academic, N.Y. (1978). Capítulo 17.
- 31.- G. Olabisi, M. Robertson, M.T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility". Academic Press, N.Y. (1979).
- 32.- J. Kressler, H.W. Krammer, *Polymer Bulletin*, **19**, 283, (1988).
- 33.- G. Defieuw, G. Groeninckx, H. Reynaers, *Polymer*, **30**, 2158, (1989).
- 34.- G.D. Defieuw, G. Groeninckx, H. Reynaers, *Polymer*, **30**, 2158, (1989).
- 35.- J. Runt, D.M. Miley, X. Zang, K.P. Gallager, K. Mc Featers y J. Fishburn. *Macromolecules*, **25**, 1929, (1992).
- 36.- Z. Pelzbauer, R. St. John Manley, *J. Polym. Sci. Phys*, **8**, 649, (1970)
- 37.- T.G. Fox, *Proc. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123, (1956).
- 38.- M. Gordon, J.S. Taylor. *J. Appl. Chem.*, **2**, 493, (1952).
- 39.- M.J. Breckner, H.A. Scheneider, H.J. Cantow, *Polymer*, **29**, 78, (1988).
- 40.- V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzorlari, C. Burri, *Eur. Polym. J.*, **8**, 449, (1972).
- 41.- G. Luengo, G. Rojo, R. G. Rubio, M.G. Prolongo, R.M. Masegosa, *Macromolecules*, **26**, 1315, (1991).

**3. CROMATOGRAFIA DE GASES
INVERSA.**

3.1 INTRODUCCION

En la cromatografía de gases convencional se utiliza una fase estacionaria de propiedades conocidas, para determinar las propiedades de las sustancias volátiles inyectadas. Debido a la baja volatilidad de los polímeros, la aplicación de esta técnica al estudio de estos materiales se limitaba, en un principio, al análisis de las especies producidas en la pirólisis de los mismos.

El trabajo pionero de Smidsrod y Guillet¹ demostró que la cromatografía de gases podía aplicarse al estudio termodinámico de materiales poliméricos, utilizando una fase estacionaria polimérica y estudiando la interacción con sustancias de propiedades conocidas que, por su volatilidad, sí podían ser inyectadas en un cromatógrafo. Al estar constituida la fase estacionaria por el material polimérico en estudio, a diferencia de la cromatografía convencional, este método fue denominado cromatografía de gases inversa, IGC. Muy pronto esta técnica fue aplicada al estudio de la interacción termodinámica de polímeros con disolventes de bajo peso molecular, determinando los parámetros de interacción polímero-disolvente.

Deshpande, Patterson, Schreiber y Su² fueron los primeros en aplicar esta técnica al estudio de la miscibilidad de polímeros. A partir de la expresión dada por la teoría de Flory-Huggins para la variación de la energía libre de Gibbs en un sistema ternario, elaboraron un método de análisis para el tratamiento de los datos experimentales de cromatografía de gases en mezclas de polímeros que conduce a la determinación del parámetro de interacción polímero-polímero. El procedimiento experimental y el método de análisis han sido revisados y mejorados posteriormente en diversos trabajos realizados por Munk y col³⁻⁵. Actualmente, la cromatografía de gases inversa es una técnica firmemente establecida como método para la caracterización termodinámica de sistemas poliméricos miscibles.

En este capítulo se ha realizado un estudio de la miscibilidad de los sistemas PCL+P4HS y PVA+P4HS, a través de la determinación del parámetro de interacción polímero-polímero para cada sistema, por aplicación de la técnica de cromatografía de gases inversa.

Además, para el sistema PCL+P4HS se ha podido realizar un estudio comparativo entre los valores de los parámetros de interacción polímero-polímero, determinados por esta técnica y por calorimetría diferencial de barrido, DSC, a partir del descenso observado en la temperatura de fusión del componente cristalino, PCL.

3.2 TERMODINAMICA DE LA CROMATOGRAFIA DE GASES INVERSA

La termodinámica de la cromatografía de gases inversa considera que en todo momento existe un equilibrio de distribución de la sustancia inyectada, también denominada prueba, entre la fase estacionaria y la fase móvil. Este equilibrio de distribución viene determinado por el coeficiente de reparto. Con el mismo nombre se denominan dos parámetros diferentes: el coeficiente de reparto cromatográfico, K , que se define como el cociente de concentraciones de la sustancia inyectada en la fase estacionaria líquida, c_1^l y en la fase móvil gaseosa, c_1^g :

$$K = \frac{c_1^l}{c_1^g} \quad (3.1)$$

y el coeficiente de reparto termodinámico, K' , definido como la relación de actividades de la sustancia inyectada en la fase estacionaria, a_1^l , y en la fase móvil gaseosa, a_1^g :

$$K' = \frac{a_1^l}{a_1^g} \quad (3.2)$$

Como $a_i = \gamma_i c_i$, siendo γ_i el coeficiente de actividad, quedan relacionados ambos parámetros según:

$$K' = \frac{\gamma_1^l}{\gamma_1^g} K \quad (3.3)$$

En condiciones ideales y cumpliéndose la condición de equilibrio entre las dos fases, el coeficiente de reparto cromatográfico es equivalente al coeficiente de reparto termodinámico, pudiendo hablar entonces de un único coeficiente de reparto característico del equilibrio, a partir del cual se pueden derivar magnitudes termodinámicas.

El parámetro básico que se obtiene a partir de los experimentos de IGC, en condiciones ideales, es el volumen de retención neto, V_N , que se define como el volumen de gas necesario para eluir la muestra de soluto. El volumen de retención neto depende de la temperatura y de la cantidad de polímero, ω ; Littlewood y col.⁶ introdujeron el concepto de volumen de retención específico, V_g^0 , definido como el volumen de retención neto por gramo de fase líquida y reducido a 0°C, cuya expresión es:

$$V_g^0 = \left(\frac{V_N}{\omega} \right) \left(\frac{273,15}{T} \right) \quad (3.4)$$

siendo T la temperatura de la columna.

El análisis elemental del transporte de la prueba a través de la columna cromatográfica conduce a la relación entre el coeficiente de reparto, K y el volumen de retención específico, V_g^0 :

$$V_g^0 = K v_2 \frac{273,15}{T} \quad (3.5)$$

donde v_2 es el volumen específico de la fase estacionaria a la temperatura de la columna T.

Porter y col.⁷ dedujeron una relación entre V_g^0 y el coeficiente de actividad a dilución infinita, γ_1^∞ , referido a la fracción molar de la sustancia inyectada (componente 1). Asumiendo que: a) la columna opera en condiciones ideales, es decir, se alcanza el equilibrio de distribución de la sustancia inyectada entre las dos fases, la presión parcial de la prueba obedece la ley de Henry y no existe caída de presión a lo largo de la columna; b) la fase móvil gaseosa y el vapor de la muestra inyectada se comportan idealmente; c) el gas portador es insoluble en la fase estacionaria y d) no hay efectos de adsorción sobre el soporte o la interfase líquido-gas.

Si la concentración de la sustancia inyectada en las dos fases se expresa en función de su fracción molar, entonces la expresión del coeficiente de reparto K puede escribirse como:

$$K = \frac{x_1^l n^l V^g}{x_1^g n^g V^l} \quad (3.6)$$

donde x_1^l y x_1^g son las fracciones molares del componente 1 en la fase estacionaria líquida y en la fase móvil gaseosa; n^l y n^g el número de moles de fase estacionaria y de fase móvil, respectivamente; V^l el volumen de fase estacionaria y V^g el volumen de fase móvil.

Teniendo en cuenta que la presión parcial del componente i , P_i , en una disolución real se relaciona con la fracción molar, x_i , y con la presión de vapor del componente i puro, P_i^0 , de acuerdo con:

$$P_i = \gamma_i x_i^l P_i^0 \quad (3.7)$$

y que P_i puede también expresarse, en términos de la presión total de la disolución, P , según:

$$P_i = x_i^g P \quad (3.8)$$

entonces sustituyendo x_1^l y x_1^g según (3.7) y (3.8) en la expresión del coeficiente de reparto (3.6) se obtiene:

$$K = \frac{P n^l V^g}{\gamma_1 n^g P_1^0 V^l} \quad (3.9)$$

Si además se supone comportamiento de gas ideal entonces:

$$K = \frac{R T n^l}{\gamma_1 P_1^0 V^l} \quad (3.10)$$

y, puesto que K tiene la misma expresión para disoluciones ideales y a dilución infinita, para este último caso:

$$K = \frac{R T n^l}{\gamma_1^{\infty} P_1^0 V^l} \quad (3.11)$$

por lo que, finalmente, teniendo en cuenta la ecuación (3.5), se llega a la siguiente relación entre el volumen de retención específico V_g^0 y el coeficiente de actividad, ${}^x\gamma_1^{\infty}$:

$${}^x\gamma_1^{\infty} = \frac{273,15 R}{P_1^0 V_g^0 M_2} \quad (3.12)$$

donde P_1^0 es la presión de vapor de la prueba a la temperatura de la columna, T; M_2 el peso molecular de la fase estacionaria y R la constante de los gases. La validez de esta expresión supone, entre otros factores (como comentamos anteriormente), comportamiento ideal del vapor de la prueba en la fase móvil gaseosa, lo que en condiciones experimentales de medida no llega a cumplirse, siendo necesario por ello introducir un factor de corrección que tenga en cuenta la no idealidad de este vapor; entonces la expresión (3.12) se transforma en:

$$\ln {}^x\gamma_1^{\infty} = \frac{273,15 R}{P_1^0 V_g^0 M_2} - (B_{11} - V_1) \frac{P_1^0}{RT} \quad (3.13)$$

donde B_{11} es el segundo coeficiente del virial del vapor del componente 1 y V_1 su volumen molar en estado líquido puro. En esta expresión, el último término es el factor de corrección mencionado que tiene en cuenta la no idealidad del vapor de la sustancia inyectada en la fase móvil⁸. Se ha elegido el coeficiente de actividad a dilución infinita, ya que en cromatografía gas-líquido la sustancia que se inyecta se disuelve en la fase estacionaria a dilución prácticamente infinita.

Para una fase estacionaria constituida por un material polimérico (componente 2), la determinación de ${}^x\gamma_1^{\infty}$, de acuerdo con la ecuación (3.13), presenta la dificultad de tener que especificar el peso molecular, M_2 , del polímero, lo que resulta aún más problemático en el caso de polímeros polidispersos; además, si se aplica dicha expresión, se obtiene que $\ln {}^x\gamma_1^{\infty} \rightarrow \infty$ cuando $M_2 \rightarrow \infty$, lo que resulta incoherente. Una función de referencia más apropiada podría ser cualquier variable de concentración del componente 1, que no tuviese en cuenta el número de moles del componente 2, como por ejemplo la fracción en peso,

ω_1 , la fracción en volumen, φ_1 , la molaridad, etc. Patterson y col.⁹ seleccionaron la fracción en peso del componente 1 como función de referencia, para definir el coeficiente de actividad a dilución infinita, ${}^{\omega}\gamma_1^{\infty}$, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\ln {}^{\omega}\gamma_1^{\infty} = \ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right)^{\infty} = \ln \frac{273,15 R}{P_1^0 V_g^0 M_1} - (B_{11} - V_1) \frac{P_1^0}{R T} \quad (3.14)$$

donde M_1 es el peso molecular de la prueba.

Si se elige como función de referencia la fracción en volumen, φ_1 , se definiría un coeficiente de actividad a dilución infinita, ${}^{\varphi}\gamma_1^{\infty}$, según una expresión equivalente a (3.14).

Puede establecerse la siguiente correlación entre los coeficientes de actividad ${}^x\gamma_1^{\infty}$, ${}^{\omega}\gamma_1^{\infty}$ y el coeficiente de actividad a dilución infinita referido a fracción en volumen, ${}^{\varphi}\gamma_1^{\infty}$:¹⁰

$${}^{\omega}\gamma_1^{\infty} = {}^x\gamma_1^{\infty} \frac{M_2}{M_1} \quad (3.15)$$

$${}^{\varphi}\gamma_1^{\infty} = {}^{\omega}\gamma_1^{\infty} \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (3.16)$$

donde ρ_i es la densidad del componente i a la temperatura de la columna, T .

${}^{\omega}\gamma_1^{\infty}$ y ${}^{\varphi}\gamma_1^{\infty}$ no requieren el conocimiento preciso del peso molecular del polímero y de su grado de polidispersidad. Estos nuevos coeficientes de actividad siguen dependiendo de los factores antes mencionados, pero solo a través de los valores obtenidos experimentalmente del volumen de retención específico, V_g° .

A partir del coeficiente de actividad a dilución infinita en fracción en peso ${}^{\omega}\gamma_1^{\infty}$, se puede calcular el parámetro de interacción, χ , entre la prueba inyectada y la fase estacionaria polimérica, haciendo uso de teorías estadísticas de termodinámica de disoluciones macromoleculares.

De acuerdo con la teoría de Flory-Huggins, la actividad del componente 1, a_1 , viene dada por la expresión:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta \mu_1}{R T} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{V_1}{M_2 v_2}\right) \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_2^2 \quad (3.17)$$

donde χ_{12} es el parámetro de interacción entre el disolvente y el polímero, que puede así obtenerse a partir de datos experimentales. La fracción en volumen del componente 1, φ_1 , viene dada por:

$$\varphi_1 = \frac{\omega_1 v_1}{\omega_1 v_1 + \omega_2 v_2} \quad (3.18)$$

donde ω_1 y ω_2 son las fracciones en peso y v_1 y v_2 son los volúmenes específicos de la prueba inyectada y del polímero, respectivamente.

A dilución infinita, en cromatografía gas-líquido, la expresión (3.17) se transforma en:

$$\ln w_1^\infty = \ln \left(\frac{a_1}{w_1}\right)^\infty = \ln \frac{v_1}{v_2} + \left(1 - \frac{V_1}{M_2 v_2}\right) + \chi_{12} \quad (3.19)$$

y de las ecuaciones (3.14) y (3.19) se obtiene:

$$\chi_{12} = \ln \frac{273,15 R v_2}{P_1^0 V_g^0 V_1} - \left(1 - \frac{V_1}{M_2 v_2}\right) - (B_{11} - V_1) \frac{P_1^0}{R T} \quad (3.20)$$

expresión que permite relacionar el volumen de retención específico, V_g^0 , obtenido a partir de los experimentos de IGC, y el parámetro de interacción termodinámico polímero-disolvente, χ_{12} , definido por Flory- Huggins.

Si la fase estacionaria está constituida por una mezcla de dos polímeros (componentes 2 y 3), a partir de tratamiento de Tompa¹¹ y Scott¹² de disoluciones

ternarias, la actividad del disolvente inyectado en la mezcla de polímeros viene dada por la expresión:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta \mu_1}{R T} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \varphi_2 + \left(1 - \frac{V_1}{V_3}\right) \varphi_3 + \chi_{12} \varphi_2 + \chi_{13} \varphi_3 - \chi_{23} \frac{V_1}{V_2} \varphi_2 \varphi_3 \quad (3.21)$$

y por un razonamiento análogo al realizado para la obtención del parámetro de interacción polímero-disolvente, asumiendo que v_2 en la expresión (3.5) puede ser reemplazado por $\omega_2 v_2 + \omega_3 v_3$, donde ω_2 y ω_3 son las fracciones en peso de los dos polímeros en la mezcla, puede obtenerse el parámetro de interacción entre la sustancia inyectada y la fase estacionaria binaria, χ_{1p} , según:

$$\chi_{1p} = \chi_{12} \varphi_2 + \chi_{13} \varphi_3 - \chi_{23} \frac{V_1}{V_2} \varphi_2 \varphi_3 = \ln \frac{273,15 R (\omega_2 v_2 + \omega_3 v_3)}{P_1^0 V_g^0 V_1} - \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \varphi_2 - \left(1 - \frac{V_1}{V_3}\right) \varphi_3 - (B_{11} - V_1) \frac{P_1^0}{R T} \quad (3.22)$$

donde χ_{12} y χ_{13} son los parámetros de interacción entre el disolvente inyectado y los componentes individuales de la mezcla y χ_{23} el parámetro de interacción polímero-polímero referido al volumen molar del componente 2.

En la bibliografía es práctica común expresar el parámetro de interacción normalizado para distintas sustancias inyectadas según:

$$\chi'_{23} = \chi_{23} \frac{V_1}{V_2} \quad (3.23)$$

Combinando las ecuaciones (3.20) y (3.22) es posible relacionar el parámetro de interacción χ'_{23} directamente con el volumen de retención específico, V_g^0 , obtenido a partir de experimentos de IGC realizados sobre los polímeros puros y una mezcla de ambos, en idénticas condiciones experimentales, según la expresión:

$$\chi'_{23} = \left(\ln \frac{V_{g,mezcla}}{\omega_2 v_2 + \omega_3 v_3} - \varphi_2 \ln \frac{V_{g,2}}{v_2} - \varphi_3 \ln \frac{V_{g,3}}{v_3} \right) \frac{1}{\varphi_2 \varphi_3} \quad (3.24)$$

3.3 EXPERIMENTAL

3.3.1 Materiales

Los polímeros seleccionados para este trabajo han sido:

- Poli(4-hidroxiestireno), (P4HS), de peso molecular $M_n=1500$ obtenido por osmometría de presión de vapor, e índice de polidispersidad $M_w/M_n = 2$, determinado por cromatografía de permeación de gel, GPC.

- Poli- ϵ -caprolactona, (PCL), de peso molecular $M_n=50000$, e índice de polidispersidad $M_w/M_n = 1,6$, determinados por cromatografía de permeación de gel, GPC.

- Poli(vinilacetato), (PVA), de peso molecular $M_w= 200000$, determinado por difusión de luz, e índice de polidispersidad $M_w/M_n=2$, obtenido por cromatografía de permeación de gel, GPC.

Estos polímeros han sido suministrados por Polysciences (U.K.).

Los disolventes seleccionados para realizar este estudio: acetona, metiletilcetona, dietilcetona, etanol, propanol, isopropanol, isobutanol, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, dioxano, benceno, clorobenceno y tolueno, han sido Carlo Erba RPE-ACS.

Los disolventes utilizados para preparar las disoluciones de fase polimérica han sido acetona y tetrahidrofurano Carlo Erba RPE-ACS.

Se ha utilizado como soporte Chromosorb W, 80-100 mallas, AW-DMCS, suministrado por SIGMA.

3.3.2 Equipo de medida

Las medidas se han realizado en un cromatógrafo de gases VARIAN 3300, equipado con un detector de ionización de llama; la columna cromatográfica, que contiene el relleno constituido por la fase estacionaria (polímero o mezcla de polímeros) y un soporte sólido inerte, se encuentra en el interior de un horno termostatzado con aire; la temperatura en el mismo está controlada por el propio sistema electrónico del cromatógrafo, con lo que la temperatura a lo largo de la columna se mantiene constante con una precisión de $\pm 0,1^\circ \text{C}$.

El inyector, situado a la entrada de la columna, permite introducir los distintos disolventes en la corriente de gas portador, utilizando para ello microjeringas de $1\mu\text{l}$ SGE tipo A-RN. A la salida de la columna se encuentra el detector de ionización de llama, de elevada sensibilidad para compuestos orgánicos (10^{-3} moles s^{-1}). El detector, el inyector y las tuberías de conducción del gas portador permanecen a una temperatura suficientemente elevada ($\geq 250^\circ \text{C}$), lo que evita la condensación de los disolventes inyectados.

Tres botellas de gas comprimido, provistas de sus correspondientes manorreductores, suministran un flujo estable de hidrógeno (Carbuos Metálicos C-50) y aire sintético (Carbuos Metálicos C-45), para la llama de ionización del detector, y de helio (Carbuos Metálicos C-50), como gas portador. La elección del gas portador utilizado se ha realizado con base en su comportamiento como gas ideal en las condiciones experimentales de trabajo y a las características del detector utilizado.

Para registrar la señal de salida del detector, se ha conectado al cromatógrafo un integrador Hewlett-Packard modelo HP-3390-A.

Un esquema del sistema cromatográfico utilizado se muestra en la figura 3.1.

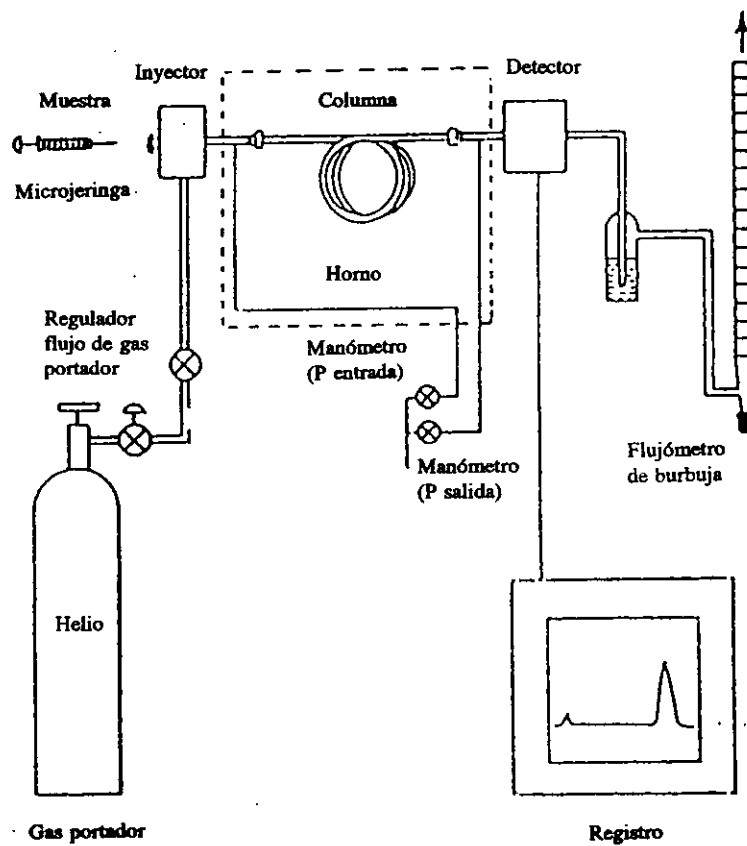


Figura 3.1: Esquema del equipo cromatográfico.

3.3.3 Preparación de columnas de relleno

Se ha utilizado como columna cromatográfica, un tubo de acero inoxidable de diámetro interior 1/4 de pulgada y longitud 150-157 cm. En su interior se deposita el relleno formado por la fase polimérica y un soporte sólido inerte; este último tiene como misión proporcionar una superficie para depositar la fase estacionaria en forma de película muy fina.

3.3.3.1 Elección del soporte inerte

Al seleccionar un soporte sólido que sea adecuado, es necesario tener en cuenta su estructura y características superficiales. Respecto a su estructura, el soporte debe presentar una superficie relativamente elevada, para que la película de fase estacionaria sea fina y se mantenga distribuida de forma tal que ofrezca el máximo contacto con el *disolvente inyectado*; el material ha de ser *relativamente tenaz*, para que las partículas no se rompan durante el proceso de impregnación y de llenado de la columna; estable térmicamente y poroso, para no producir una excesiva caída de presión en la columna y asimismo, ha de formar un lecho uniforme en el interior de la columna. Por otro lado, la superficie del soporte ha de ser químicamente inerte y no adsorbente de las sustancias inyectadas.

En este trabajo se ha seleccionado Chromosorb W 80-100 mallas, densidad 0,18 gcm⁻³ y superficie 1,0 m²g⁻¹. Se trata de un soporte silíceo blanco, constituido por tierras de diatomeas tratadas a 1600°C con un fundente alcalino. Para eliminar la posible actividad superficial residual, debida a la presencia de iones metálicos y a grupos -OH de las moléculas, se somete a lavado ácido y posterior tratamiento con dimetildiclorosilano.

3.3.3.2 Impregnación de la fase estacionaria

El procedimiento seguido para la impregnación de la fase estacionaria es el que se resume a continuación: se pesan aproximadamente las cantidades necesarias de fase estacionaria y soporte, la determinación exacta se realiza posteriormente. Antes de proceder a la operación de impregnación es necesario eliminar cualquier vestigio de humedad del soporte, para lo cual se calienta en una estufa a 150°C durante 20 horas.

Si la fase estacionaria es un polímero puro, este se disuelve en un disolvente adecuado, si se trata de una mezcla, la disolución de fase estacionaria se prepara por mezcla de dos disoluciones de los correspondientes polímeros puros en las proporciones adecuadas, (todas las disoluciones de fases estacionarias se han preparado en concentración de 3 g/100 ml). El disolvente utilizado ha de ser lo más volátil posible para que se pueda eliminar fácilmente, y muy puro para que no deje residuos; en este trabajo se han utilizado acetona y tetrahidrofurano como disolventes para la preparación de rellenos de los sistemas P4HS+PVA y P4HS+PCL, respectivamente. El volumen de disolvente empleado ha de ser tal, que al añadir el soporte quede totalmente sumergido pero con la menor cantidad posible de disolución sobrenadante; en todos los casos los volúmenes empleados han oscilado entre 80-90 ml.

Una vez que la fase estacionaria se ha disuelto por completo, se añade el soporte. Esta suspensión se lleva a un rotavapor donde para facilitar la mezcla se mantiene en agitación lenta durante 1 hora utilizando un matraz al que se le han practicado cuatro hendiduras. A continuación, para eliminar el disolvente, se hace vacío lentamente, manteniendo la mezcla en condiciones de agitación lenta y vacío durante 3 horas. Esta operación de impregnación debe realizarse con extremo cuidado para evitar que queden partículas de soporte sin recubrir.

Una vez eliminado el disolvente, se saca el relleno del matraz y se seca sobre una placa porosa a través de la que se pasa una corriente de nitrógeno seco; finalmente, para asegurar la completa eliminación del disolvente, el relleno se mantiene durante 24 horas en una estufa a vacío y a temperatura suficientemente alta, para los sistemas estudiados en

este trabajo, esta temperatura ha sido: 50°C para la mezcla P4HS+PVA y 30°C para la mezcla P4HS+PCL, algo inferior en este último sistema con el fin de no alcanzar la temperatura de fusión del componente semicristalino, PCL.

3.3.3.3 Llenado de la columna

El tubo de acero inoxidable utilizado para la columna ha de estar en condiciones de absoluta limpieza; para ello, es conveniente lavarlo con ácido nítrico diluido y después con agua destilada; a continuación se pasan sucesivamente varios disolventes orgánicos cada vez más volátiles: acetona, éter y diclorometano, secándose finalmente en corriente de nitrógeno seco durante 2 horas.

El procedimiento para llenar la columna consiste en: se coloca la columna en posición vertical y se introduce el relleno por el extremo superior con ayuda de un embudo, mientras se hace vacío por el extremo inferior; para evitar que queden huecos sin rellenar, es conveniente someter el tubo a vibración durante el proceso de llenado. Cuando la columna está llena se invierte, sometiéndola de nuevo a vacío y vibración y añadiendo mas relleno si fuese necesario; para cerrar la columna se utilizan tapones de lana de vidrio.

Una vez realizada esta operación, la columna se coloca en el horno del cromatógrafo desconectada por el extremo de salida, haciendo pasar helio y calentando lentamente (1,2°C/min) hasta una temperatura de 180°C, para eliminar cualquier impureza que haya podido quedar después del proceso de llenado. De esta forma, la columna queda completamente acondicionada para realizar las medidas experimentales.

La cantidad de relleno que se ha introducido en la columna se deduce por diferencia de pesada entre la cantidad de relleno inicial y la cantidad que queda una vez llena la columna.

3.3.3.4 Cálculo del porcentaje de polímero

Como método más exacto para determinar el porcentaje de fase estacionaria (polímero o mezcla de polímeros) que ha impregnado el soporte, ha sido seleccionado el método de calcinación: se pesa en un crisol una cantidad determinada del relleno utilizado; en otro crisol se pesa una cantidad aproximadamente igual de chromosorb W, que se utiliza como prueba en blanco para determinar las pérdidas en peso del mismo que pueden ocurrir al calcinar. Ambos crisoles se someten al mismo tratamiento: 0,5 horas a 300°C y 2 horas a 800°C; se dejan enfriar y se pesan repitiéndose esta operación hasta obtener un valor de pesada constante. Por diferencia de pesada entre la cantidad inicial de relleno y la obtenida tras la calcinación, se puede determinar la cantidad exacta de soporte y de polímero. En el caso de mezclas, se ha asumido que la composición de la mezcla que ha impregnado el soporte es la misma que en las disoluciones preparadas en el proceso de impregnación.

3.3.4 Medida de variables cromatográficas

3.3.4.1 Flujo de gas portador

El controlador de flujo digital del cromatógrafo permite seleccionar previamente el caudal de gas portador en la columna. Su determinación se ha realizado a partir de la medida del volumen de gas que sale de la columna durante un cierto tiempo, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Para ello se ha utilizado un flujómetro de pompa de jabón, que se conecta a la salida del detector y que consiste en una bureta graduada que tiene en la parte inferior una solución jabonosa; con ayuda de una perilla de caucho, se forma una pequeña burbuja que es arrastrada por la corriente de gas. Midiendo con un cronómetro de precisión el tiempo que tarda en recorrer la burbuja la distancia entre dos marcas que corresponden a un volumen determinado, se obtiene el flujo de gas, F , en ml min^{-1} . Este caudal de gas portador que se obtiene a la salida de la columna corresponde, como ya se ha mencionado, a la temperatura ambiente y presión atmosférica. Para obtener el valor de flujo a la temperatura de la columna se aplica la ecuación:

$$F_o = F \frac{T}{T_a} \left(1 - \frac{P_w}{P_a} \right) \quad (3.25)$$

donde F_o (ml min^{-1}) es el flujo de gas corregido a la temperatura de la columna T (K); T_a (K) la temperatura ambiente; P_a (mm Hg) la presión atmosférica y P_w (mm Hg) la presión parcial del vapor de agua a la temperatura T_a . El término entre paréntesis se introduce para corregir el efecto de la presión de vapor de agua del caudalímetro. Este sistema de medida de flujo permite obtener una precisión del 1%.

3.3.4.2 Compresibilidad del gas

Para que tenga lugar el desplazamiento de la fase móvil, se requiere un gradiente de presión en el interior de la columna. Dado que la fase móvil es gaseosa, debido a su compresibilidad y al gradiente de presión que existe, la densidad, la presión y la velocidad del gas portador no son constantes a lo largo de la columna, obteniéndose un valor de flujo a la salida mayor que a la entrada de la columna; por tanto, los valores de la presión y la velocidad del gas medidos a la salida de la columna deben ser corregidos a un valor medio en su interior; se introduce entonces en la ecuación (3.25), un factor de corrección, j , denominado factor de compresibilidad, que tiene la siguiente expresión:

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_e/P_s)^2 - 1}{(P_e/P_s)^3 - 1} \quad (3.26)$$

P_e y P_s son las presiones de entrada y salida del gas en la columna, respectivamente. Para la medida de P_e se ha instalado en la entrada de la columna un transductor de presión Druck, que realiza lecturas de presión con una precisión de $\pm 0,2$ mm Hg; se ha trabajado a presiones de entrada lo suficientemente bajas (1000-1300 mm Hg) para poder considerar siempre la presión de salida, P_s , igual a la presión atmosférica; esta última se ha medido con un manómetro de mercurio de precisión $\pm 0,5$ mm Hg.

3.3.4.3 Tiempo de retención

La magnitud cromatográfica básica que se obtiene experimentalmente es el tiempo de retención, t_r . Se define el tiempo de retención como el tiempo que la sustancia inyectada permanece en el interior de la columna y su determinación se realiza midiendo el tiempo transcurrido desde la inyección del disolvente hasta la aparición del pico cromatográfico. Para determinar t_r , se ha conectado al cromatógrafo un integrador Hewlett-Packard modelo HP-3390-A, que realiza medidas directas de los tiempos de retención con una precisión de $\pm 0,01$ min. A este tiempo de retención, t_r , hay que restarle el denominado tiempo muerto, t_m , o tiempo que tarda el gas portador en recorrer la columna; para ello existen varios métodos experimentales, que en su mayoría consisten en inyectar alguna sustancia inerte (denominada marcador) que no interaccione con la fase estacionaria. En este trabajo, dadas las características del detector, se ha utilizado metano como marcador. La diferencia $t_r - t_m$, es el tiempo de retención neto o tiempo que el disolvente inyectado permanece en la columna debido exclusivamente a la interacción con la fase estacionaria polimérica.

Para minimizar el error cometido en la determinación del tiempo de retención, se han realizado entre 3 y 6 inyecciones de cada disolventes, así como del marcador (metano), tomando los correspondientes valores medios para t_r y t_m .

3.3.5 Volumen de retención específico

A partir del dato del tiempo de retención neto, $t_r - t_m$, obtenido experimentalmente se puede calcular el volumen de retención neto, V_N , según la siguiente expresión:

$$V_N = j F_0 (t_r - t_m) \quad (3.27)$$

donde F_0 es el flujo de gas portador a la temperatura de la columna, $t_r - t_m$ el tiempo de retención neto y j el factor de corrección que tiene en cuenta la compresibilidad del gas en el interior de la columna, definido según la ecuación (3.26).

Tanto el tiempo como el volumen de retención que se han definido hasta ahora, dependen de las condiciones experimentales de trabajo: temperatura, flujo de gas portador, cantidad de polímero en la fase estacionaria y tipo de equipo cromatográfico utilizado. Un parámetro que resulta independiente de las variables mencionadas anteriormente es el volumen de retención específico, V_g , ya definido anteriormente en el apartado 3.2.

En condiciones ideales, el volumen de retención específico sólo depende de la temperatura. Para obtener estas condiciones en cromatografía gaseosa, son necesarios la ausencia de procesos de difusión y que el equilibrio de disolución de la sustancia inyectada en la fase estacionaria polimérica, sea un proceso instantáneo. Debido a que el gas portador circula a una velocidad finita por la columna, no se llega a establecer un equilibrio termodinámico estricto, para corregir este efecto se extrapola el valor del volumen de retención a velocidad de flujo cero. Por otro lado, las cantidades de muestra inyectadas deben ser muy pequeñas, ya que se supone comportamiento ideal de los gases; en estas condiciones, la simetría de los picos cromatográficos debe ser perfecta.

Existen en la bibliografía¹³⁻¹⁶ varios métodos de extrapolación que permiten obtener la variación del volumen de retención específico, V_g , con el flujo de gas portador F_0 . En este trabajo se ha utilizado el método de extrapolación lineal sugerido por Cruickshank¹³ y Guillet¹⁴, realizando para aquellos disolventes donde se observaba variación entre ambas variables un ajuste lineal de los volúmenes de retención específicos, V_g , medidos a distintos flujos de gas portador; lo que conduce a un valor del volumen de retención específico extrapolado a flujo cero, V_g^0 , correspondiente a un verdadero estado de equilibrio.

La variación del volumen de retención específico, V_g^0 , con la cantidad de sustancia inyectada ha sido también ampliamente estudiada¹⁷⁻²⁰. Esta dependencia se ha reflejado en la figura 3.2 que muestra la variación del volumen de retención específico, V_g^0 , con el logaritmo de la altura del pico cromatográfico h (proporcional al volumen o cantidad de sustancia inyectada) a las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente inferior y superior a la temperatura de transición vítrea, T_g , de la fase estacionaria.

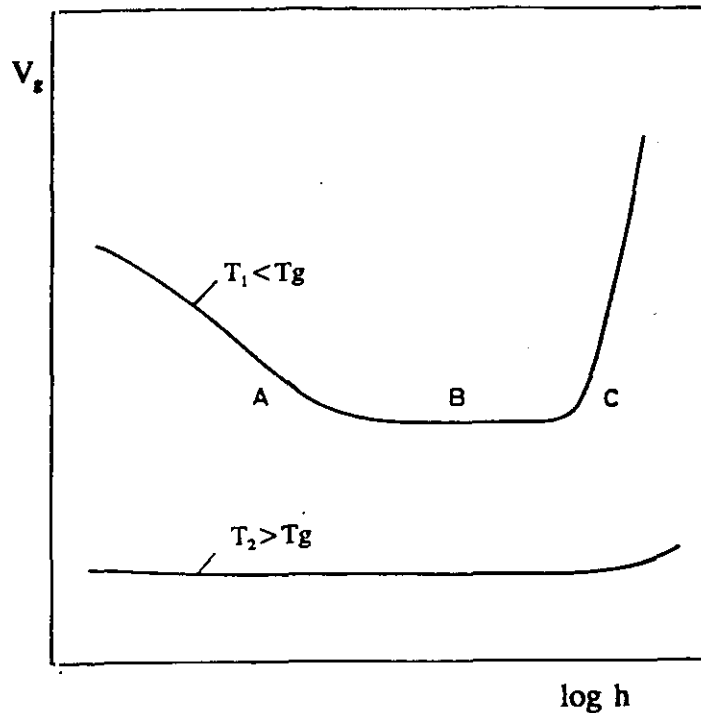


Figura 3.2: Esquema de la variación de V_g con la cantidad de sustancia inyectada.

En este gráfico se puede observar que a temperaturas superiores a T_g , ($T_2 > T_g$) no existe apenas variación de V_g con la cantidad de disolvente inyectado, mientras que a temperaturas inferiores a T_g ($T_1 < T_g$) pueden distinguirse tres zonas claramente diferenciadas: a baja cantidad de sustancia inyectada, zona A, la variación de V_g con $\log h$ se supone debida a la penetración de las moléculas del disolvente inyectado en el seno de la fase polimérica, disminuyendo V_g con $\log h$, ya que las moléculas encuentran más dificultad para disolverse al existir otras moléculas ya disueltas; a mayor cantidad inyectada, zona B, la disolución se satura y se supone que parte de las moléculas de la sustancia inyectada sólo interaccionan superficialmente con el material polimérico, por lo que V_g apenas varía con $\log h$; finalmente, a grandes cantidades inyectadas, zona C, se produce un aumento brusco de V_g con $\log h$, correspondiente a la condensación del disolvente inyectado sobre sí mismo.

Dado que las medidas experimentales se han realizado siempre a temperatura superior a la temperatura de transición vítrea, T_g , y al ser preferible inyectar la menor

cantidad posible de disolvente para suponer comportamiento ideal de los gases, se han inyectado siempre volúmenes de 1 μl en el caso de los disolventes y de 50 μl en el caso del marcador (metano), para poder obtener un pico cromatográfico en el integrador de la misma altura que los obtenidos para los disolventes inyectados.

La variación de V_g^0 con la temperatura ha sido estudiada en detalle por Guillet y col²¹⁻²⁶. La representación gráfica del $\log V_g^0$ frente a $1/T$ constituye el denominado diagrama de retención. En la figura 3.3 se muestra la forma de este diagrama para un polímero semicristalino. En la región de temperaturas AB, por debajo de la T_g , no hay penetración de las moléculas del disolvente inyectado y la retención se supone debida al equilibrio de adsorción en la superficie del polímero y en la interfase polímero-soporte. El punto B corresponde a la temperatura de transición vítrea del polímero. Por encima de esta temperatura, región BC, se produce un aumento del volumen de retención debido a que las moléculas de la sustancia inyectada comienzan a penetrar en el seno del polímero, pero su velocidad de difusión es todavía lenta y no se establece el equilibrio de disolución en toda la fase polimérica durante el tiempo de residencia de las moléculas del disolvente en ella. A temperaturas más altas, región CD, se vuelven a establecer las condiciones de equilibrio y los volúmenes de retención en esta zona son debidos fundamentalmente a la disolución de las moléculas de la sustancia inyectada en todo el volumen del polímero. El resto del diagrama no se observa en polímeros amorfos, puesto que sólo tiene que ver con las partes cristalinas del polímero; la región DE, corresponde a los procesos de fusión, siendo el punto E el correspondiente a la temperatura de fusión del polímero, T_m . La región EF, por último, representaría al polímero totalmente fundido.

Para la determinación de parámetros termodinámicos a partir de V_g^0 , es necesario que el disolvente inyectado alcance un estado de equilibrio entre la fase móvil y la fase estacionaria polimérica, lo que implica trabajar en la región de temperaturas CD, unos 50°C por encima de la temperatura de transición vítrea, T_g , en polímeros totalmente amorfos, y en la región de temperaturas EF, por encima de la temperatura de fusión, T_m , para polímeros cristalinos.

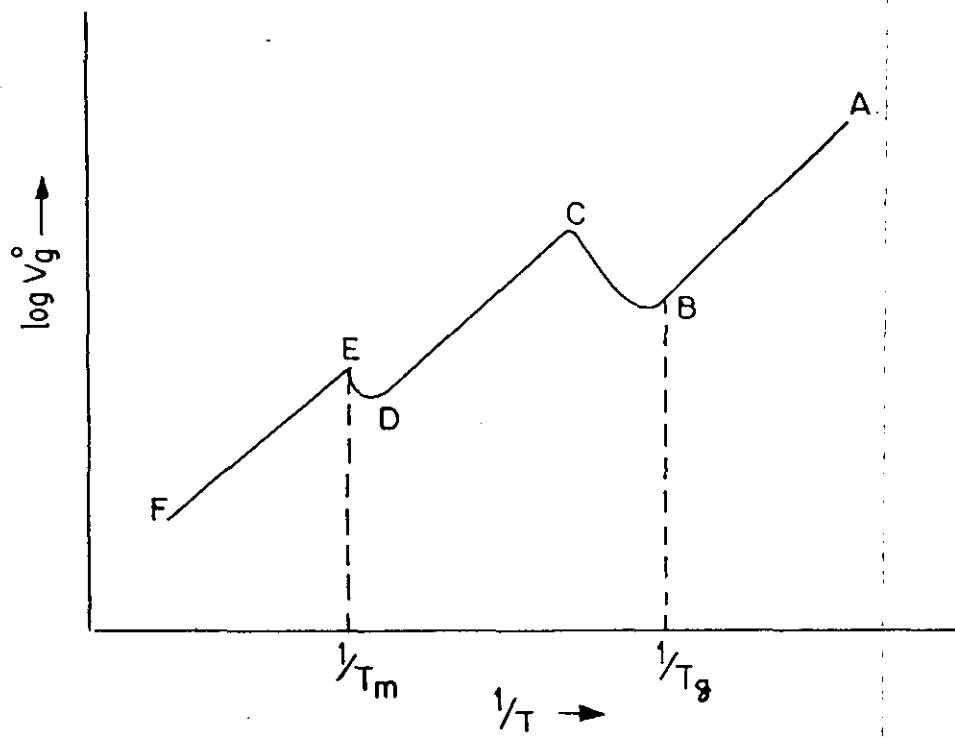


Figura 3.3: Diagrama de retención típico de un polímero.

3.3.6 Parámetros relativos a los disolventes utilizados

Los parámetros relativos al disolvente, necesarios para llegar a la determinación del parámetro de interacción polímero-disolvente y polímero-polímero, son: la presión de vapor, P_1^0 , el volumen molar, V_1 , y el segundo coeficiente de virial, B_{11} .

Las presiones de vapor, P_1^0 , de los disolventes inyectados pueden obtenerse a partir de la ecuación de Antoine:

$$\log P_1^0 = A - \frac{B}{t+C} \quad (3.28)$$

donde P_1^0 viene expresado en mm Hg, t es la temperatura en °C y A , B y C son constantes características tomadas de la compilación de Reid-Prausnitz y Sherwood.²⁷

El volumen molar del disolvente V_1 viene dado por la expresión:

$$V_1 = \frac{M_1}{\rho_L} \quad (3.29)$$

donde M_1 es la masa molecular y ρ_L , la densidad del líquido saturado a la temperatura de trabajo. Para calcular ρ_L se ha utilizado el método propuesto por Benson:²⁷

$$\rho_L = 2\rho_C + \frac{T-T_C}{T_C-T_B} (2\rho_{LB} - 2\rho_C) + \rho_V \quad (3.30)$$

donde ρ_V es la densidad del vapor saturado a la temperatura T expresada en K; si se supone comportamiento de gas ideal, entonces:

$$\rho_V = \frac{P_1^0 M_1}{RT} \quad (3.31)$$

ρ_C es la densidad a la temperatura crítica, T_C y ρ_{LB} es la densidad del líquido a la temperatura de ebullición normal, T_B ; tanto los parámetros críticos como los correspondientes al punto de ebullición han sido obtenidos de la bibliografía.^{28,29}

Los segundos coeficientes de virial, B_{11} , se han obtenido a partir de la correlación de Pitzer-Curl-Tsnopoulos³⁰ que se concreta en la siguiente expresión:

$$\frac{B_{11}P_C}{RT_C} = F^{(\omega)}\left(\frac{T}{T_C}\right) + \omega F^{(1)}\left(\frac{T}{T_C}\right) + F^{(2)}\left(\frac{T}{T_C}\right) \quad (3.32)$$

donde ω es el denominado factor acéntrico, definido según:

$$\omega = -\log \left(\frac{P_1^0}{P_C} \right)_{T_R=0,7} - 1,00 \quad (3.33)$$

donde T_R es la temperatura reducida expresada como $T_R = T/T_C$; P_C es la presión crítica y P_1^0 la presión de vapor saturado a la temperatura $T = 0,7 T_C$. $F^{(i)}$ son funciones conocidas de $1/T_R$ de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$F^{(\omega)}\left(\frac{T}{T_C}\right) = 0,1445 - \frac{0,330}{T_R} - \frac{0,1385}{T_R^2} - \frac{0,0121}{T_R^3} - \frac{0,000607}{T_R^8} \quad (3.34)$$

$$F^{(1)}\left(\frac{T}{T_C}\right) = 0,0637 + \frac{0,331}{T_R^2} - \frac{0,423}{T_R^3} - \frac{0,008}{T_R^8} \quad (3.35)$$

$$F^{(2)}\left(\frac{T}{T_C}\right) = \frac{a}{T_R^6} - \frac{b}{T_R^8} \quad (3.36)$$

donde a y b son constantes características que no pueden ser generalizadas fácilmente. Para fluidos no polares y débilmente polares, a y b son iguales a 0; para fluidos polares sin enlaces de hidrógeno:

$$a = -2,140 \times 10^{-4} \mu_R - 4,308 \times 10^{-21} \mu_R^8 \quad (3.37)$$

donde μ_R es el momento dipolar reducido, expresado según:

$$\mu_R = \frac{10^5 \mu^2 P_C}{T_C^2} 0,9869 \quad (3.38)$$

y $b = 0$. Para fluidos con enlaces de hidrógeno, b es distinto de cero y así para el caso de alcoholes alifáticos:

$$\begin{aligned} a &= 0,0878 \\ b &= 9,08 \times 10^{-3} + 6,957 \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (3.39)$$

3.4 RESULTADOS Y DISCUSION

Se ha realizado un estudio termodinámico de la miscibilidad en los sistemas PCL+P4HS y PVA+P4HS por cromatografía de gases inversa, técnica que permite cuantificar el parámetro de interacción polímero-polímero en cada sistema.

El procedimiento habitual en este tipo de estudios consiste en la determinación experimental de los volúmenes de retención específicos, V_g° , para distintas sustancias orgánicas que son inyectadas en fases estacionarias constituidas por los homopolímeros puros y por mezclas de composición variable. Los valores de V_g° obtenidos deben corresponder a un verdadero estado de equilibrio termodinámico, condición que se alcanza a temperaturas superiores a $T_g + 50^\circ\text{C}$ para la mayoría de los sistemas poliméricos.

A partir de los datos de volumen de retención cromatográficos correspondientes a los componentes puros y distintas mezclas, aplicando las ecuaciones (3.20) y (3.22) se obtienen los parámetros de interacción χ_{12} y χ_{13} que caracterizan la interacción en los sistemas polímero-disolvente, y el parámetro de interacción χ_{1p} que caracteriza la interacción en el sistema mezcla de polímeros-disolvente.

De acuerdo con el tratamiento teórico de Scott-Flory-Huggins¹², es posible determinar el parámetro de interacción polímero-polímero del sistema, utilizando los parámetros de interacción χ_{12} , χ_{13} y χ_{1p} , obtenidos a partir de medidas experimentales realizadas en sistemas ternarios polímero-polímero-disolvente, utilizando la ecuación:

$$\chi_{1p} = \varphi_2 \chi_{12} + \varphi_3 \chi_{13} - \varphi_2 \varphi_3 \chi'_{23} \quad (3.40)$$

donde $\chi'_{23} = V_1/V_2 \chi_{23}$, siendo χ_{23} el parámetro de interacción polímero-polímero referido al volumen molar del componente 2.

Numerosos estudios han puesto de manifiesto la dependencia del parámetro de interacción polímero-polímero, χ_{23} , obtenido por IGC, con la naturaleza química de la sustancia inyectada³¹⁻⁴²; esta dependencia parece estar relacionada con el diferente grado de interacción del disolvente utilizado con cada componente puro. Teniendo en cuenta esto, para la realización de este estudio, se ha realizado una selección de distintas sustancias orgánicas pertenecientes a distintas series homólogas, todas ellas de distinta presión de vapor y solubilidad en las fases estacionarias poliméricas; estas dos magnitudes fisicoquímicas son fundamentales en cromatografía, pues es conocido que la retención de una sustancia en la columna cromatográfica es directamente proporcional a la solubilidad en la fase estacionaria e inversamente proporcional a su presión de vapor, por lo que, los disolventes más retenidos serán los más solubles y los que tengan presiones de vapor menores. En la tabla 3.1 se resumen algunas propiedades físicas de los disolventes seleccionados y en la tabla 3.2 se detallan las propiedades físicas de los polímeros que se han utilizado para realizar este estudio.

Tabla 3.1: Propiedades físicas de los disolventes: coeficientes de Antoine A,B,C²⁷, densidad, ρ ²⁸ y coeficiente de expansión cúbica, α ²⁸.

DISOLVENTE	A	B	C	$\rho(\text{g/cm}^3)$ T=25°C	$\alpha(\text{K})$
Acetona	16,6513	2985,07	-52,16	0,78440	0,00143
2-Butanona	16,5984	3150,42	-36,65	0,7997	0,00119
3-Pentanona	16,8138	3410,51	-40,19	0,80945	0,00124
Propanol	17,5439	3166,38	-80,15	0,79960	0,001004
Isopropanol	18,6929	3640,20	-53,54	0,78126	0,001064
Isobutanol	16,8712	2874,73	-100,3	0,7978	0,00095
Acetato de etilo	16,1516	2790,50	-57,13	0,89455	0,00139
Acetato de propilo	16,2291	2980,47	-64,15	0,88303	0,00131
Acetato de butilo	16,1836	3151,09	-69,15	0,87636	0,00117
Tetrahidrofurano	16,1069	2768,38	-44,90	0,8892	0,001138
Dioxano	16,1327	2946,83	-62,13	1,02797	0,001115
Tolueno	16,0137	3096,52	-53,67	0,86219	0,001067
Clorobenceno	16,0676	3293,12	-55,60	1,1009	0,000990

Tabla 3.2: Propiedades físicas de los polímeros:⁴³⁻⁴⁶ Masa molecular, Mn; temperatura de transición vítrea, Tg; temperatura de fusión, Tm; coeficiente de expansión cúbica, α y volumen específico, v.

POLIMERO	Mn	Tg(°C)	Tm(°C)	$\alpha(\text{K})$	v (cm ³ /g) (25°C)
PCL	50.000	-62	63	6,50 10 ⁻⁴	0,925
P4HS	1.500	130	-	8,95 10 ⁻⁴	0,862
PVA	90.000	44	-	6,76 10 ⁻⁴	0,840

3.4.1 Miscibilidad del sistema PCL+P4HS. Determinación de χ'_{23}

La miscibilidad del sistema PCL+P4HS, que contiene un componente semicristalino, PCL, ha sido estudiada en el capítulo 2 por calorimetría diferencial de barrido, DSC. El descenso observado en el punto de fusión⁴⁷ del componente cristizable a medida que disminuye el contenido del mismo en el sistema, confirma la miscibilidad de la mezcla que podría explicarse con base en una interacción específica favorable entre el grupo hidroxilo del P4HS y el grupo carbonilo de la PCL⁴⁸. La aplicación de este método calorimétrico ha permitido también cuantificar el parámetro de interacción polímero-polímero por lo que se ha podido realizar un estudio comparativo con los datos de parámetros de interacción polímero-polímero obtenidos para este sistema por IGC.

Para realizar este estudio se ha seleccionado la temperatura de 190°C, unos 130°C por encima de la temperatura de fusión del componente cristizable y 50°C por encima de la temperatura de transición vítrea del componente amorfo, condiciones que permiten alcanzar un estado de equilibrio termodinámico. Se han determinado, a esta temperatura, los parámetros de interacción de los homopolímeros puros y de distintas mezclas para poder estudiar la posible dependencia con la composición. Para ello, se han preparado cinco columnas cromatográficas, correspondientes a los homopolímeros y tres composiciones distintas: 0,24; 0,49 y 0,74 en fracción en volumen de P4HS, φ_3 . En la tabla 3.3 se detallan las características de las mismas.

Tabla 3.3: Características de las columnas cromatográficas: Fracción en peso de P4HS, ω_3 ; temperatura de transición vítrea, Tg y tanto por ciento en peso de polímero en la columna.

Nº COLUMNA	ω_3	Tg(°C)	% POLIMERO
1	0	-62	11,5
2	0,25	-38	9,6
3	0,50	21,1	10,1
4	0,75	66	10,8
5	1	130	9,6

Se han seleccionado, como disolventes para realizar este estudio, trece sustancias orgánicas de diferentes solubilidades en las fases estacionarias y distintas presiones de vapor a la temperatura de trabajo: acetona (ACE), 2-butanona (MEK), 3-pentanona (DEK), propanol (PRO), alcohol isopropílico (ISO), alcohol isobutílico (IBU), acetato de etilo (EAC), acetato de propilo (PAC), acetato de butilo (BAC), tetrahidrofurano (THF), dioxano (DOX), tolueno (TOL) y cloro-benceno (CLB).

A partir de los tiempos de retención cromatográficos obtenidos para los distintos disolventes inyectados, se han calculado los volúmenes de retención específicos, V_g ; combinando las ecuaciones (3.25), (3.27) y (3.4) se obtiene:

$$V_g = j F \frac{273,15}{T_a} \left(\frac{t_r - t_m}{w} \right) \left(1 - \frac{p_w}{p_a} \right) \quad (3.41)$$

Para conseguir las condiciones de equilibrio en el intervalo de flujos seleccionado para realizar este estudio, es necesario que la disolución de la sustancia inyectada en la fase estacionaria sea un proceso instantáneo. Dado que el gas circula a una velocidad finita por la columna, para comprobar que se han alcanzado dichas condiciones y por lo tanto, que los parámetros cromatográficos determinados experimentalmente corresponden a un verdadero estado de equilibrio termodinámico, se ha realizado un análisis de la variación del volumen de retención específico, V_g , con la velocidad de flujo de gas portador. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 3.4-3.8, donde puede observarse que para todos los disolventes inyectados, V_g° , es independiente de F_o , en todo el rango de velocidades estudiado, mostrando tan sólo una cierta dispersión en torno a un valor medio, que se ha tomado como el valor de V_g° correspondiente al estado de equilibrio termodinámico. Esta independencia del volumen de retención específico con la velocidad de flujo de gas portador indica que se ha alcanzado rápidamente la condición de equilibrio.

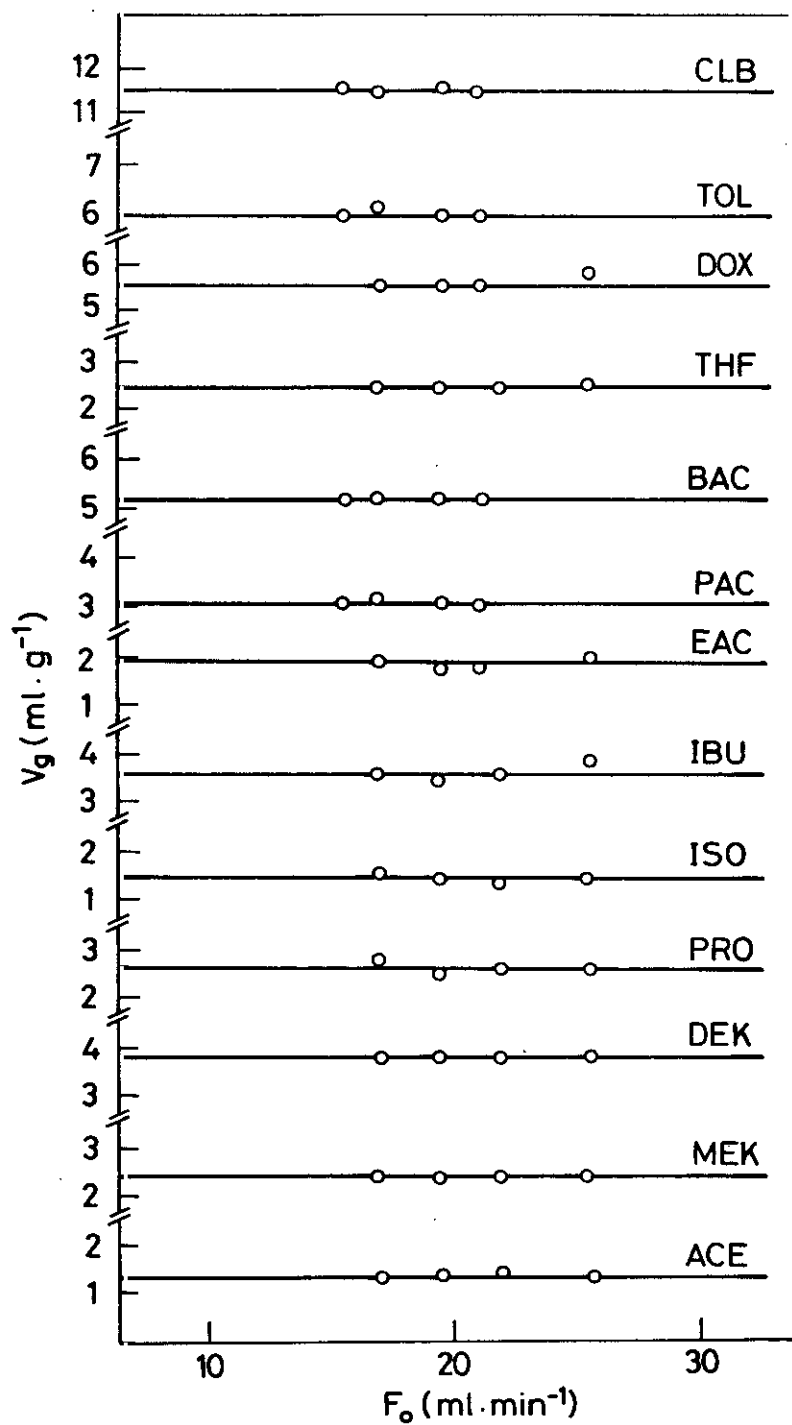


Figura 3.4: Variación de V_g con la velocidad de gas portador para el sistema PCL a $T=463$ K.

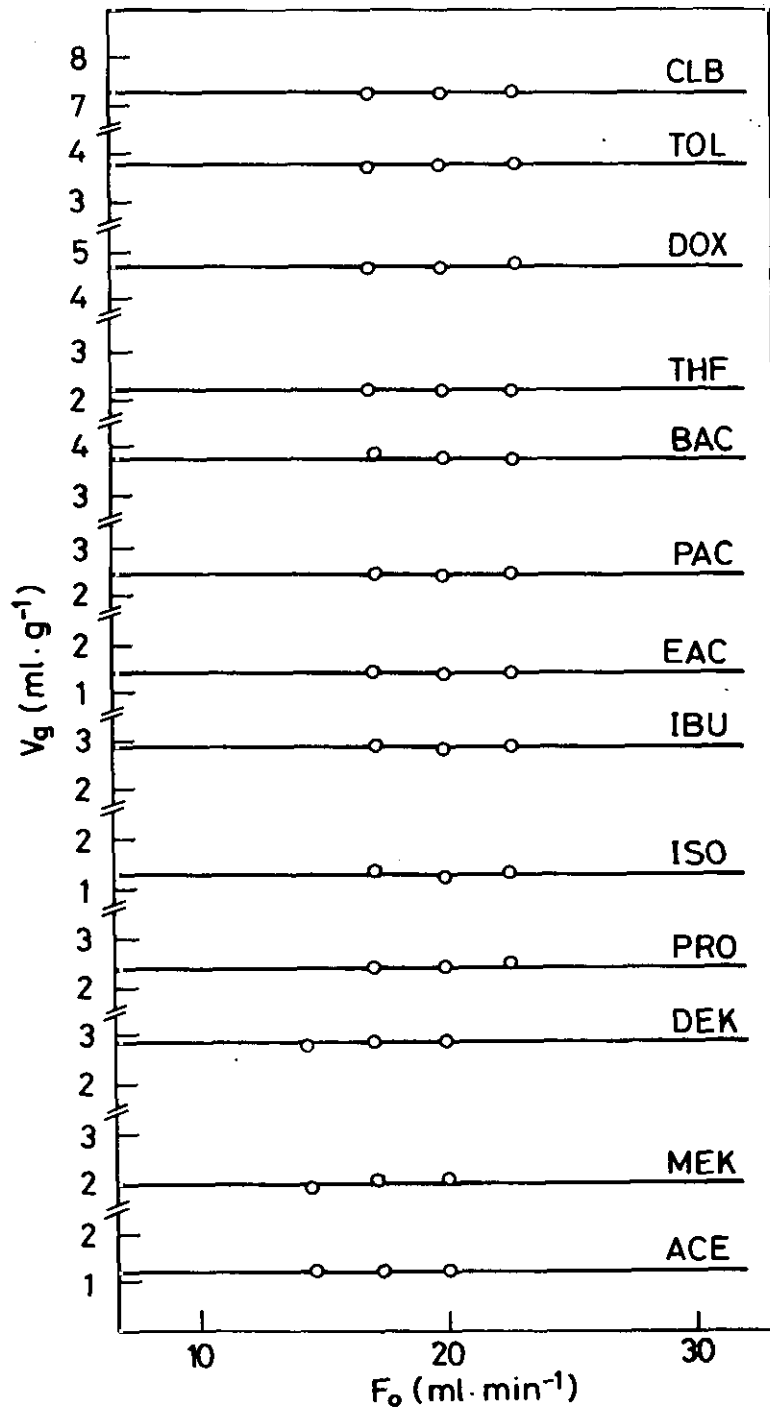


Figura 3.5: Variación de V_g con la velocidad de gas portador para el sistema 75% PCL + 25% P4HS a $T = 463$ K .

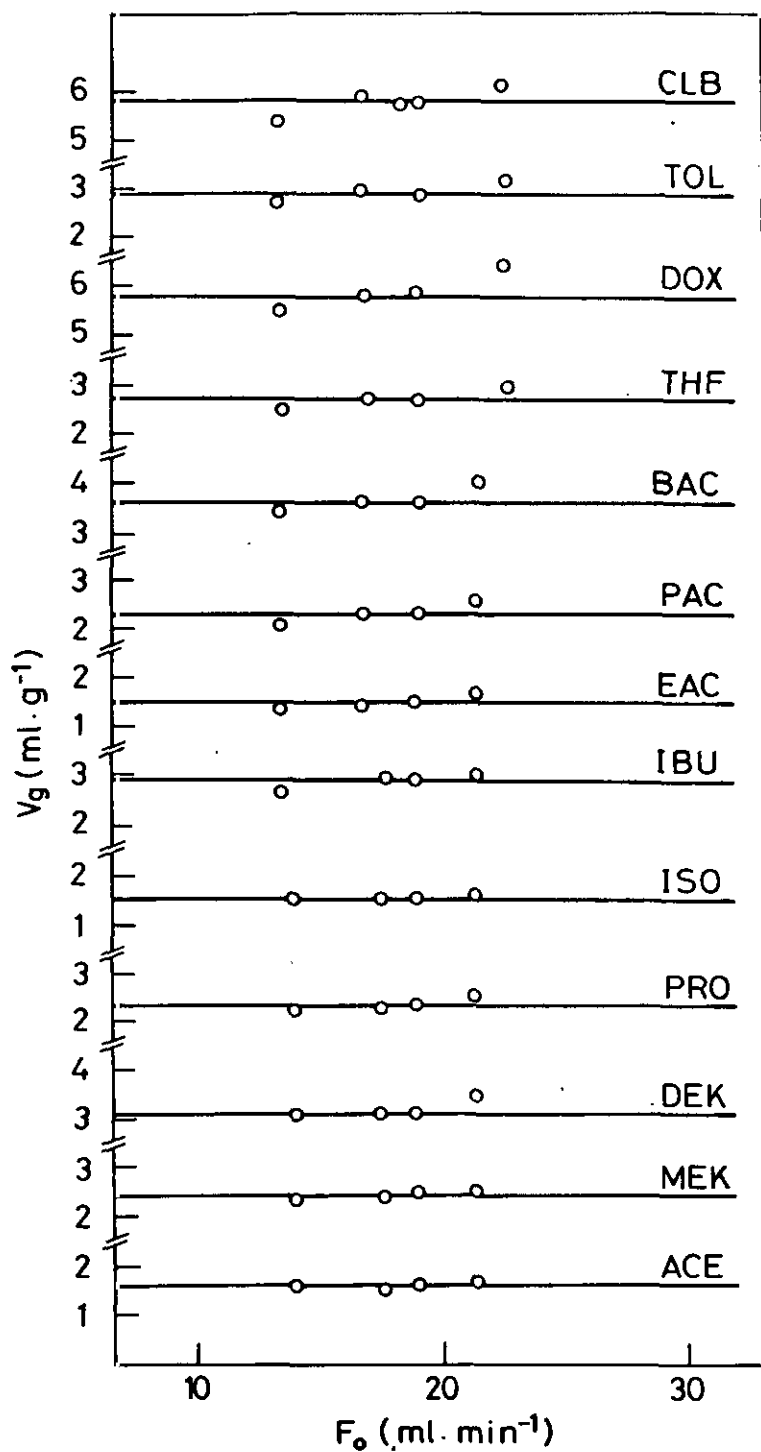


Figura 3.6: Variación de V_g con la velocidad de gas portador para el sistema 50% PCL + 50% P4HS a $T=463$ K.

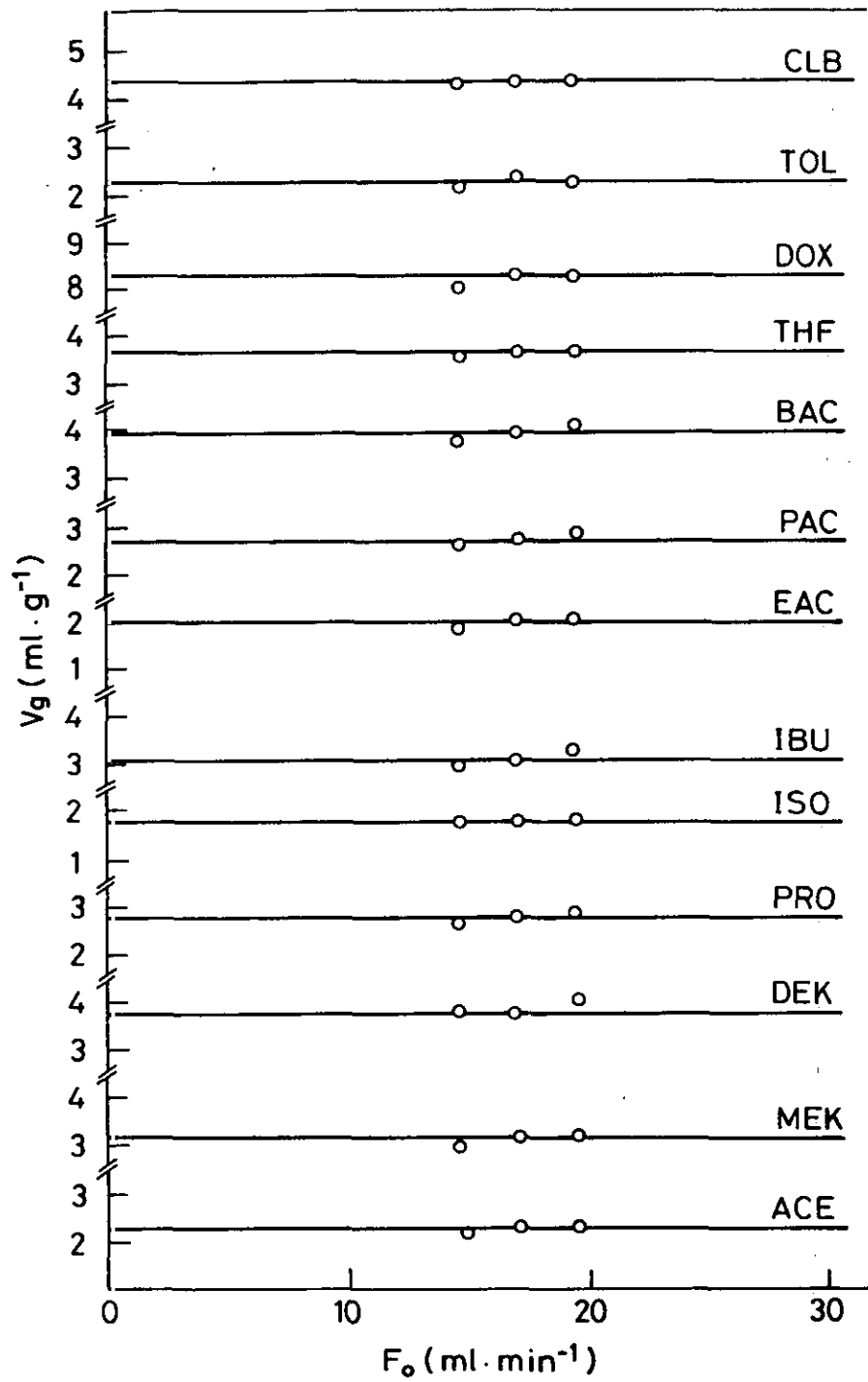


Figura 3.7: Variación de V_g con la velocidad de gas portador para el sistema 25% PCL + 75% P4HS a $T=463$ K.

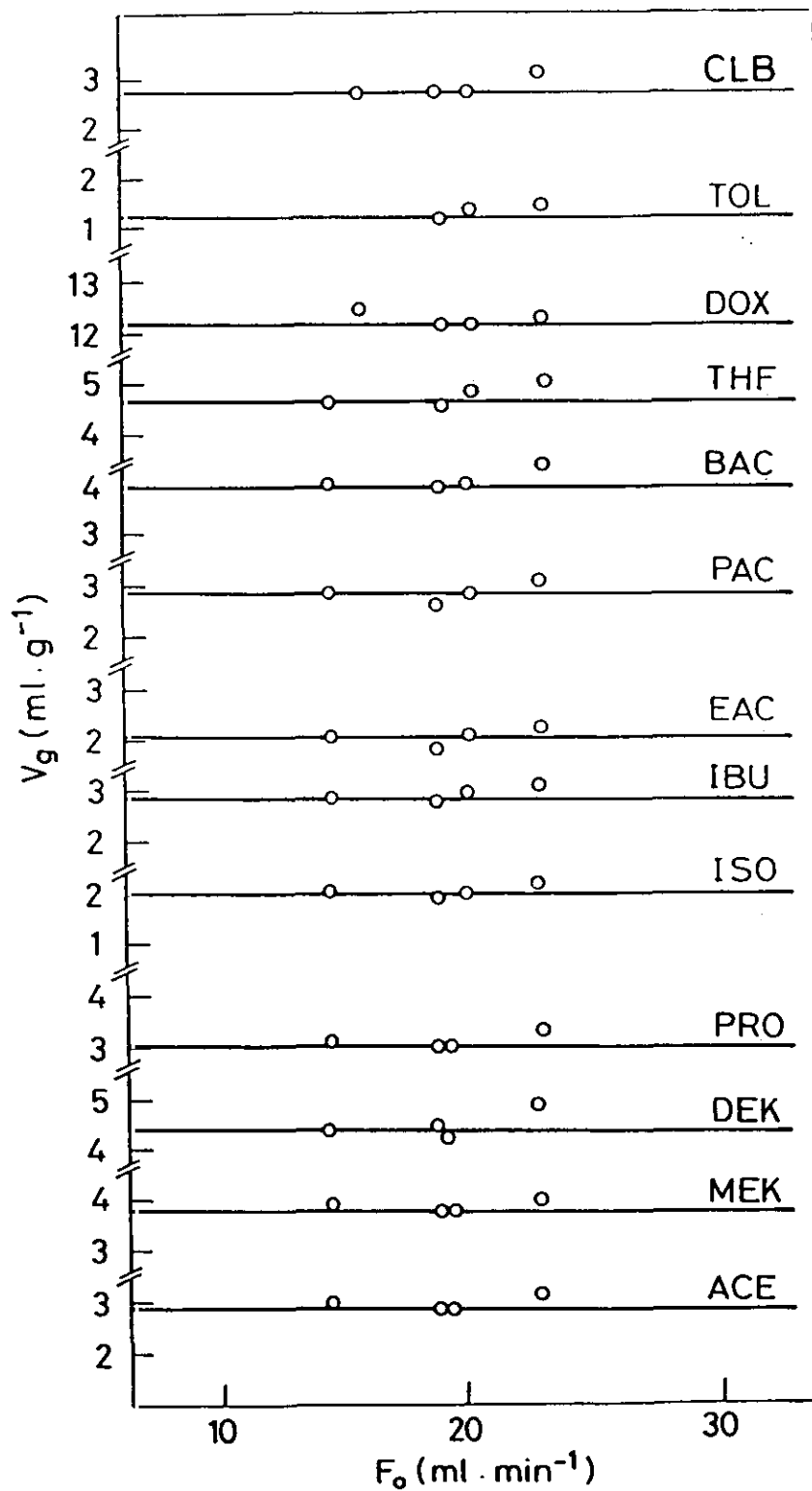


Figura 3.8: Variación de V_g con la velocidad de gas portador para el sistema P4HS a $T=463$ K.

Estudios teóricos previos han demostrado^{49,50} que para un sistema hipotético polímero (2) + polímero (3) en el que se observa separación de fases, el volumen de retención específico, $V_{g,23}^o$, puede expresarse como una combinación lineal de los volúmenes de retención específicos de los homopolímeros puros, $V_{g,2}^o$ y $V_{g,3}^o$, según:

$$V_{g,23}^o = \omega_2 V_{g,2}^o + \omega_3 V_{g,3}^o \quad (3.42)$$

donde ω_i es la fracción en peso del polímero i . Por el contrario, para un sistema miscible existe una interacción favorable entre ambos polímeros, lo que reduce la habilidad de la mezcla para interaccionar con los disolventes inyectados, por lo que el volumen de retención específico, $V_{g,23}^o$, resulta inferior al obtenido aplicando la ecuación (3.42).

Esta dependencia del volumen de retención específico con la composición de la mezcla, para el sistema PCL+P4HS, se refleja en la figura 3.9 donde se ha representado $V_{g,23}^o$ frente a la fracción en peso de P4HS, ω_3 , para cada uno de los disolventes inyectados. En esta representación se observa, en general, una desviación negativa de la linealidad o promedio hipotético de los volúmenes de retención específicos de los componentes puros que caracteriza el comportamiento de sistemas inmiscibles. Esta desviación negativa observada pone de manifiesto la miscibilidad del sistema PCL+P4HS.

A partir de los valores de V_g^o obtenidos para los distintos disolventes en las distintas columnas cromatográficas se han calculado, aplicando las ecuaciones (3.20) y (3.22), los parámetros de interacción χ_{12} y χ_{13} , correspondientes a cada uno de los sistemas binarios polímero-disolvente y para cada mezcla, el parámetro de interacción χ_{1p} correspondiente al sistema ternario polímero-polímero-disolvente. Este último parámetro está influenciado por la interacción entre los polímeros constituyentes de la mezcla. En la figura 3.10 se ha representado la variación de χ_{1p} con la composición de la muestra expresada en fracción en volumen de P4HS, φ_3 , para cada uno de los disolventes inyectados. El comportamiento lineal observado en la serie de los acetatos, en el tolueno y en el cloro-benceno, representan el comportamiento de un sistema con $\chi_{23}=0$, mientras que las desviaciones positivas de la linealidad observadas para el resto de disolventes representan el comportamiento de un sistema con $\chi_{23}<0$.

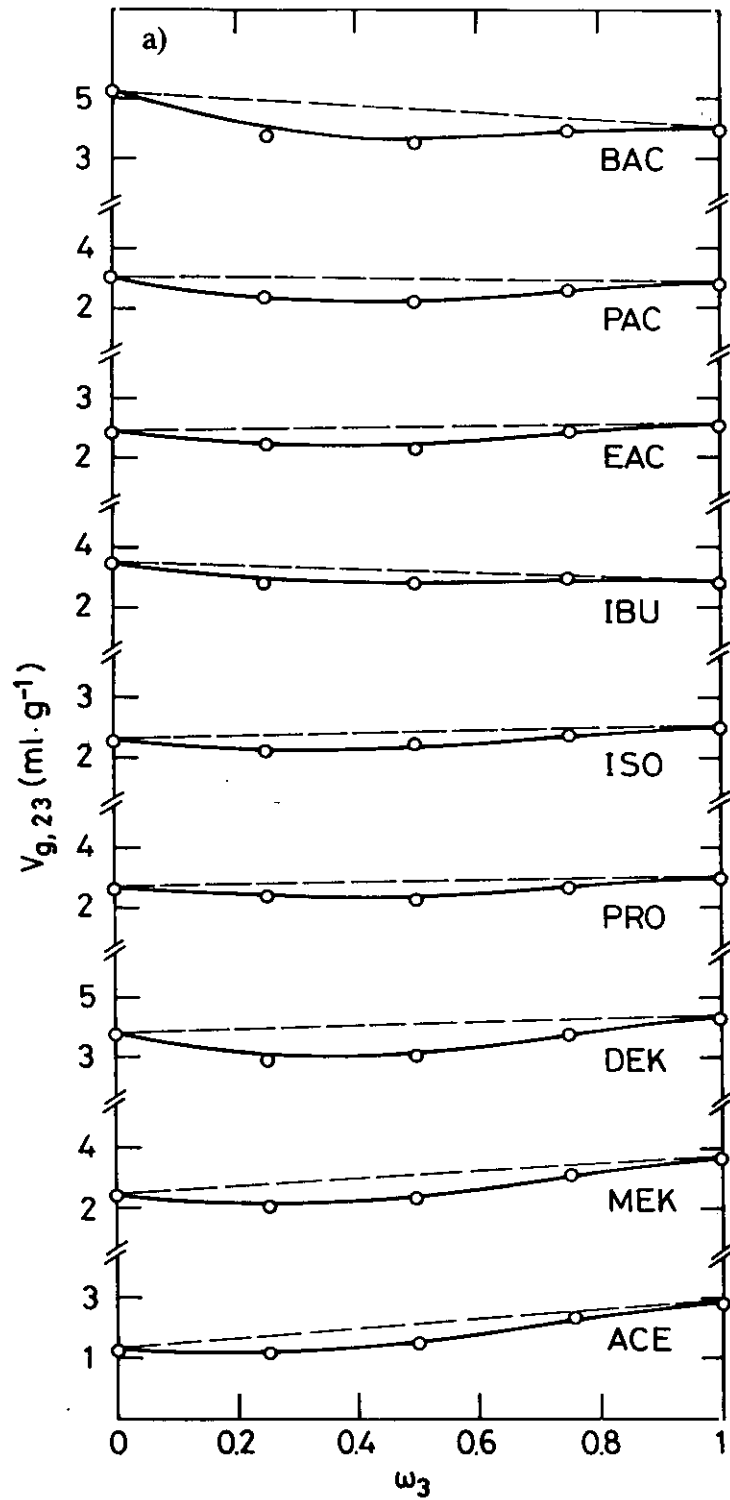


Figura 3.9: (a) Dependencia de $V_{g,23}^0$ con la composición de la mezcla PCL+P4HS para distintos disolventes. (---) Promedio hipotético para sistemas inmiscibles

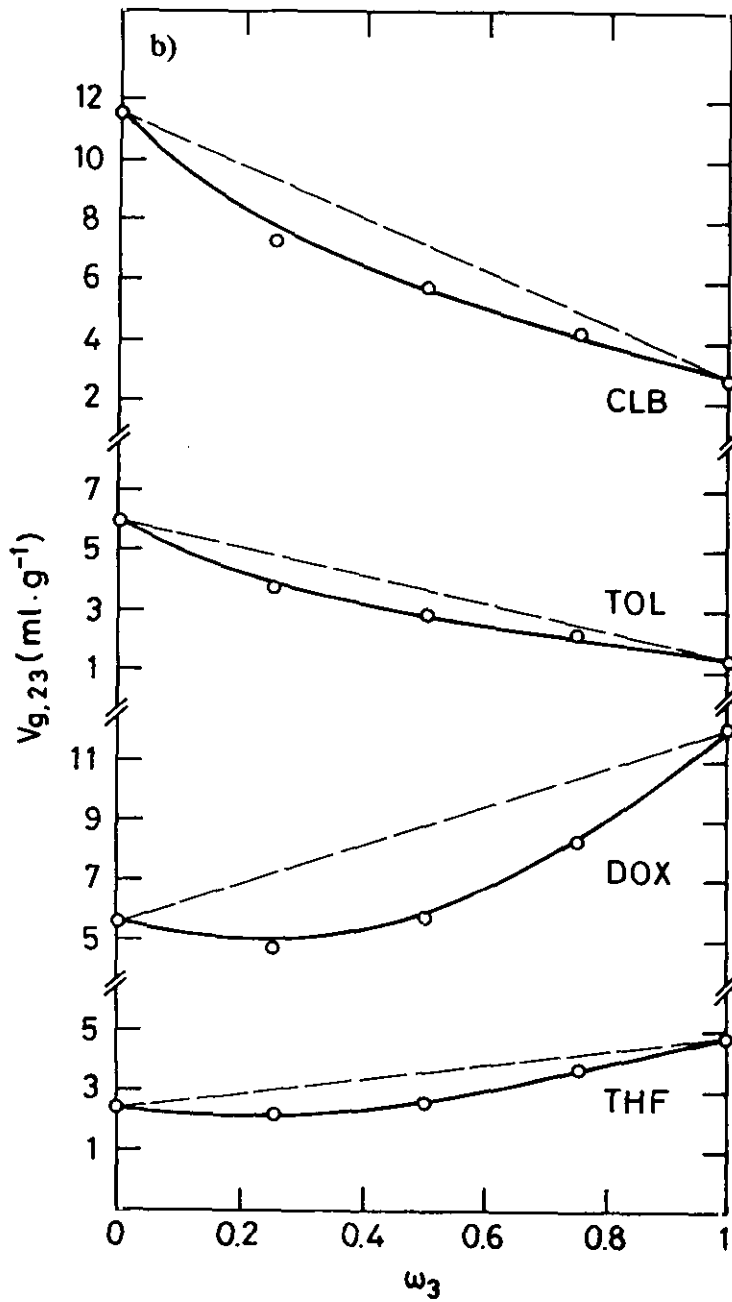


Figura 3.9:(b) Dependencia de $V_{g,23}^o$ con la composición de la mezcla PCL+P4HS para distintos disolventes. (---) Promedio hipotético para sistemas inmiscibles.

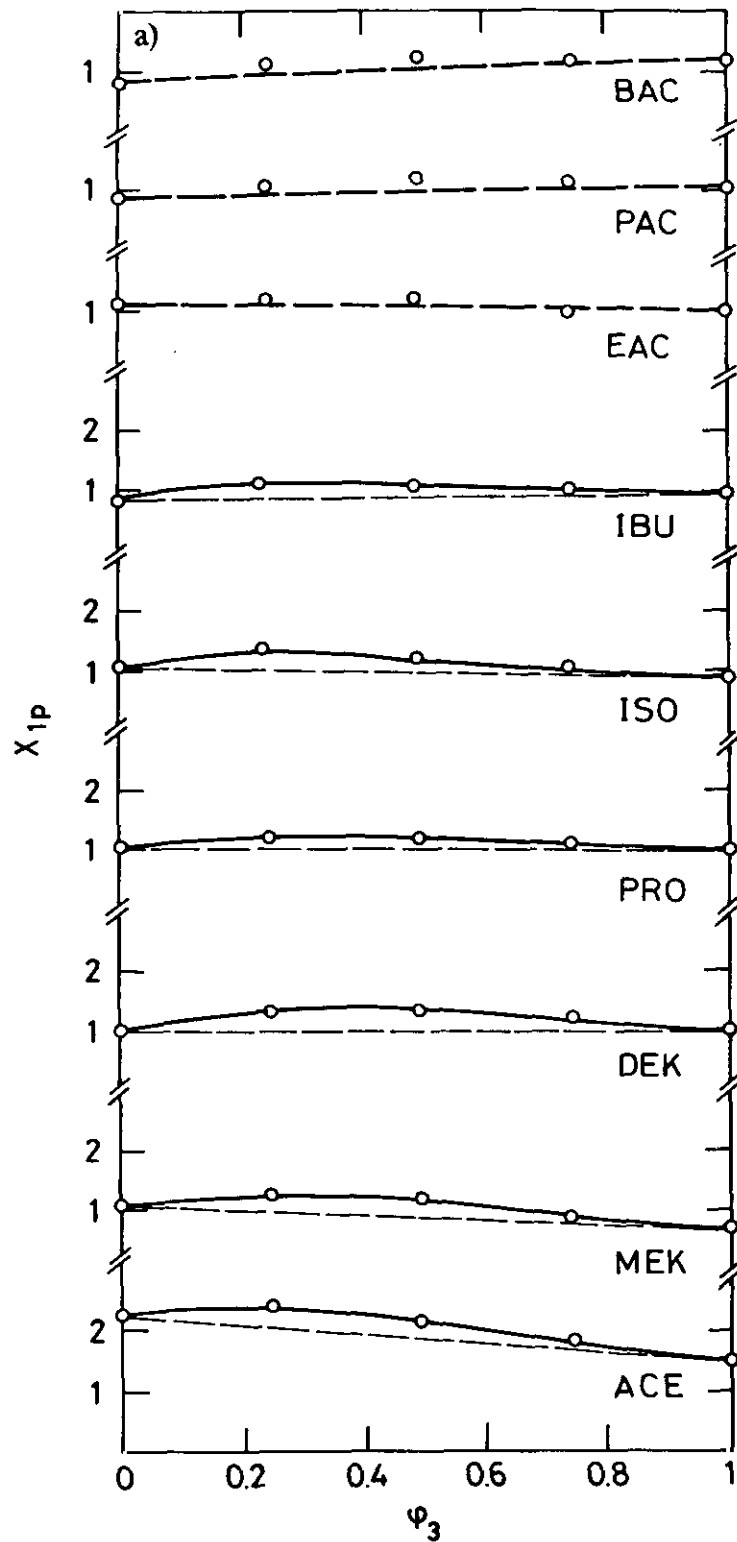


Figura 3.10:(a) Variación de χ_{1p} con la fracción en volumen de P4HS en el sistema PCL+P4HS. (---) Promedio hipotético para sistemas con $\chi_{23}=0$.

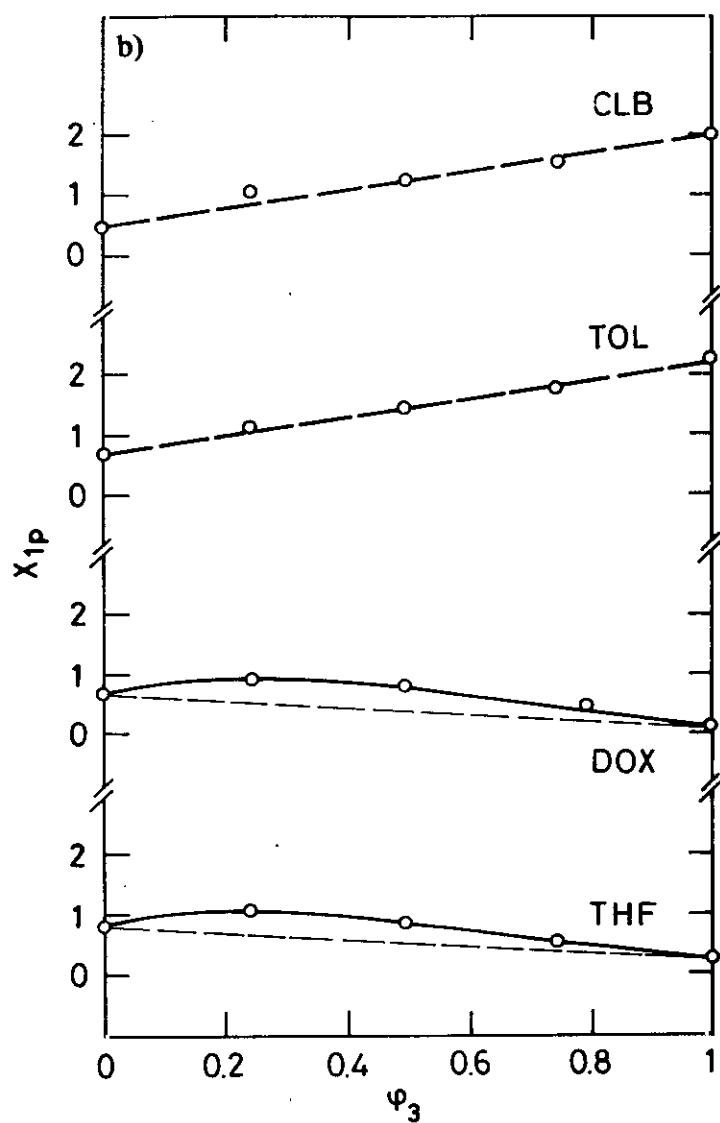


Figura 3.10:(b) Variación de χ_{1p} con la fracción en volumen de P4HS en el sistema PCL+P4HS. (---) Promedio hipotético para sistemas con $\chi_{23}=0$.

Los parámetros de interacción polímero-polímero, χ'_{23} , obtenidos para las distintas composiciones a partir de la ecuación (3.40) se han recogido en la tabla 3.4, junto con los parámetros de interacción polímero-disolvente correspondientes a los homopolímeros puros. Munk y col.^{39,40} han sugerido un procedimiento más simple para el cálculo del parámetro de interacción χ'_{23} que está basado en la ecuación (3.24); este método sólo es aplicable si se asume que todas las columnas cromatográficas han sido estudiadas en idénticas condiciones experimentales. Su aplicación al sistema PCL+P4HS proporciona idénticos resultados para χ'_{23} .

Tabla 3.4: Parámetros de interacción polímero-polímero, χ'_{23} , referidos a V_2 para el sistema disolvente (1) + PCL (2) + P4HS (3).

DISOLVENTE	χ_{12}	χ_{13}	$\chi_{12}-\chi_{13}$	χ'_{23}		
				$\varphi_3=0,24$	$\varphi_3=0,49$	$\varphi_3=0,74$
Acetona	1,309	0,577	0,73	-1,640	-0,825	-0,185
2-butanona	1,051	0,622	0,43	-1,612	-0,842	-0,331
3-pentanona	0,842	0,765	0,07	-1,710	-1,188	-0,584
Propanol	1,125	1,013	0,11	-0,717	-0,756	-0,448
Isopropanol	1,096	0,843	0,25	-1,153	-0,565	-0,163
Isobutanol	0,838	1,097	-0,26	-0,882	-0,439	0,061
Acetato de etilo	1,117	1,070	0,05	-0,902	-0,560	-0,115
Acetato de propilo	0,964	1,096	-0,13	-1,186	-0,831	-0,461
Acetato de butilo	0,864	1,202	-0,34	-1,352	-0,956	-0,392
Tetrahidrofurano	0,895	0,272	0,62	-1,554	-0,974	-0,487
Dioxano	0,713	-0,031	0,74	-1,980	-1,385	-0,968
Tolueno	0,684	2,226	-1,54	-0,449	0,095	0,945
Clorobenceno	0,527	1,994	-1,46	-0,639	0,017	0,464

En esta tabla puede observarse que, en general, los valores de χ'_{23} son negativos, lo que refleja una favorable interacción entre los polímeros que permite confirmar la

miscibilidad del sistema para todas las composiciones estudiadas, resultado que está en concordancia con la compatibilidad del sistema encontrada en los experimentos de DSC. Puede también apreciarse una ligera dependencia de χ'_{23} con la composición de la mezcla, tomando valores más negativos a medida que aumenta el contenido del componente cristalino, es decir, la máxima miscibilidad del sistema se alcanza para las composiciones más ricas en PCL ($\varphi_3=0,24$).

Finalmente hay que señalar que los valores de χ'_{23} determinados por IGC, varían significativamente con la naturaleza química del disolvente inyectado, tal y como se observa en la tabla 3.4. Esta dependencia no puede atribuirse exclusivamente al error experimental⁴⁰, pudiendo deberse a una inadecuada aplicación de la teoría de Scott-Flory-Huggins, tal y como han señalado diversos autores^{34,40,57}. Por otro lado, esta variación observada no se produce al azar sino que χ'_{23} toma valores más negativos cuanto mayor es el valor de χ_{12} con respecto a χ_{13} .

3.4.2 Miscibilidad del sistema PVA + P4HS. Determinación de χ'_{23}

Este sistema ha sido estudiado con anterioridad en nuestro laboratorio^{51,52} por calorimetría diferencial de barrido, DSC. Los resultados de este estudio muestran que el sistema es miscible en todo el rango de composiciones, obteniéndose un único valor de la temperatura de transición vítrea, T_g , intermedia entre las T_g de los componentes puros para cada mezcla. Los estudios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR, realizados por Coleman y col.⁵³⁻⁵⁶ ya habían demostrado que la miscibilidad del sistema podía explicarse con base en una favorable interacción específica tipo enlace de hidrógeno, entre el grupo carbonilo del PVA y el grupo hidroxilo del P4HS.

En este trabajo se ha realizado la determinación del parámetro de interacción del sistema, estudiando la dependencia con la composición de la mezcla, a la temperatura de 170°C, temperatura suficientemente superior a las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros puros y de sus mezclas, con el fin de asegurar un comportamiento cromatográfico ideal en todo el rango de composiciones. Para cumplir este objetivo se han preparado seis columnas cromatográficas, correspondientes a los homopolímeros puros y

cuatro composiciones distintas: 0,26; 0,38; 0,51 y 0,74 en fracción en volumen de P4HS, φ_3 . En la tabla 3.5 se detallan las características de las mismas.

Tabla 3.5: Características de las columnas cromatográficas (sistema PVA + P4HS):

Fracción en peso P4HS, ω_3 ; temperatura de transición vítrea, T_g , y tanto por ciento en peso de polímero en la columna.

Nº COLUMNA	ω_3	T_g (°C) ⁴⁸	% POLIMERO
1	0	44	7,3
2	0,25	72	10,2
3	0,37	76	9,5
4	0,50	80	7,4
5	0,75	110	13,9
6	1	130	9,7

Los disolventes seleccionados han sido: acetona (ACE), 2-butanona (MEK), 3-pentanona (DEK), tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo (EAC), acetato de propilo (PAC), acetato de butilo (BAC), alcohol isopropílico (ISO) y tolueno (TOL). Todas estas sustancias orgánicas presentan diferente solubilidad en las fases estacionarias poliméricas.

Las determinaciones experimentales de la variación del volumen de retención específico, V_g^o , con la velocidad de flujo de gas portador se muestran en las figuras 3.11-3.16, donde se han representado los valores de V_g obtenidos a diferentes velocidades de flujo de gas portador, F_o , para cada disolvente y en las distintas columnas cromatográficas. Puede apreciarse que, para la mayoría de los disolventes, esta variación es pequeña, observándose sólo una cierta dispersión de los valores de V_g en torno a un valor medio que se ha tomado como el valor del volumen de retención específico correspondiente al equilibrio, V_g^o . Esta dispersión observada puede atribuirse al error experimental por lo que se puede concluir que, en general, V_g es independiente de la velocidad de flujo de gas portador. Únicamente en la columna de P4HS puro y para los

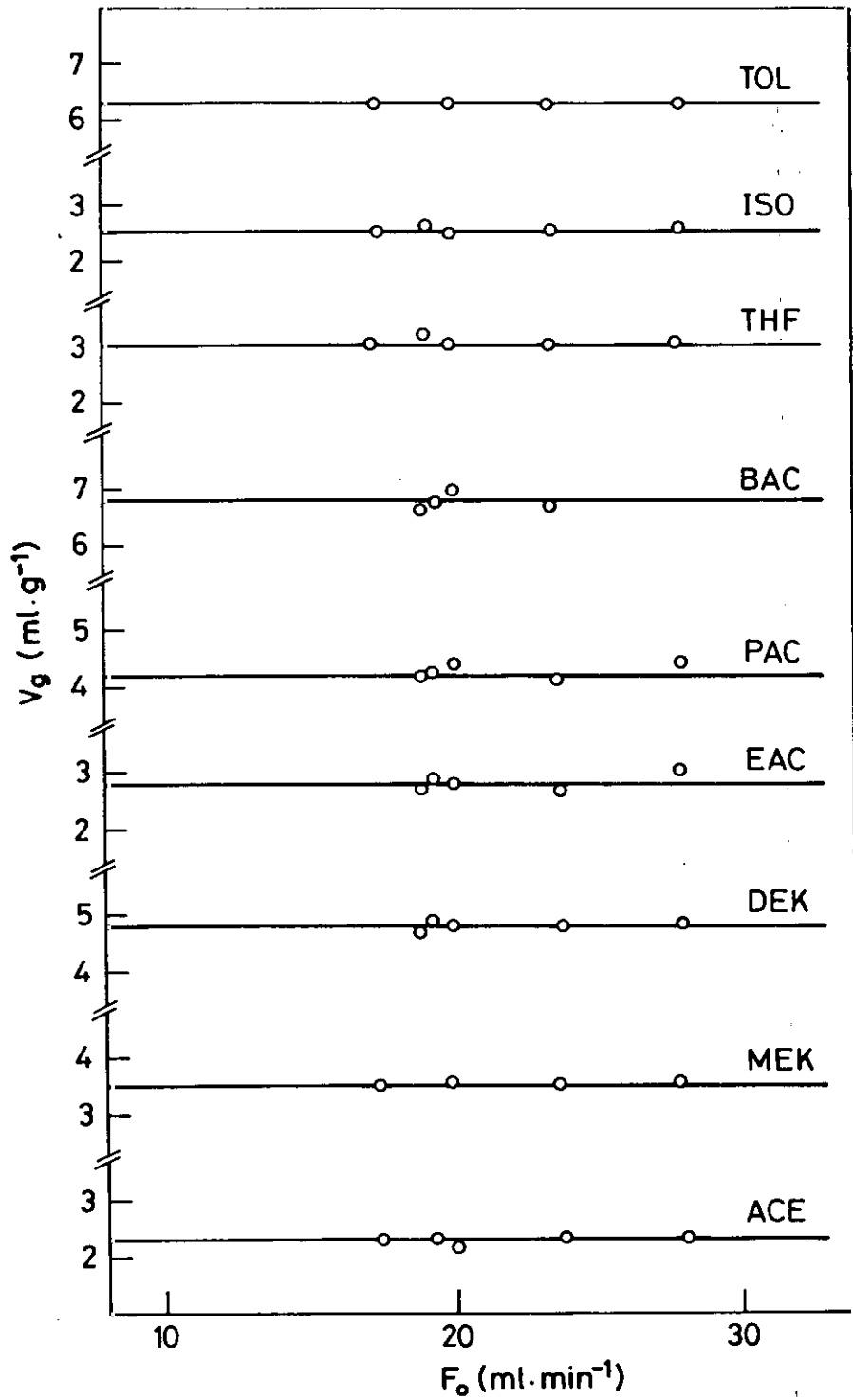


Figura 3.11: Variación de V_g con la velocidad de gas portador para el sistema PVA a $T=443$ K.

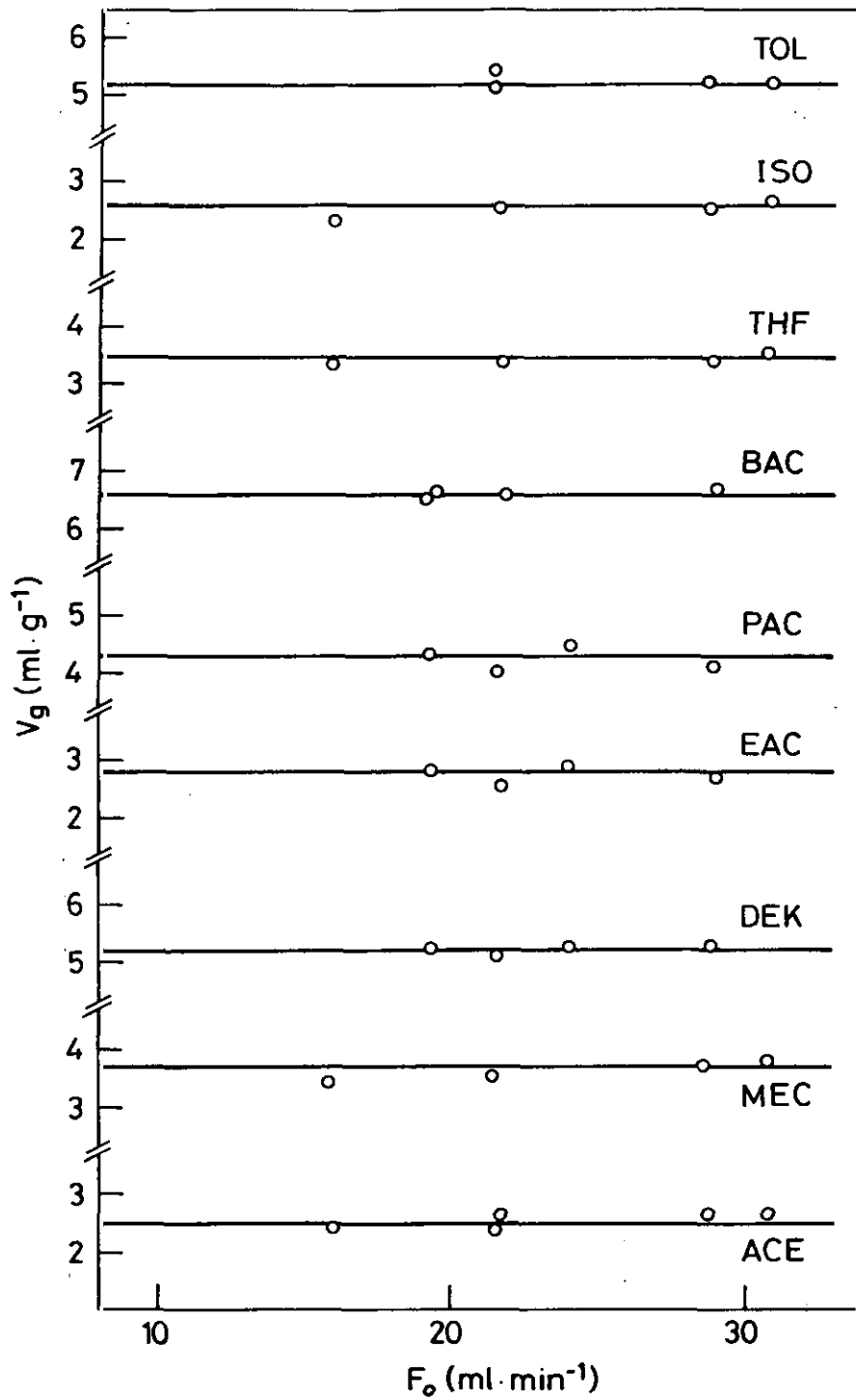


Figura 3.12: Variación de V_g con la velocidad de gas portador para el sistema 75% PVA + 25% P4HS a $T=443$ K.

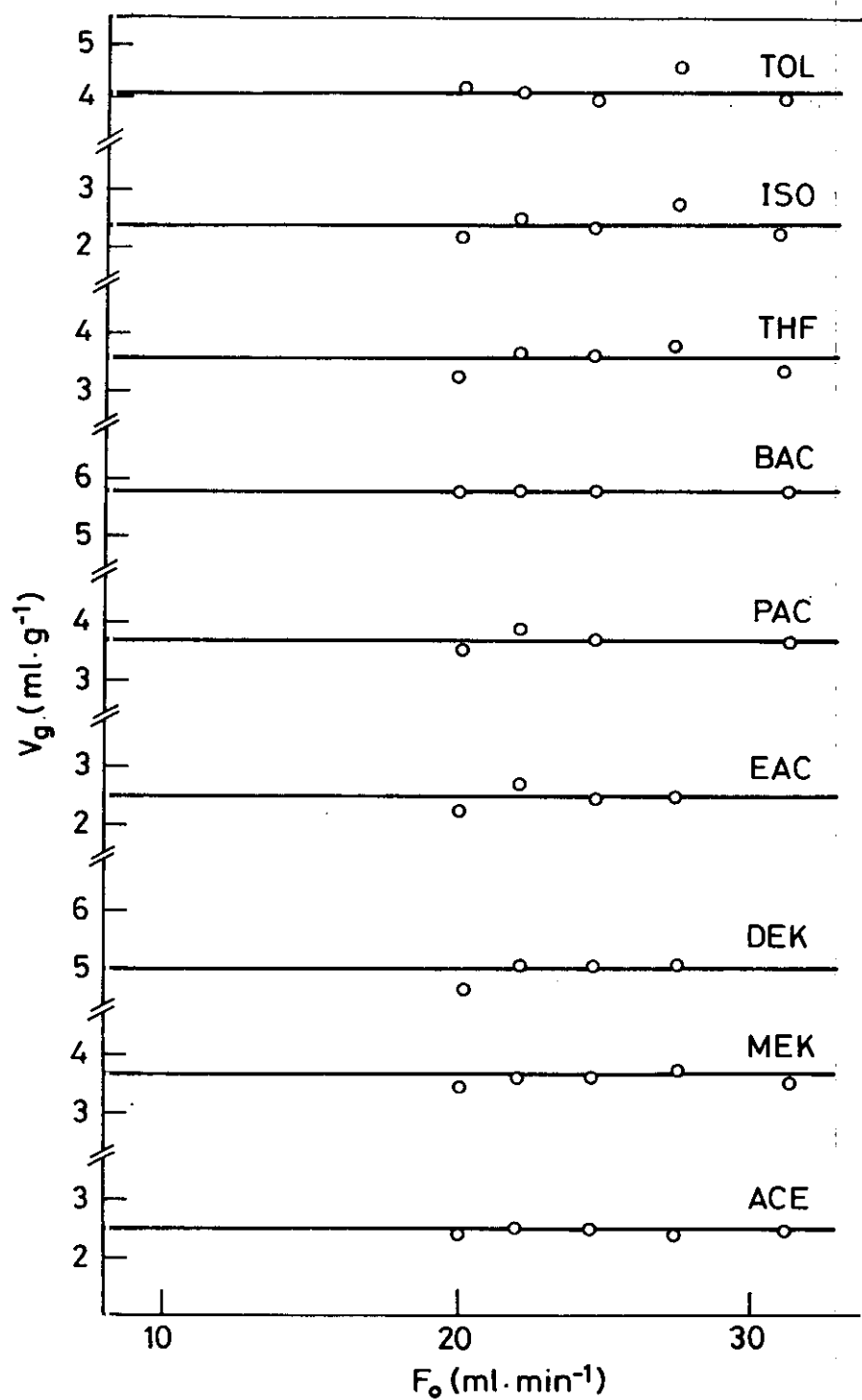


Figura 3.13: Variación de V_g con la velocidad de gas portador para el sistema 63% PVA + 37% P4HS a $T=443$ K.

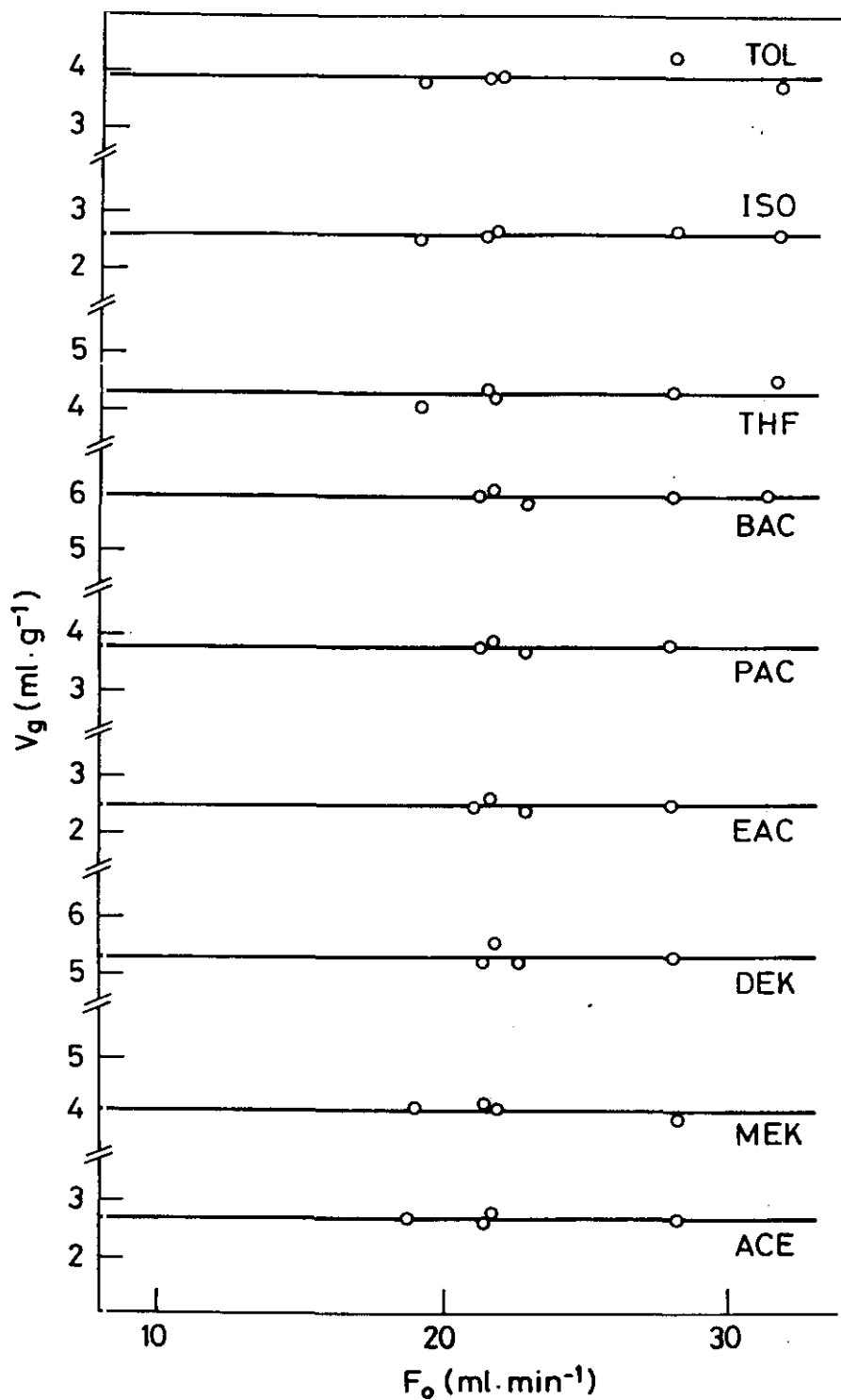


Figura 3.14: Variación de V_g con la velocidad de gas portador para el sistema 50% PVA + 50% P4HS a $T=443$ K.

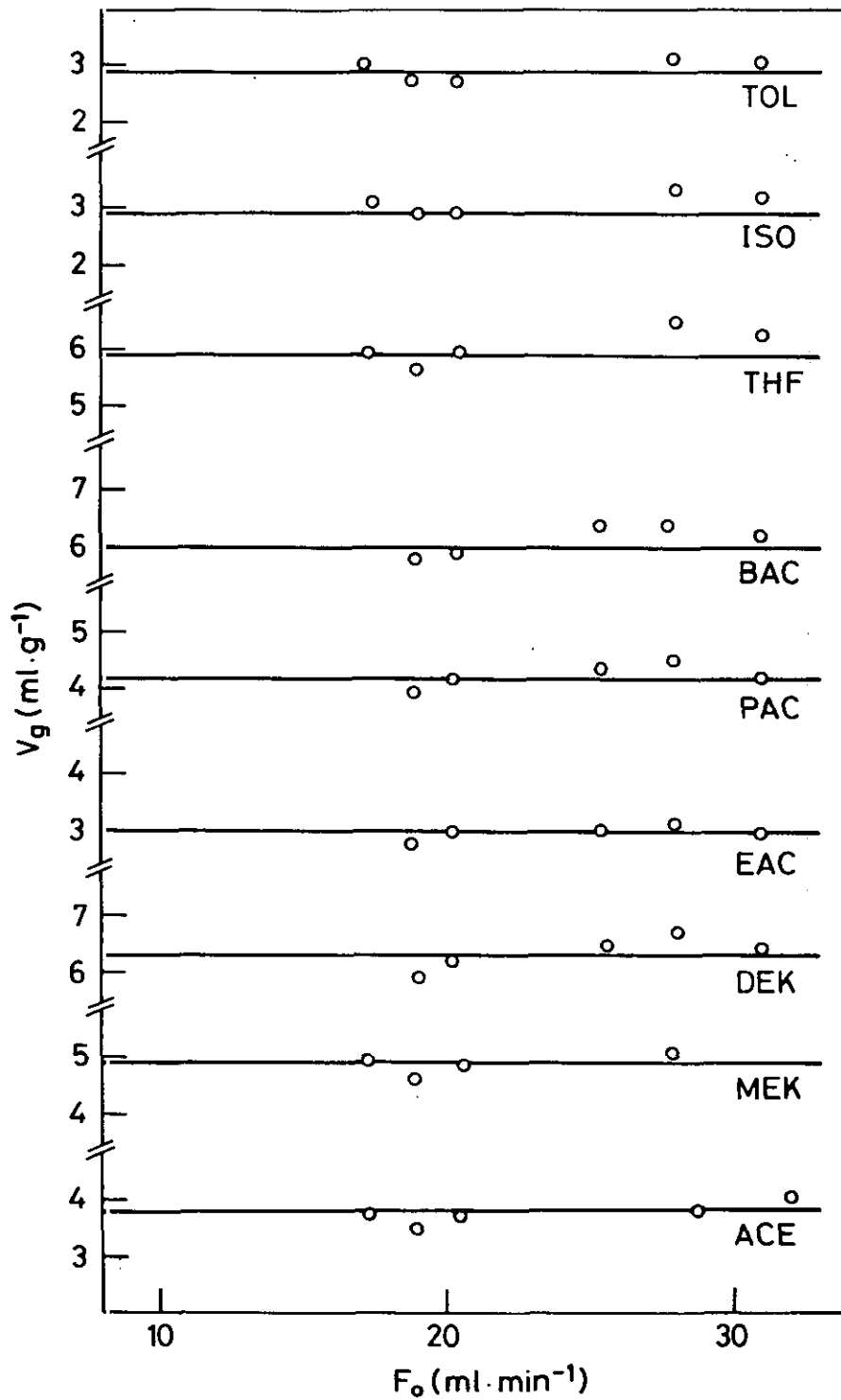


Figura 3.15: Variación de V_g con la velocidad de gas portador para el sistema 25% PVA + 75% P4HS a $T=443$ K.

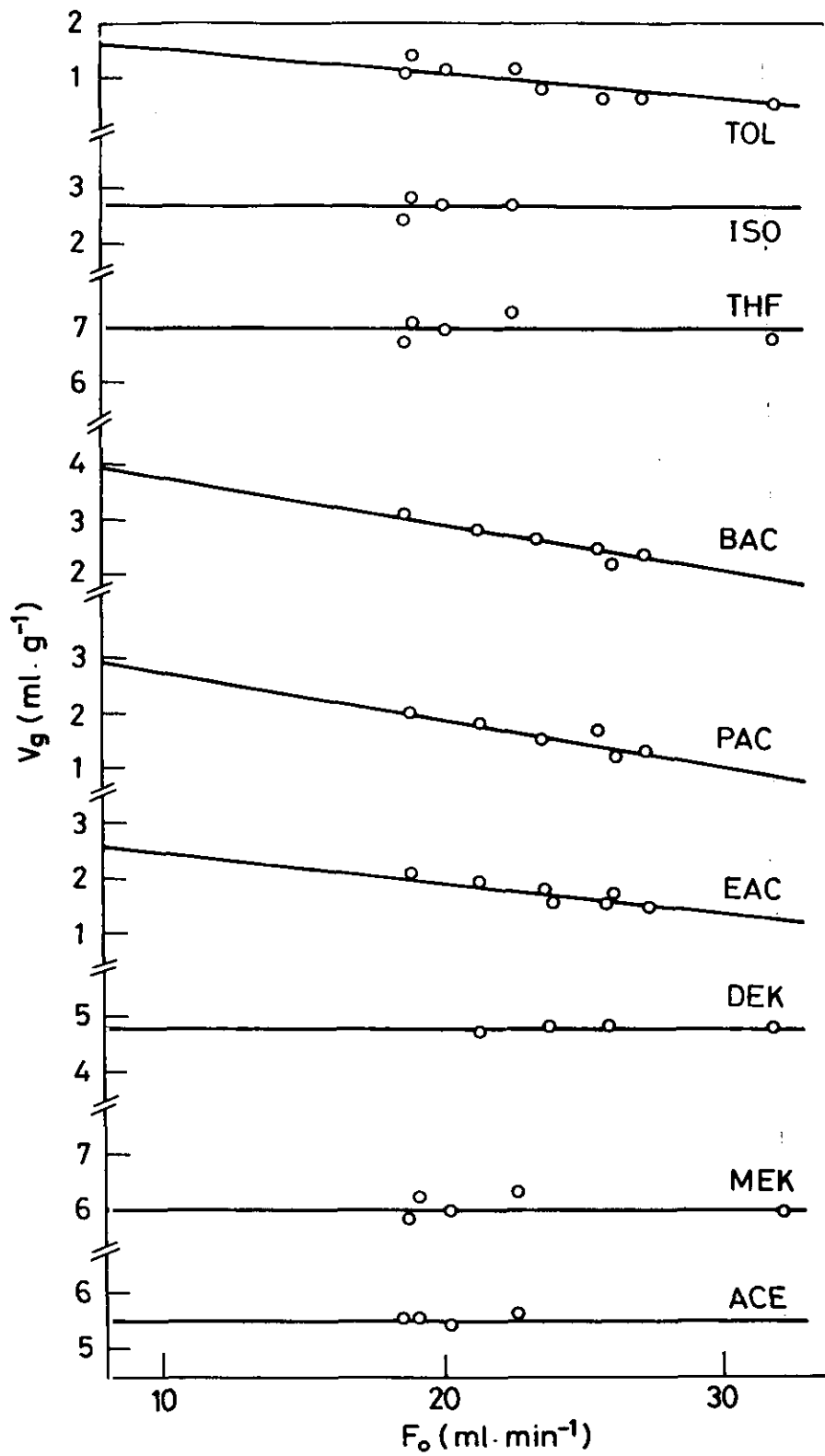


Figura 3.16: Variación de V_g con la velocidad de gas portador para el sistema P4HS a $T=443$ K.

disolventes acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo y tolueno, se ha observado una cierta dependencia lineal entre ambas variables; en estos casos, para determinar el valor de V_g^o correspondiente al equilibrio, se ha realizado una extrapolación lineal a velocidad de flujo cero según el método propuesto por Cruickshank¹³ y Guillet¹⁴, ya mencionado en el apartado 3.3.5.

La variación observada en los valores de $V_{g,23}^o$ con la composición de la mezcla se ha reflejado en la figura 3.17 donde se ha representado $V_{g,23}^o$ para las distintas composiciones del sistema expresadas en fracción en peso de P4HS, ω_3 , para cada uno de los disolventes inyectados. Las desviaciones negativas de la linealidad que describen el comportamiento de un sistema hipotético inmiscible, observadas para la mayoría de los disolventes, indican una interacción favorable entre los dos componentes de la mezcla, lo que permite confirmar la miscibilidad del sistema PVA+P4HS.

A partir de los datos de V_g^o obtenidos para los distintos disolventes y según el procedimiento dado por las ecuaciones (3.20) y (3.22) se han calculado los parámetros de interacción χ_{12} y χ_{13} , correspondientes a cada uno de los sistemas binarios polímero-disolvente y, para cada mezcla, el parámetro de interacción χ_{1p} correspondiente al sistema ternario polímero-polímero-disolvente. En la figura 3.18 se ha representado la variación de χ_{1p} con la composición de la mezcla, expresada como fracción en volumen de P4HS, φ_3 , para todos los disolventes estudiados. En esta representación, el comportamiento lineal refleja el comportamiento de un sistema con $\chi_{23}=0$, la desviación positiva de la linealidad corresponde a un sistema con $\chi_{23}<0$, mientras que la desviación negativa corresponde a un sistema con $\chi_{23}>0$.

Los valores de χ'_{23} calculados finalmente para cada uno de los disolventes, se han resumido en la tabla 3.6, junto con los parámetros de interacción polímero-disolvente, χ_{12} y χ_{13} , correspondientes a los homopolímeros puros. De nuevo, la aplicación del método propuesto por Munk y col.^{39,40} al sistema PVA+P4HS proporciona idénticos resultados para χ'_{23} .

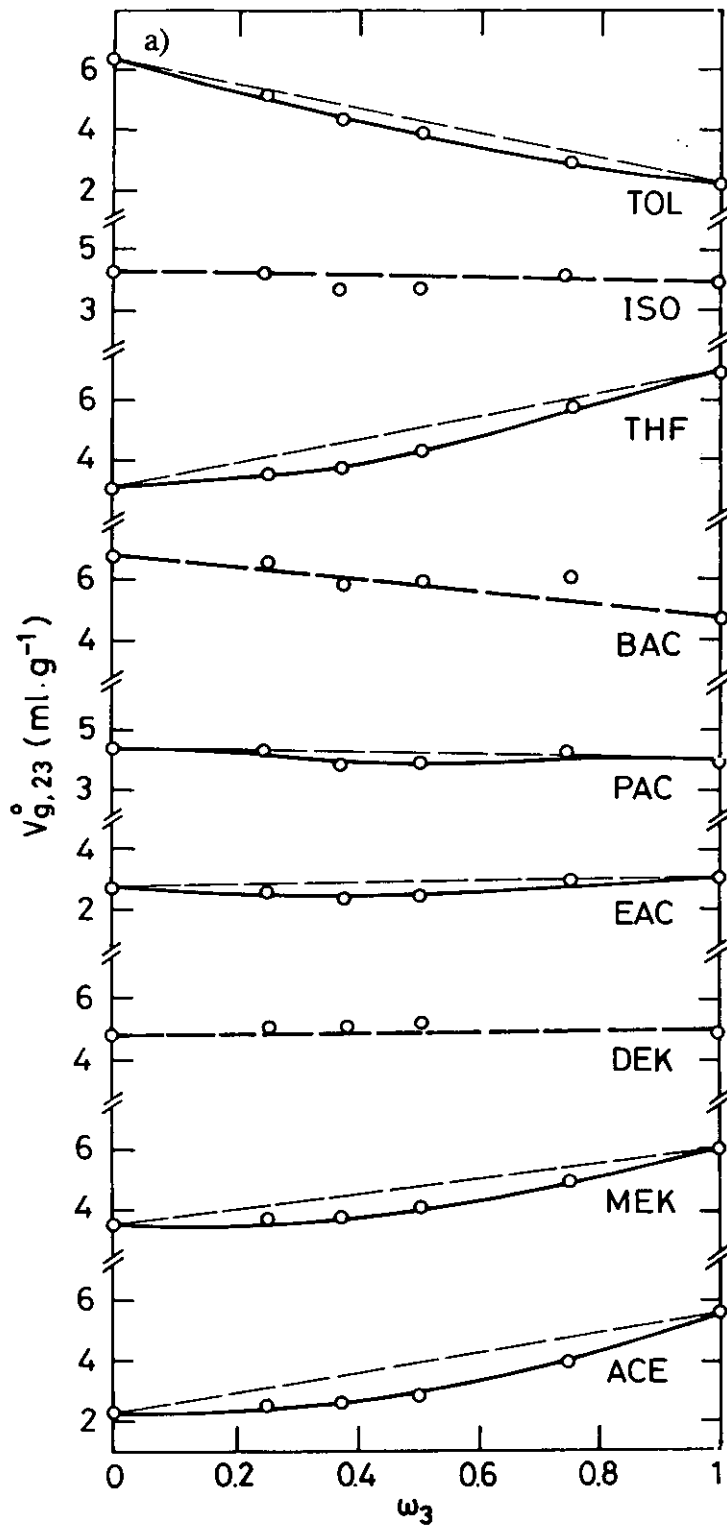


Figura 3.17: (a) Dependencia de $V_{g,23}^{\circ}$ con la composición de la mezcla PVA + P4HS para distintos disolventes. (---) Promedio hipotético para sistemas inmiscibles.

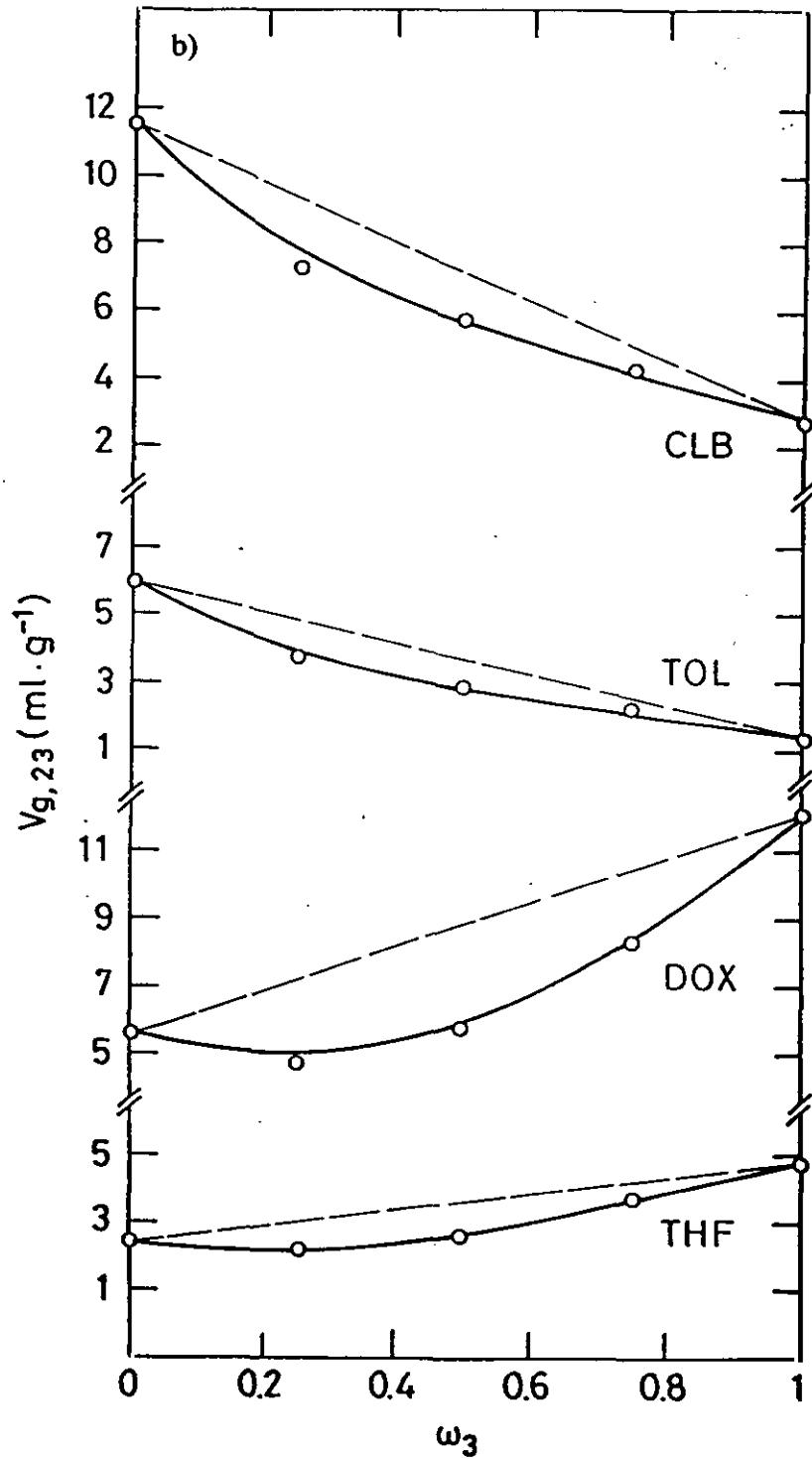


Figura 3.17: (b) Dependencia de $V_{g,23}^{\circ}$ con la composición de la mezcla PVA + P4HS para distintos disolventes. (---) Promedio hipotético para sistemas inmiscibles.

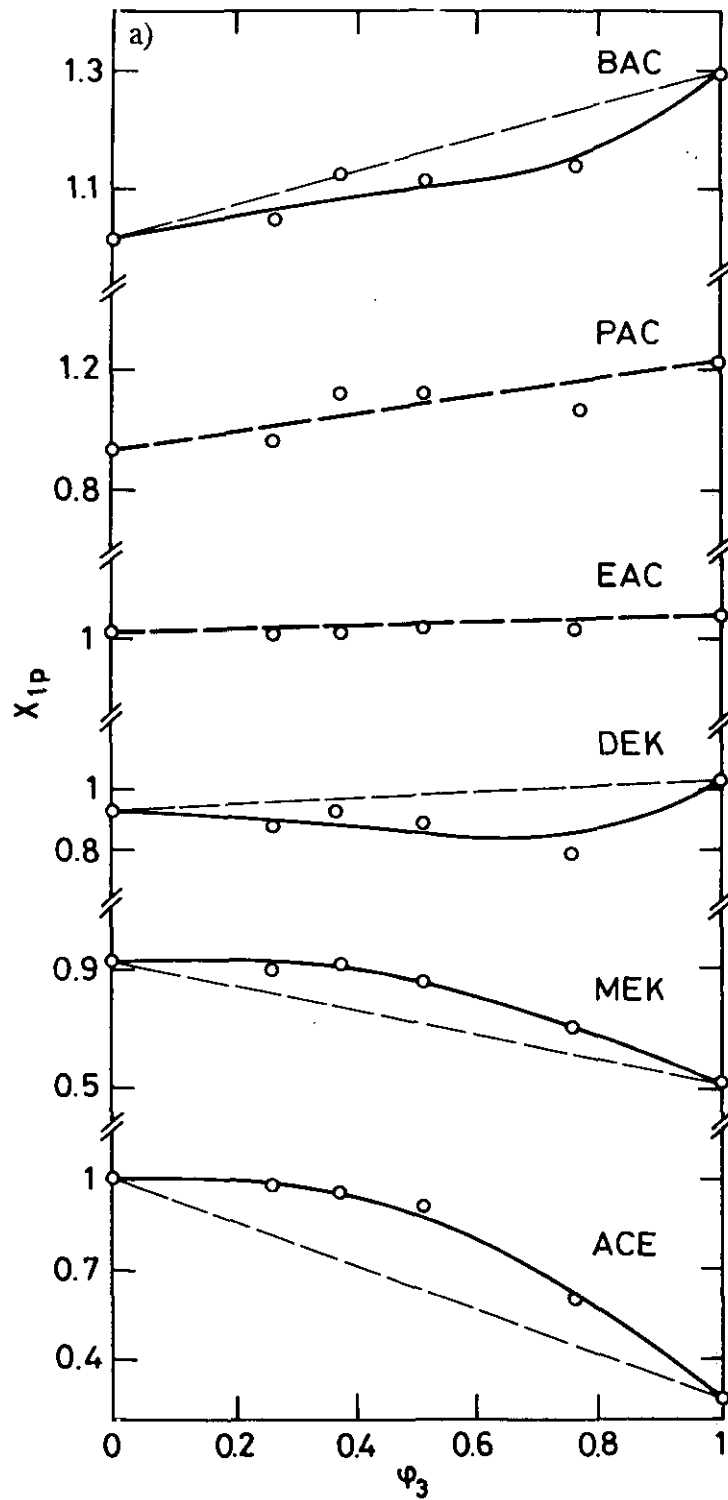


Figura 3.18: (a) Variación de χ_{1P} con la fracción en volumen de P4HS en el sistema PVA + P4HS para distintos disolventes. (---) Promedio hipotético para sistemas con $\chi_{23}=0$.

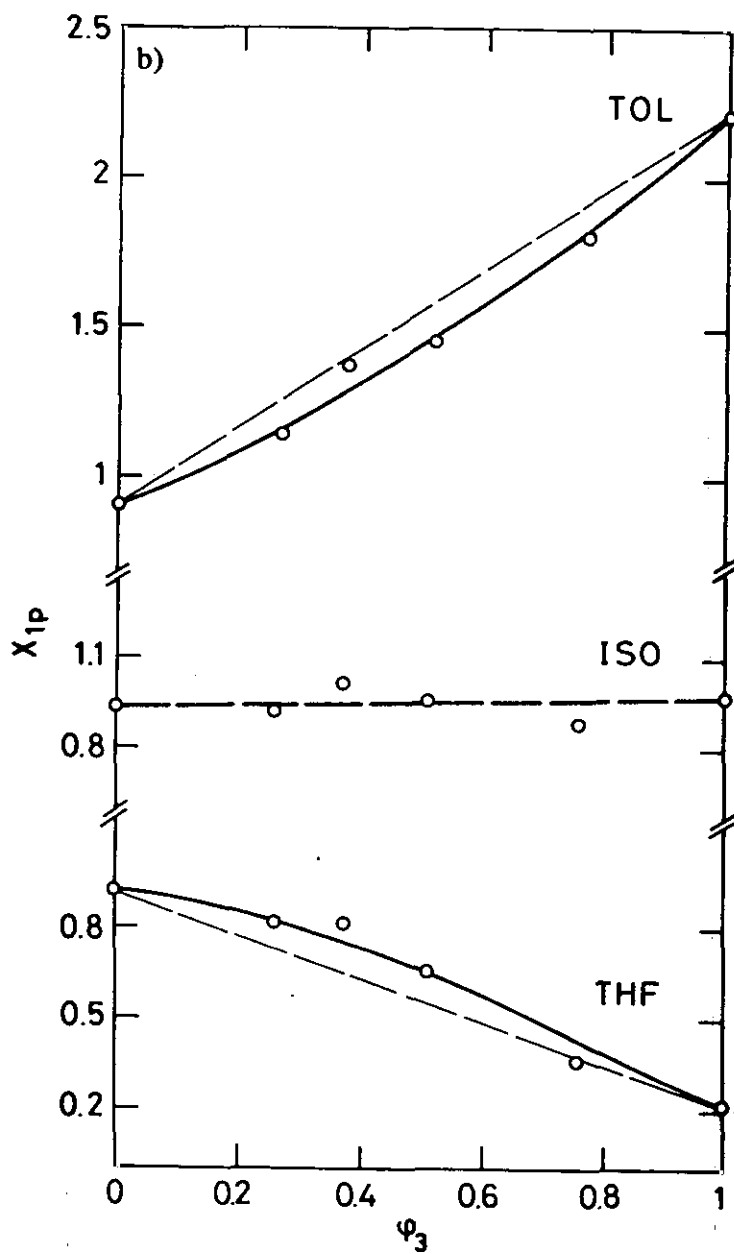


Figura 3.18: (b) Variación de χ_{1p} con la fracción en volumen de P4HS en el sistema PVA + P4HS para distintos disolventes. (---) Promedio hipotético para sistemas con $\chi_{23}=0$.

Tabla 3.6: Parámetro de interacción polímero-polímero, χ'_{23} , referidos a V_2 para el sistema disolvente (1) + PVA (2) + P4HS (3).

DISOLVENTE	χ_{12}	χ_{13}	$\chi_{12}\cdot\chi_{13}$	χ'_{23}			
				$\varphi_3=0,26$	$\varphi_3=0,38$	$\varphi_3=0,51$	$\varphi_3=0,76$
Acetona	1,00	0,25	0,75	-0,95	-1,07	-1,15	-0,88
2-butanona	0,93	0,52	0,41	-0,43	-0,63	-0,47	-0,39
3-pentanona	0,92	1,08	-0,16	0,45	0,21	0,44	1,58
Acetato de etilo	1,01	1,05	-0,033	0,06	-0,50	-0,52	0,14
Acetato de propilo	0,94	1,22	-0,28	0,31	-0,33	-0,14	0,53
Acetato de butilo	0,92	1,47	-0,55	0,39	-0,04	0,30	0,95
Tetrahidrofurano	0,93	0,21	0,72	-0,30	-0,61	-0,30	0,18
Isopropanol	0,92	0,96	-0,044	0,11	-0,30	-0,002	0,50
Tolueno	0,92	2,20	-1,29	0,57	0,14	0,44	0,53

En un sistema polímero-polímero miscible, χ'_{23} toma valores negativos que reflejan una interacción favorable entre ambos polímeros; por el contrario, valores positivos de χ'_{23} indican una interacción desfavorable. Sin embargo, algunos de estos sistemas pueden resultar miscibles si los componentes tienen pesos moleculares lo suficientemente bajos como para que la entropía combinatorial de mezcla sea tal que no se produzca una separación de fases. En nuestro sistema, uno de los polímeros, el P4HS, tiene un peso molecular bajo ($M_n = 1500$), por lo que, valores de χ'_{23} ligeramente positivos podrían estar en concordancia con la miscibilidad del sistema observada en los experimentos de DSC. En la tabla 3.4 se observa que los valores de χ'_{23} obtenidos son, en general, negativos o ligeramente positivos, excepto para la mezcla de composición de mayor contenido en P4HS ($\varphi_3 = 0,76$), donde los valores positivos de χ'_{23} indican una interacción desfavorable entre los polímeros que podría causar una incipiente separación de fases. En este tipo de sistemas, donde la miscibilidad es debida a interacciones específicas tipo enlace de hidrógeno, puede suceder que a altas temperaturas ($170\text{ }^\circ\text{C}$) esta interacción se debilite en gran medida, por lo que aquellas mezclas con una mayor

concentración en el componente que presenta autoasociación por enlace de hidrógeno, en nuestro caso el P4HS, se hagan menos compatibles, teniendo entonces lugar una separación de fases.

También puede observarse que los valores de χ'_{23} varían con la composición del sistema, tomando valores más negativos para aquellas mezclas de composición intermedia, lo que indica que la miscibilidad en el sistema PVA+P4HS es mayor para composiciones con $\varphi_3 = 0,50$.

La dependencia generalmente observada en los valores de χ'_{23} obtenidos por IGC con la naturaleza química del disolvente, puede también apreciarse en los datos de la tabla 3.6. Esta variación se debe fundamentalmente^{34,40,57}, como ya se ha comentado en el sistema anterior, a la inadecuada aplicación de la teoría de Scott-Flory-Huggins de sistemas ternarios. Por otro lado, la variación observada no se produce al azar, sino que χ'_{23} toma valores más negativos cuanto mayor es el valor de χ_{12} con respecto al valor de χ_{13} .

3.5. CALCULOS TEORICOS.

Como ya se ha comentado anteriormente, para la determinación del parámetro de interacción polímero-polímero, χ_{23} , a partir de las medidas experimentales de la actividad de un disolvente en un sistema ternario polímero (2) + polímero (3) + disolvente (1), se aplica la relación (3.40). La utilización de esta ecuación implica dos aproximaciones bastante drásticas, como ha sido señalado por Pesci y Freed⁵⁸; en primer lugar, se desprecia la dependencia, observada experimentalmente, del parámetro de interacción con la composición de la mezcla, y en segundo lugar, se asume que la parte interaccional de la energía libre de Gibbs de mezcla, ΔG^M , para el sistema ternario, es aditiva en contribuciones binarias. Estas dos suposiciones parecen ser la causa de la fuerte dependencia del valor de χ'_{23} determinado por IGC con la naturaleza del disolvente inyectado. A fin de minimizar este efecto del disolvente en los valores del parámetro de interacción obtenidos experimentalmente para los sistemas PCL+P4HS y PVA+P4HS, se ha aplicado a los resultados obtenidos, un método propuesto recientemente en la bibliografía por Horta y col.⁵⁷, basado en la teoría de ecuación de estado de sistemas

ternarios, propuesta por Flory⁵⁹ y Patterson,⁶⁰ y que además de hacer uso del concepto de volumen libre no asume la hipótesis de aditividad. Este método conduce a la obtención del verdadero parámetro de interacción polímero-polímero χ_{23}^T , en principio independiente de la naturaleza del disolvente y que describe de forma más real la interacción entre los polímeros de la mezcla.

Para seguir el formalismo utilizado por estos autores, es necesario sustituir las fracciones en volumen, φ_i , utilizadas en la teoría de Flory-Huggins, por fracciones en segmentos, ϕ_i , obtenidas según:

$$\phi_i = \frac{\varphi_i v_i^*}{\sum \varphi_i v_i^*} \quad (3.43)$$

donde v_i^* es el volumen específico característico del componente i .

De acuerdo con las más recientes teorías de ecuación de estado, en las que está basado este método, ΔG^M viene dada por la suma de tres contribuciones: la entropía combinatorial, la energía de intercambio interaccional y el volumen libre. En la teoría de ecuación de estado, la parte no combinatorial de ΔG^M no es la suma de contribuciones binarias, sino que, todos los términos dependen simultáneamente de las propiedades del sistema ternario, dado que la variable de la que depende ΔG^M es la temperatura reducida del sistema ternario (que es diferente de la temperatura reducida de cualquiera de los sistemas binarios).

Derivando la expresión para la parte no combinatorial de ΔG^M de un sistema polímero (2) + polímero (3) + disolvente (1), escrita de acuerdo con la teoría de ecuación de estado de Flory, se obtiene el potencial químico residual del disolvente, χ_{1p} , según:

$$\chi_{1p} = \frac{\Delta\mu_1^R}{R T \phi_p^2} = \frac{P^* V^*}{R T \phi_p^2} \left[\frac{1}{\bar{V}_1} - \frac{1}{\bar{V}} - 3\bar{T}_1 \ln \frac{\bar{V}^{1/3} - 1}{\bar{V}_1^{1/3} - 1} \right] + \frac{V^*}{R T \phi_p^2 \bar{V}} \left[X_{12} \theta_2 (1-\theta_1) + X_{13} \theta_3 (1-\theta_1) - \theta_2 \theta_3 \frac{s_1}{s_2} X_{23} \right] \quad (3.44)$$

donde P^* y V^* son los parámetros característicos de los componentes puros, para la presión y el volumen molar; V_1 y T_1 las correspondientes magnitudes reducidas y V es el volumen reducido del sistema ternario; X_{ij} es la densidad de energía de intercambio interaccional, también denominada en esta teoría parámetro de interacción; θ_i y ϕ_i son las fracciones en superficie molecular y las fracciones en segmentos respectivamente y s_i es la relación entre la superficie molecular y el volumen (o número de sitios de contacto por segmento).

Puede apreciarse en la ecuación anterior que el parámetro de interacción χ_{1p} contiene un balance de términos de energía de intercambio interaccional que aparentemente es aditiva en contribuciones binarias (segundo término entre corchetes). Sin embargo, este término viene multiplicado por una magnitud ternaria, V , que destruye la aditividad; χ_{1p} contiene también otra contribución (primer término entre corchetes) que refleja la contribución del volumen libre. Este último término es también ternario y no tiene análogo en la teoría de Flory-Huggins. Si se escribe el parámetro de interacción χ_{1p} en términos de los correspondientes parámetros de interacción binarios χ_{ij} , se obtiene una expresión equivalente a la dada por la teoría de Flory-Huggins; para ello se sustituyen los términos X_{ij} por sus correspondientes expresiones, en función de los parámetros χ_{ij} , de acuerdo con lo propuesto por la teoría de ecuación de estado para el sistema binario i-j:

$$\chi_{ij} = \frac{V^*_i}{\bar{V}_{ij}} \frac{X_{ij}}{RT} \frac{\theta_j^2}{\phi_j^2} + \frac{P^*_i V^*_i}{RT \phi_j^2} \left[\frac{1}{\bar{V}_i} - \frac{1}{\bar{V}_{ij}} - 3\bar{T}_i \ln \frac{\bar{V}_{ij}^{1/3} - 1}{\bar{V}_i^{1/3} - 1} \right] \quad (3.45)$$

donde V_{ij} es el volumen reducido del sistema binario i-j.

Sustituyendo (3.45) en (3.44) se obtiene la siguiente expresión genérica propuesta por Horta y col.:

$$\chi_{1p} = \chi_{12} \frac{\tilde{V}_{12} \theta_2 \theta_p}{\tilde{V} \theta_{2B}^2} + \chi_{13} \frac{\tilde{V}_{13} \theta_3 \theta_p}{\tilde{V} \theta_{3B}^2} - \chi_{23} \frac{\tilde{V}_{23} \phi_2 \phi_3 \theta_p^2 s_1}{\tilde{V} \phi_p^2 \phi_p^2 s_3} + \Gamma \quad (3.46)$$

en esta expresión, Γ es el término de volumen libre dado por:

$$\Gamma = \frac{P^*_1 V^*_1}{R T \phi_p^2} \left[\Gamma_{1p} - \frac{\tilde{V}_{12} \theta_2 \theta_p}{\tilde{V} \theta_{2B}^2} \Gamma_{12} - \frac{\tilde{V}_{13} \theta_3 \theta_p}{\tilde{V} \theta_{3B}^2} \Gamma_{13} \right] + \frac{P^*_2 V^*_1}{R T \phi_p^2} \frac{\tilde{V}_{23} s_1}{\tilde{V} s_2} \frac{\theta_2}{\theta_3} \theta_p^2 \Gamma_{23} \quad (3.47)$$

donde

$$\Gamma_{ij} = \tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}_j^{-1} - 3\tilde{T}_i \ln \frac{(\tilde{V}_j^{1/3} - 1)}{(\tilde{V}_i^{1/3} - 1)} \quad (3.48)$$

$$\theta_{iB} = \frac{s_1 \phi_p}{s_1 \phi_1 + s_1 \phi_p} \quad i=2,3 \quad (3.49)$$

$$\theta_p = \theta_2 + \theta_3 \quad (3.50)$$

La ecuación (3.46) expresa χ_{1p} como una suma de tres términos, cada uno de los cuales contiene un parámetro de interacción diferente, más un término Γ . Esta combinación aditiva de parámetros de interacción surge de forma natural, a partir de la expresión de ΔG_M cuando se escribe de acuerdo con la teoría de ecuación de estado y no incluye ninguna suposición *a priori*, sobre la aditividad en términos binarios en ΔG^M .

Esta expresión es de validez general y no contiene ninguna simplificación, aparte de las ya implícitas en la ecuación de estado, por lo que puede aplicarse a cualquier sistema polímero-polímero-disolvente en todo el rango de composición.

En el caso de la IGC, donde $\phi_1 \rightarrow 0$, la expresión (3.46) se reduce a:

$$\chi_{1p} = \chi_{12} \frac{\bar{V}_2 \theta_2}{\bar{V}_{23}} + \chi_{13} \frac{\bar{V}_3 \theta_3}{\bar{V}_{23}} - \chi'^T_{23} \phi_2 \phi_3 \frac{s_1}{s_3} + \Gamma \quad (3.51)$$

donde $\chi'^T_{23} = (V^*_1/V^*_2)\chi^T_{23}$, siendo χ^T_{23} el verdadero parámetro de interacción polímero-polímero referido a V^*_2 .

Comparando (3.46) con la relación aditiva dada en la teoría de Flory-Huggins, expresada en fracciones en segmentos:

$$\chi_{1p} = \phi_2 \chi_{12} + \phi_3 \chi_{13} - \phi_2 \phi_3 \chi'^A_{23} \quad (3.52)$$

donde $\chi'^A_{23} = (V_1/V_2) \chi^A_{23}$ siendo χ^A_{23} el parámetro de interacción aditivo dado en la teoría de Flory-Huggins, se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{\chi'^A_{23} + \kappa}{V^*_2 s_1} = \frac{\chi^T_{23}}{V^*_2 s_3} + \frac{s_3 - s_2}{(\phi_2 s_2 + \phi_3 s_3) V^*_1 s_1} (\chi_{12} - \chi_{13}) \quad (3.53)$$

donde

$$\begin{aligned} \kappa = & \frac{V^*_2}{V^*_1} \left[\frac{T}{\phi_2 \phi_3} + \chi_{12} \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_{23}} - 1 \right) \left[\phi^{-1}_3 + \frac{s_2 - s_3}{\phi_2 s_2 + \phi_3 s_3} \right] \right] \\ & \frac{V^*_2}{V^*_1} \left[\chi_{13} \left(\frac{\bar{V}_3}{\bar{V}_{23}} - 1 \right) \left[\phi^{-1}_2 - \frac{s_2 - s_3}{\phi_2 s_2 + \phi_3 s_3} \right] \right] \end{aligned} \quad (3.54)$$

Para poder aplicar a nuestros sistemas la expresión (3.53), que permite convertir el parámetro de interacción aditivo, χ_{23}^A , en el verdadero parámetro de interacción, χ_{23}^T , ha sido necesario calcular previamente los valores de los parámetros característicos, tanto de los polímeros puros como de todos los disolventes utilizados. Para ello, se ha utilizado la ecuación de estado de un líquido puro propuesta por Flory:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \left(\frac{\tilde{v}^{1/\beta}}{\tilde{v}^{1/\beta}-1} \right) - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}} \quad (3.55)$$

donde v , P y T son las magnitudes reducidas para el volumen, la presión y la temperatura y que se relacionan con los correspondientes parámetros característicos v^* , P^* y T^* según:

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*} \quad \tilde{P} = \frac{P}{P^*} \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (3.56)$$

teniendo en cuenta que cuando se trabaja a presión atmosférica entonces $P = 0$, con lo que la ecuación de estado (3.55) se transforma en:

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{v}^{1/\beta}-1}{\tilde{v}^{4/\beta}} \quad (3.57)$$

y derivando esta expresión con respecto a T se obtiene:

$$\tilde{v}^{1/\beta} = 1 + \frac{\alpha T}{3(1+\alpha T)} \quad (3.58)$$

expresión que permite obtener v a partir del coeficiente de expansión térmica α , magnitud que se puede obtener experimentalmente. Conocido v , es posible determinar T según (3.57) y por tanto, calcular los valores de los parámetros característicos, v^* y T^* . La determinación de P^* se realiza a partir de la expresión:

$$P^* = \gamma T \tilde{v}^2 \quad (3.59)$$

donde $\gamma = \alpha/\beta$ siendo β el coeficiente de compresibilidad isoterma.

Los parámetros característicos así calculados y que se han considerado independientes de la temperatura se han recogido en las tablas 3.7 y 3.8, para los disolventes y los polímeros respectivamente, donde también se incluyen datos de volumen

molar y volumen reducido a las dos temperaturas seleccionadas para realizar este estudio, 443 K y 463 K. Además, ha sido necesario determinar s_i o relación entre la superficie molecular y el volumen de cada componente. Los valores obtenidos para los disolventes, calculados según Bondi,⁶¹ se encuentran en la tabla 3.7. Finalmente, en el caso de los polímeros, los valores de s_i se han estimado usando un modelo de cilindro para cada unidad monomérica, calculando el valor del radio a partir de la magnitud V^* o volumen característico del polímero, y determinando la longitud de la cadena en cada caso a partir de parámetros estructurales adecuados; los valores obtenidos se muestran también en la tabla 3.8.

Tabla 3.7: Parámetros de la ecuación de estado para los disolventes a las temperaturas: 443 K y 463 K.

Disolvente	T=443K		T=463K		V_1^* (cm ³ mol ⁻¹)	P_1^* (Jcm ⁻²)	T*(K)	$s \cdot 10^{-8}$ (cm ⁻¹)
	V_1 (cm ³ mol ⁻¹)	V_1	V_1 (cm ³ mol ⁻¹)	V_1				
ACE	96,74	1,7447	73,52	1,8384	55,47	599	4337	1,50
MEK	114,34	1,6593	89,59	1,7423	68,91	554	4551	1,46
DEK	133,01	1,6179	106,44	1,6986	82,21	504	4680	1,44
PRO	---	---	75,16	1,6162	60,22	454	5227	1,49
ISO	99,92	1,6372	76,92	1,7454	61,03	378	5060	1,49
IBU	---	---	92,46	1,5928	74,92	281	5334	1,45
EAC	127,29	1,7153	97,83	1,8030	74,21	600	4394	1,48
PAC	145,86	1,6549	114,92	1,7287	88,14	628	4518	1,45
BAC	162,19	1,5724	131,78	1,6317	103,15	556	4778	1,43
THF	101,11	1,5853	81,10	1,6481	63,78	550	4853	1,34
DOX	---	---	85,235	1,5616	67,27	738	4899	1,37
TOL	128,87	1,5208	106,87	1,5725	84,74	555	5051	1,25
CLB	---	---	102,24	1,5084	82,12	594	5269	1,23

Tabla 3.8: Parámetros de la ecuación de estado para los polímeros a las temperaturas: 443 K y 463 K.

Polímeros	T=443K		T=463K		v_{sp}^* (cm ³ g ⁻¹)	P* (Jcm ³)	T* (K)	$s10^{-8}$ (cm ⁻¹)
	v_{sp} (cm ³ g ⁻¹)	v_{sp}	v_{sp} (cm ³ g ⁻¹)	v_{sp}				
PCL	---	---	1,025	1,297	0,790	479	6805	0,79
P4HS	0,974	1,385	0,989	1,406	0,703	602	5570	0,54
PVA	0,923	1,293	---	---	0,714	607	6631	0,56

En la figura 3.19 se muestran los resultados obtenidos al aplicar este método al sistema PCL+P4HS, donde se ha representado $(\chi_{23}^A + \kappa)/V_2^* s_1$ frente a $\Delta\chi/V_1^* s_1$, siendo $\Delta = \chi_{12} - \chi_{13}$, para $\phi_3 = 0,23; 0,47$ y $0,72$. Puede observarse que, en todos los casos, se ha obtenido una correlación lineal aceptable. Los valores correspondientes a las pendientes de estas rectas, $s_3 - s_2 / (\phi_2 s_2 + \phi_3 s_3)$, oscilan en torno a 0,6, variando muy ligeramente con la composición; estos valores obtenidos resultan un orden de magnitud más altos que los correspondientes valores teóricos estimados utilizando un modelo de cilindro; estas diferencias podrían explicarse en base al error de los datos próximo al 20%.

A partir de los valores de las correspondientes ordenadas en el origen obtenidas de la representación gráfica, puede obtenerse el verdadero parámetro de interacción polímero-polímero χ_{23}^T/V_2^* , para cada mezcla. Los valores obtenidos para las composiciones $\phi_3 = 0,23; 0,47$ y $0,72$ han sido respectivamente: $-0,9 \times 10^{-2}$; $-0,5 \times 10^{-2}$ y $-0,2 \times 10^{-2}$ con desviaciones estándar del orden del 50%, excepto para la composición $\phi_3 = 0,72$ con un valor del 100%. Estos valores coinciden con los valores promedio de la magnitud χ'_{23}/V_1^* que, para las composiciones $\phi_3 = 0,23; 0,47$ y $0,72$, han sido $-0,9 \times 10^{-2}$; $-0,5 \times 10^{-2}$ y $-0,2 \times 10^{-2}$ con desviaciones estándar respectivamente del 20%, 50% y 75%; este resultado no es lógico si se tiene en cuenta la gran variedad de disolventes utilizados para realizar este estudio, de muy distintos grados de interacción con los homopolímeros puros y sus mezclas. En cualquier caso, los valores negativos obtenidos para los distintos parámetros de interacción reflejan la existencia de una interacción favorable tipo enlace de hidrógeno entre ambos polímeros, que da origen a la miscibilidad del sistema. Además, los valores

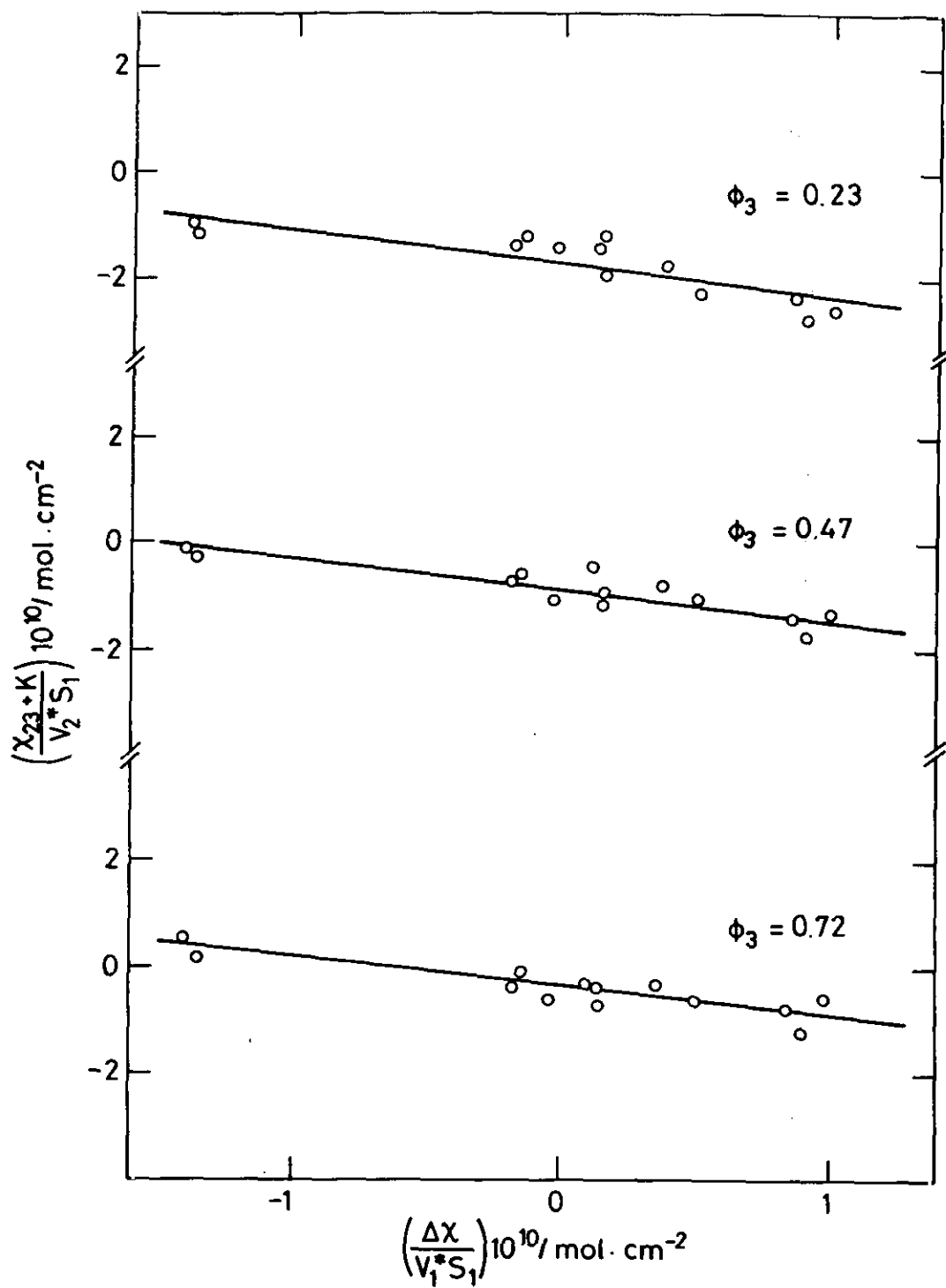


Figura 3.19: Representación gráfica $\chi^{A_{23}} + \kappa / V_2^* S_1$ vs. $\Delta \chi / V_1^* S_1$, siendo $\Delta \chi = \chi_{12} - \chi_{13}$, para el sistema PCL + P4HS.

de χ_{23}^T varían con la composición de la mezcla, tomando valores más negativos para la composición más rica en PCL, $\phi_3 = 0,23$.

Por último, la aplicación de la ecuación (3.53) en su forma simplificada ($\kappa=0$), proporciona para χ_{23}^T/V_2^* los siguientes valores: $-0,65 \times 10^{-2}$; $-0,3 \times 10^{-2}$ y $-0,9 \times 10^{-2}$ para $\phi = 0,23$; $0,47$ y $0,72$ respectivamente, valores ligeramente más positivos que los obtenidos teniendo en cuenta el término de volumen libre, κ , lo que indica que para el sistema PCL+P4HS, la contribución debida al término de volumen libre es despreciable.

En la figura 3.20 se muestran los resultados obtenidos al aplicar este método al sistema PVA+P4HS, donde se ha representado $(\chi_{23}^A + \kappa)/V_2^* s_1$ frente a $\Delta\chi/V_1^* s_1$, siendo $\Delta\chi = \chi_{12} - \chi_{13}$, para cada una de las composiciones estudiadas: $0,35$, $0,37$; $0,50$ y $0,75$ expresadas en fracciones en segmentos, ϕ_3 . Se puede apreciar que para las tres primeras composiciones de menor contenido en P4HS se obtiene una correlación lineal aceptable. De acuerdo con la ecuación (3.53), las pendientes de estas rectas deben corresponder a $s_3 - s_2/(\phi_2 s_2 + \phi_3 s_3)$. Si se tiene en cuenta que s_2 y s_3 , para este sistema, tienen valores semejantes (entre $0,5$ y $0,6$), las pendientes obtenidas sólo variarán ligeramente con la composición de la mezcla, tal y como puede observarse en esta representación gráfica. Los valores numéricos obtenidos para esas pendientes oscilan en torno a $-0,6$, resultando un orden de magnitud más altas que los correspondientes valores teóricos que se han estimado utilizando un modelo de cilindro; estas diferencias podrían explicarse en base al error experimental de los datos, próximo al 20%.

A partir de las correspondientes ordenadas en el origen obtenidas de la representación gráfica, ha sido posible obtener el verdadero parámetro de interacción para

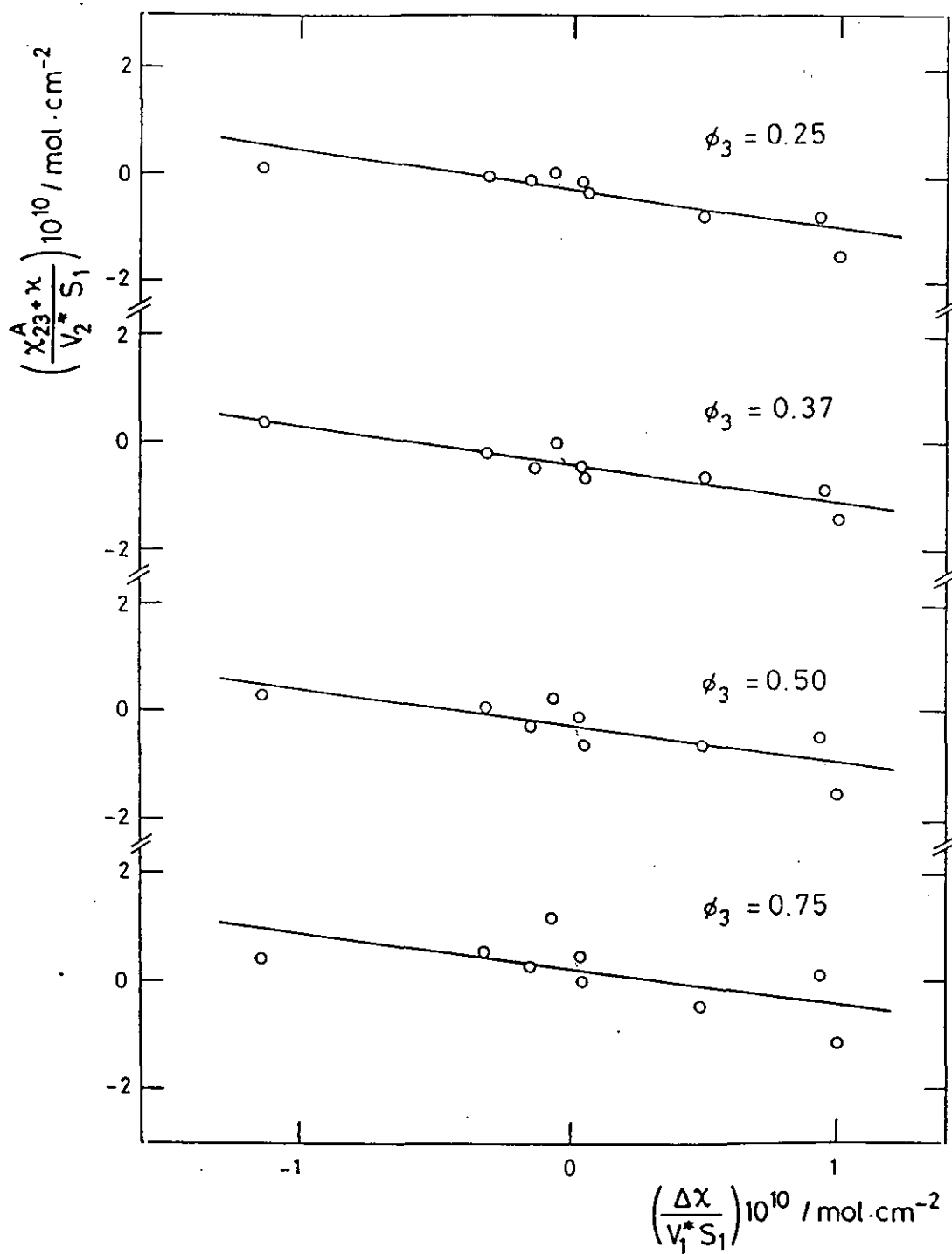


Figura 3.20: Representación gráfica $\chi_{23}^A + \kappa / V_2^* S_1$ vs. $\Delta\chi / V_1^* S_1$, siendo $\Delta\chi = \chi_{12} - \chi_{13}$, para el sistema PVA + P4HS.

cada mezcla, χ_{23}^T/V_2^* . Los valores calculados han sido: $-0,1 \times 10^{-2}$; $-0,22 \times 10^{-2}$; $-0,1 \times 10^{-2}$ y $0,1 \times 10^{-2}$ para $\phi_3 = 0,25$; $0,37$; $0,50$ y $0,75$, respectivamente, siendo las desviaciones estándar calculadas para estos valores del orden del 50% e incluso mayor, del orden del 125%, en el caso de la columna con $\phi_3 = 0,75$. Aunque la magnitud de estos errores es importante, es necesario también tener en cuenta que los parámetros de interacción aditivos, χ'_{23} , dados para este sistema en la tabla 3.4 muestran una muy notable dispersión; así los valores promedios de la magnitud χ'_{23}/V_1^* obtenidos han sido: $-0,2 \times 10^{-2}$; $-0,6 \times 10^{-2}$; $-0,3 \times 10^{-2}$ y $0,3 \times 10^{-2}$, para las composiciones $\phi_3 = 0,25$; $0,37$; $0,50$ y $0,75$, con desviaciones estándar de 500%, 100%, 300% y 600%, respectivamente.

Los valores negativos de χ_{23}^T/V_2^* obtenidos para este sistema, ponen de manifiesto la miscibilidad entre ambos polímeros en la mezcla con base en una interacción favorable tipo enlace de hidrógeno; además, la variación de χ_{23}^T/V_2^* en función de la composición de la mezcla indica que este sistema se hace más miscible para composiciones intermedias. El valor positivo obtenido en el caso de la composición con $\phi_3 = 0,75$ indica una interacción desfavorable a la temperatura de 170°C , que podría ser la causa de una incipiente separación de fases.

Finalmente, si se aplica la ecuación (3.53) haciendo $\kappa = 0$, que implica despreciar las diferencias de volúmenes libres existentes entre los polímeros y sus mezclas, se obtienen los valores de χ_{23}^T/V_2^* : $0,00$; $-0,18 \times 10^{-2}$; $-0,1 \times 10^{-2}$ y $0,1 \times 10^{-2}$ para $\phi_3 = 0,25$; $0,37$; $0,50$ y $0,75$, respectivamente. Estos valores son ligeramente más positivos que los valores correspondientes calculados a partir de la ecuación (3.53) sin introducir ninguna modificación, por lo que se puede concluir que la contribución debida al volumen libre, incluido en el término κ , es poco significativo para el sistema PVA+P4HS.

Simultáneamente a la realización de este trabajo,⁶² se ha propuesto en la bibliografía un nuevo método, elaborado por Deshpande y col.⁶³, que permite evaluar el parámetro de interacción polímero-polímero en mezclas poliméricas a partir de medidas experimentales realizadas en sistemas ternarios polímero-polímero-disolvente, tratando de eliminar la dependencia, observada generalmente en este tipo de estudios, del valor del parámetro de interacción con la naturaleza del disolvente inyectado. Este método es mucho más simple

que el propuesto por Horta y col⁵⁷. ya que no hace uso de parámetros de ecuación de estado, y está basado en la ecuación (3.22) dada por Su y Patterson, modificada de la siguiente forma:

$$\frac{\chi_{1p}-\chi_{13}}{V_1} = \frac{\chi_{12}-\chi_{13}}{V_1} \frac{\chi_{23}}{V_2} \varphi_2 \varphi_3 \quad (3.60)$$

que permite calcular χ_{23}/V_2 , a partir de la ordenada en el origen de la representación lineal de $(\chi_{1p}-\chi_{13})/V_1$ vs. $(\chi_{12}-\chi_{13})/V_1$.

En la figura 3.21 se muestran las representaciones gráficas correspondientes al sistema PCL+P4HS, para todas las composiciones estudiadas. Se puede observar que en todos los casos se ha obtenido una buena correlación lineal. A partir de las correspondientes ordenadas en el origen de dichas representaciones se han calculado los siguientes valores de $\chi_{23}/V_2 = -0,97 \times 10^{-2}$; $-0,76 \times 10^{-2}$ y $-0,18 \times 10^{-2}$, para las composiciones $\varphi_3 = 0,24$; $0,49$ y $0,74$, respectivamente. Estos valores son comparables a los obtenidos por el método de Horta y col., teniendo en cuenta la contribución del término de volumen libre, aunque resultan ligeramente más negativos y muestran, además, la misma variación con la composición de la mezcla, obteniéndose el valor más negativo del parámetro de interacción para la composición $\varphi_3 = 0,24$.

En la figura 3.22 se muestran las representaciones gráficas correspondientes al sistema PVA+P4HS, para cada composición estudiada, φ_3 . De nuevo, se puede observar que en todos los casos se ha obtenido una buena correlación lineal. A partir de las correspondientes ordenadas en el origen de dichas representaciones, se han calculado los siguientes valores del parámetro de interacción $\chi_{23}/V_2 = -0,03 \times 10^{-2}$; $-0,30 \times 10^{-2}$; $-0,16 \times 10^{-2}$ y $0,23 \times 10^{-2}$, para las composiciones $\varphi_3 = 0,26$; $0,38$; $0,51$ y $0,76$, respectivamente. Estos resultados son también comparables a los obtenidos al aplicar el método de Horta y col. teniendo en cuenta la contribución del término de volumen libre, aunque proporciona valores más negativos del parámetro de interacción para las composiciones intermedias, más miscibles. Para la composición $\varphi_3 = 0,76$ también se obtiene un valor positivo para el

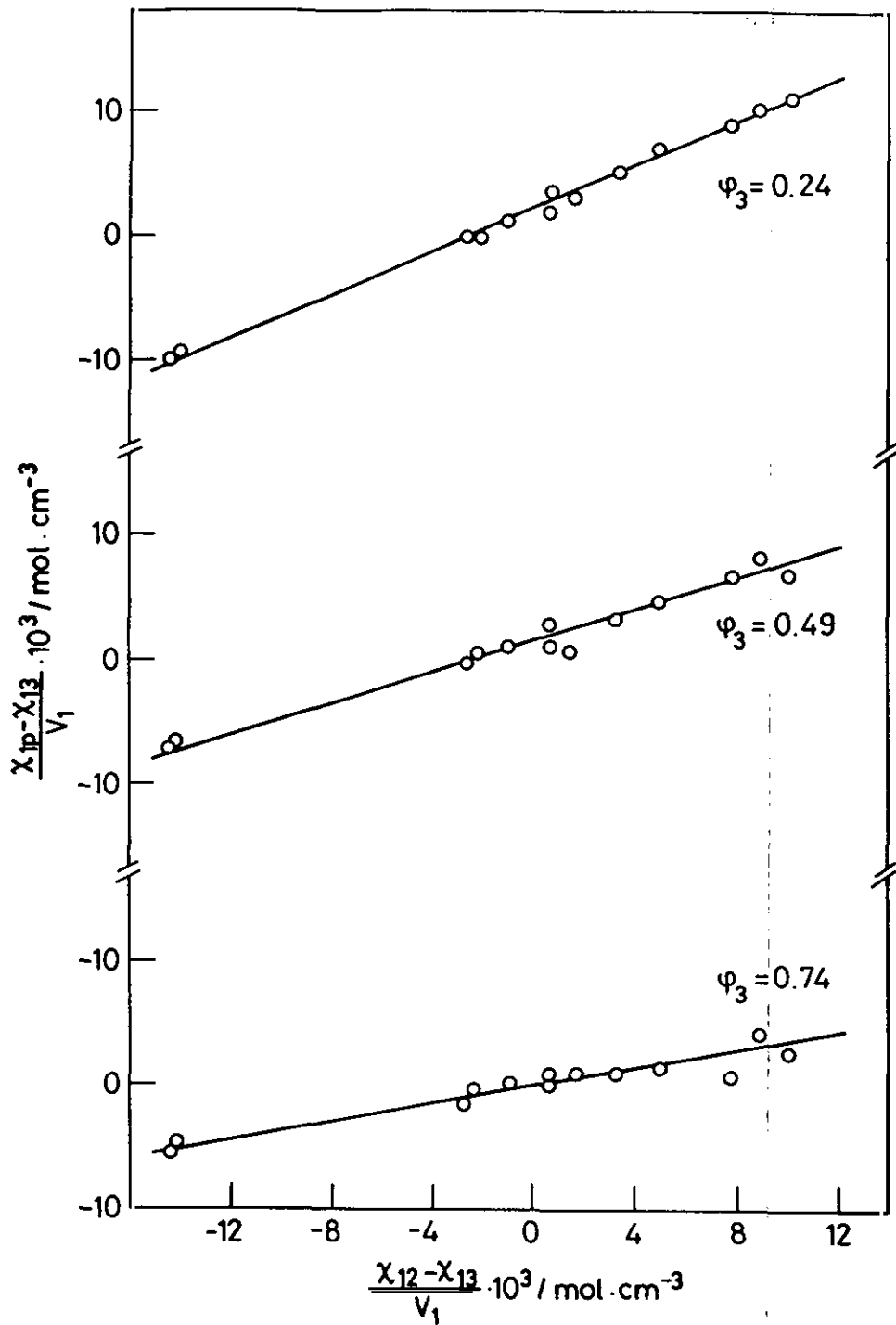


Figura 3.21: Representación gráfica $\chi_{1p} - \chi_{13} / V_1$ vs. $\chi_{12} - \chi_{13} / V_1$ para el sistema PCL + P4HS.

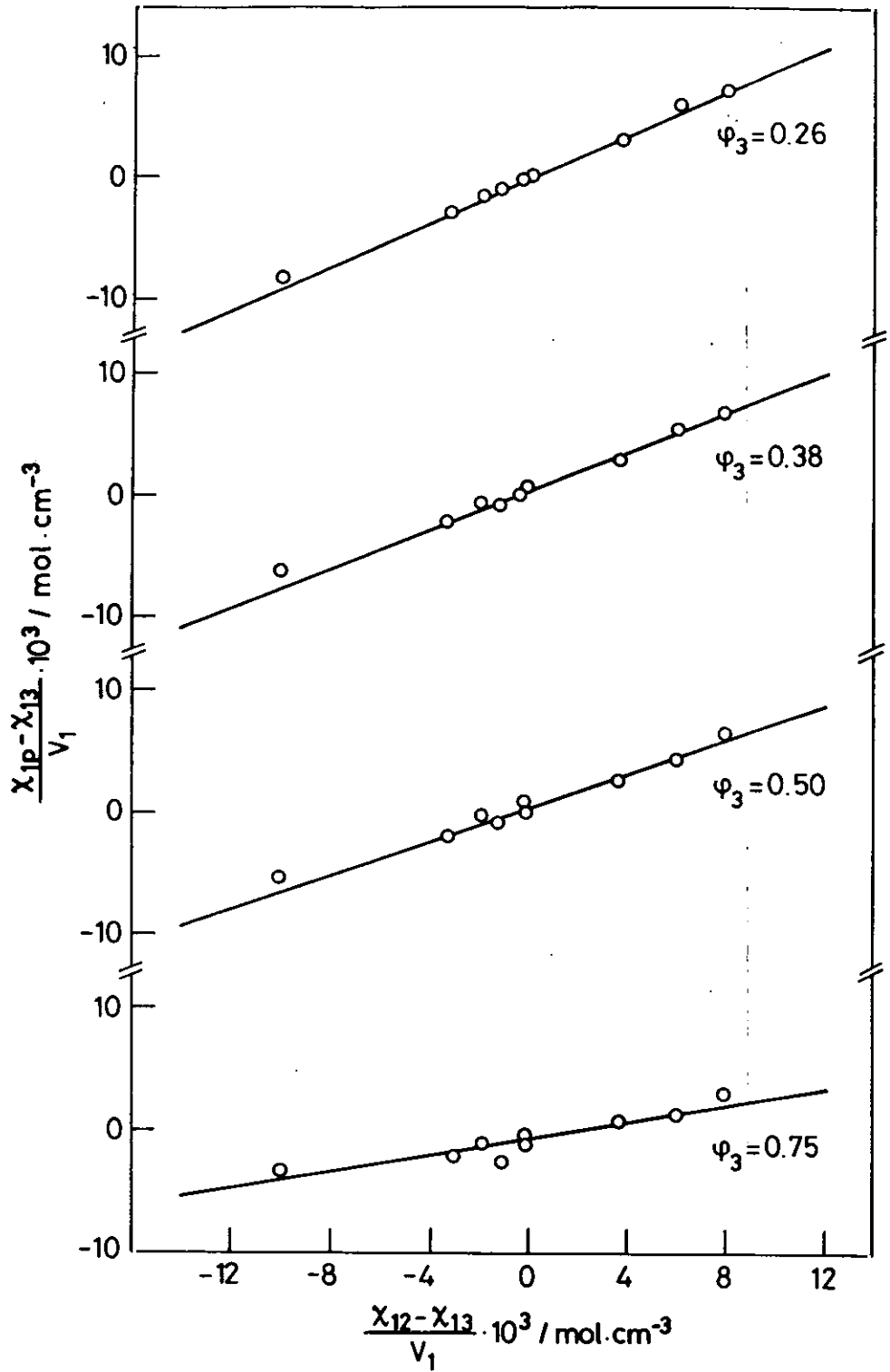


Figura 3.22: Representación gráfica $\chi_{1p} - \chi_{13}/V_1$ vs. $\chi_{12} - \chi_{13}/V_1$ para el sistema PVA + P4HS.

parámetro de interacción positivo, que indica una interacción desfavorable en este sistema para dicha composición, a la temperatura de 170 °C.

En la tabla 3.9 se han resumido los valores del parámetro de interacción polímero-polímero χ_{23}/V_2 determinados: a) por calorimetría diferencial de barrido, DSC, a una temperatura $T = 335$ K o temperatura de fusión del componente cristalino, PCL y b) por cromatografía de gases inversa, IGC, a una temperatura $T = 463$ K y según distintas composiciones expresadas como ω_2 , o fracción en peso del componente cristalino en la mezcla. Se han incluido en esta tabla la media de los valores aditivos, $\langle \chi'_{23}/V_2 \rangle$, los valores teóricos calculados según el método de Horta y col., χ^T_{23}/V_2^* , y según el método de Desphande y col., $(\chi_{23}/V_2)^D$.

Tabla 3.9: Parámetros de interacción polímero-polímero para el sistema PCL(2) + P4HS(3) determinados por DSC a 335 K y por IGC a 469 K para distintas composiciones, ω_2 .

	DSC	IGC		
T(K)	335	463		
ω_2	0,7-1	0,75	0,50	0,25
$\langle \chi'_{23}/V_2(\text{cm}^3/\text{mol}) \rangle$	$-1,1 \times 10^{-2}$	$-1,2 \times 10^{-2}$	$-0,7 \times 10^{-2}$	$-0,2 \times 10^{-2}$
$\chi^T_{23}/V_2^* (\text{cm}^3/\text{mol})$	---	$-0,9 \times 10^{-2}$	$-0,5 \times 10^{-2}$	$-0,2 \times 10^{-2}$
$(\chi_{23}/V_2)^D (\text{cm}^3/\text{mol})$	---	$-1,0 \times 10^{-2}$	$-0,8 \times 10^{-2}$	$-0,2 \times 10^{-2}$

En la tabla 3.10 se han resumido los valores medios de los parámetros de interacción aditivos, $\langle \chi_{23}/V_2 \rangle$, determinados experimentalmente por IGC, a la temperatura $T=443$ K, para el sistema PVA+P4HS, según distintas composiciones expresadas como fracción en peso del componente 2, ω_2 . También se han incluido los valores teóricos calculados según el método de Horta y col., χ^T_{23}/V_2^* , y según el método de Desphande y col., $(\chi_{23}/V_2)^D$.

Tabla 3.10: Parámetros de interacción polímero-polímero para el sistema PVA(2) + P4HS(3), determinados por IGC a 443 K para distintas composiciones, ω_2 .

PVA + P4HS	IGC			
T (K)	443			
ω_2	0,75	0,63	0,50	0,25
$\langle \chi_{23}/V_2 \text{ (cm}^3/\text{mol)} \rangle$	$-0,03 \times 10^{-2}$	$-0,3 \times 10^{-2}$	$-0,17 \times 10^{-2}$	$0,2 \times 10^{-2}$
$\chi_{23}^T/V_2^* \text{ (cm}^3/\text{mol)}$	$-0,1 \times 10^{-2}$	$-0,2 \times 10^{-2}$	$-0,1 \times 10^{-2}$	$0,1 \times 10^{-2}$
$(\chi_{23}/V_2)^D \text{ (cm}^3/\text{mol)}$	$-0,03 \times 10^{-2}$	$-0,3 \times 10^{-2}$	$-0,16 \times 10^{-2}$	$0,2 \times 10^{-2}$

A partir de los datos contenidos en las tablas 3.9 y 3.10 puede concluirse:

a) Los valores negativos de los parámetros de interacción polímero-polímero obtenidos para los dos sistemas permite confirmar la miscibilidad de los mismos, con base en una favorable interacción del tipo enlace de hidrogeno, tal y como ya se había demostrado en los estudios de Tg realizados por calorimetría diferencial de barrido, DSC. Además, el parámetro de interacción obtenido para el sistema PCL+P4HS es en todos los casos, ligeramente más negativo con respecto al sistema PVA+P4HS.

b) En los dos sistemas, el parámetro de interacción polímero-polímero depende de la composición de la mezcla, alcanzandose la máxima miscibilidad a las composiciones intermedias ($\omega_2=0,50$) en el caso del sistema PVA+P4HS y a las composiciones más ricas en PCL ($\omega_2=0,75$) en el caso del sistema PCL+P4HS.

c) El valor positivo del parámetro de interacción polímero-polímero obtenido para la composición $\omega_2=0,25$ en el sistema PVA+P4HS, indica una interacción desfavorable en este sistema a T=443 K que podría dar lugar a una posible incipiente separación de fases.

d) Para el sistema PCL+P4HS, aunque los valores de χ_{23}/V_2 determinados experimentalmente por ambas técnicas corresponden a dos temperaturas distintas, 335 K y 463 K, los valores obtenidos son siempre negativos y del mismo orden de magnitud.

Además, el valor del parámetro de interacción determinado por calorimetría diferencial de barrido, que se ha supuesto independiente de la composición, está en buena concordancia con el valor del parámetro de interacción determinado cromatográficamente que corresponde a la composición $\omega_2=0,75$, de mayor contenido en PCL.

e) Para el sistema PVA+P4HS, se han podido comparar los valores de los parámetros de interacción polímero-polímero, determinados en este estudio por IGC a 443 K, con los valores de los parámetros de interacción obtenidos para este mismo sistema, a partir de medidas de presión de vapor, realizadas en el sistema ternario PVA+P4HS+ acetona, en el rango de temperaturas de 293 K - 318 K y para composiciones comprendidas en el intervalo $\varphi_3=0,6-0,1$. A partir de los valores de χ_{12} , χ_{13} y χ_{1p} obtenidos por esta última técnica, se han calculado, aplicando la hipótesis de aditividad, los valores de χ'_{23} , que muestran una aceptable correlación con los valores de χ'_{23} obtenidos en este trabajo. Así, por ejemplo, para la composición $\chi_3 = 0,62$, el parámetro de interacción obtenido por medidas de presión de vapor es $\chi'_{23} (\varphi_3 \rightarrow 1) = -2,1$, comparable con los valores $\chi'_{23} = -0,88$ para $\varphi_3=0,76$ y $\chi'_{23} = -1,15$ para $\varphi_3=0,51$, determinados en acetona, por IGC a 443 K. este resultado es coherente, puesto que, al aumentar la temperatura se rompen las interacciones por enlace de hidrogeno, por lo que el parámetro de interacción tendería a hacerse mayor.

f) Resaltar que en estos casos, el valor medio de los parámetros de interacción aditivos son similares a los extrapolados por los métodos de Horta y Col y de Desphande, dado que el conjunto de disolventes elegidos presenta un amplio espectro de $\Delta\chi$ pasando de positivos a negativos. Que en los casos en los que se utilizan disolventes con $\Delta\chi$ más restringido no es de extrañar que la media de valores aditivos no coincida con los valores extrapolados.

g) Por último, hay que destacar que la buena concordancia obtenida entre los parámetros de interacción determinados por ambos métodos de extrapolación de IGC y los determinados experimentalmente por descenso del punto de fusión y por presión de vapor para ambos sistemas no sólo da fiabilidad a los resultados sino que confirma que los métodos de extrapolación de los datos de IGC de Horta y col. y de Desphande son

acertados para la obtención del parámetro de interacción polímero-polímero independiente del disolvente y característico de la mezcla.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- O. Smidsred, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **2**, 279, (1969).
- 2.- D.D. Deshpande, D. Patterson, H.P. Schreiber, C.S. Su, *Macromolecules*, **7**, 530, (1974).
- 3.- T.W. Card, Z.Y. Al-Saigh, P. Munk, *J. Chromatogr.*, **30**, 261, (1984).
- 4.- T.W. Card, Z.Y. Al-Saigh, P. Munk, *Macromolecules*, **18**, 1030, (1985).
- 5.- P.Munk, Z.Y. Al-Saigh, T.W.Card, *Macromolecules*, **18**, 2196, (1985).
- 6.- A.B. Littlewood, C.S.G. Phillips and D.T. Price, *J. Chem. Soc.*, 1480, (1955)
- 7.- P.E. Porter, C.H. Deal, F.H. Stross, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2999, (1956).
- 8.- C.L. Young, *Chromatogr. Rev.*, **10**, 129, 1968.
- 9.- D. Patterson, Y.B. Tewari, H.P. Schreiber, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **4**, 536, (1971).
- 10.- A.J. Ashworth, G.F. Cien, D.L. Furio, D.M. Hooker, M.M. Kopečni, R.J. Laub, G.J. Price, *Macromolecules*, **17**, 1090, (1984).
- 11.- H. Tompa, "Polymer Solutions", Butterworths, London, (1956).
- 12.- R.L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 268, (1949).
- 13.- A.J.B. Cruickshank, B.W. Gainey, C.P. Hicks, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1014, (1969).
- 14.- D.G. Gray, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **7**, 244, (1974).
- 15.- G.J. Courial, D.G. Gray, *Macromolecules*, **8**, 916, (1975).
- 16.- W.E. Hammers, C.L. Ligny, *Rev. Trav. Chem.*, **90**, 912, (1971).
- 17.- P. Munk, Z.Y. Al-Saigh, T.W. Card, *Macromolecules*, **18**, 2201, (1985).
- 18.- M.A. LLorente, C. Menduiña, A. Horta, *J. Polym. Sci.*, **68**, 228, (1980).
- 19.- M.A. LLorente, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, (1978).
- 20.- M.N. Gómez, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, (1990).
- 21.- A.N. Stein, J.E. Guillet, *Ibid.*, **3**, 102, (1970).
- 22.- D.G. Gray, J.E. Guillet, *Ibid.*, **4**, 129, (1971).
- 23.- J.M. Braun, J.E. Guillet, *Adv. Polym. Sci.*, **21**, 107, (1976).
- 24.- J.E.G. Lipson, J.E. Guillet, in "Developements in Polymer Characterization", Vol 3 (J.V. Dawkins, ed), Applied Science Publishers, London, (1982).
- 25.- J.M. Braun, A. Lavoie, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **8**, 311, (1975).

- 26.- J.M. Braun, J.E. Guillet, *Ibid.*, **8**, 882, (1975).
- 27.- R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed. Mc Graw Hill, New York, (1979).
- 28.- J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakana, "Techniques of Chemistry", Vol 2, "Organic Solvents", 4th ed. John Wiley & Sons, New York, (1980).
- 29.- A. Kumagai, H. Iwasaki, *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 261, (1979).
- 30.- J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice Hall Inc, New Jersey, (1986).
- 31.- D.D. Deshpande, D.Patterson, H.P. Schreiber, C.S. Su, *Macromolecules* **7**,530,(1974)
- 32.- C.S. Su, D. Patterson, *Macromolecules*, **10** 708, (1977).
- 33.- C.S. Su, D. Patterson, H.D. Schreiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1025, 1976.
- 34.- O. Olabisi, *Macromolecules*, **8**, 316, (1975).
- 35.- G. Dipaola-Baranyi, P. Degre, *Macromolecules*, **14**, 1453, (1981).
- 36.- G. Dipaola-Baranyi, *Macromolecules*, **14**, 683, (1981).
- 37.- D.J. Walsh, J.G. Mc Keown, *Polymer*, **21**, 1335, (1980).
- 38.- D.J. Walsh, J.S. Higgins, S. Rostami, K. Weerapererima, *Macromolecules*, **16**, 391, (1983).
- 39.- Z.Y. Al-Saigh, P. Munk, *Macromolecules*, **17**, 803, (1984).
- 40.- M.J. El-Hibri, W. Cheng, P. Munk, *Macromolecules*, **21**, 3458, (1988).
- 41.- M. Iriarte, E. Espi, A. Etxeberria, M. Valero, M.J. Fernández-Berridi, J.J. Iruin, *Macromolecules*, **24**, 5546, (1991).
- 42.- Z.Y. Al-Saigh, D. Chen, *Macromolecules*, **24**, 3788, (1991).
- 43.- J. Brandup, E.H. Immergut, "Polymer Handbook", 2^o Ed. Wiley IntreSc. N.Y. (1975).
- 44.- G. Luengo, G. Rojo, R.G. Rubio, M.G. Prolongo, R.M. Masegosa, *Macromolecules*, **24**, 1315, (1991).
- 45.- G. Luengo, I.G. Sánchez (comunicación privada).
- 46.- V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari, C. Borri, *Eur. Polym. J.*, **8**,449,(1972).
- 47.- T. Nishi, T.T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909, (1975).
- 48.- E.J. Moskala, D.F. Varnell, M.M. Coleman, *Polymer*, **26**,228,(1985).
- 49.- B. Riedl, R.E. Prud'Homme, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **24**, 2565, (1986).

- 50.- B.M. Mandal, C. Bhattacharya, S.N. Bhattacharya, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A26(1)**, 175, (1989).
- 51.- J.M.G. Palanco, A. Sanchis, M.G. Prolongo, R.M. Masegosa y R.G. Rubio. Abstracts , III European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials, Octubre 1-5, (1990).
- 52.- A. Sanchis, R.M. Masegosa, R.G. Rubio y M.G. Prolongo, *Eur. Polym. J.* (en publicación).
- 53.- M.M. Coleman, P.C. Painter, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **20**, 255, (1984).
- 54.- E.J. Moskala, S.E. Howe, P.C. Painter, M.M. Coleman, *Macromolecules*, **17**, 1671, (1984).
- 55.- M.M. Coleman, A.M. Lichkus, P.C. Painter, *Macromolecules*, **22**, 586, (1989).
- 56.- E.J. Moskala, D.F. Varnell, M.M. Coleman, *Polymer*, **26**, 228, (1985).
- 57.- M.G. Prolongo, R.M. Masegosa, A. Horta, *Macromolecules*, **22**, 4643, (1989).
- 58.- A.I. Pesci, K.F. Freed, *J. Am. Chem. Phys.*, **90**, 2017, (1989)
- 59.- P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833,(1965).
- 60.- J. Biros, L. Zeman, D. Patterson, *Macromolecules*, **3**, 4,(1971).
- 61.- Landotti-Bornstret, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology"; Springer-Verlag, Berlin, (1976).
- 62.- E.G. Lezcano, C. Salom Coll, M.G. Prolongo, *Macromolecules*, **25**, 6849, (1992).
- 63.- A.M. Farooque, D.D. Desphande, *Polymer*, **33**, 5005,(1992).

4. FLUORESCENCIA.

4.1 INTRODUCCION A LA FOTOFISICA DE POLIMEROS

La fluorescencia puede definirse como la emisión de radiación electromagnética debida a un tránsito entre dos estados de idéntica multiplicidad. Tradicionalmente, la espectroscopía de fluorescencia se ha utilizado en el estudio de macromoléculas biológicas y solo durante los últimos años ha adquirido un importante desarrollo en la investigación de polímeros sintéticos.

Para la comprensión de la fluorescencia de polímeros sintéticos^{1,2} es necesario conocer cuales son los principales procesos fotofísicos que desactivan los estados electrónicamente excitados (y la escala de tiempos a la que ocurren), para compuestos modelos de bajo peso molecular, ya que son en principio equivalentes a las largas cadenas poliméricas. Estos procesos se resumen en el diagrama de estados de Jablonskii que se muestra en la figura 4.1.

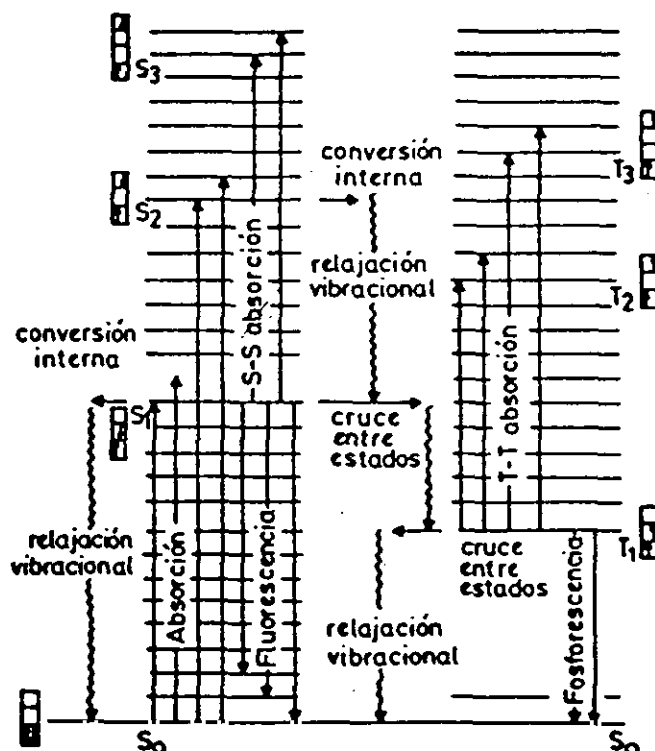


Figura 4.1: Diagrama de estados de Jablonskii

4.1.1 Procesos unimoleculares

Todos los procesos que se muestran en el diagrama de Jablonskii son unimoleculares. Supóngase una molécula M que ha alcanzado el estado singlete excitado y dentro de él, el nivel vibracional fundamental, ${}^1M_0^*$, donde el superíndice 1 indica la multiplicidad, * denota el estado excitado y 0 hace referencia al exceso de energía vibracional del estado, en este caso cero. Los distintos procesos que involucran a este estado excitado se resumen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Procesos fotofísicos que involucran a un estado singlete excitado y sus correspondientes constantes de velocidad, k .

	Proceso	Constante de velocidad
$M + h\nu \rightarrow {}^1M_0^*$	Absorción	$\sim I_a$
${}^1M_0^* \rightarrow M + h\nu_F$	Fluorescencia	k_F
${}^1M_0^* \rightarrow {}^3M_m^*$	Cruce de estados	k_{ISC}
${}^1M_0^* \rightarrow M_m$	Conversión interna	k_{IC}
${}^1M_0^* \rightarrow \text{productos}$	Reacción	k_D

De todos los procesos fotofísicos mencionados en la tabla anterior hay que destacar el de la fluorescencia o emisión de radiación debida a la transición entre dos estados de idéntica multiplicidad ($S_1 \rightarrow S_0$). Las longitudes de onda de la radiación fluorescente emitida se extiende siempre a valores más altos que los correspondientes a la radiación absorbida. En muchos compuestos, puede observarse un solapamiento entre las longitudes de onda más cortas de la emisión de fluorescencia y las longitudes de onda más altas absorbidas por la misma molécula. Cuando el espectro obtenido al iluminar una sustancia se representa en una escala de longitudes de onda o frecuencias, los espectros de absorción y de fluorescencia son, en general, imágenes especulares.

Si se supone que la iluminación actúa de forma continua sobre la molécula considerada, es decir, que I_a (o número de fotones absorbidos por segundo) no depende

del tiempo y que se cumple la hipótesis del estado estacionario, se pueden deducir una serie de relaciones muy útiles. Si la velocidad de formación del estado excitado ${}^1M_0^*$ coincide con la velocidad de desaparición del mismo, entonces:

$$d\frac{[{}^1M_0^*]}{dt} = I_a - (k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_D)[{}^1M_0^*] = 0 \quad (4.1)$$

y, por tanto, la concentración de ${}^1M_0^*$ en el estado estacionario $[{}^1M_0^*]_{ss}$ es:

$$[{}^1M_0^*]_{ss} = \frac{I_a}{k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_D} \quad (4.2)$$

Por otra parte, una magnitud muy útil en fotoquímica es el rendimiento cuántico primario, ϕ , que se define como el cociente entre la velocidad de cualquier proceso fotofísico y la velocidad de absorción de fotones. Si se considera la fluorescencia como ejemplo:

$$\phi_F = \frac{k_F [{}^1M_0^*]}{I_a} \quad (4.3)$$

y sustituyendo la relación (4.2) en (4.3) se obtiene:

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_D} \quad (4.4)$$

así pues, un rendimiento cuántico es un cociente de constantes de velocidad.

Cuando I_a no es constante con el tiempo, es decir, cuando sobre un sistema molecular simple incide una radiación pulsada, la población del estado excitado decae de acuerdo con la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{-d[{}^1M_0^*]}{dt} = (k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_D)[{}^1M_0^*] \quad (4.5)$$

La integración de esta ecuación indica que la población del estado excitado disminuye exponencialmente con el tiempo. Se define el tiempo de vida, τ , como el tiempo

que tarda la concentración de moléculas excitadas, [${}^1M_0^*$], en alcanzar el valor de e^{-1} , respecto al valor original. Este tiempo de vida es el que puede medirse experimentalmente:

$$\tau_F^{-1} = k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_D \quad (4.6)$$

Conviene indicar que el tiempo de vida de fluorescencia τ_F no debe confundirse con la magnitud conocida como tiempo de vida radiativo o natural, τ_R , de cualquier estado. Este es el tiempo de vida del estado excitado, si este decayera exclusivamente por un proceso radiativo, y este tiempo τ_R claramente guarda relación con la constante de velocidad de fluorescencia.

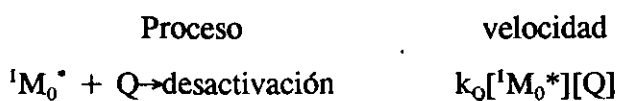
$$\tau_R^{-1} = k_F \quad (4.7)$$

$$\tau_F = \tau_R \Phi_F \quad (4.8)$$

$$k_F = \frac{\Phi_F}{\tau_F} \quad (4.9)$$

4.1.2 Procesos bimoleculares

En todo lo expuesto anteriormente se ha considerado que en el proceso de excitación de la molécula, no implicaba a ninguna otra molécula durante todo el tiempo de vida del estado excitado. Esta es una suposición no realista y enteramente inapropiada en el caso de polímeros, donde van a predominar los encuentros bimoleculares, que pueden conducir por ejemplo a una desactivación a través de la formación de complejos:



Por tanto, en un medio fluido en el que la desactivación es un proceso controlado por la difusión, la velocidad de desactivación es la dada por la expresión anterior y en consecuencia, las expresiones dadas anteriormente para el rendimiento cuántico y el tiempo de vida se modifican según:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_D + k_Q[Q]} \quad (4.10)$$

$$\tau_F^{-1} = k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_D + k_Q[Q] \quad (4.11)$$

Evidentemente, la expresión (4.9) sigue cumpliéndose, pero con el fin de cuantificar las interacciones bimoleculares se puede deducir una expresión más adecuada sin más que redefinir las magnitudes $[\phi_F]_0$ y $(\tau_F)_0$, es decir, el rendimiento cuántico de fluorescencia y el tiempo de vida respectivamente, cuando $[Q] = 0$. Así:

$$[\phi_F]_0 = k_f (\tau_F)_0 \quad (4.12)$$

Dividiendo la ecuación (4.12) entre la ecuación (4.10), se obtiene una de las formas de la ecuación de Stern-Volmer, que relaciona los rendimientos cuánticos de un proceso, en este caso fluorescencia, con la concentración molar de desactivante:

$$\frac{[\phi_F]_0}{\phi_F} = 1 + k_Q(\tau_F)_0[Q] \quad (4.13)$$

Los principales procesos de desactivación bimoleculares se resumen a continuación:

1. Reacción química
2. Aumento del decaimiento no radiativo
3. Transferencia de energía electrónica
4. Formación de complejos (excímeros y exciplejos)

De todos los procesos mencionados, los más importantes en el estudio de macromoléculas son los denominados de formación de complejos (excímeros y exciplejos), dado que este tipo de interacciones bimoleculares pueden preceder a cualquiera de los otros tres tipos de procesos.

4.1.3 Formación de complejos. Definición de excímeros

Las moléculas pueden formar complejos moleculares en disolución y en el estado sólido. Por lo general, estos complejos se forman entre moléculas dadoras yceptoras de electrones, entre las que se establece una cesión parcial o total de electrones. Estos complejos, denominados de transferencia de carga, son estables en el estado fundamental y pueden ser fácilmente detectados por espectroscopía de absorción. Existen, sin embargo, un gran número de compuestos que no forman complejos de transferencia de carga en el estado fundamental, pero que sí forman tales complejos en estados electrónicos excitados, de los que se pueden distinguir dos tipos:

- Exciplejos o complejos moleculares de transferencia de carga que se forman entre el estado excitado de una molécula y el estado fundamental de otra molécula de distinta clase. Su espectro de fluorescencia se caracteriza por presentar una banda ancha, no estructurada y localizada a una longitud de onda más larga (desplazamiento hacia el rojo) que la que presenta el espectro de la molécula no complejada.

- Excímeros o complejos formados entre el estado excitado de una molécula y el estado fundamental de otra molécula de la misma especie. Los excímeros son únicamente estados complejos excitados que se diferencian de los dímeros excitados en que los primeros son inestables en el estado fundamental a causa de las interacciones repulsivas entre cromóforos a distancias pequeñas.

Los excímeros se forman en el estado sólido o en disoluciones líquidas, si las estructuras cristalinas o las conformaciones de cadenas permiten un solapamiento de los planos moleculares de las moléculas que forman el complejo, que por absorción directa de radiación o por transferencia de energía de otra molécula excitada próxima, conduce a la formación de un excímero. La formación de excímero es un fenómeno frecuentemente observado en moléculas aromáticas³⁻¹¹, y en polímeros y copolímeros que presentan grupos aromáticos¹²⁻¹⁵. Un requisito fundamental para que tenga lugar este proceso es la formación de una estructura sandwich coplanar de al menos dos grupos aromáticos, que obliga a un máximo solapamiento de orbitales π y una separación entre cromóforos comprendida en

el rango de $3-3,7 \text{ \AA}^{4,7-10}$. En la figura 4.2 se muestra una estructura sandwich coplanar típica correspondiente al excímero del naftaleno.

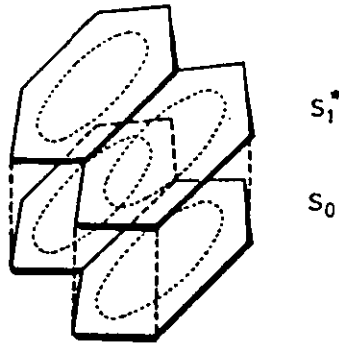


Figura 4.2: Geometría del excímero del naftaleno.

La fluorescencia de excímero a diferencia de la fluorescencia normal, aparece a mayores longitudes de onda, puesto que el nivel energético del excímero es inferior al estado excitado de la molécula sin formar el complejo y el espectro está constituido por una banda ancha sin estructura vibracional dado que el estado fundamental del excímero es repulsivo. (ver figura 4.3)

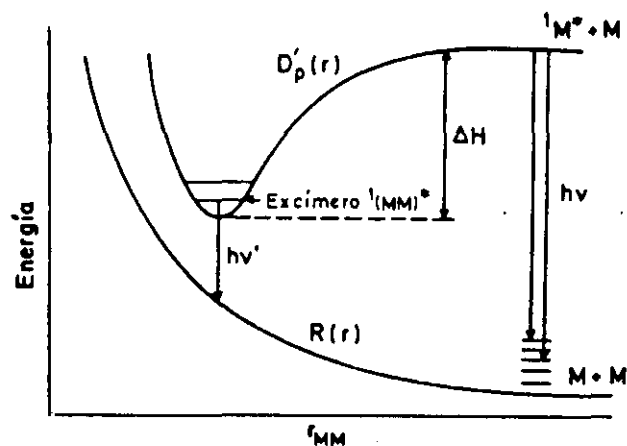


Figura 4.3: Diagrama de energía de un excímero

4.1.4 Tipos de excímeros

En compuestos aromáticos de bajo peso molecular, si las moléculas poseen un solo grupo cromóforo se pueden formar excímeros intermoleculares como en el benceno y en el pireno, mientras que si las moléculas poseen más de un cromóforo, se pueden formar también excímeros intramoleculares entre dos grupos cromóforos similares de la misma molécula. Los excímeros intramoleculares ofrecen la ventaja de que pueden estudiarse en disoluciones diluidas en la que los excímeros intermoleculares no se forman. Si se considera una molécula que contenga dos o más grupos cromóforos idénticos, separados por una cadena alifática, el espectro de absorción es similar al de los grupos individuales y demuestra que cada grupo es excitado separadamente desde su estado fundamental 1M al estado excitado $^1M^*$. Si la conformación estérica de la cadena molecular es tal que el grupo excitado no puede aproximarse a un segundo grupo no excitado, entonces $^1M^*$ emite su espectro molecular característico de fluorescencia el cual es aproximadamente imagen especular del espectro de absorción. Por otra parte, si durante el tiempo de vida del estado excitado $^1M^*$, este se aproxima (porque la conformación estérica de la cadena lo permite), a un grupo no excitado 1M de la misma cadena, podrá formarse un excímero intramolecular $^1E^*$. La formación de excímeros intramoleculares fue observada primero por Hirayama⁸ en los difenil, trifenil y ditolil alcanos cuando el número de átomos de carbono que separaban los grupos fenil y tolil era igual a 3. La regla $n=3$, conocida como regla de Hirayama, ha sido confirmada posteriormente, para otros grupos cromóforos distintos del anillo bencénico, tales como el naftilo¹⁶ y el carbazol¹⁷. Sin embargo, esta regla no tiene validez general.

Los excímeros intramoleculares pueden ser de distinto tipo según la posición relativa de los cromóforos en la cadena polimérica. Así, si los cromóforos están en unidades monoméricas contiguas, mediante la rotación en torno a un enlace del esqueleto, se puede alcanzar la conformación adecuada para que se forme un excímero de corto alcance. Excímeros de corto alcance se pueden generar también a partir de la absorción de un fotón por un cromóforo, que forme parte de un dímero preformado (dos cromóforos en estado fundamental y estructura sandwich coplanar).

Si los cromóforos están separados a través de una cadena atómica flexible, también se podrán formar excímeros intramoleculares, si la cadena adopta una conformación adecuada para su formación. A este tipo de excímeros se les denomina de largo alcance. En la figura 4.4 se muestra un esquema de los tres tipos de excímeros.

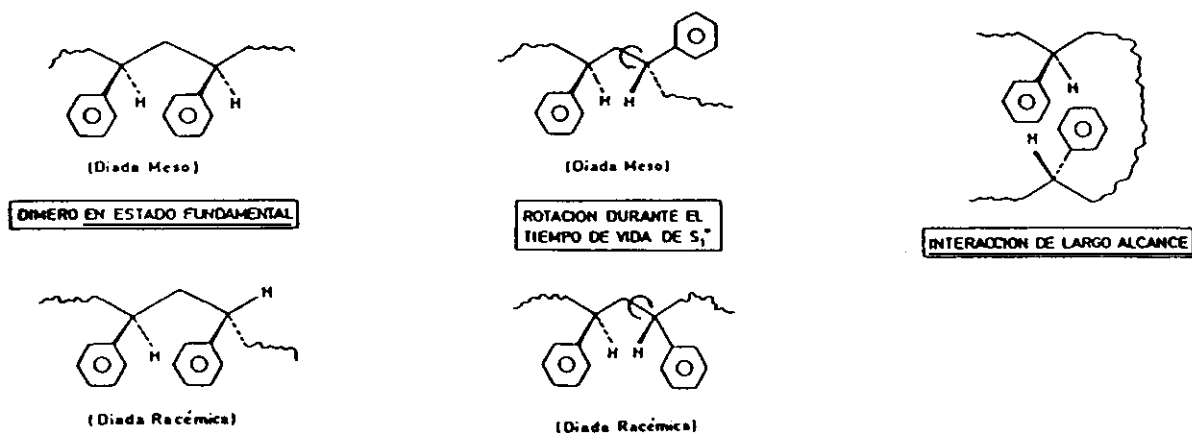


Figura 4.4: Diferentes tipos de excímeros intramoleculares

En polímeros vinil aromáticos se pueden formar excímeros inter e intramoleculares, aunque en el estado sólido resulta difícil diferenciarlos. Los excímeros intramoleculares se forman por asociación entre anillos aromáticos de la misma cadena, situados en segmentos adyacentes o bien en segmentos alejados pero próximos debido al plegamiento de la cadena sobre sí misma. Los excímeros intermoleculares se forman cuando los anillos que constituyen el complejo pertenecen a cadenas distintas, a diferencia de los intramoleculares. El número de excímeros intermoleculares que se pueden formar es directamente proporcional a la concentración local de anillos aromáticos. Los excímeros intermoleculares han sido poco estudiados, a pesar de la valiosa información que aportan por ejemplo sobre el comportamiento de sistemas a altas concentraciones.

4.1.5 Migración de energía y formación de excímeros en polímeros sintéticos

En moléculas con grupos cromóforos idénticos suficientemente próximos puede ocurrir el fenómeno de la migración de energía que puede considerarse como un paseo al

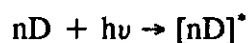
azar de la energía desde un cromóforo a otro. En macromoléculas, dada la elevada densidad local de cromóforos, puede existir una importante migración de energía, fenómeno que al igual que la movilidad molecular está muy relacionado con la formación de excímeros en sistemas poliméricos, por lo que para el estudio de los excímeros en polímeros resulta conveniente conocer cómo tiene lugar la migración de energía en la cadena macromolecular.

La migración de energía puede explicarse según dos mecanismos extremos: "migración a saltos" y "deslocalización excitónica".¹⁸

El mecanismo de migración a saltos se presenta cuando la interacción entre cromóforos es débil y por tanto, se puede tratar como un proceso de transferencia de energía entre un dador D^* , que representa un cromóforo excitado inicialmente, y un aceptor A en el estado fundamental:



El mecanismo de deslocalización excitónica se presenta, por el contrario, cuando la interacción entre cromóforos es fuerte. En este caso la energía debe considerarse repartida entre varios grupos de tal manera que el proceso de excitación no conduce a la formación de D^* , sino que implica la deslocalización representada en el proceso siguiente:



Esta interacción fuerte conduce a un espectro de absorción de la macromolécula, que es distinto al espectro de absorción de una molécula pequeña que contenga el mismo grupo cromóforo. Este mecanismo es importante en sistemas cristalinos, pero no para la mayoría de los sistemas macromoleculares en disolución.¹⁹

La formación de excímeros se ha observado en polímeros con grupos aromáticos, bajo una gran variedad de condiciones. En disoluciones muy diluidas de baja viscosidad, la interconversión entre conformaciones tiene lugar con relativa rapidez y el tiempo de vida de una conformación particular está limitada por los procesos de colisión y la magnitud de las barreras rotacionales con respecto a la energía térmica. Si el tiempo de vida de excitación del singlete de un cromóforo particular en una conformación de no formación de excímeros, es suficientemente elevado, las colisiones entre el disolvente y

las cadenas poliméricas pueden originar una rotación de las conformaciones de cadena que conducen a la formación de excímero. Sin embargo, si ese tiempo de vida es demasiado corto y/o el grado de rotación demasiado lento, (por ejemplo, en disoluciones de alta viscosidad o temperaturas muy bajas), la formación de excímero tendrá lugar fundamentalmente a través de un estado favorable de formación de excímero formado antes de la llegada de la excitación (dímeros preformados). En este caso, la migración de energía intramolecular será un factor relevante en la formación de excímeros. En polímeros en estado sólido, la emisión de excímero predomina sobre la emisión de fluorescencia de los cromóforos monoméricos. Sin embargo, existe una diferencia notable entre los excímeros en polímeros y los de sus análogos diméricos del tipo descrito inicialmente por Hirayama, ya que en algunos polímeros, una parte importante de estado excímero excitado aparece como resultado de la migración de energía de singlete. En estado sólido, la libertad rotacional de la molécula está más reducida y los cambios configuracionales a gran escala son improbables en la escala de tiempos de vida del estado excitado, por tanto, además de dímeros preformados existe la posibilidad de que cromóforos adyacentes estén en un estado de formación de excímero marginal, el cual no es todavía geoméricamente apropiado pero que con pequeñas rotaciones puede alcanzar la conformación deseada. Actualmente está totalmente aceptado que en ciertos polímeros vinílicos aromáticos sólidos, la emisión de excímero tiene lugar después de una excitación inicial del cromóforo aromático, seguido por una migración de energía intramolecular del singlete, a través de la cadena polimérica, o bien intermolecular si la migración de energía tiene lugar entre cromóforos de distinta cadena hasta que la excitación es competitivamente atrapada por una conformación de cadena que es geoméricamente adecuada para la formación de excímero.

En estados intermedios de viscosidad, comprendida entre la del estado sólidos y las disoluciones muy diluidas, ambos procesos de formación de excímeros, dímeros preformados y rotación durante el tiempo de vida del estado excitado, tienen una contribución comparable en la emisión de excímero que es posible cuantificar.²⁰

4.1.6 Esquemas cinéticos propuestos para la formación de excímeros en disoluciones poliméricas.

Para explicar la cinética de formación de excímeros en sistemas poliméricos se han propuesto distintos modelos teóricos. En los primeros estudios realizados sobre la emisión de excímeros en polímeros, se aceptó de forma general el mecanismo propuesto por Birks²¹ para la formación de excímeros en compuestos de bajo peso molecular que se muestra en la figura 4.5.

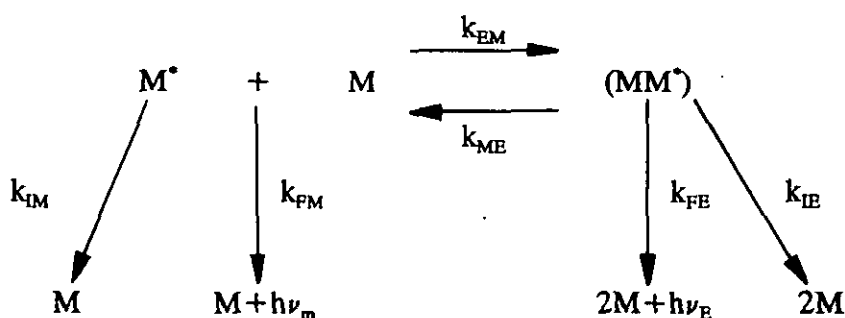


Figura 4.5: Esquema cinético de Birks.

k_{FX} y k_{IX} (siendo $X = M, E$ para monómero y excímero respectivamente) son las constantes de velocidad de primer orden que gobiernan la fluorescencia y el decaimiento no radiativo y k_{ME} controla la disociación del excímero. k_{EM} es la constante de velocidad de segundo orden que rige el proceso difusional de formación de los excímeros intermoleculares.

Según el esquema cinético de Birks y teniendo en cuenta la hipótesis de estado estacionario, las intensidades correspondientes a las emisiones de excímero y monómero vendrán dadas por:

$$I_M = \frac{k_{FM} I_0 (k_E + k_{ME})}{(k_M + k_{EM}[M]) k_E + k_{ME} k_M} \quad (4.14)$$

$$I_E = \frac{k_{FE} I_0 k_{EM}[M]}{(k_M + k_{EM}[M]) k_E + k_{ME} k_M} \quad (4.15)$$

donde:

$$\begin{aligned} k_M &= k_{FM} + k_{IM} \\ k_E &= k_{FE} + k_{IE} \end{aligned} \quad (4.16)$$

y por consiguiente, la razón de fluorescencia definida como el cociente entre la intensidad de emisión de excímero, I_E , y la del monómero, I_M , vendrá dada por:

$$\frac{I_E}{I_M} = \frac{k_{FE} k_{EM}[M]}{k_{FM}(k_E + k_{ME})} \quad (4.17)$$

Sin embargo, este modelo solo es apropiado para moléculas pequeñas en disolución diluida, donde la formación de excímero tiene lugar por procesos de difusión limitada, no siendo estrictamente válido para explicar los procesos de rotación de enlace y cambios conformacionales que se pueden producir en las macromoléculas.

Un segundo modelo más general, que explica la cinética de emisión de excímeros intramoleculares en compuestos bicromofóricos, fue desarrollada por Klopffer²² y posteriormente por Morawetz y col.²³. Un esquema de este mecanismo se muestra en la figura 4.6. En este modelo se supone una rotación rápida del enlace, por lo que solo puede ser aplicable a sistemas poliméricos sometidos a temperaturas altas.

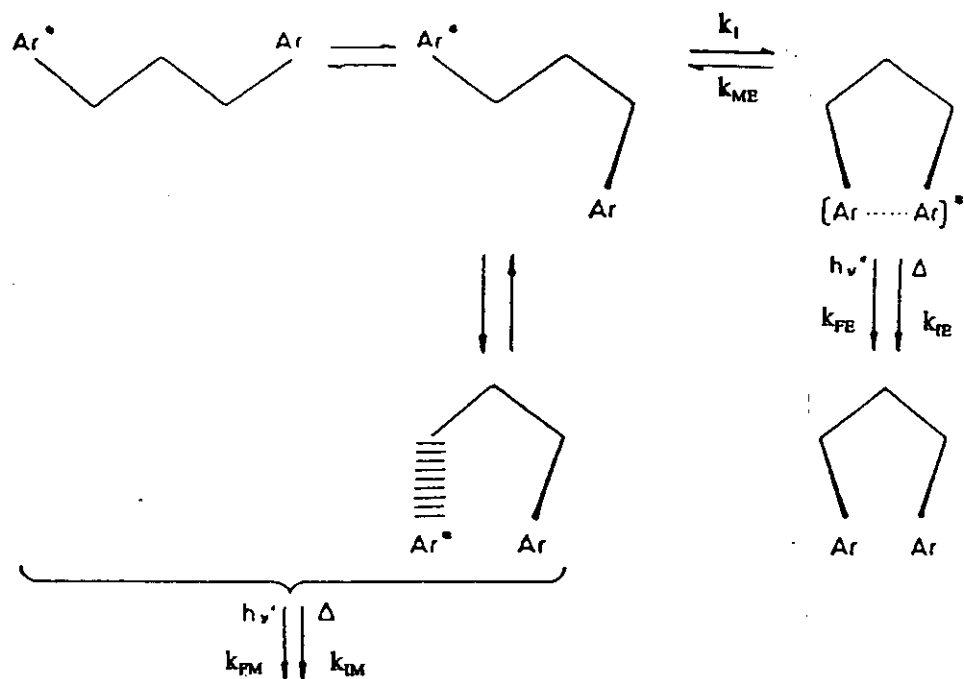


Figura 4.6: Mecanismo propuesto por Klopffer y Morawetz y col.

Para polímeros cuyos cromóforos estén separados por más de tres átomos o bien para aquellos polímeros en los que las rotaciones de enlace sean relativamente lentas y la velocidad de interconversión de las conformaciones originales, inferior a la velocidad de emisión de los estados monoméricos excitados, Holden y Guillet²⁴ han sugerido un tercer mecanismo, cuyo esquema se muestra en la figura 4.7 y según el cual, las unidades monoméricas no interaccionantes son aquellas correspondientes a cromóforos separados por más de tres átomos de carbono y que estén alojados en conformaciones que no puedan alcanzar la correspondiente a un estado excímero, en el tiempo de vida del estado excitado. Estos cromóforos se comportarán cinéticamente como si se tratasen de unidades monoméricas aisladas a alta dilución y darán una fluorescencia normal de monómero, con un tiempo de vida, τ , correspondiente al de una unidad monomérica aislada.

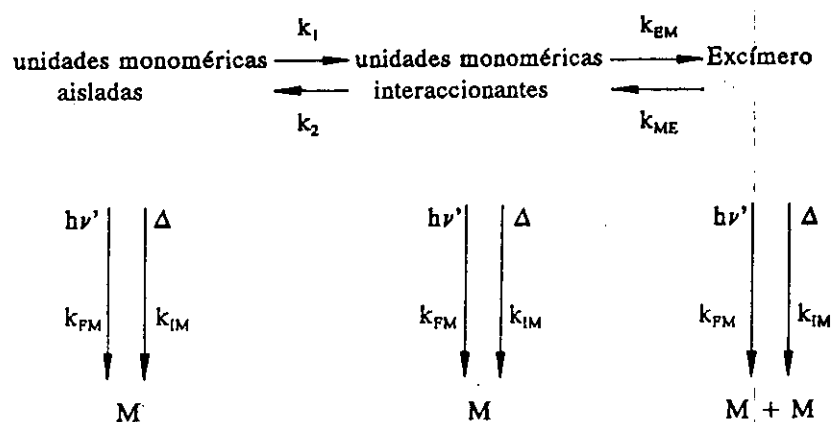


Figura 4.7: Esquema cinético de Holden y Guillet

Una consecuencia que se deriva de los procesos cinéticos descritos en los tres modelos anteriores es que el decaimiento de la fluorescencia del monómero, para casi todos los polímeros no seguiría una variación cinética monoexponencial.

El último esquema cinético²⁵ que se muestra en la figura 4.8 está basado en el propuesto por Birks, pero tiene en cuenta la absorción competitiva de luz entre dímeros preformados y cromóforos aislados; en él α es la fracción de diadas que están en conformación de dímeros preformados, τ_i los tiempos de vida del monómero ($i = M$) y excímeros ($i = E$), K_e es la constante del equilibrio monómero (M) - dímero (D) y k_a , k_d son las respectivas constantes de velocidad de los procesos de formación - disociación de excímero. Este esquema recoge asimismo los procesos de desactivación del estado excitado, bien por vía radiativa (k_{FM} , k_{FE}), bien por vía no radiativa (k_{IM} , k_{IE}). Este modelo es válido para una situación general donde se suponga la coexistencia de todo tipo de excímeros en la que no se impongan condiciones a la disociación de excímero, ni a su tiempo de vida.

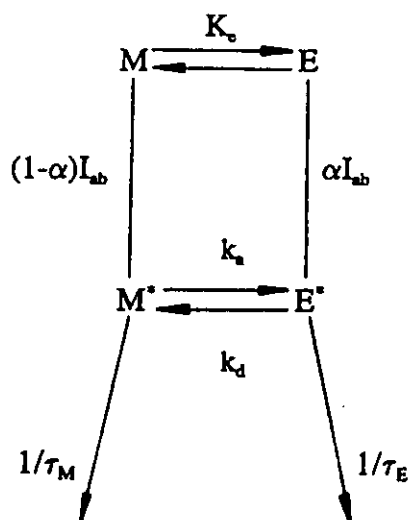


Figura 4.8: Esquema cinético de Birks modificado.

4.1.7 Variables que determinan la emisión de excímero en sistemas poliméricos.

Las variables que afectan a la emisión de excímero son fundamentalmente las siguientes: concentración, peso molecular, tacticidad, naturaleza de los grupos laterales, temperatura y viscosidad del medio.

I. Efecto de la concentración de polímero

La formación de excímero en sistemas polímero-disolvente puede tener lugar fundamentalmente a partir de interacciones intra e intermoleculares, dependiendo de la concentración de polímero en la disolución. En disoluciones muy diluidas, la formación de excímero está gobernada casi enteramente por interacciones entre cromóforos de la misma cadena, por lo que el cociente entre las intensidades de fluorescencia de excímero y monómero, I_E/I_M , es independiente de la concentración de polímero.²⁶⁻²⁹

A concentraciones lo suficientemente altas, los excímeros intermoleculares formados entre cromóforos de cadenas adyacentes, contribuyen probablemente de forma significativa a la fluorescencia de excímero, observándose un suave incremento²⁷ en el cociente I_E/I_M .

II. Efecto del peso molecular

En homopolímeros en los que la especie molecular que emite es parte integrante de la unidad repetitiva, la concentración local de cromóforo es elevada, de ahí, que determinados procesos bimoleculares como migración de energía, desactivación por concentración y formación de excímero adquieran gran importancia en polímeros con respecto al correspondiente cromóforo libre. El peso molecular del homopolímero condicionará la formación de excímero en disolución, puesto que: 1) la densidad segmental del ovillo determina la densidad de los estados excímero de largo alcance; 2) las terminaciones de cadena pueden actuar como atrapantes de la energía de excitación; 3) el incremento de la longitud de la cadena de polímero aumenta el promedio de los estados excímero entre anillos contiguos, por ovillo. Esto es especialmente importante en polímeros de bajo peso molecular ya que en ellos puede haber una fracción importante de anillos que no formen excímeros en ningún instante y 4) el incremento de la longitud de la cadena de polímero aumenta la probabilidad de excitaciones múltiples. En general, I_E/I_M aumenta con el peso molecular del polímero llegando a alcanzar un valor asintótico^{30,31}. No obstante, dado que el comportamiento de la cadena macromolecular en disolución está muy vinculada a la calidad termodinámica del disolvente, el efecto de ambas variables sobre la fluorescencia de polímeros debe tratarse de forma conjunta. Así, cuando el cociente I_E/I_M resulta independiente de la calidad termodinámica del disolvente,³²⁻³⁵ puede aceptarse como criterio general que las macromoléculas son muy flexibles.

III. Efecto de la tacticidad y naturaleza del grupo lateral

Estudios sobre el efecto de la tacticidad de la cadena³⁶⁻³⁹ y la naturaleza del grupo lateral⁴⁰⁻⁴² están ampliamente recogidos en la bibliografía. De ellos se deduce, que ambos efectos condicionan el tipo de mecanismo predominante en la formación de excímero. Respecto a la naturaleza del grupo lateral influyen el tamaño, la forma, así como la polaridad y la flexibilidad si se trata de cadenas laterales.

IV. Efecto de la temperatura

La dependencia de la razón de fluorescencia con la temperatura permite obtener una valiosa información acerca de los procesos no radiativos que envuelven a los excímeros y monómeros en estado excitado. De las representaciones tipo Arrhenius de la razón de fluorescencia (realizando experimentos en estado estacionario y aplicando el modelo cinético de Birks) se obtienen parámetros cinéticos y termodinámicos del sistema en estudio, puesto que las constantes radiativas son independientes de la temperatura.

A partir de las expresiones encontradas para I_E e I_M , la representación gráfica de $\ln(I_E/I_M)$ vs. $1/T$ generalmente tiene el hábito⁴³ mostrado en la figura 4.9.

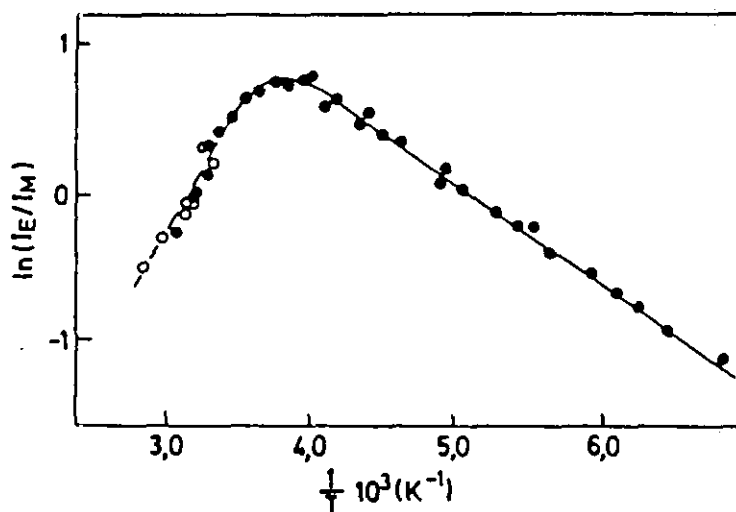


Figura 4.9: Representación gráfica $\ln I_E/I_M$ vs. $1/T$ para el poli(2-fenil-5-(p-vinil) fenil oxazol) disuelto en 2- metil-tetrahidrofurano (●) y tolueno (○).

En esta figura se aprecian dos regiones lineales bien diferenciadas correspondiendo a dos casos límites de dependencia de I_E/I_M con la temperatura: régimen de altas temperaturas (HTL) y de bajas temperaturas (LTL). La existencia de estas dos regiones lineales bien diferenciadas, puede interpretarse de la siguiente manera:

a) Régimen de bajas temperaturas: A temperaturas bajas, se puede suponer que la constante de disociación del excímero es muy pequeña en relación a otros medios

alternativos de desactivación del excímero, es decir, se puede considerar $k_{ME} \ll k_E$. Asimismo; admitiendo que k_E no varía con la temperatura (k_{FM} y k_{FE} son siempre independientes de la temperatura), la expresión (4.17) se transforma en:

$$\frac{I_E}{I_M} = \kappa k_{EM}[M] \quad (4.18)$$

donde

$$\kappa = \frac{k_{FE}}{k_{FM} k_E} \quad (4.19)$$

Si además, se acepta que la concentración $[M]$ (que en el caso de un polímero representa la concentración local de cromóforo) permanece constante con la temperatura, la representación de $\ln I_E/I_M$ vs. $1/T$ será lineal y de la pendiente correspondiente podrá obtenerse el valor de la energía de activación aparente de la formación de excímero.

b) Régimen de altas temperaturas: A temperaturas altas, la disociación de excímero como mecanismo de disociación influyen en gran medida y en consecuencia, puede suponerse que $k_{ME} \gg k_E$, por lo que la expresión (4.17) se convierte en:

$$\frac{I_E}{I_M} = \frac{k_{FE} k_{EM}[M]}{k_{FM} k_{ME}} = \kappa \frac{k_{EM}}{k_{ME}} \quad (4.20)$$

donde κ es una constante que incluye k_{FE} , k_{FM} y $[M]$ (que como ya se ha comentado, se pueden considerar, por lo general, independientes de la temperatura). La representación de $\ln I_E/I_M$ vs. $1/T$ es una función lineal de cuya pendiente podrá deducirse la entalpía del enlace del excímero, suponiendo que k_{EM}/k_{ME} tenga el significado de la constante de equilibrio de formación de excímeros.

Hay que señalar, que aunque la forma usual de determinar la energía de activación de formación de excímero, ΔE_{FE} y la entalpía de enlace del excímero, $-\Delta H$, sea la anteriormente expuesta, los valores de las magnitudes así obtenidas pueden cuestionarse, no solo por las aproximaciones hechas en la deducción de las expresiones aplicadas a altas

y bajas temperaturas, a partir del esquema cinético de Birks, sino también por la aplicabilidad del esquema cinético utilizado a macromoléculas. En la bibliografía⁴⁴⁻⁴⁸ están recogidos numerosos casos de polímeros que muestran marcadas desviaciones con respecto al comportamiento de las magnitudes fotofísicas frente a la temperatura anteriormente descrito, no obstante, se puede insistir en que la influencia de la temperatura en la intensidad de emisión de fluorescencia del monómero y el excímero, se puede analizar de acuerdo con el tratamiento cinético general, incluso en aquellos casos donde se encuentran discontinuidades en las representaciones de Arrhenius no lineales de I_E y I_M .

V. Efecto de la viscosidad del medio

La dependencia de la razón de fluorescencia con la viscosidad del medio^{49,50}, vendrá determinada según que el sistema se encuentra en el régimen de altas o bajas temperaturas. Siguiendo el esquema cinético de Birks modificado, se pueden deducir relaciones de la razón de fluorescencia con la viscosidad del medio. Así, teniendo en cuenta que sólo los procesos de formación y disociación de excímero (procesos con constantes de velocidad k_x y k_b , respectivamente), dependen de la viscosidad del medio y considerando que para disolventes orgánicos típicos (baja viscosidad) dichas constantes siguen la ley η^{-1} , se llega a las relaciones:

$$\frac{I_E}{I_M} = k_{PE} \eta + k_{RE} \quad (\text{para sistemas en HTL}) \quad (4.21)$$

$$\frac{I_E}{I_M} = k_{PE} + k_{RE} \eta^{-1} \quad (\text{para sistemas en LTL}) \quad (4.22)$$

donde k_{PE} y k_{RE} son parámetros relacionados con la formación de excímeros a través de dímeros preformados o por rotación respectivamente.

4.1.8 Aplicación de la técnica de fluorescencia de excímeros al estudio de mezclas poliméricas.

Las técnicas basadas en la fluorescencia de polímeros son útiles en el estudio de fenómenos que ocurren en microdominios del orden de 100 Å o menores y cuya duración es del orden del tiempo de vida del estado excitado, por lo que pueden ser aplicadas al estudio de fenómenos tales como la compatibilidad de sistemas poliméricos.

En los últimos años, la técnica de fluorescencia de excímero ha adquirido un desarrollo importante, como herramienta eficaz y sensible en el estudio de miscibilidad de sistemas poliméricos, donde uno de los componentes es un polímero vinil aromático⁵¹⁻⁶⁸. La magnitud experimental más adecuada para analizar el grado de interacción entre los polímeros constituyentes de la mezcla, es la razón de fluorescencia, I_E/I_M , determinada en condiciones fotoestacionarias, aunque a la hora de interpretar la variación experimentada por dicha magnitud, de acuerdo con los principios de la termodinámica de mezclas, pueden surgir dos dificultades relacionadas con la existencia de distintos estados posibles de formación de excímeros y el complejo mecanismo de migración de energía de excitación electrónica, factores relacionados con el proceso de formación de excímeros. Los primeros trabajos fotofísicos relacionados con el estudio de la miscibilidad de polímeros fueron de naturaleza fenomenológica, y en ellos se asumía que la razón de fluorescencia observada, I_E/I_M , era proporcional a la concentración local de anillos aromáticos, por lo que fenómenos de separación de fases conducirían a un incremento de la relación I_E/I_M . Todos los experimentos realizados fueron diseñados basándose en la teoría de Flory-Huggins.⁶⁹

En el desarrollo de la técnica de fluorescencia de excímeros se han realizado distintos tipos de experimentos. Las primeras investigaciones se llevaron a cabo sobre polímeros de alto peso molecular, prestando especial atención al estudio de las contribuciones de tipo entálpico a la energía libre de la mezcla. Los trabajos realizados por Gashgari y Frank^{5,57,58,61} en mezclas poliméricas de baja concentración ($c \sim 10^{-4}M$) de poli(2-vinilnaftaleno), (P2VN) con distintos poli-alquilmecrilatos permitieron establecer una relación entre la razón de fluorescencia observada y los distintos parámetros de solubilidad de los polímeros de la mezcla, δ , encontrado que I_E/I_M se hacía mínima cuando

$\Delta\delta=0$. Similares resultados fueron obtenidos por otros investigadores^{70,71} con otros sistemas poliméricos.

Por otra parte, Morawetz y col.^{54,56} analizaron la transferencia de energía no radiativa entre los dos polímeros que formaban la mezcla y que fueron marcados, respectivamente, con un cromóforo dador y un cromóforo aceptor de electrones D y A, de forma que el espectro de emisión de la especie dadora solape con el espectro de absorción de la especie aceptora. La eficiencia de la transferencia de energía entre ambos cromóforos después de excitar la especie dadora, dependerá de la distancia existente entre ambos y por tanto, la relación entre las intensidades de emisión de ambos cromóforos, I_A/I_D , determinada experimentalmente, será distinta en función del grado de interpenetrabilidad de las cadenas poliméricas.

Posteriormente, en un segundo tipo de experimentos, se analizó con mayor profundidad, las contribuciones entrópicas a la energía libre de la mezcla, estudiando la variación del cociente I_E/I_M con el peso molecular de los polímeros constituyentes de la mezcla. Cabe destacar, en este sentido, el trabajo realizado por Semerak y Frank^{60,63,67}, en mezclas de P2VN con poliestireno (PS) y poli(metilmacrilato), (PMMA). El análisis fotofísico de los resultados, aunque todavía fenomenológico, permitió a través de cálculos realizados sobre curvas binodales y basándose en la teoría de Flory-Huggins, racionalizar la dependencia aparente de la separación de microfasas en función del peso molecular. La sensibilidad de esta técnica a la morfología local de la mezcla quedó confirmada por el hecho de que un incremento en la relación I_E/I_M siempre venía precedido por cambios en la apariencia visual de las mezclas, bajo condiciones que conducían a la inmiscibilidad.

En investigaciones recientes, se han realizado los primeros intentos para establecer las bases de un análisis fotofísico cuantitativo. Frank y col.^{64,65,66,72} han desarrollado distintos modelos teóricos para calcular las contribuciones de los factores de población de estados de formación de excímeros y de la migración de energía del singlete en el comportamiento de los sistemas poliméricos. Estudios posteriores realizados por Gashari y Frank⁷³ en los sistemas P2VN + poli (n-butilmacrilato) y P2VN + poli (metil macrilato) se han encaminado hacia aspectos del equilibrio termodinámico, analizando

la influencia de la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de preparación de las mezclas en la morfología de dichos sistemas. En esta misma línea, en un trabajo más reciente de Tao y Frank⁷⁴, se ha estudiado la miscibilidad del sistema P2VN+poli (ciclohexil metacrilato) analizando la variación de la relación I_E/I_M en función de la concentración y del tiempo de templado, utilizando distintos modelos fotofísicos.

En este capítulo, se ha realizado un estudio a escala molecular del grado de miscibilidad en los sistemas PCL + P4HS y PVA + P4HS utilizando la técnica de fluorescencia de excímero. En estos sistemas, el segundo componente, P4HS, es un polímero vinil aromático por lo que puede dar lugar a emisión de fluorescencia de excímero siendo los otros dos componentes, PCL y PVA, polímeros no fluorescentes. Por otro lado, existen algunos métodos basados, asimismo, en la fluorescencia, como la técnica de marcadores solvatocrómicos⁷⁵ o la polarización de la fluorescencia⁷⁶ que aún no han sido aplicados al estudio de la compatibilidad de polímeros o al menos no exhaustivamente. En este trabajo se ha tratado de aplicar la utilización de marcadores solvatocrómicos para analizar la morfología de sistemas poliméricos miscibles, como son las mezclas PCL+P4HS y PVA+P4HS. Se ha intentado así completar el estudio a nivel macroscópico de la compatibilidad de ambos sistemas realizado en los dos capítulos anteriores mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido, DSC y cromatografía de gases inversa, IGC.

4.2.EXPERIMENTAL

4.2.1 Materiales

Los polímeros seleccionados para realizar este estudio han sido:

- Poli (4-hidroxiestireno), (P4HS), de pesos moleculares nominales $M_w = 1500-7000$, $M_w = 9000-11000$ y $M_w = 30000$ que en este trabajo denominaremos como P4HS-1; P4HS-2 y P4HS-3. Las medidas de osmometría de presión de vapor proporcionaron los valores $M_n = 1500$, $M_n = 2000$ y $M_n = 5100$, respectivamente y las medidas de HPLC revelaron en todos los casos un índice de polidispersidad $M_w/M_n = 2$.

- Poli (ϵ -caprolactona),(PCL) y poli (vinilacetato), (PVA), cuyas características físicas han sido ya descritas en el capítulo 2.

- Se ha utilizado poli(estireno), (PS), de peso molecular nominal $M_w = 7000$ e índice de polidispersidad $M_w/M_n = 1,04$ como compuesto análogo estructural del P4HS.

Todos estos polímeros han sido suministrados por Polysciences (U.K.).

- Se ha utilizado fenol como compuesto análogo monomérico del P4HS, suministrado por Panreac.

- Se han utilizado como marcadores para el estudio en estado sólido, cloruro de dansilo y prodan, suministrados por Polysciences.

- Para la preparación de muestras en disolución diluida de los polímeros puros y de las distintas mezclas PCL+P4HS y PVA+P4HS, se ha empleado tetrahidrofurano, THF, Carlo Erba RS para HPLC, de elevada pureza espectral.

4.2.2 Equipo de medida

Los espectros de absorción de las muestras en disolución diluida se han obtenido en un espectrofotómetro uv-visible de doble haz, Spectronic 1201, que lleva incorporado un microprocesador y que está conectado a un registro Milton Roy. El tamaño de la rendija ha sido de 2nm de paso de banda y se han utilizado células de cuarzo de 3 ml de capacidad y 1 cm de paso óptico.

Los espectros de emisión de fluorescencia se han realizado en un espectrofluorímetro Shimadzu R-5000, cuyo sistema óptico está equipado con una lámpara de xenón de 150 W como fuente de excitación, monocromadores de emisión y excitación, dos tubos fotomultiplicadores y compartimento de muestra. En la figura 4.10 se muestra un esquema de este sistema óptico. Este fluorímetro está conectado a una unidad de control Shimadzu DR-15, que permite introducir las condiciones de medida (longitud de onda de

excitación, intervalo de longitudes de onda de emisión, velocidad de barrido, etc.), así como procesar y registrar los datos correspondientes a los espectros realizados.

Para las muestras de disoluciones diluidas se han realizado los espectros por transmisión con un paso de banda de 3nm en excitación y 5nm en emisión, utilizando células de cuarzo de las características descritas anteriormente. Se han obtenido también los espectros por reflexión de las muestras en estado sólido sobre cristal de cuarzo y en portas de vidrio, siendo el paso de banda de 5nm para la excitación y de 10 nm para la emisión.

Para analizar la variación de la emisión de fluorescencia con la temperatura de las disoluciones, se ha utilizado un sistema de recirculación de agua incorporado al fluorímetro que permite asegurar la completa termostatación de las células antes de realizar el espectro, controlando la temperatura con una precisión de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

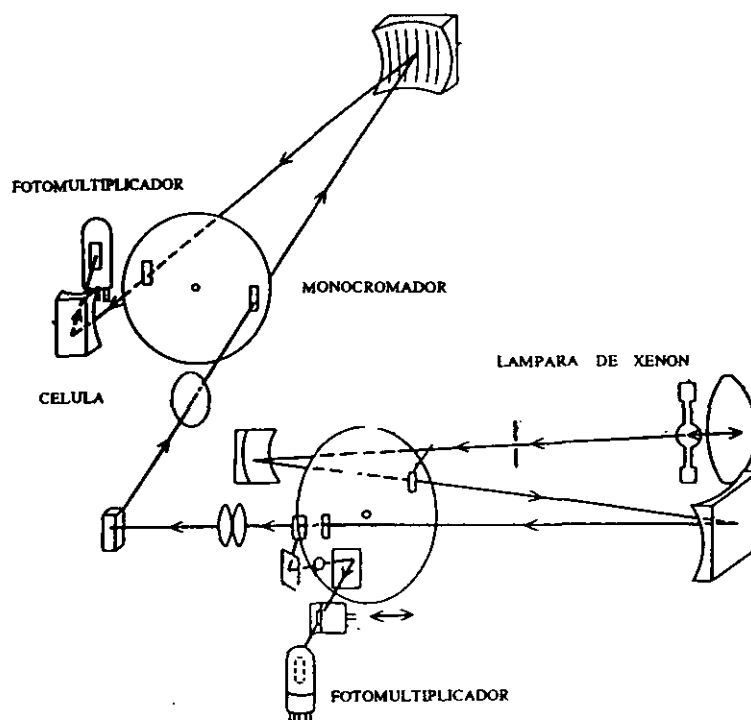


Figura 4.10: Esquema del sistema óptico utilizado.

4.2.3 Preparación de muestras y selección de las condiciones de medida

4.2.3.1 Tratamiento previo del P4HS

La presencia de monómero en la muestra polimérica puede distorsionar por completo el espectro de emisión del polímero, dado su elevado coeficiente de extinción molar y rendimiento cuántico de fluorescencia, por lo que resulta necesario eliminarlo. Con este fin, las diversas muestras de P4HS-1, P4HS-2 y P4HS-3 fueron sometidas a varios tratamientos previos realizando posteriormente los correspondientes espectros, con el fin de obtener el polímero con una adecuada pureza espectral. Estos tratamientos fueron:

1) Purificación con dos precipitaciones utilizando como par disolvente-precipitante el sistema acetona-tetracloruro de carbono;

2) Purificación con dos precipitaciones utilizando el sistema acetona-tetracloruro de carbono y una última precipitación empleando el sistema acetona-diéter;

3) Calentamiento del polímero a 60°C en una estufa de vacío durante diez horas.

Los espectros obtenidos para las distintas muestras sometidas a los tratamientos descritos y cuyo análisis será comentado posteriormente, muestran en general, pocas variaciones entre sí resultando, por tanto, independientes del tratamiento aplicado por lo que se han utilizado muestras de P4HS previamente sometidas al tratamiento 3, sin realizar ninguna purificación por precipitación.

Las muestras de PS y fenol, así como las de los polímeros no fluorescentes, PCL y PVA, se han utilizado directamente sin ningún tratamiento previo.

4.2.3.2 Preparación de muestras para la realización de espectros

Muestras en disolución diluida de THF

Todas las disoluciones de P4HS preparadas han sido diluídas a valores de concentración del orden de 10^{-4} M a partir de disoluciones iniciales de P4HS en THF de concentración 3g/100 ml. Este mismo procedimiento ha sido utilizado en la preparación de las muestras en disolución de fenol y PS. Dichas concentraciones corresponden a los valores de absorbancia inferiores a 0,5 con el fin de evitar la autoabsorción y la desactivación por concentración.

Las muestras en disolución de los polímeros PCL y PVA, utilizadas para comprobar que estos polímeros no dan lugar a ningún tipo de emisión de fluorescencia, se prepararon por dilución de las correspondientes disoluciones iniciales de los polímeros puros hasta una concentración $c \approx 5 \cdot 10^{-4}$ M.

Finalmente, las muestras de composición variable de los sistemas PCL+P4HS y PVA+P4HS se prepararon mezclando en primer lugar los volúmenes adecuados de las correspondientes disoluciones iniciales de los polímeros puros y diluyendo posteriormente con THF, hasta obtener valores de absorbancia inferiores a 0,5. Por otra parte, se han preparado también disoluciones de mezclas sólidas de PCL + P4HS previamente obtenidas por evaporación del disolvente de una disolución homogénea de ambos polímeros en THF. Las concentraciones han sido ajustadas a valores de absorbancia inferiores a 0,5.

Muestras en estado sólido

Para la obtención de los espectros de emisión de fluorescencia en estado sólido se han utilizado muestras en polvo de los polímeros puros y sus mezclas procedentes de evaporación de una disolución en THF. Para las medidas realizadas en presencia de marcadores, se prepararon films de las muestras (polímeros puros y sus mezclas) por evaporación del disolvente directamente sobre porta de vidrio, y en las que la concentración de marcador era 1:1000 en peso.

4.2.3.3 Selección de la longitud de onda de excitación

Para determinar la longitud de onda óptima de excitación en la obtención de los espectros de emisión de fluorescencia se han realizado, a temperatura ambiente, los espectros de absorción en disolución diluida de THF, de las tres muestras de P4HS puro, así como de las correspondientes mezclas con PCL y con PVA, obteniéndose un valor máximo de absorción a $\lambda = 280,5$ nm. El mismo procedimiento se ha utilizado para las disoluciones de PS y fenol obteniendo máximos de absorción a $\lambda = 270$ nm y $274,4$ nm respectivamente.

Todas las medidas se han realizado en equilibrio con la atmósfera y haciendo mínima la exposición a la luz con objeto de evitar la fotodegradación. Es conocido que el oxígeno es un eficaz agente de desactivación colisional de la fluorescencia, sin embargo, no se ha estimado necesario desplazar el oxígeno de las disoluciones poliméricas pues aunque tanto I_E como I_M aumentan en un 20% al burbujear nitrógeno, no se altera su dependencia con la temperatura.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSION

4.3.1 Estudio fotofísico del poli (4-hidroxiestireno)

Para llevar a cabo el estudio fotofísico de las mezclas conteniendo P4HS es imprescindible poseer un conocimiento previo del comportamiento del polímero puro. Desgraciadamente, existen pocos datos en la bibliografía⁴¹ en relación a dicho polímero, por ello, el primer objetivo ha sido abordar el estudio de las características fotofísicas del P4HS, en relación al poliestireno, PS, polímero de estructura análoga y cuyo comportamiento fotofísico ha sido estudiado en detalle. Para ello, se han obtenido los espectros de absorción y de emisión de muestras de P4HS en disolución y en estado sólido, de los pesos moleculares, $M_w = 1500$; $M_w = 2000$ y $M_w = 5100$, del PS y del fenol. Asimismo, se ha analizado la variación de la intensidad de emisión de fluorescencia del P4HS con la temperatura en el intervalo de 5°C - 50°C .

4.3.1.1 Espectros de absorción y emisión del P4HS

El espectro de absorción del P4HS no varía con el peso molecular de la muestra utilizada. Como ya se mencionó en el apartado 4.2.3.3 dos presentan un máximo de absorción a $\lambda = 280,5$ nm. En la figura 4.11 se muestra el espectro de absorción del P4HS-1 y del fenol en disolución diluida de THF. Se puede observar que el espectro del polímero exhibe una peor resolución vibracional como corresponde a un empaquetamiento más compacto del cromóforo y además está ligeramente desplazado hacia el rojo con respecto al espectro de absorción del análogo monomérico, fenol (máxima absorción a $\lambda = 274,4$ nm), como es habitual.

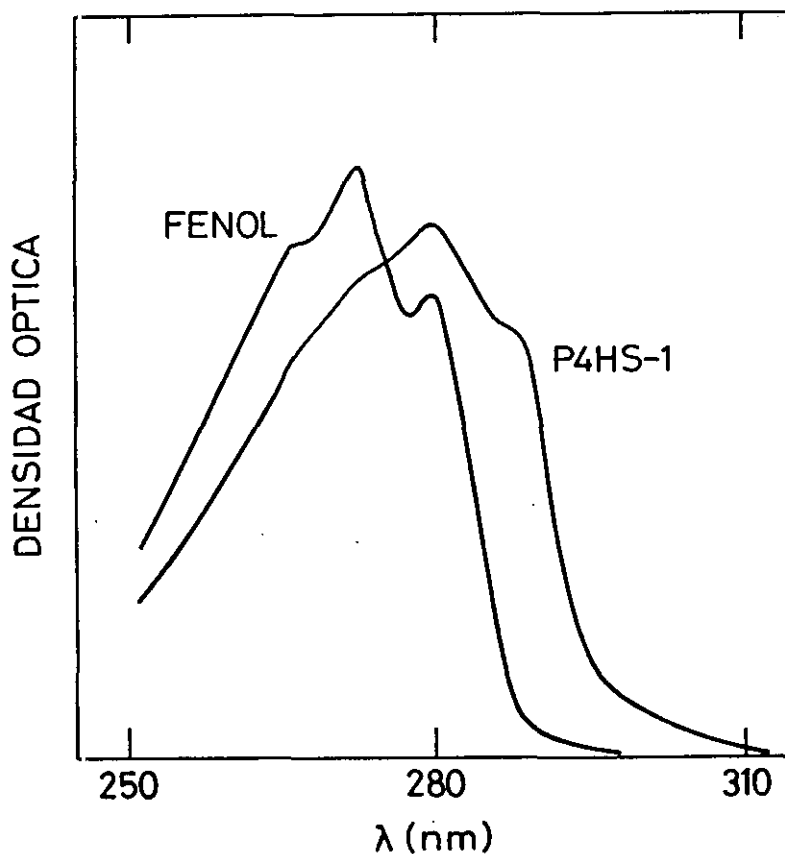


Figura 4.11: Espectros de absorción del P4HS-1 y del fenol en THF

Los espectros de emisión del P4HS (de los tres pesos moleculares), del fenol y del PS, en disolución en THF a temperatura ambiente, se muestran en la figura 4.12.

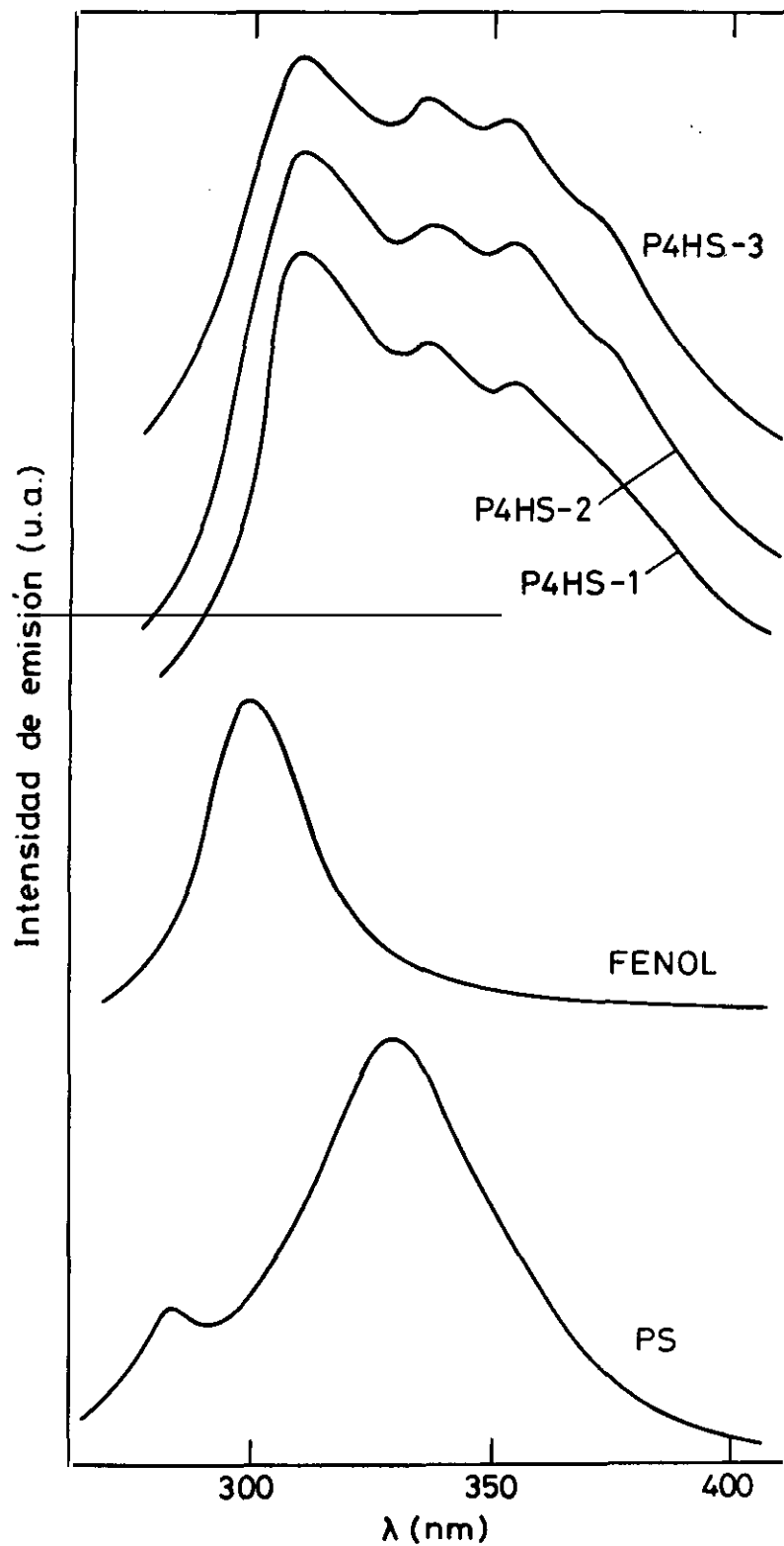


Figura 4.12: Espectros de emisión de las muestras P4HS-1, P4HS-2 y P4HS-3, del fenol y del PS, en THF y a temperatura ambiente.

4.3.1.2 Asignación de bandas de los espectros de emisión del P4HS en disolución

Aunque los espectros de emisión de polímeros vinil aromáticos están típicamente formados por dos bandas, por un lado la imagen especular del espectro de absorción, llamada banda de emisión de monómero, λ_M , y una banda no estructurada y desplazada hacia el rojo, originada por la emisión de excímero, λ_E , en el caso del P4HS, e independientemente del peso molecular de la muestra, el espectro está constituido por varias bandas características. La primera banda, corresponde a la emisión de monómero y su máximo está localizado a $\lambda_M = 310$ nm, mientras que el máximo de la emisión de monómero del fenol, a partir del espectro en disolución diluida en el mismo disolvente, está localizado a 300 nm; el desplazamiento hacia el rojo de la banda de monómero de la emisión de polímero con respecto a la emisión de monómero del compuesto modelo, se corresponde con el desplazamiento observado en los espectros de absorción. Por otro lado, esta banda está también desplazada a mayores longitudes de onda con respecto a la banda de emisión de monómero del PS, localizada a 286 nm (ver tabla 4.2).

La segunda y tercera bandas localizadas a $\lambda_E = 336$ y $\lambda_E = 353$ nm respectivamente, están desplazadas hacia mayores longitudes de onda, con respecto a la emisión de excímeros intramoleculares en el PS que se localiza en torno a 330 nm. Este desplazamiento está relacionado con la diferente estabilidad de los excímeros de ambos polímeros, que a su vez se relaciona con la diferencia de energía existente entre los estados excitados de excímero y del monómero. Finalmente, existe una cuarta banda muy poco intensa que podría asignarse más bien a un pequeño "hombro" y que se localiza en el entorno de 375 nm.

En la tabla 4.2 se han resumido las características fotofísicas de los espectros de emisión de fluorescencia del P4HS, del fenol y del PS, realizados a temperatura ambiente a 26°C.

Tabla 4.2: Características fotofísicas de los espectros de emisión de P4HS, fenol y PS en disolución diluida en THF, a temperatura ambiente.

MUESTRA	$\lambda_{ab}(nm)$	λ_M/nm	λ_E/nm	$\lambda_{E'}/nm$
P4HS-1	280,5	310	336	353
P4HS-2	280,5	310	336	353
P4HS-3	280,5	310	336	353
FENOL	274,4	300	-	-
PS	270	286	330	-

Inicialmente se pensó que alguna de las bandas ($\lambda_E=336$ nm y $\lambda_{E'}=353$ nm) podrían corresponder a la emisión debido a una impureza presente en las muestras de P4HS de todos los pesos moleculares; sin embargo, en los espectros obtenidos a partir de muestras sometidas a distintos tratamientos de purificación previa (ver apartado 4.2.3.1), dichas bandas se mantenían y en todos los casos, las razones de fluorescencia o cocientes entre las correspondientes intensidades de emisión de excímeros y monómero, I_E/I_M e $I_{E'}/I_M$, permanecían constantes. En la tabla 4.3 se resumen algunos de estos resultados.

Tabla 4.3: Valores de I_E/I_M , $I_{E'}/I_M$ obtenidos para el P4HS a temperatura ambiente según distintos tratamientos de purificación.

MUESTRA	TRATAMIENTO	I_E/I_M	$I_{E'}/I_M$
P4HS-1	1	0,80	0,68
P4HS-1	3	0,80	0,70
P4HS-2	1	1,05	1,00
P4HS-2	3	1,05	1,01
P4HS-3	1	1,01	0,94
P4HS-3	2	1,07	1,01
P4HS-3	3	1,06	1,00

Respecto a la posibilidad de que se tratase de una impureza intrínseca o anclada en la cadena, se rechazó la idea, dado que el método de síntesis del P4HS excluye la existencia de grupos cromóforos terminales y por otra parte, la probable presencia de grupos de tipo quinónico debido a la oxidación del cromóforo, tampoco afectaría al espectro de emisión del P4HS dado que apenas presentan emisión fluorescente.

Por tanto, cabe pensar, que en el P4HS se produzca una emisión característica debida a la formación de estructuras (dímeros preformados) entre pares de cromóforos originadas por enlace de hidrógeno, distinta a la emisión típica de excímeros intramoleculares en el polímero, o bien, que dichos dímeros preformados, por poseer una estructura definida, generen una emisión de excímero a la que correspondería una banda estructurada y que envolvería a las tres bandas que se detectan en el espectro ($\lambda_E=336$ nm, $\lambda_{E'}=353$ nm y $\lambda_{E''}=375$ nm).

Así pues, el análisis de los resultados se realizará paralelamente entre las emisiones a $\lambda_E=336$ nm y $\lambda_{E'}=353$ nm, no incluyendo la emisión a $\lambda_{E''}=375$ nm, por su poca significación (e incertidumbre en la longitud de onda de emisión) como ya se ha comentado anteriormente.

En la figura 4.13 se muestran los espectros de emisión en estado sólido de P4HS (de los tres pesos moleculares) el PS y del fenol, obtenidos por reflexión y realizados a temperatura ambiente.

Para realizar los espectros de P4HS, se ha utilizado polímero seco; en estas condiciones, los cromóforos están tan próximos que toda la emisión corresponde a excímeros intra y/o intermoleculares. Todos los espectros de las muestras sólidas de P4HS muestran claramente dos bandas, una correspondiente a la emisión de excímeros intramoleculares, localizada a 340 nm y otra banda mucho más intensa, que aparece a longitudes de onda mayores, 365 nm y que se corresponde a la emisión localizada a 365 nm del espectro del fenol, banda que corresponde a la emisión de excímeros intermoleculares (segunda banda del espectro) dado que el fenol, contiene un solo grupo cromóforo en la molécula. Esta banda, además, está desplazada hacia el rojo, con respecto

a la banda obtenida en el espectro del PS, localizada a $\lambda = 340$ nm. Sin embargo, hay que destacar que esta emisión es menos intensa en el fenol, mostrando el espectro una primera banda a 300 nm, correspondiente a la emisión del monómero. Las estructuras originadas por enlace de hidrógeno en este compuesto, probablemente impiden de forma notoria la formación de excímeros.

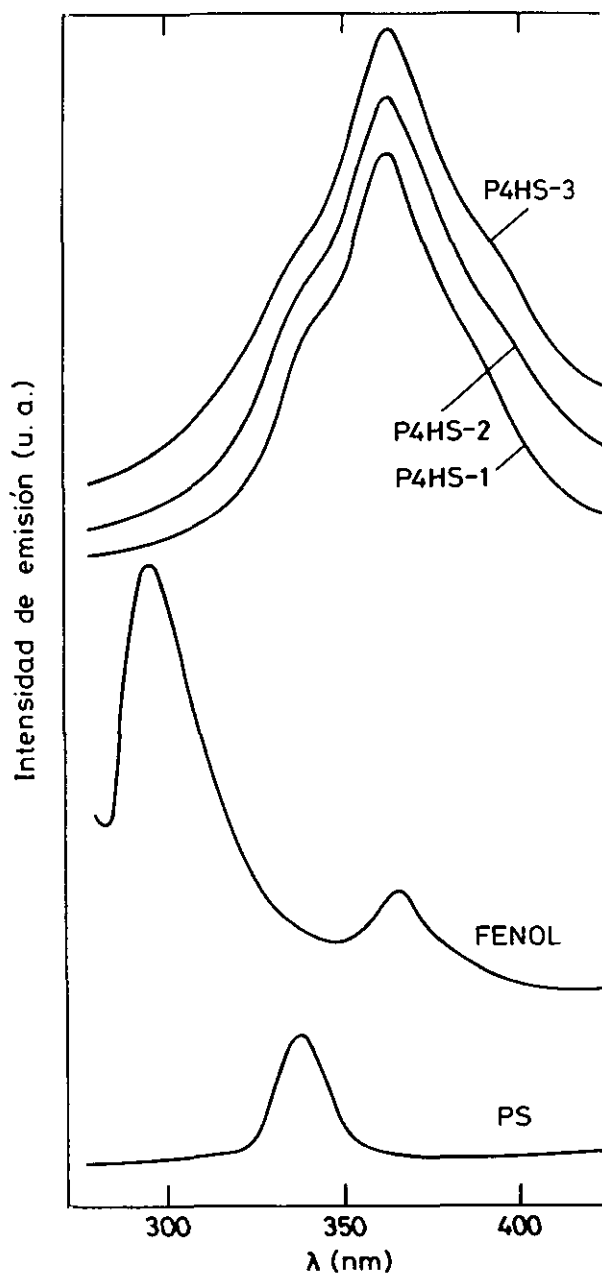


Figura 4.13: Espectros de emisión en estado sólido del P4HS-1, P4HS-2 y P4HS-3, del PS y del fenol a temperatura ambiente.

4.3.1.3 Efecto del solapamiento de bandas en las intensidades de emisión

Dado que el solapamiento mutuo de las bandas de monómero y excímero puede dar lugar a lecturas erróneas de sus intensidades, se ha procedido a corregir las intensidades de emisión. Para corregir la influencia de la banda de monómero en el máximo de intensidad de excímero, se ha seleccionado un compuesto modelo, el fenol, que contiene el mismo cromóforo que el polímero. A partir del espectro del fenol se determina la emisión relativa de monómero, f , a la longitud de onda de máxima emisión de excímero. Para ello, y dado que la longitud de onda de máxima emisión en el fenol está localizada a 300 nm (10 nm desplazada hacia el azul respecto a la emisión de monómero en el P4HS), se ha determinado f a partir de su espectro de emisión en disolución diluida, según el siguiente procedimiento: Puesto que la emisión de excímero a 336nm está desplazada 26 nm hacia el rojo respecto a la emisión de monómero, se ha calculado f como cociente entre la emisión del fenol, I_F , a 326 nm y su emisión en el máximo a 300 nm, según la siguiente expresión:

$$f = \frac{I_{F(326)}}{I_{F(300)}} \quad (4.23)$$

Por consiguiente, las intensidades corregidas correspondientes a la emisión a $\lambda_E=336$ nm, podrían calcularse mediante la expresión:

$$I_{E(336)}^c = I_{E(336)} - f I_{M(310)} \quad (4.24)$$

siendo el valor de $f=0,3$.

En cuanto a la emisión a $\lambda_E=353$ nm, las intensidades corregidas se han determinado teniendo en cuenta la influencia que sobre dicha banda ejercen la banda de monómero y la banda a $\lambda_E=336$ nm, considerando además que esta última es gaussiana. Con ello, la expresión encontrada para las intensidades corregidas, a $\lambda_E= 353$ nm será:

$$I_{E'(353)}^c = I_{E'(353)} - I_{M(309)} f' - I_{E(336)} f'' \quad (4.25)$$

siendo f' y f'' :

$$f' = \frac{I_{F(343)}}{I_{F(300)}} \quad (4.26)$$

$$f'' = \frac{I_{E(319)} - I_{F(309)} \frac{I_{M(310)}}{I_{F(300)}}}{I_{E(336)} - 0,3 I_{M(310)}}$$

En todos los casos, aunque los valores absolutos de las I_E^c , $I_{E'}^c$, varían respecto a los valores de I_E e $I_{E'}$, y en consecuencia, lo mismo ocurrirá para las correspondientes relaciones de fluorescencia, I_E^c/I_M e $I_{E'}^c/I_M$ (ver tablas 4.4 y 4.5), las variaciones de estas últimas magnitudes en función de la composición de la mezcla y respecto al polímero puro, sigue la misma tendencia que los valores sin corregir.

Asimismo, el hábito de la variación con la temperatura de I_E^c/I_M e $I_{E'}^c/I_M$ no se altera o bien lo hace discretamente como puede apreciarse en la figura 4.14 donde se muestran a modo de ejemplo, las representaciones de Arrhenius de las emisiones de excímero y las correspondientes razones de fluorescencia para el P4HS-1, considerando intensidades sin corregir y corregidas. Cabe comentar, que a pesar del cambio en los valores de las intensidades, se sigue manteniendo la linealidad, si bien se aprecia un cierto cambio de pendiente, quedando afectados los parámetros cinéticos obtenidos a partir de estas representaciones por una disminución del orden del 25%, no alterándose en ningún caso los valores relativos para los diferentes pesos moleculares y para las distintas mezclas. Por otra parte, hay que señalar que las representaciones de Arrhenius de la razón de fluorescencia con valores corregidos, correspondientes a las dos emisiones λ_E y $\lambda_{E'}$, conducen a valores similares de los parámetros cinéticos en torno a 2,2 kcal/mol (ver apartado 4.3.1.5) lo que apoyaría la hipótesis de que dichas emisiones corresponderían a una emisión de excímero asociada a una única banda estructurada.

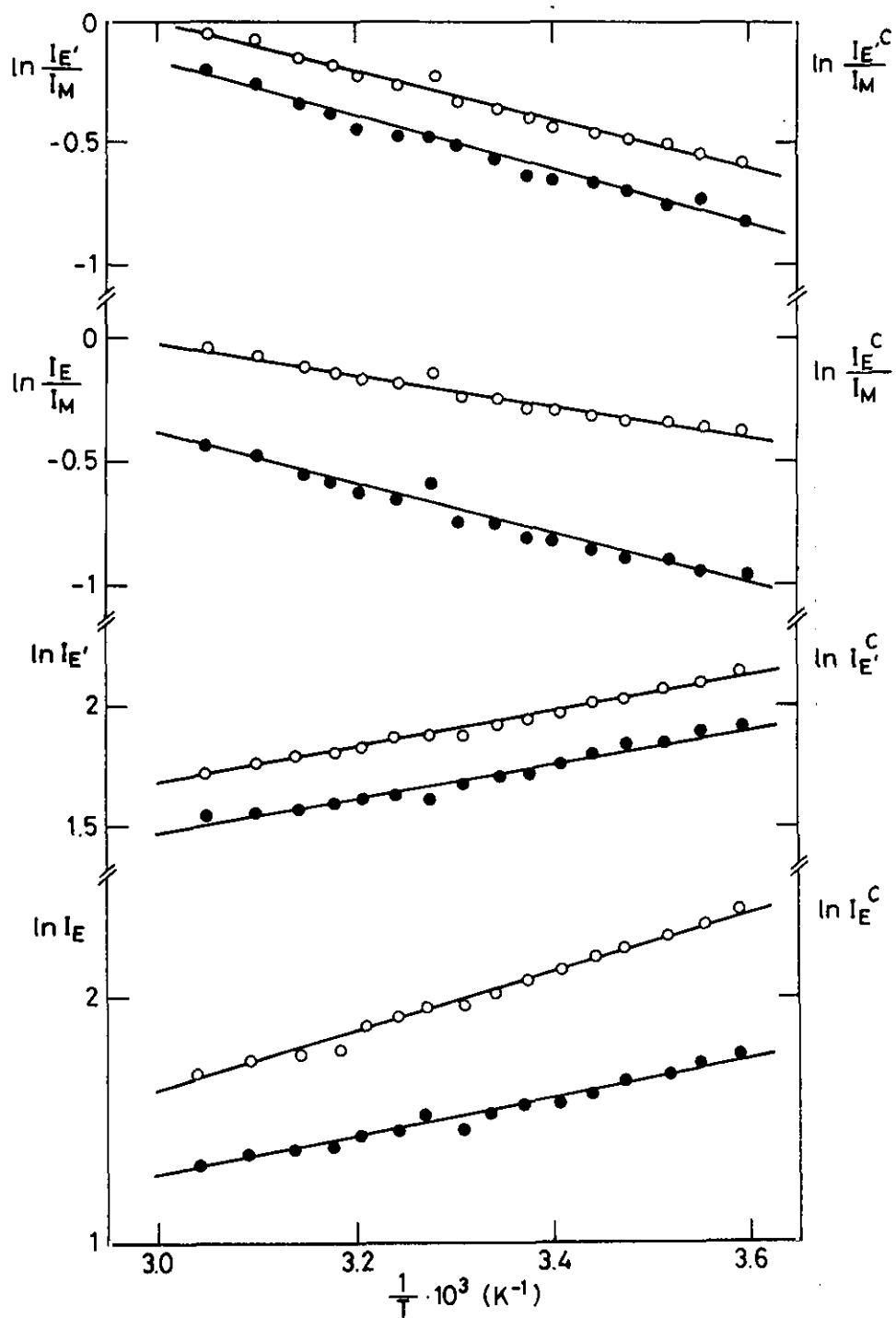


Figura 4.14: Representación tipo Arrhenius de I_E , $I_{E'}$, I_E^c , $I_{E'}^c$, I_E/I_M , $I_{E'}/I_M$, I_E/I_M y $I_{E'}^c/I_M$ vs. $1/T$. para el P4HS-1; (○) magnitudes sin corregir, (●) magnitudes corregidas.

En cuanto a la influencia de la emisión de excímero en la emisión de monómero, no se observa puesto que de una banda pura de excímero obtenida descontando la emisión de monómero en el espectro del P4HS en disolución de THF, a 310 nm, la intensidad de emisión del excímero es prácticamente 0 o despreciable.

4.3.1.4 Influencia del peso molecular en la intensidad de emisión de fluorescencia del P4HS

En este apartado se va a analizar la variación de las intensidades de emisión I_M , I_E , $I_{E'}$, correspondientes a las bandas de emisión de monómero λ_M y de ambas emisiones, λ_E y $\lambda_{E'}$, con el peso molecular del polímero, para muestras en disolución diluida en THF, cuyos espectros se han realizado a 26°C. En la tabla 4.4 se han resumido los valores de los cocientes I_E/I_M e $I_{E'}/I_M$, para las muestras de distintos pesos moleculares de P4HS y en la figura 4.15 se ha representado la variación de los cocientes I_E/I_M vs Mw y $I_{E'}/I_M$ vs Mw. La tabla 4.5 resume los valores de I_E^c/I_M e $I_{E'}^c/I_M$ corregidos, para las tres muestras de P4HS.

Tabla 4.4: Valores de I_E/I_M e $I_{E'}/I_M$ sin corregir para las muestras P4HS-1, P4HS-2 y P4HS-3

MUESTRA	I_E/I_M	$I_{E'}/I_M$
P4HS-1	0,76	0,68
P4HS-2	0,86	0,81
P4HS-3	0,92	0,87

Tabla 4.5: Valores de I_E^c/I_M e $I_{E'}^c/I_M$ corregidos para las muestras P4HS-1, P4HS-2 y P4HS-3

MUESTRAS	I_E^c/I_M	$I_{E'}^c/I_M$
P4HS-1	0,46	0,60
P4HS-2	0,56	0,65
P4HS-3	0,62	0,71

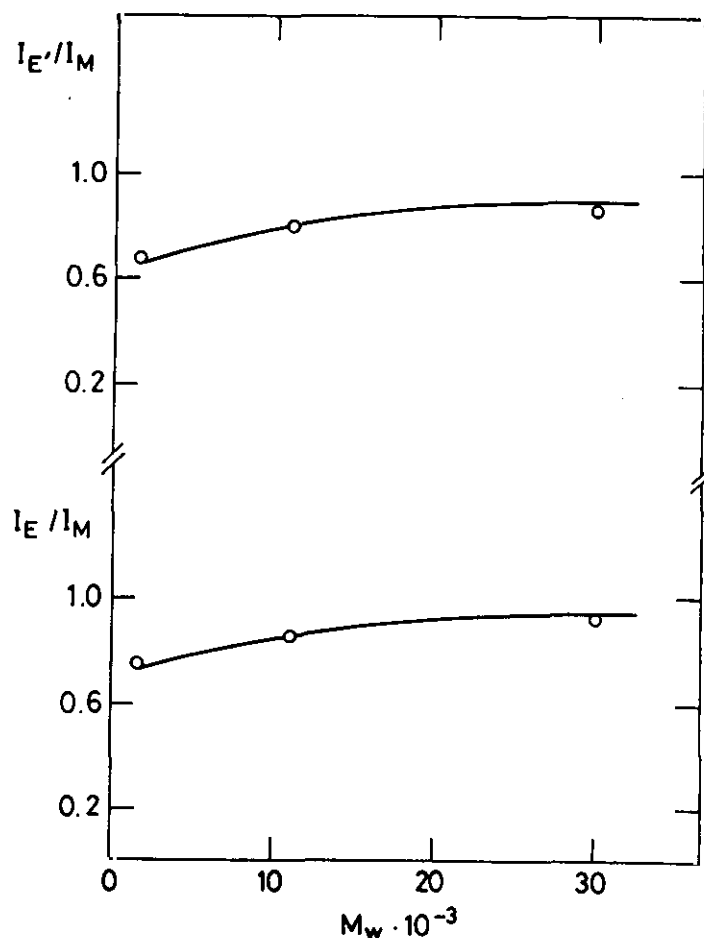


Figura 4.15: Representación gráfica I_E/I_M e I'_E/I_M vs. M_w .

A pesar de haber utilizado sólo tres pesos moleculares comprendidos en un intervalo muy reducido se puede concluir a la vista de los resultados, que al igual que sucede en el PS,³¹ los valores de los cocientes I_E/I_M e I'_E/I_M aumenta a medida que el peso molecular se hace mayor, observando una cierta tendencia a que estos cocientes se hagan constantes a pesos moleculares relativamente altos (vêr apartado 4.1.7) dependiendo de cada polímero en particular. Por otro lado hay que señalar que mientras en el poliestireno la razón de fluorescencia es mayor que uno, en el P4HS, es menor que la unidad, probablemente debido a que como consecuencia de la interacción por enlace de hidrógeno, se formarán estructuras que dificultarán la formación de excímero.

4.3.1.5 Influencia del disolvente en la emisión fluorescente del P4HS

Se ha analizado también la influencia del disolvente en la emisión de fluorescencia del P4HS; para ello, se han obtenido los espectros de emisión del P4HS-1 en disolución diluída en dioxano ($\eta^{30^\circ\text{C}} = 1,087 \text{ cp}$)⁷⁸ y en disolución diluída en alcohol terc-butílico ($\eta^{30^\circ\text{C}} = 3,378 \text{ cp}$)⁷⁸ que se muestran en la figura 4.16. Se puede observar que al aumentar la viscosidad del disolvente se produce una clara disminución de la emisión de excímero debido a una mayor dificultad para la formación de los mismos.

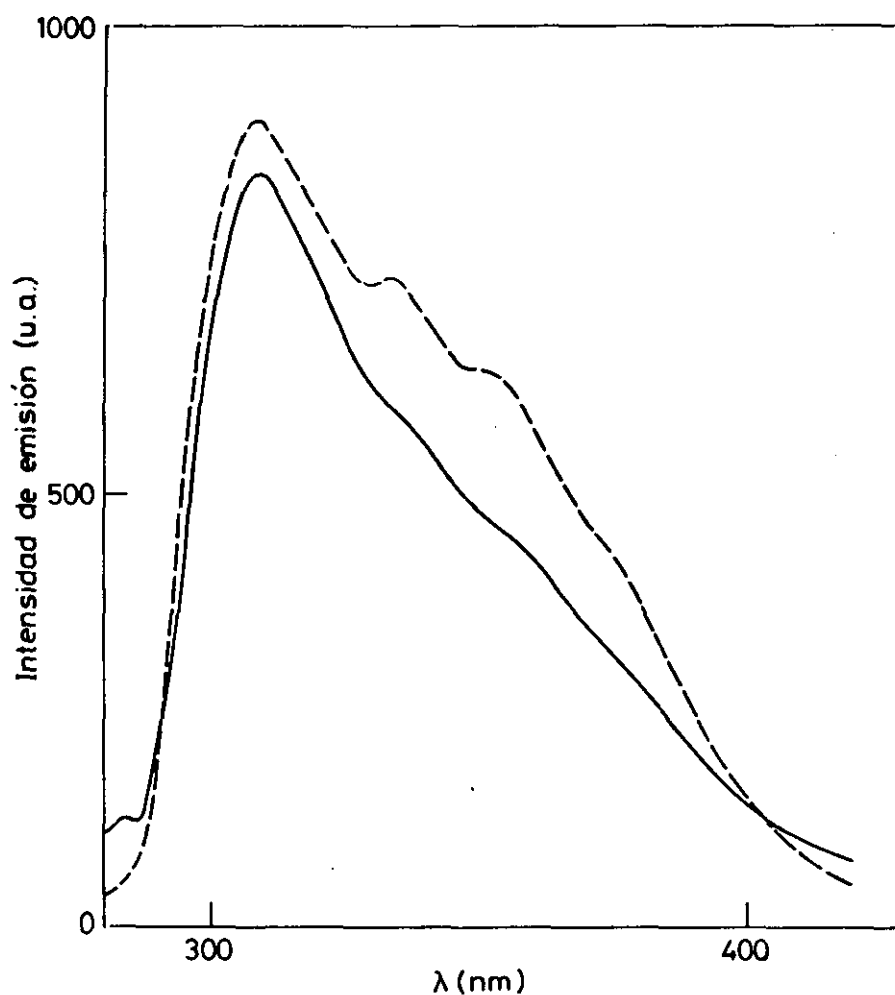


Figura 4.16: Espectros de emisión del P4HS-1 en dioxano (----) y en alcohol terc-butílico (—) a temperatura ambiente.

4.3.1.6 Influencia de la temperatura en la emisión de fluorescencia del P4HS

Se ha analizado la variación de emisión de fluorescencia de excímero y monómero con la temperatura en el intervalo de 5°C-50°C, para las muestras P4HS-1, P4HS-2 y P4HS-3 en disolución diluida en THF, encontrando que la intensidad de fluorescencia disminuye a medida que aumenta la temperatura, como era de esperar, por el consiguiente aumento de los procesos de desactivación no radiativa de los estados excitados implicados. En la figura 4.17 se muestran a título de ejemplo, los espectros de emisión del P4HS-1 en el intervalo de temperaturas de 5°C-50°C.

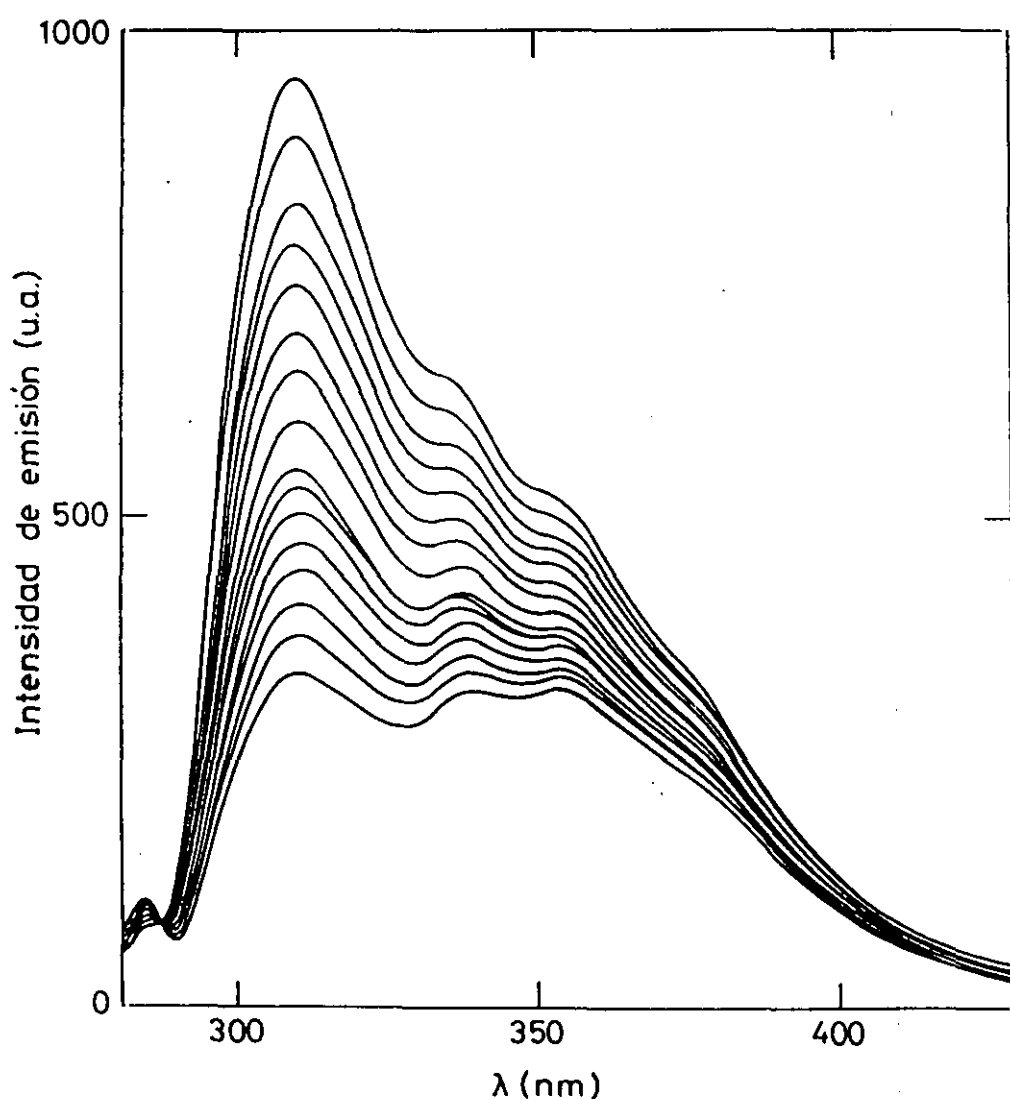


Figura 4.17: Espectros de emisión del P4HS-1 en el intervalo de temperaturas de 5°C-50°C.

En este estudio, no se ha hecho ninguna hipótesis sobre los valores relativos de las constantes de velocidad del esquema cinético de Birks y por eso se ha denominado energía de activación aparente a los parámetros obtenidos en las representaciones lineales de Arrhenius, siendo ΔE_{FE} y $\Delta E_{FE'}$, las pendientes de las representaciones de $\ln I_E/I_M$ y $\ln I_{E'}/I_M$ vs. $1/T$, respectivamente.

En las figuras 4.18-4.20 se muestran las representaciones de tipo Arrhenius de I_M , I_E , $I_{E'}$ y en la figura 4.21 las correspondientes a los cocientes I_E/I_M , $I_{E'}/I_M$ para los tres pesos moleculares. Se puede observar que la emisión de monómero del polímero, I_M , disminuye más rápidamente con la temperatura que en el caso de la emisión de excímeros I_E , $I_{E'}$, por lo que los cocientes I_E/I_M e $I_{E'}/I_M$ aumentan a medida que se eleva la temperatura; se trata por tanto, de un sistema que en el mencionado intervalo de temperaturas se encuentra en el límite de control cinético o de bajas temperaturas. Puesto que el P4HS no muestra ningún punto isoemisivo^{45,48} se puede suponer que como en el caso del PS, k_{ME} es despreciable frente a k_E , es decir, no hay disociación del excímero a monómero en estado excitado (ver apartado 4.1.7).

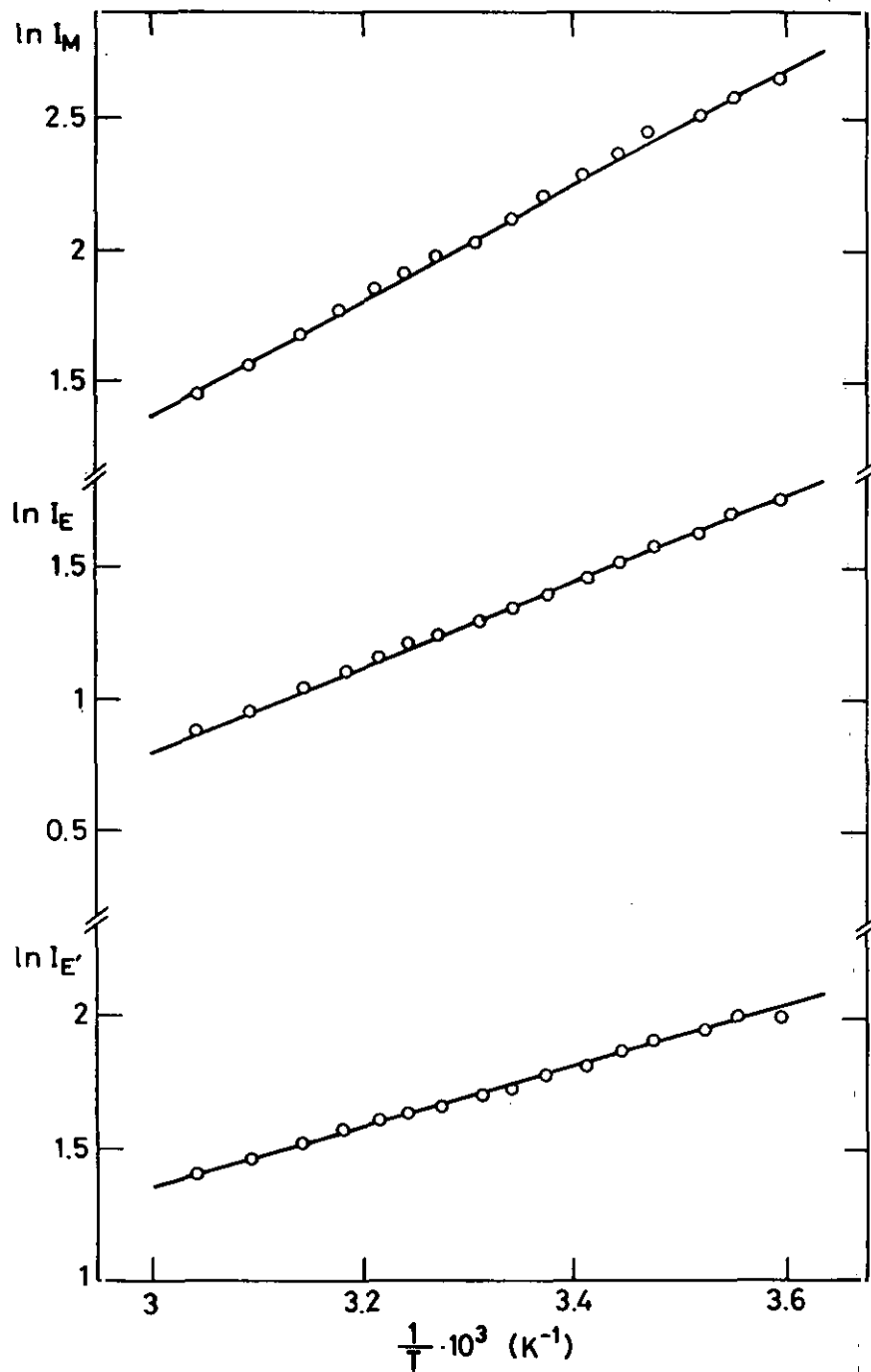


Figura 4.18: Representación tipo Arrhenius de I_M , I_E e $I_{E'}$ para el P4HS-1.

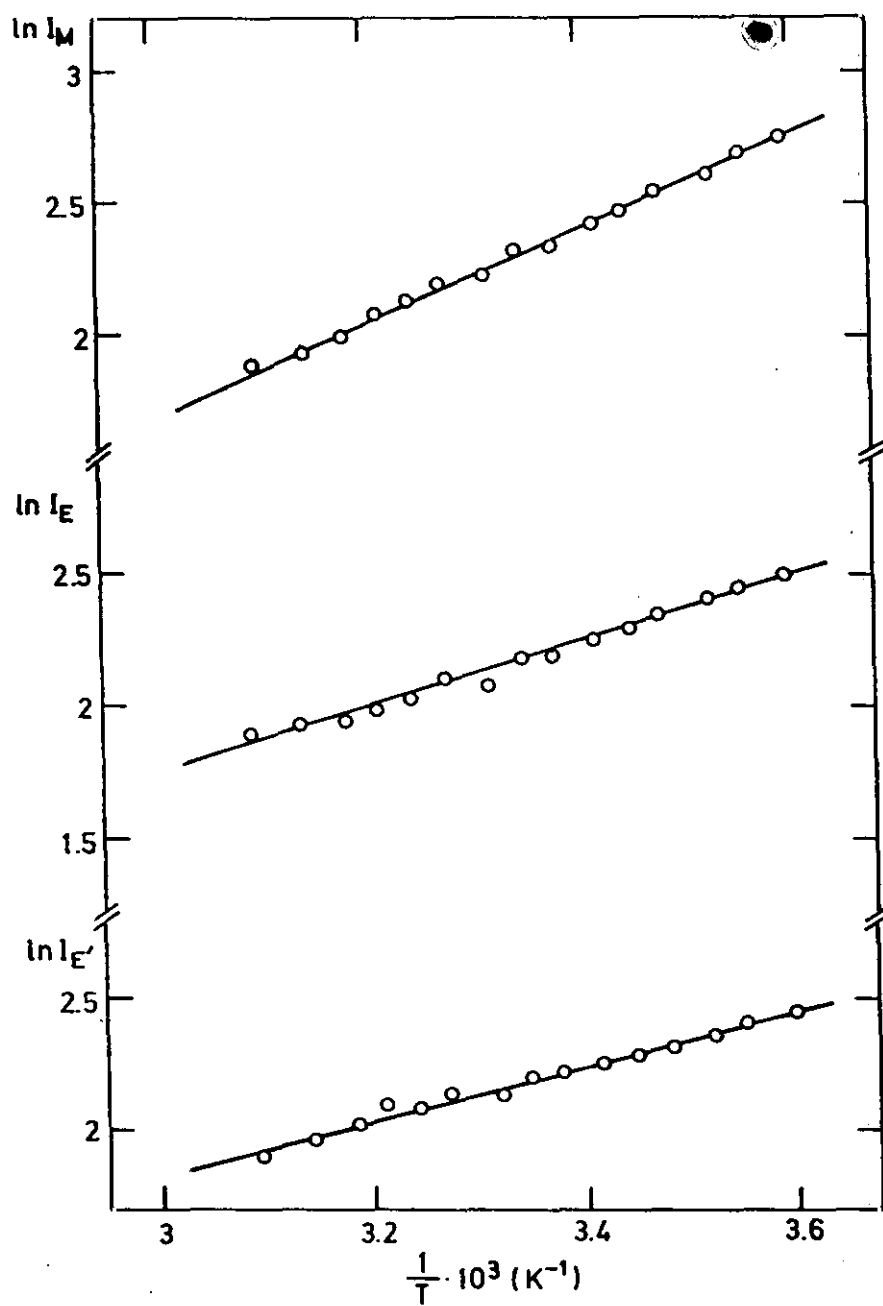


Figura 4.19: Representación tipo Arrhenius de I_M , I_E e $I_{E'}$ para el P4HS-2.

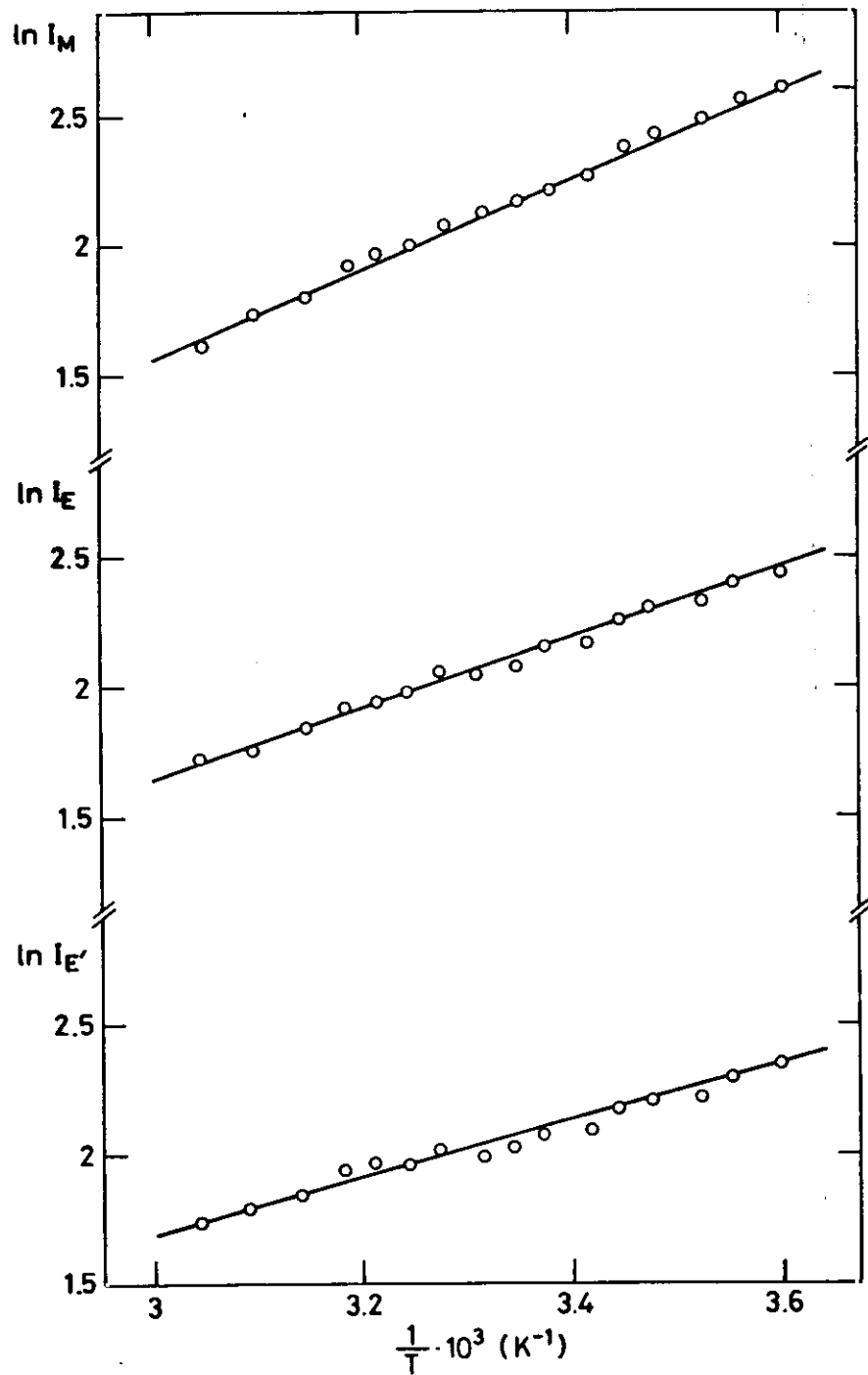


Figura 4.20: Representación tipo Arrhenius de I_M , I_E e I_E' para el P4HS-3.

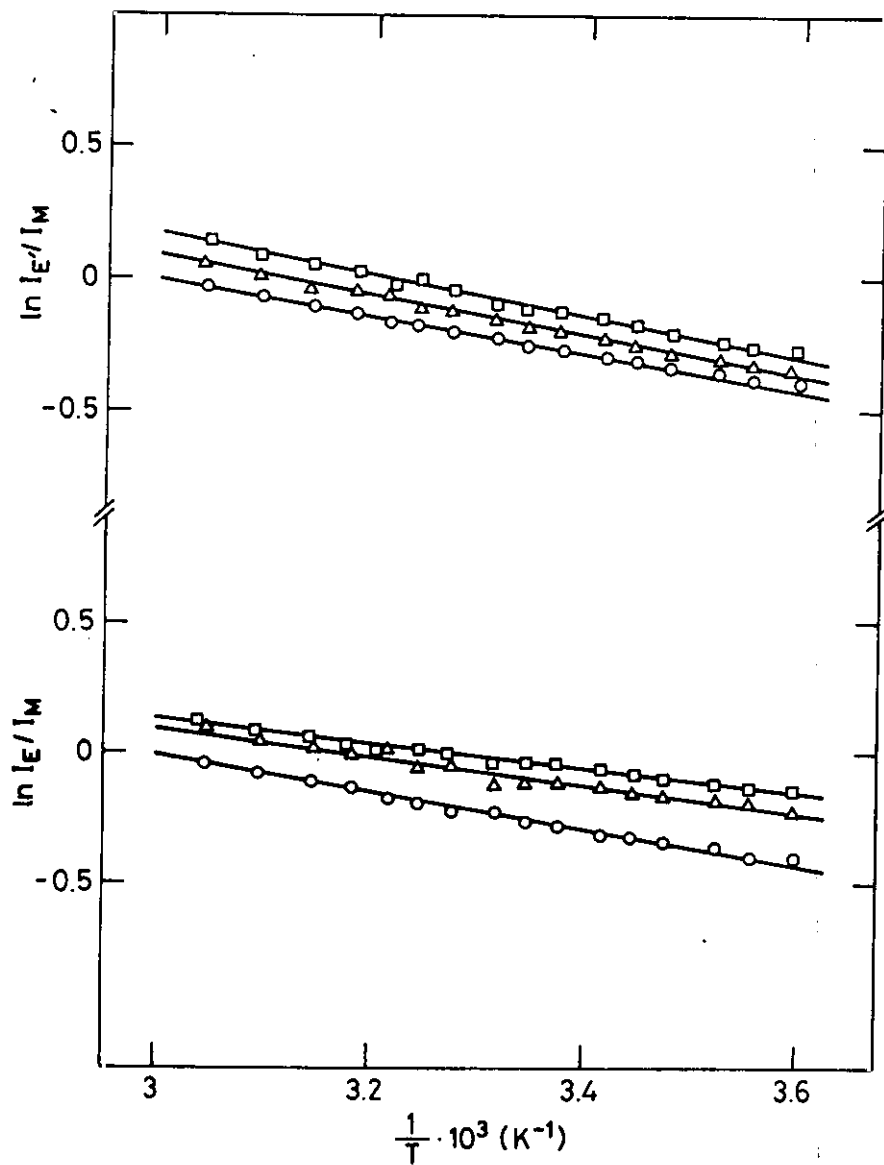


Figura 4.21: Representación tipo Arrhenius de I_E/I_M e $I_{E'}/I_M$ para el P4HS-1 (○), P4HS-2 (△) y P4HS-3 (□).

Los valores no corregidos de los parámetros cinéticos determinados para el P4HS, a partir de las representaciones lineales de Arrhenius se han resumido en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: Parámetros cinéticos del P4HS en tetrahidrofurano

MUESTRA	ΔE_{FE} Kcal/mol	$\Delta E_{FE}'$ Kcal/mol
P4HS-1	1,33	2,11
P4HS-2	1,07	1,65
P4HS-3	0,90	1,43

En los valores contenidos en esta tabla puede observarse en primer lugar, que las energías de activación de formación de excímeros ΔE_{FE} y $\Delta E_{FE}'$ disminuyen a medida que aumenta el peso molecular del polímero, Este mismo efecto, fue detectado anteriormente por Ishii y col.³¹ en el PS y se ha atribuido al hecho de que la interacción entre cromóforos vecinos de una cadena polimérica de PS de alto peso molecular es más efectivo y favorable para la formación de excímeros que en el caso del PS de bajo peso molecular ya que en este último los grupos fenilos se mueven independientemente mientras que en el poliestireno de alto peso molecular forman agrupaciones o "clusters". por otro lado, hay que comentar que las energías de activación para los tres pesos moleculares estudiados, son inferiores a las obtenidas para muestras atácticas de PS en dicloroetano.³⁹

4.3.2 Estudio fotofísico del sistema PCL + P4HS en disolución

Se ha tratado de estudiar el comportamiento fotofísico del P4HS, en la mezcla PCL + P4HS donde el primer componente es un polímero no fluorescente. Para ello, se han obtenido los espectros de emisión de muestras en disolución diluida de THF, observando la variación de la intensidad de emisión de fluorescencia del P4HS, en función del peso molecular de este polímero y de la composición de la mezcla, para disoluciones PCL+P4HS preparadas mezclando disoluciones madre de los dos polímeros, que denominaremos mezclas D₁, y en función de la composición de la mezcla para disoluciones de las mezclas sólidas obtenidas previamente por evaporación de disolvente, (ver apartado

4.2.3.2) y que denominaremos mezclas D_2 . Para muestras D_1 en disolución diluida, también se ha estudiado esta variación en el intervalo de temperaturas 5°C-50°C.

Para las mezclas PCL+P4HS-1, PCL+P4HS-2 y PCL+P4HS-3 de composición variable: 0,8; 0,5 y 0,2 en fracción en volumen de P4HS, φ_3 , se ha utilizado como longitud de onda de excitación óptima para la obtención de los espectros de emisión de mezclas, $\lambda_{ab} = 280,5$ nm, al igual que en el P4HS puro (ver apartado 4.3.1.1).

Las mezclas en disolución diluida en THF muestran un espectro de emisión del P4HS similar al obtenido para el P4HS puro.

Los parámetros fotofísicos obtenidos de los espectros de emisión se resumen en la tablas 4.7 y 4.8 para las muestras D_1 y D_2 , respectivamente.

Tabla 4.7: Valores de I_E/I_M e I'_E/I_M sin corregir para el P4HS puro y para las mezclas D_1 (PCL+P4HS) a 26°C en disolución diluida en THF.

MUESTRAS D_1	$\varphi_3 = 1$		$\varphi_3 = 0,8$		$\varphi_3 = 0,5$		$\varphi_3 = 0,2$	
	I_E/I_M	I'_E/I_M	I_E/I_M	I'_E/I_M	I_E/I_M	I'_E/I_M	I_E/I_M	I'_E/I_M
P4HS-1	0,76	0,68	0,82	0,74	0,82	0,74	0,83	0,75
P4HS-2	0,85	0,80	0,90	0,86	0,92	0,87	0,86	0,82
P4HS-3	0,92	0,87	0,97	0,89	0,97	0,89	0,96	0,90

Tabla 4.8: Valores de I_E/I_M e I'_E/I_M sin corregir para las mezclas D_2 (PCL+P4HS) a temperatura ambiente y en disolución diluida en THF.

MUESTRAS D_2	$\varphi_3 = 1$		$\varphi_3 = 0,8$		$\varphi_3 = 0,5$		$\varphi_3 = 0,2$	
	I_E/I_M	I'_E/I_M	I_E/I_M	I'_E/I_M	I_E/I_M	I'_E/I_M	I_E/I_M	I'_E/I_M
P4HS-1	0,76	0,68	0,96	0,88	0,98	0,90	0,95	0,88

En las tablas 4.9-4.10 se han resumido los valores de I_E^c/I_M e I_E'/I_M corregidos para ambos tipos de muestras D_1 y D_2 .

Tabla 4.9: Valores de I_E^c/I_M e I_E'/I_M corregidos para mezclas D_1 (PCL+P4HS) a 26°C y en disolución diluida en THF

MUESTRAS D_1	$\varphi_3=0,8$		$\varphi_3=0,5$		$\varphi_3=0,2$	
	I_E^c/I_M	I_E'/I_M	I_E^c/I_M	I_E'/I_M	I_E^c/I_M	I_E'/I_M
P4HS-1	0,58	0,59	0,53	0,59	0,53	0,61
P4HS-2	0,60	0,71	0,62	0,71	0,57	0,70
P4HS-3	0,67	0,72	0,65	0,75	0,66	0,73

Tabla 4.10: Valores de I_E^c/I_M e I_E'/I_M corregidos para mezclas D_2 (PCL+P4HS) a temperatura ambiente y en disolución diluida en THF

MUESTRAS D_2	$\varphi_3=0,8$		$\varphi_3=0,5$		$\varphi_3=0,2$	
	I_E^c/I_M	I_E'/I_M	I_E^c/I_M	I_E'/I_M	I_E^c/I_M	I_E'/I_M
P4HS-1	0,66	0,67	0,68	0,71	0,65	0,70

Puede observarse que, para una composición dada los cocientes I_E/I_M , I_E'/I_M aumentan a medida que se incrementa el peso molecular del P4HS, aunque tendiendo siempre a un valor constante de dichos cocientes, tal y como se muestra en la figura 4.22 donde se ha representado la variación de los cocientes I_E/I_M e I_E'/I_M frente al peso molecular de P4HS, M_w , para las distintas composiciones de la mezcla estudiadas. Este mismo comportamiento se ha observado en el polímero puro.(ver apartado 4.3.1.4).

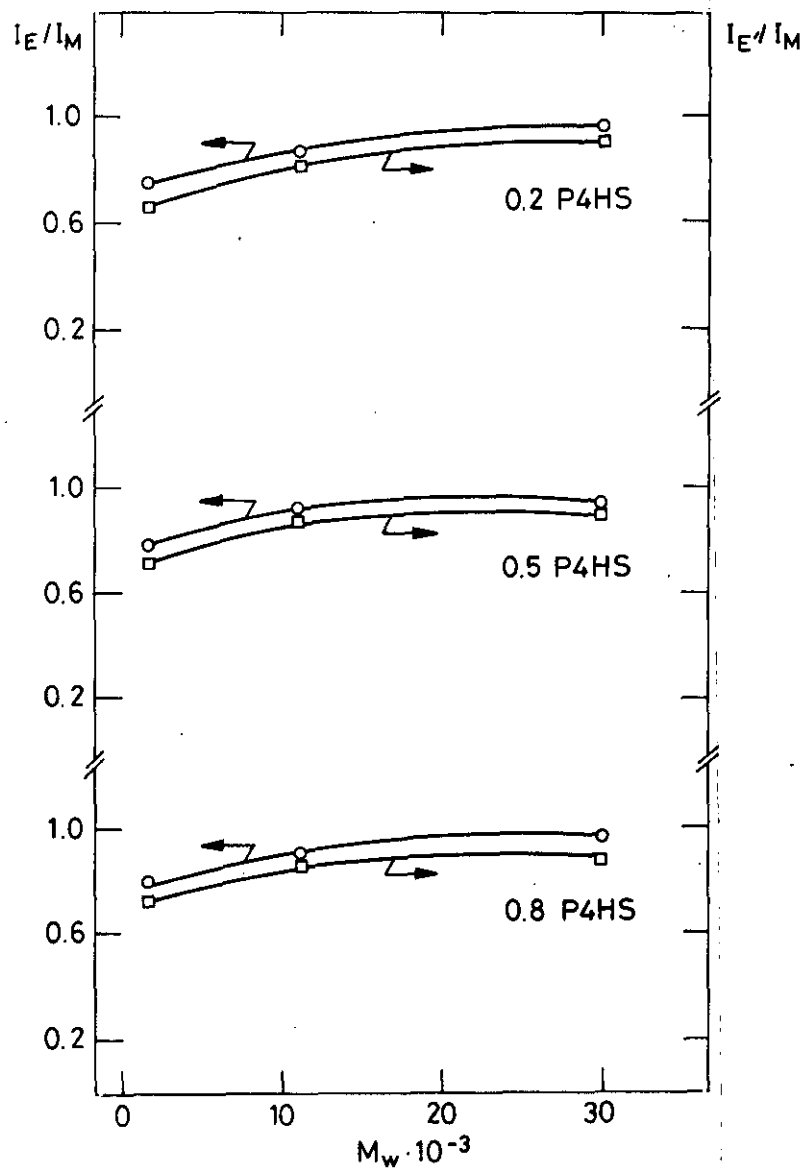


Figura 4.22: Variación de I_E/I_M (\circ) e I'_E/I_M (\square) vs. M_w para las distintas composiciones en el sistema PCL+P4HS.

En la figura 4.23 se han representado los valores de I_E/I_M e I'_E/I_M vs φ_3 para las mezclas PCL+P4HS-1 obtenidas a partir de la emisión fluorescente de muestras D_1 y D_2 .

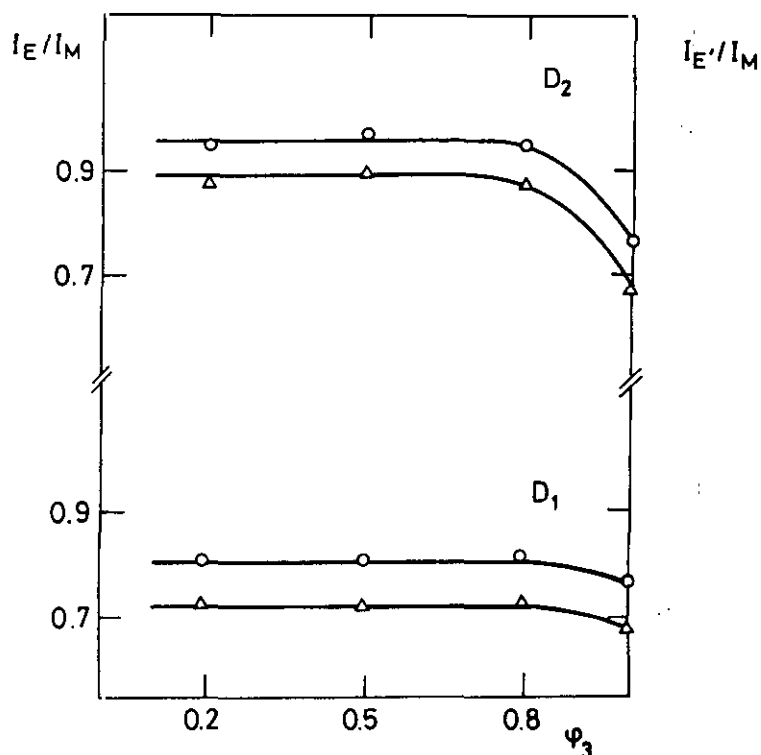


Figura 4.23: Variación de I_E/I_M (○) e $I_{E'}/I_M$ (Δ) vs. φ_3 para mezclas de P4HS-1, D_1 y D_2 .

Se puede apreciar que al mezclar disoluciones diluidas (muestras D_1), la razón de fluorescencia del P4HS en las mezclas varía ligeramente con respecto al valor del P4HS puro. Todas las mezclas ($\varphi_3 = 0,8; 0,5$ y $0,2$) presentan similares razones de fluorescencia, por tanto, se puede descartar que el aumento de concentración global del polímero en la disolución, debido al aumento de concentración en PCL, provoque una segregación del P4HS, dando lugar a una mayor concentración local de cromóforo. En consecuencia, el aumento de la razón de fluorescencia en las mezclas, podría ser atribuido a cambios conformacionales en el P4HS, inducidos por la presencia de la PCL. Sin embargo, para las muestras D_2 se ha encontrado un apreciable aumento de la razón de fluorescencia en las mezclas con respecto al correspondiente valor del polímero puro y de las mezclas D_1 .

Para poder interpretar los resultados obtenidos hay que recordar que en los capítulos anteriores ya se ha confirmado que el P4HS y la PCL, interaccionan favorablemente en estado sólido, $\chi_{23} < 0$. Además, por cromatografía de gases inversa, se

ha puesto de manifiesto que el THF es muy buen disolvente del P4HS, $\chi_{13}^{443\text{ K}}(\varphi_3 \rightarrow 1) = 0,2$. Sin embargo, el THF no es buen disolvente para la PCL, $\chi_{12}^{463\text{ K}}(\varphi_3 \rightarrow 1) = 0,9$. Ello nos induce a pensar que en el proceso de disolución de las mezclas sólidas en THF, la PCL impide la expansión de los ovillos de P4HS, debido a la buena interacción en el estado sólido, aumentando con ello la concentración local de cromóforos.

Por otra parte, la variación de la emisión fluorescente de las muestras D_i con la temperatura en el intervalo 5°C-50°C muestra un comportamiento lineal tipo Arrhenius análogo al encontrado en el P4HS puro (ver apartado 4.3.1.5). A modo de ejemplo, en la figura 4.24 se muestran los espectros de emisión del sistema 0,5 PCL + 0,5 P4HS-2 en el intervalo de temperaturas seleccionado.

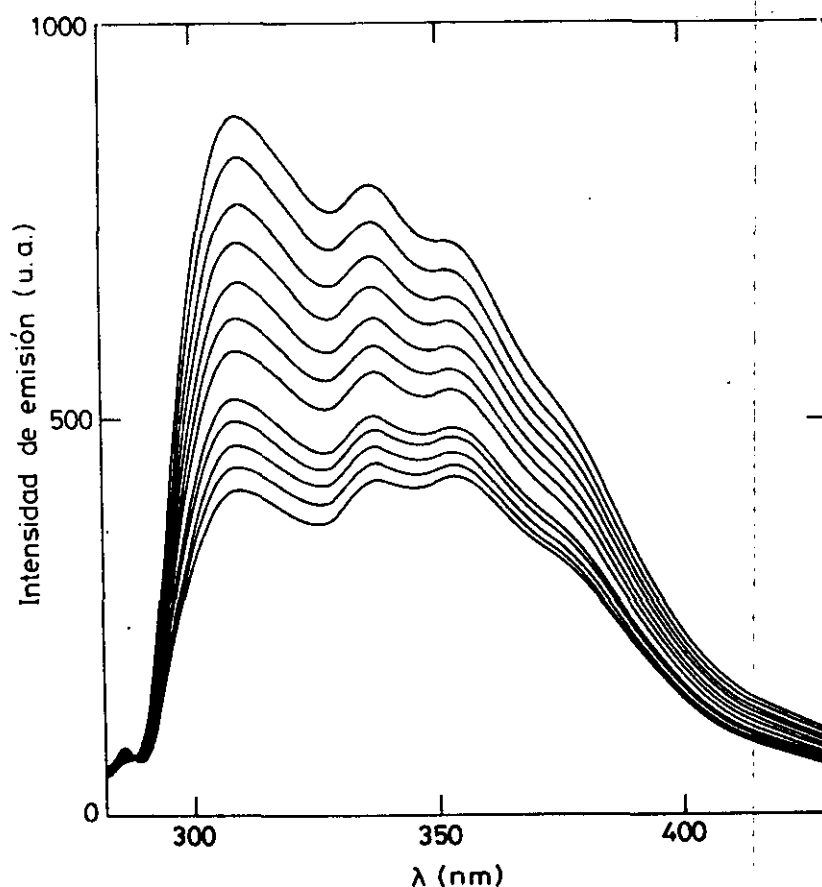


Figura 4.24: Espectros de emisión del sistema 0,5 PCL+0,5 P4HS en el intervalo de temperaturas 5°C-50°C.

En las figuras 4.25-4.27 se muestran las representaciones de Arrhenius de los sistemas 0,5 PCL+ 0,5 P4HS-1, 0,5 PCL+0,5 P4HS-2 y 0,5 PCL+0,5 P4HS-3. Cabe destacar que en todos los casos se ha obtenido una muy buena linealidad. Por otro lado, en las tablas 4.11-4.13 se recogen los valores de $\ln I_E/I_M$ y $\ln I_{E'}/I_M$ para las distintas composiciones de los sistemas PCL+P4HS para cada uno de los tres pesos moleculares.

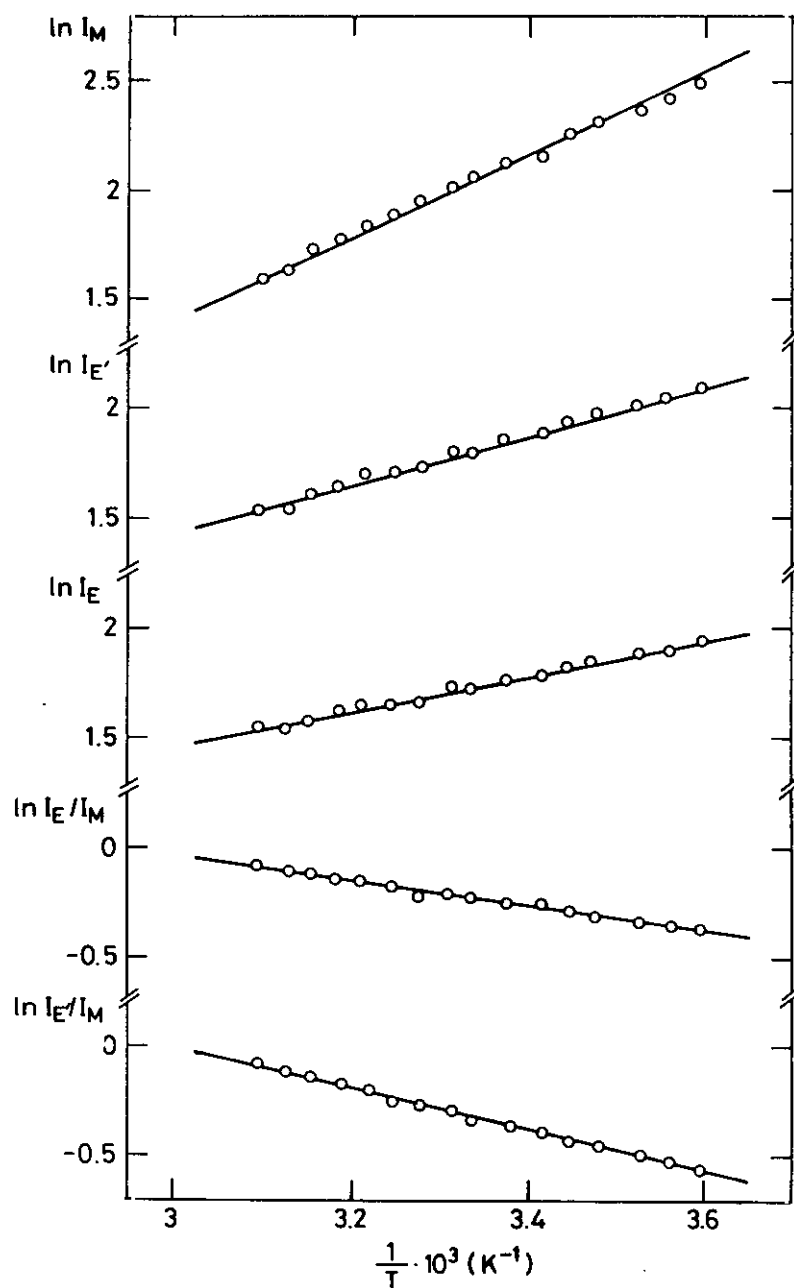


Figura 4.25: Representación del tipo Arrhenius de I_M , I_E e $I_{E'}$ para el sistema 0,5 PCL+0,5 P4HS-1.

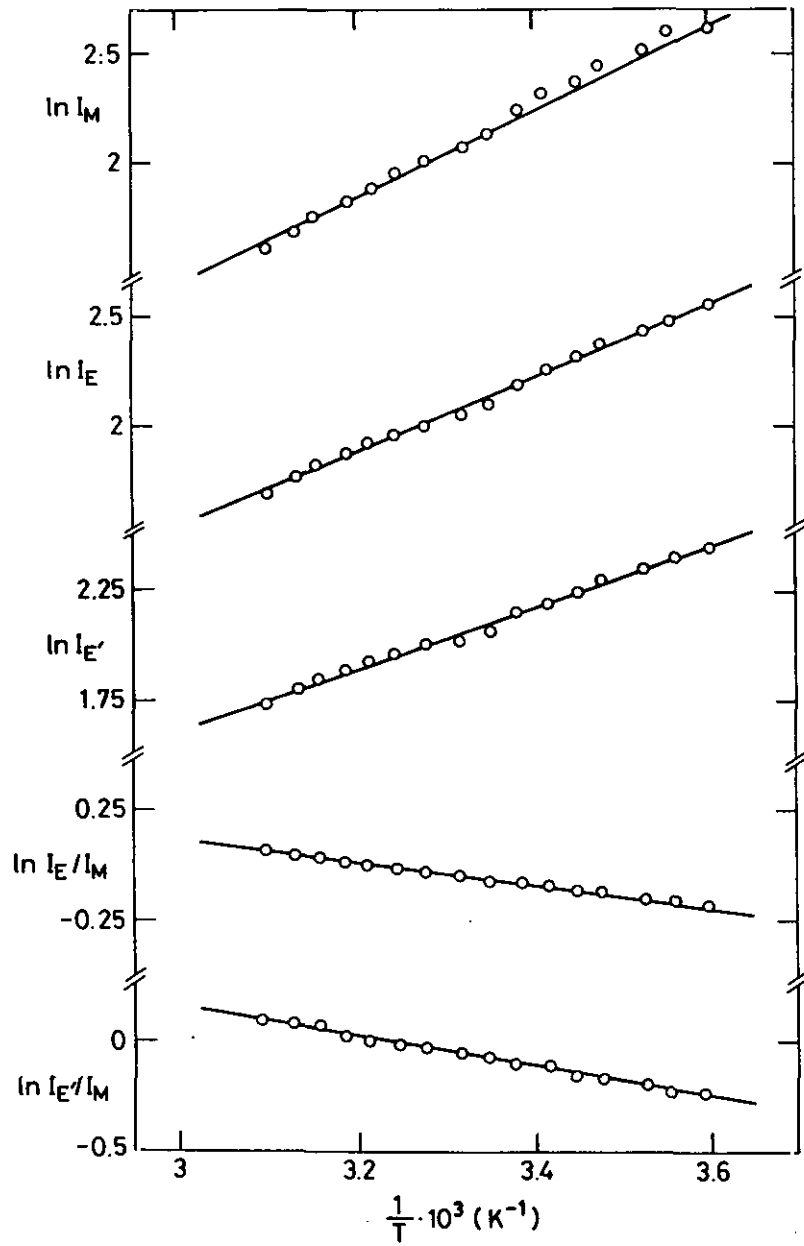


Figura 4.26: Representación del tipo Arrhenius de I_M , I_E e $I_{E'}$ para el sistema 0,5 PCL+0,5 P4HS-2.

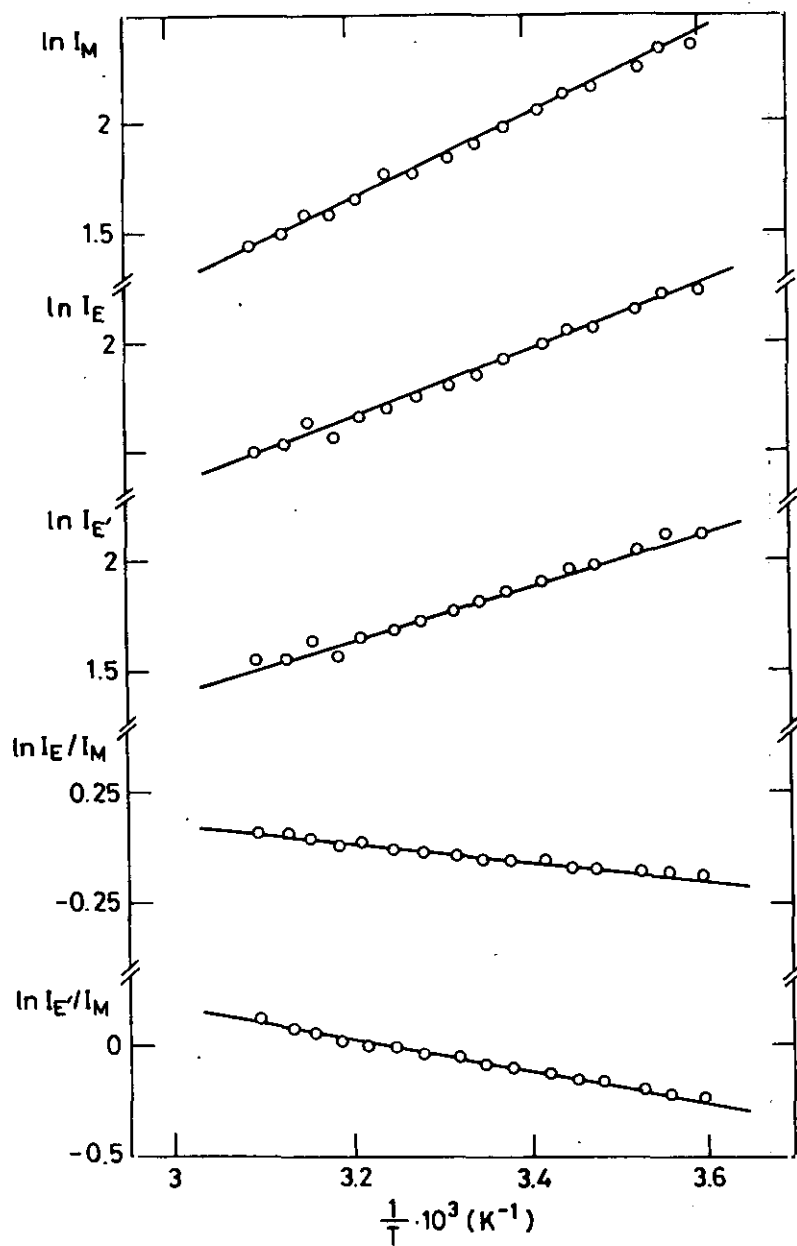


Figura 4.27: Representación del tipo Arrhenius de I_M , I_E e I_E' para el sistema 0,5 PCL+0,5 P4HS-3.

Tabla 4.11: Valores de $\ln I_E/I_M$ y $\ln I_E/I_M$ en mezclas D_1 (PCL+P4HS-1)

T(°C)	$\varphi_3=0,8$		$\varphi_3=0,5$		$\varphi_3=0,2$	
	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$
5,0	-0,366	-0,546	-0,378	-0,562	-0,454	-0,675
8,0	-0,350	-0,520	-0,354	-0,525	-0,432	-0,644
11,0	-0,329	-0,484	-0,332	-0,492	-0,412	-0,618
14,0	-0,320	-0,452	-0,321	-0,466	-0,391	-0,556
17,0	-0,295	-0,417	-0,302	-0,438	-0,366	-0,534
20,0	-0,277	-0,372	-0,277	-0,403	-0,348	-0,484
23,0	-0,264	-0,346	-0,265	-0,376	-0,327	-0,454
27,0	-0,217	-0,294	-0,237	-0,338	-0,299	-0,423
29,0	-0,196	-0,267	-0,218	-0,303	-0,294	-0,406
32,0	-0,176	-0,223	-0,220	-0,293	-0,282	-0,374
35,0	-0,160	-0,189	-0,180	-0,253	-0,228	-0,309
38,0	-0,129	-0,159	-0,150	-0,205	-0,223	-0,281
41,0	-0,097	-0,118	-0,141	-0,179	-0,207	-0,249
44,0	-0,082	-0,082	-0,112	-0,142	-0,138	-0,167
47,0	-0,065	-0,065	-0,102	-0,123	-0,118	-0,133
50,0	-0,046	-0,023	-0,062	-0,062	-0,095	-0,095

Tabla 4.12: Valores de $\ln I_E/I_M$ y $\ln I_{E'}/I_M$ para mezclas D_1 (PCL+P4HS-2)

T (°C)	$\varphi_3=0,8$		$\varphi_3=0,5$		$\varphi_3=0,2$	
	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_{E'}/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_{E'}/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_{E'}/I_M$
5,0	-0,219	-0,328	-0,099	-0,200	-0,246	-0,363
8,0	-0,204	-0,309	-0,105	-0,192	-0,244	-0,348
11,0	-0,180	-0,269	-0,087	-0,164	-0,209	-0,295
14,0	-0,154	-0,234	-0,081	-0,147	-0,192	-0,281
17,0	-0,162	-0,232	-0,067	-0,138	-0,167	-0,246
20,0	-0,146	-0,220	-0,060	-0,114	-0,152	-0,220
23,0	-0,113	-0,174	-0,044	-0,088	-0,147	-0,198
26,0	-0,105	-0,146	-0,041	-0,079	-0,141	-0,189
29,0	-0,095	-0,130	-0,025	-0,044	-0,107	-0,146
32,0	-0,101	-0,127	0,000	-0,014	-0,123	-0,154
35,0	-0,064	-0,073	0,007	0,007	-0,076	-0,097
39,0	-0,037	-0,037	0,028	0,043	-0,082	-0,082
41,0	-0,020	-0,010	0,045	0,061	-0,064	-0,052
44,0	0,009	0,031	0,082	0,089	-0,036	-0,024
47,0	0,010	0,032	0,088	0,129	-0,012	0,011
50,0	0,027	0,068	0,095	0,148	0,011	0,024

Tabla 4.13: Valores de $\ln I_E/I_M$ y $\ln I_E/I_M$ para mezclas D₁ (PCL+P4HS-3)

T(°C)	$\varphi_3=0,8$		$\varphi_3=0,5$		$\varphi_3=0,2$	
	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$
5,0	-0,088	-0,027	-0,124	-0,242	-0,115	-0,235
8,0	-0,095	-0,200	-0,116	-0,229	-0,106	-0,219
11,0	-0,082	-0,196	-0,105	-0,215	-0,106	-0,211
14,0	-0,073	-0,166	-0,095	-0,187	-0,065	-0,161
17,0	-0,059	-0,151	-0,085	-0,177	-0,079	-0,163
20,0	-0,052	-0,135	-0,067	-0,138	-0,079	-0,164
23,0	-0,035	-0,100	-0,057	-0,118	-0,068	-0,141
26,0	-0,029	-0,107	-0,035	-0,102	-0,037	-0,099
29,0	-0,032	-0,089	-0,032	-0,074	-0,032	-0,082
32,0	-0,026	-0,070	-0,017	-0,052	-0,025	-0,078
35,0	0,000	-0,056	-0,018	-0,036	0,000	-0,035
38,0	0,047	-0,038	-0,028	0,018	0,035	0,000
41,0	0,039	-0,019	0,000	0,000	0,046	0,027
44,0	0,019	0,000	0,059	0,059	0,077	0,068
47,0	0,021	0,021	0,065	0,086	0,089	0,089
50,0	0,058	0,058	0,090	0,122	0,115	0,124

En la tabla 4.14 se han resumido los valores de energía de activación no corregidos, ΔE_{FE} y $\Delta E_{FE}'$ obtenidos a partir de las representaciones de Arrhenius, para el sistema PCL+P4HS en disolución diluida en THF.

Tabla 4.14: Parámetros cinéticos del P4HS en el sistema PCL+P4HS en THF

MUESTRA	ΔE_{FE} Kcal/mol	$\Delta E_{FE}'$ Kcal/mol
P4HS-1	1,33	2,11
0,8 P4HS-1	1,34	2,13
0,5 P4HS-1	1,20	1,91
0,2 P4HS-1	1,42	2,27
P4HS-2	1,07	1,65
0,8 P4HS-2	0,97	1,57
0,5 P4HS-2	0,92	1,52
0,2 P4HS-2	0,96	1,52
P4HS-3	0,90	1,43
0,8 P4HS-3	0,60	1,07
0,5 P4HS-3	0,80	1,42
0,2 P4HS-3	0,69	1,40

De los valores de la tabla se deduce:

1) Para una composición dada, se produce una disminución de ΔE_{FE} y $\Delta E_{FE}'$ a medida que aumenta el peso molecular del P4HS, comportamiento análogo al observado en el polímero puro, como cabía esperar.

2) Los valores medios de ΔE_{FE} (Kcal/mol) : $1,32 \pm 0,1$ (mezclas P4HS-1); $0,95 \pm 0,02$ (mezclas P4HS-2) y $0,7 \pm 0,1$ (mezclas P4HS-3) y $\Delta E_{FE}'$ (Kcal/mol) : $2,1 \pm 0,2$ (mezclas P4HS-1); $1,54 \pm 0,03$ (mezclas P4HS-2) y $1,30 \pm 0,2$ (mezclas P4HS-3),

resultan ligeramente inferiores en las mezclas, respecto a los valores de la energía de activación del P4HS. Estos resultados indican, que aún en disolución diluida en THF, la presencia de la PCL afecta a los cambios conformacionales del P4HS, que permiten que se alcance con mayor facilidad, la disposición espacial óptima de los cromóforos que conduce a la formación de excímeros.

4.3.3 Estudio fotofísico del sistema PVA + P4HS en disolución

Se ha realizado un estudio del comportamiento fotofísico del P4HS similar al efectuado en el sistema PCL+P4HS. Para ello, se han obtenido los espectros de emisión de fluorescencia en muestras en disolución diluida en THF observando la variación de la intensidad de emisión de fluorescencia del P4HS en función de las variables: peso molecular del P4HS y composición de la mezcla.

Para la obtención de los espectros de emisión de fluorescencia, al igual que en el sistema PCL+P4HS, a partir de los espectros de absorción realizados a temperatura ambiente de las mezclas PVA+P4HS, se ha seleccionado $\lambda_{ab}=280,5$ nm como valor óptimo de longitud de onda de excitación

Las mezclas PVA +P4HS en disolución diluida en THF, muestran un espectro de emisión idéntico al del P4HS. En la figura 4.27 se muestra a modo de ejemplo el espectro de emisión de la mezcla 0,5 PVA+0,5 P4HS-1 en disolución diluida en THF.

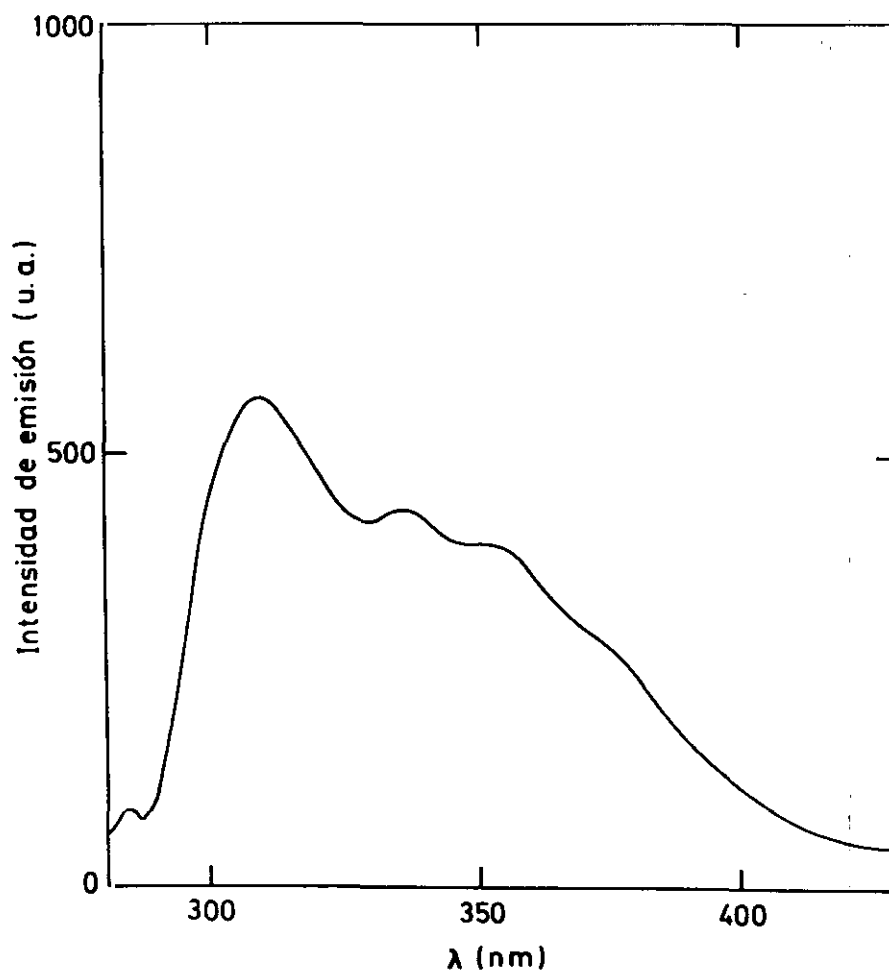


Figura 4.27: Espectro de emisión de la mezcla 0,5 PVA+0,5 P4HS-1 en THF

En las tablas 4.15 y 4.16 se resumen los parámetros fotofísicos I_E/I_M e I'_E/I_M sin corregir y corregidos, respectivamente, obtenidos en los espectros de emisión realizados en disolución diluída en THF a 26°C, del P4HS-1, P4HS-2 y P4HS-3 y de las correspondientes mezclas de composiciones $\varphi_3 = 0,8; 0,5$ y $0,2$ y en la figura 4.28 se han representado las variaciones de I_E/I_M e I'_E/I_M (valores sin corregir) frente al peso molecular del P4HS para las distintas composiciones estudiadas.

Tabla 4.15: Valores de I_E/I_M e I'_E/I_M sin corregir para el P4HS puro y en las mezclas PVA + P4HS a 26°C en disolución diluída en THF.

MUESTRAS	$\varphi_3 = 1$		$\varphi_3 = 0,8$		$\varphi_3 = 0,5$		$\varphi_3 = 0,2$	
	I_E/I_M	I'_E/I_M	I_E/I_M	I'_E/I_M	I_E/I_M	I'_E/I_M	I_E/I_M	I'_E/I_M
P4HS-1	0,76	0,68	0,77	0,70	0,76	0,68	0,76	0,67
P4HS-2	0,85	0,80	0,94	0,91	0,96	0,92	0,93	0,89
P4HS-3	0,92	0,87	0,94	0,89	0,92	0,87	0,93	0,87

Tabla 4.16: Valores de I^c_E/I_M e I'^c_E/I_M corregidos para mezclas PVA+P4HS a 26°C en disolución diluída en THF.

MUESTRAS	$\varphi_3=0,8$		$\varphi_3=0,5$		$\varphi_3=0,2$	
	I^c_E/I_M	I'^c_E/I_M	I^c_E/I_M	I'^c_E/I_M	I^c_E/I_M	I'^c_E/I_M
P4HS-1	0,47	0,58	0,46	0,54	0,45	0,54
P4HS-2	0,64	0,74	0,66	0,75	0,63	0,73
P4HS-3	0,64	0,72	0,62	0,71	0,63	0,72

Las razones de fluorescencia I_E/I_M e I'_E/I_M en el caso de las mezclas PVA+P4HS, muestran una variación con el peso molecular del P4HS comparable a la encontrada en el caso del homopolímero, P4HS y en el sistema PCL+P4HS, alcanzando dichos parámetros un valor constante a partir de las mezclas con P4HS-2, como puede apreciarse claramente en la correspondiente representación gráfica. Puesto que todas las mezclas presentan similares razones de fluorescencia, de nuevo, se puede descartar que el aumento de concentración global de polímero en la disolución, debido al aumento de concentración en PVA, provoque una segregación del P4HS dando lugar a una mayor concentración local de cromóforo en la disolución.

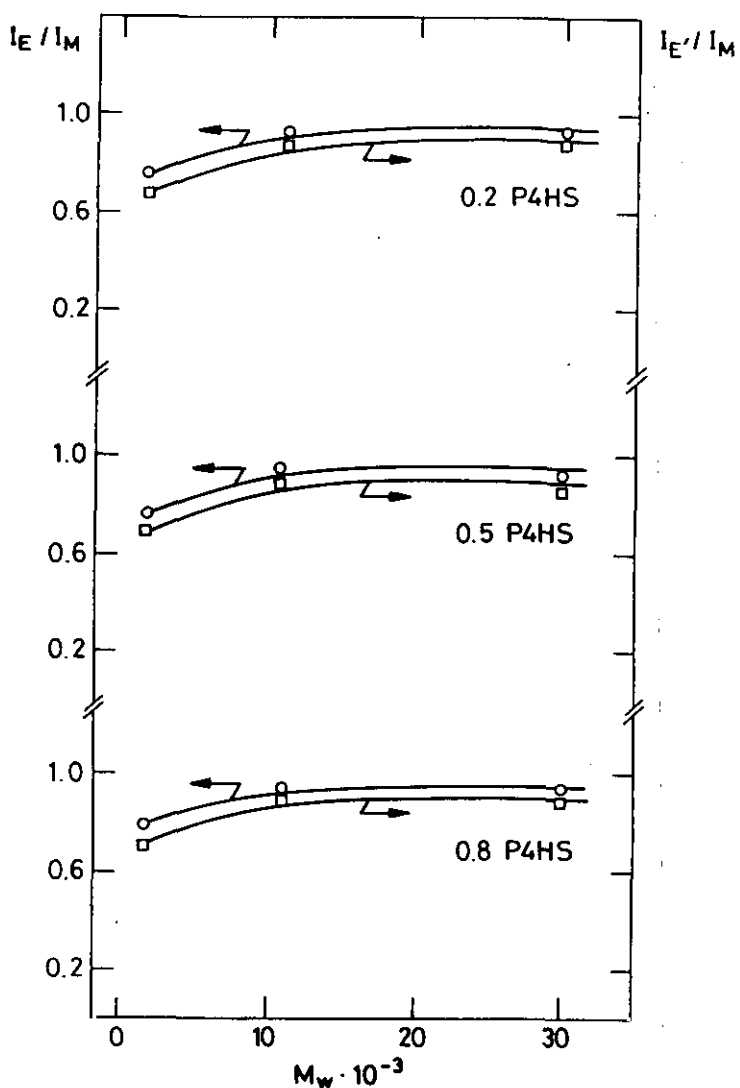


Figura 4.28: Variación de I_E/I_M (○) e I_E'/I_M (◻) vs. M_w para distintas composiciones del sistema PVA+P4HS.

Se ha analizado en muestras en disolución diluida de THF, la variación de la intensidad de emisión de fluorescencia en el intervalo de temperatura 5°C-50°C. Se ha observado que al igual que sucedía con el homopolímero y en el sistema PCL+P4HS, la intensidad de emisión de monómero disminuye más rápidamente al aumentar la temperatura que las intensidades de emisión de excímero, como cabía esperar, por lo que ambos cocientes I_E/I_M e I_E'/I_M aumentan a medida que se eleva la temperatura. A partir de las representaciones tipo Arrhenius de I_M/I_E e I_E'/I_M , es posible obtener los valores de las energías de activación, ΔE_{FE} y $\Delta E'_{FE}$. En las figuras 4.29-4.31 se muestran las

representaciones de Arrhenius de los sistemas 0,5 PVA+0,5 P4HS-1; 0,5 PVA+0,5 P4HS-2 y 0,5 PVA+0,5 P4HS-3. De nuevo se puede destacar la muy buena linealidad obtenida en todos los casos. En las tablas 4.17-4.19 se han resumido los valores $\ln I_E/I_M$ y $\ln I_{E'}/I_M$ en la mezcla PVA+P4HS, para las composiciones $\varphi_3 = 0,8; 0,5$ y $0,2$, según los distintos pesos moleculares del P4HS.

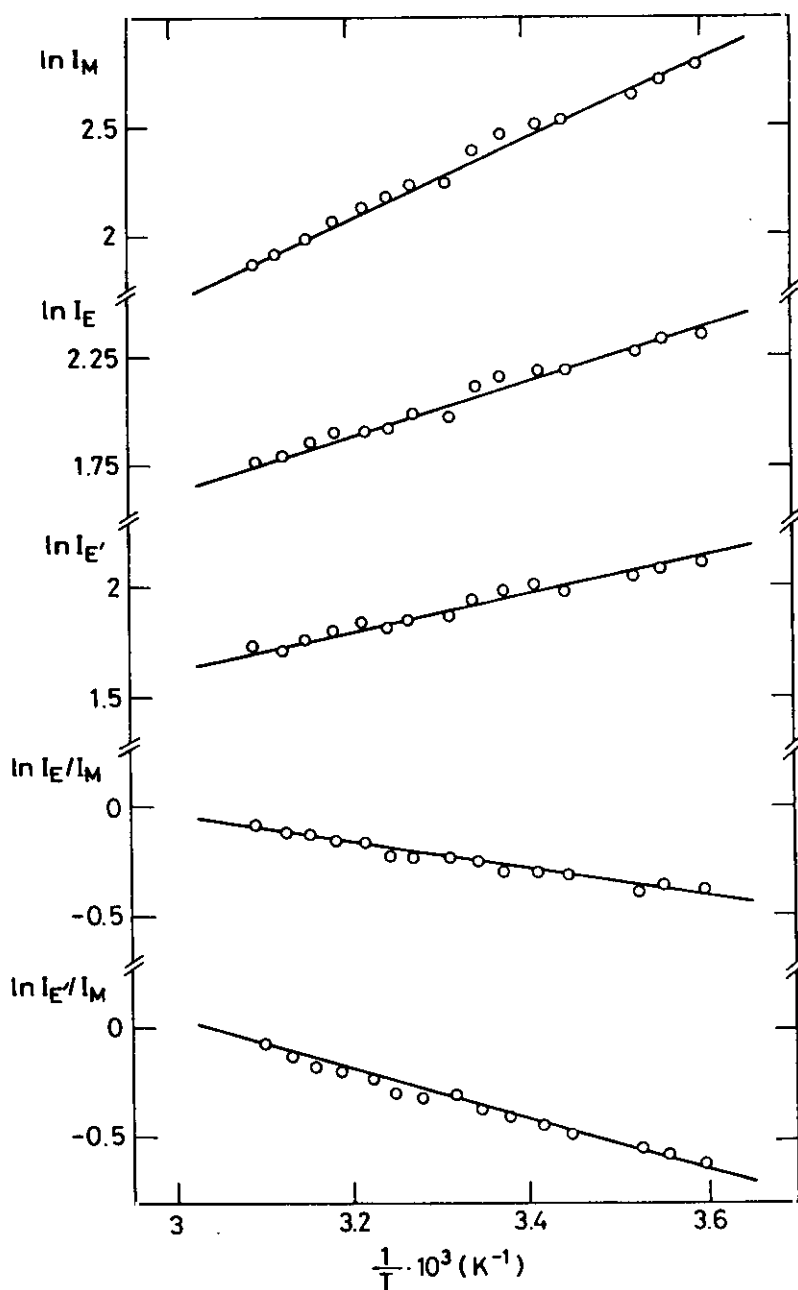


Figura 4.29: Representaciones tipo Arrhenius de I_M , I_E e $I_{E'}$ para el sistema 0,5 PVA+0,5 P4HS-1.

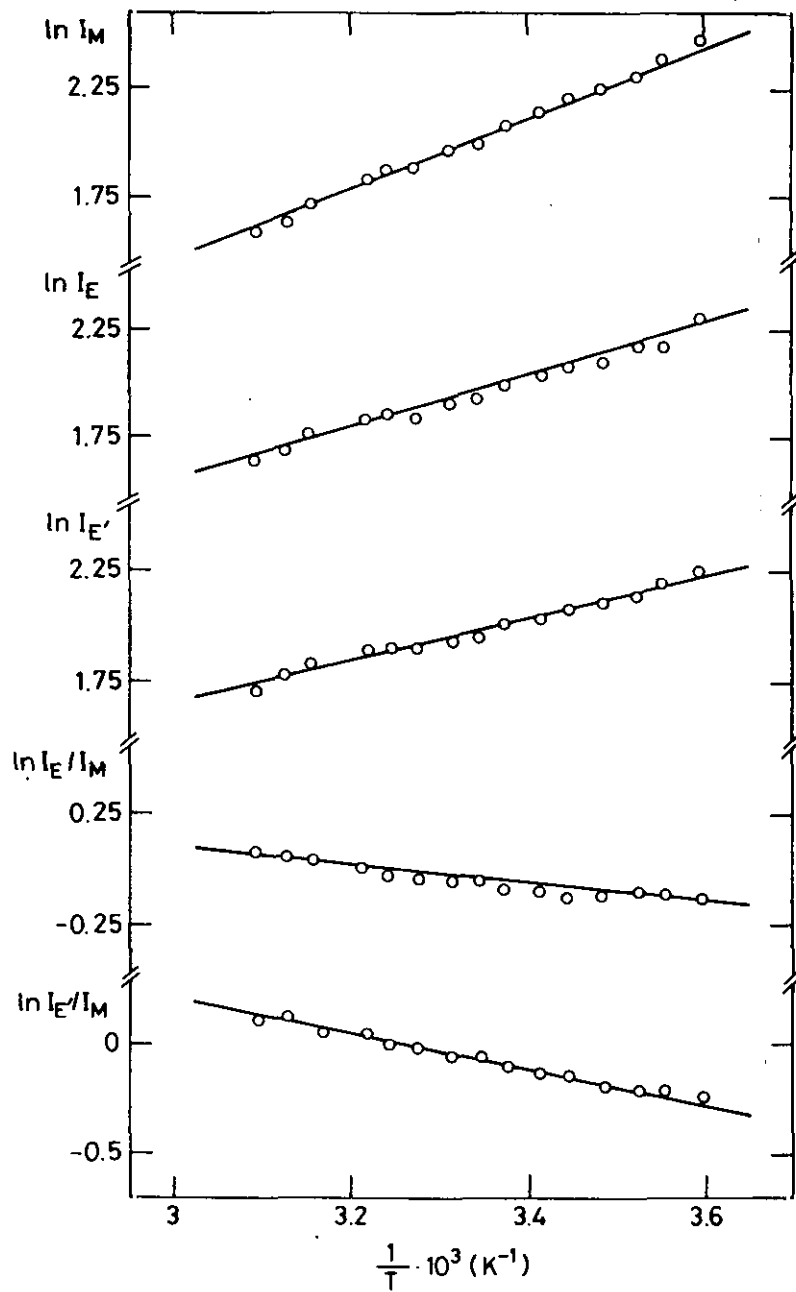


Figura 4.30: Representaciones tipo Arrhenius de I_M , I_E e $I_{E'}$ para el sistema 0,5PVA+0,5 P4HS-2.

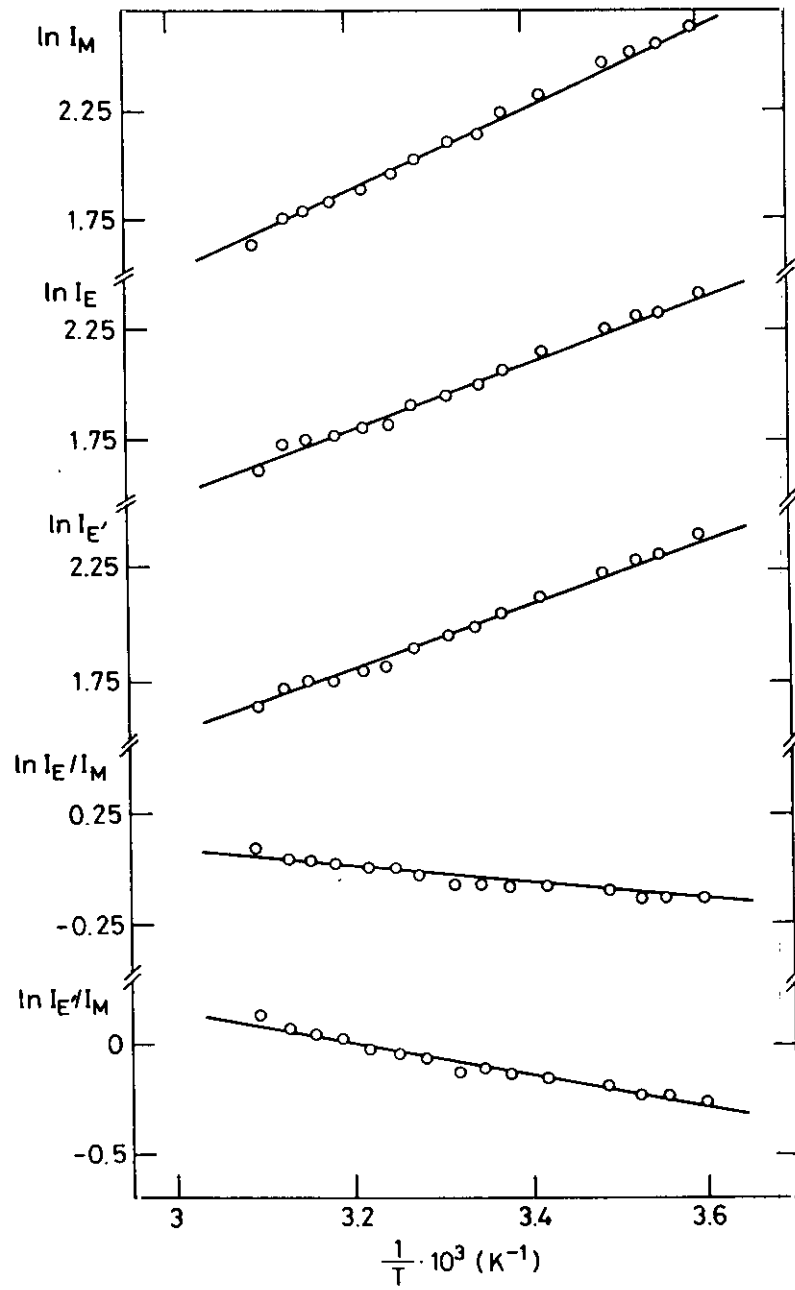


Figura 4.31: Representaciones tipo Arrhenius de I_M , I_E e $I_{E'}$ para el sistema 0,5 PVA+0,5 P4HS-3.

Tabla 4.17: Valores de $\ln I_E/I_M$ y $\ln I_{E'}/I_M$ para mezclas PVA+P4HS-1

T(°C)	$\varphi_3=0,8$		$\varphi_3=0,5$		$\varphi_3=0,2$	
	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_{E'}/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_{E'}/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_{E'}/I_M$
5,0	-0,385	-0,585	-0,387	-0,601	-0,394	-0,614
8,0	-0,366	-0,551	-0,369	-0,574	-0,362	-0,585
11,0	-0,346	-0,509	-0,402	-0,546	-0,359	-0,555
14,0	-0,334	-0,489	-	-	-0,346	-0,524
17,0	-0,309	-0,451	-0,325	-0,484	-0,328	-0,496
20,0	-0,294	-0,423	-0,311	-0,451	-0,314	-0,455
23,0	-0,278	-0,391	-0,299	-0,423	-0,285	-0,415
27,0	-0,260	-0,348	-0,266	-0,382	-0,269	-0,391
29,0	-0,254	-0,339	-0,248	-0,327	-0,253	-0,353
32,0	-0,220	-0,301	-0,245	-0,332	-	-
35,0	-0,207	-0,266	-0,230	-0,314	-0,238	-0,325
38,0	-0,157	-0,208	-0,184	-0,251	-0,202	-0,279
41,0	-0,159	-0,194	-0,164	-0,210	-0,154	-0,209
44,0	-0,116	-0,142	-0,133	-0,182	-0,132	-0,172
47,0	-0,088	-0,098	-0,111	-0,145	-0,100	-0,125
50,0	-0,074	-0,084	-0,080	-0,097	-0,097	-0,105

Tabla 4.18: Valores de $\ln I_E/I_M$ y $\ln I_E/I_M$ para mezclas PVA-P4HS-2

T(°C)	$\varphi_3=0,8$		$\varphi_3=0,5$		$\varphi_3=0,2$	
	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_E/I_M$
5,0	-0,161	-0,257	-0,154	-0,254	-0,166	-0,261
8,0	-0,140	-0,231	-0,142	-0,233	-0,172	-0,258
11,0	-0,130	-0,209	-0,132	-0,223	-0,154	-0,225
14,0	-0,113	-0,185	-0,125	-0,191	-0,133	-0,202
17,0	-0,098	-0,162	-0,108	-0,169	-0,117	-0,178
20,0	-0,083	-0,138	-0,095	-0,160	-0,092	-0,145
23,0	-0,066	-0,112	-0,076	-0,116	-0,101	-0,142
26,0	-0,062	-0,093	-0,041	-0,083	-0,071	-0,108
29,0	-0,042	-0,067	-0,035	-0,071	-0,044	-0,070
32,0	-0,026	-0,046	-0,030	-0,046	-0,035	-0,047
35,0	-0,027	-0,040	-0,015	-0,022	-0,014	-0,014
38,0	0,027	0,042	0,014	0,030	0,007	0,014
41,0	0,028	0,057	0,067	0,083	0,038	0,061
44,0	0,061	0,090	-	-	0,046	0,077
47,0	0,071	0,101	0,074	0,125	0,072	0,109
50,0	0,115	0,145	0,077	0,095	0,066	0,113

Tabla 4.19: Valores de $\ln I_E/I_M$ y $\ln I_{E'}/I_M$ para mezclas PVA+P4HS-3

T(°C)	$\varphi_3=0,8$		$\varphi_3=0,5$		$\varphi_3=0,2$	
	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_{E'}/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_{E'}/I_M$	$\ln I_E/I_M$	$\ln I_{E'}/I_M$
5,0	-0,131	-0,249	-0,131	-0,233	-0,122	-0,248
8,0	-0,123	-0,243	-0,130	-0,237	-0,130	-0,244
11,0	-0,113	-0,214	-0,139	-0,231	-0,119	-0,220
14,0	-0,088	-0,175	-0,114	-0,207	-0,097	-0,205
17,0	-0,098	-0,197	-0,079	-0,159	-0,097	-0,194
20,0	-0,083	-0,161	-0,085	-0,150	-0,087	-0,166
23,0	-	-	-	-	-	-
26,0	-0,064	-0,107	-0,080	-0,138	-0,061	-0,127
29,0	-0,062	-0,116	-0,083	-0,114	-0,068	-0,131
32,0	-0,053	-0,095	-0,029	-0,075	-0,064	-0,112
35,0	-0,014	-0,043	-0,024	-0,057	-0,040	-0,082
38,0	-0,015	-0,038	-0,017	-0,033	-0,021	-0,042
41,0	-0,008	-0,016	0,034	0,034	0,000	-0,022
44,0	0,050	0,067	0,044	0,052	0,022	0,022
47,0	0,053	0,071	0,054	0,073	0,022	0,022
50,0	0,075	0,101	0,082	0,122	0,062	0,073

En la tabla 4.20 se han resumido los valores de energía de activación sin corregir, ΔE_{FE} y $\Delta E_{FE'}$ obtenidos para el sistema PVA + P4HS en THF.

Tabla 4.20: Parámetros cinéticos del P4HS en el sistema PVA + P4HS.

MUESTRA	ΔE_{FE} Kcal/mol	$\Delta E_{FE'}$ Kcal/mol
P4HS-1	1,33	2,11
0,8 P4HS-1	1,22	1,99
0,5 P4HS-1	1,23	1,96
0,2 P4HS-1	1,20	2,00
P4HS-2	1,07	1,65
0,8 P4HS-2	1,00	1,56
0,5 P4HS-2	0,98	1,54
0,2 P4HS-2	1,03	1,60
P4HS-3	0,90	1,43
0,8 P4HS-3	0,76	1,36
0,5 P4HS-3	0,80	1,36
0,2 P4HS-3	0,76	1,35

De los valores de la tabla se puede deducir:

1) Para una composición dada, se produce una disminución ΔE_{FE} y $\Delta E_{FE'}$ a medida que aumenta el peso molecular del P4HS, comportamiento idéntico al observado en el polímero puro.

2) Los valores medios de ΔE_{FE} (Kcal/mol) correspondientes a las mezclas: $1,22 \pm 0,02$ (mezclas P4HS-1); $1,00 \pm 0,06$ (mezclas P4HS-2); $0,8 \pm 0,2$ (mezclas P4HS-3) y $\Delta E_{FE'}$ (Kcal/mol): $1,98 \pm 0,02$ (mezclas P4HS-1); $1,57 \pm 0,03$ (mezclas P4HS-2) y $1,36 \pm 0,01$ (mezclas P4HS-3) resultan inferiores en las mezclas y en todos los casos,

respecto a los valores de energía de activación del polímero puro. Estos resultados indican, que al igual que sucedía en el sistema anterior, la presencia del PVA afecta a cambios conformacionales del P4HS que permite que se alcance con mayor facilidad una disposición espacial óptima de los cromóforos que conduce a la formación de excímeros.

4.3.4 Estudio fotofísico del sistema PCL+P4HS en estado sólido

Para el estudio de la emisión fluorescente de mezclas PCL+P4HS en estado sólido se han utilizado dos tipos de muestras distintas: muestras I o mezclas PCL+P4HS y muestras II o mezclas PCL+P4HS que contienen una pequeña cantidad de marcador . todas ellas preparadas según el procedimiento descrito en el apartado 4.2.3.2.

Los espectros de emisión de las mezclas PCL+P4HS (muestras I), obtenidos por reflexión y con una longitud de onda de excitación de 280,5 nm, a temperatura ambiente, se muestran en la figura 4.32.

En todos los casos se puede observar que los espectros están constituidos por una banda intensa, cuyo máximo está localizado a $\lambda = 364$ nm, atribuible a la formación de excímeros intermoleculares, un hombro localizado a $\lambda = 336$ nm y otro hombro muy poco diferenciado con imprecisión en su localización que podríamos asignar a una longitud de onda en torno a 395 nm,, siendo todos estos espectros análogos al obtenido para el P4HS puro. Si se comparan dichos espectros con el obtenido para el análogo monomérico, ya comentado anteriormente (ver apartado 4.3.1.1), la banda localizada a 364 nm, en el espectro del fenol, es muy poco intensa, exhibiendo por el contrario una banda de monómero de gran intensidad. Estas diferencias pueden atribuirse a dos factores que se presentan en el fenol pero no en el polímero puro y que son: la ausencia de migración de energía y a la formación de estructuras ordenadas por interacción de enlace de hidrógeno, efectos que provocan en el fenol una gran dificultad para la formación de excímeros.

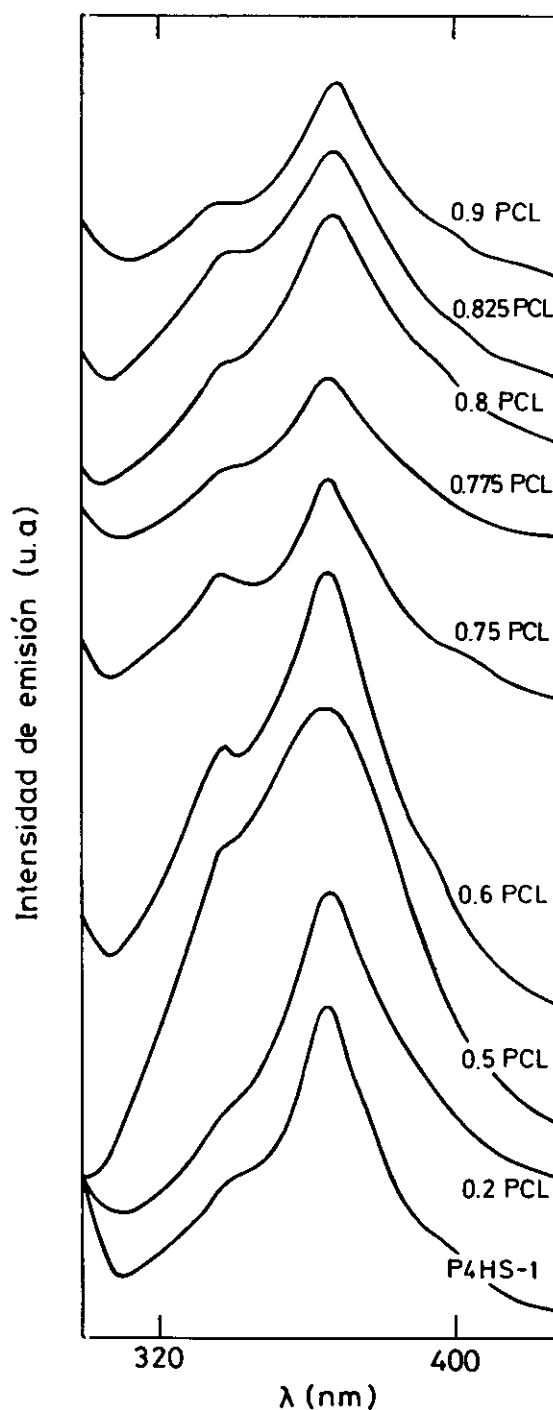


Figura 4.32: Espectros de emisión de mezclas PCL+P4HS (muestras I) obtenidos por reflexión a temperatura ambiente.

En el caso de los excímeros intermoleculares la intensidad de la emisión depende de las agrupaciones o "clusters" de las cadenas de polímero,⁷⁸ por tanto, en sistemas constituidos por dos polímeros miscibles, cabe pensar en una intensa interpenetración entre

los dos polímeros que constituyen la mezcla; por ello, la concentración local de cromóforo disminuirá y en consecuencia también se observará una disminución en el cociente I_E/I_M . En la tabla 4.21 se han resumido los valores de los cocientes de emisión I_{364}/I_{336} obtenidos para el sistema PCL+P4HS en todo el rango de composiciones estudiado.

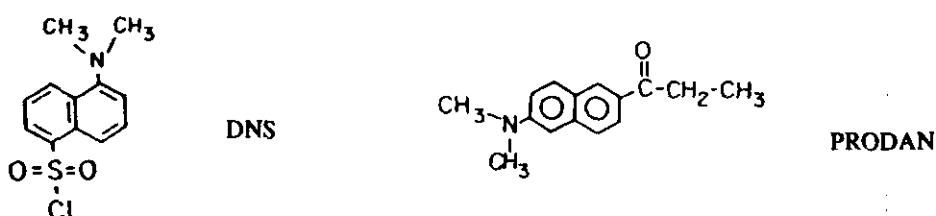
Puede observarse en los valores de la tabla que para composiciones $0,5 \leq \varphi_2 \leq 0,9$ se produce una disminución del cociente de intensidades con respecto a los valores del P4HS puro y de la composición más rica en este polímero, $\varphi_2=0,2$, lo que estaría de acuerdo con una morfología de las mezclas correspondiente a una buena interpenetración de ambos polímeros; sin embargo, para composiciones muy ricas en PCL, $\varphi_2 = 0,9$, el valor del cociente I_{364}/I_{336} de nuevo aumenta, indicando un cambio en la morfología de la mezcla favorable a la emisión de excímero probablemente debido a la menor temperatura de transición vítrea que presentan las mezclas ricas en PCL y que proporciona un medio menos viscoso y más favorable a la formación de excímeros.

Tabla 4.21: Valores de los cocientes I_{364}/I_{336} obtenidos para el sistema PCL+P4HS para todas las composiciones, φ_2

φ_2	I_{364}/I_{336}
0,0	2,5
0,2	3
0,5	1,4
0,6	1,9
0,75	2
0,775	2
0,8	2,3
0,825	1,7
0,9	2,6

4.3.5. Estudio de las mezclas PCL+ P4HS y PVA+P4HS a través de la fluorescencia de marcadores solvatocrómicos

Con el ánimo de profundizar más en el comportamiento fluorescente en estado sólido del sistema PCL+P4HS, se han preparado films de mezclas de distinta composición en presencia de marcadores y sondas. La incorporación de estas moléculas a este sistema permitirá a través de sus propiedades emisoras explorar aspectos estructurales y dinámicos de su entorno. El marcador y la sonda seleccionados para realizar este estudio han sido el cloruro de dansilo (DNS) y el PRODAN, respectivamente.



El espectro de emisión de ambas moléculas es altamente sensible a la polaridad del disolvente (efecto solvatocrómico),⁷⁹ por lo que puede revelar potencialmente la polaridad de su mismo entorno, analizando los desplazamientos observados en las longitudes de onda de emisión.

Todos los espectros se han obtenido utilizando como longitud de onda de excitación $\lambda=320$ nm y utilizando los mismos portas de vidrio como soporte de las muestras. En las figuras 4.33 se muestran a título de ejemplo, los espectros de fluorescencia obtenidos para distintas composiciones del sistema PCL+P4HS, en presencia de DNS y prodan.

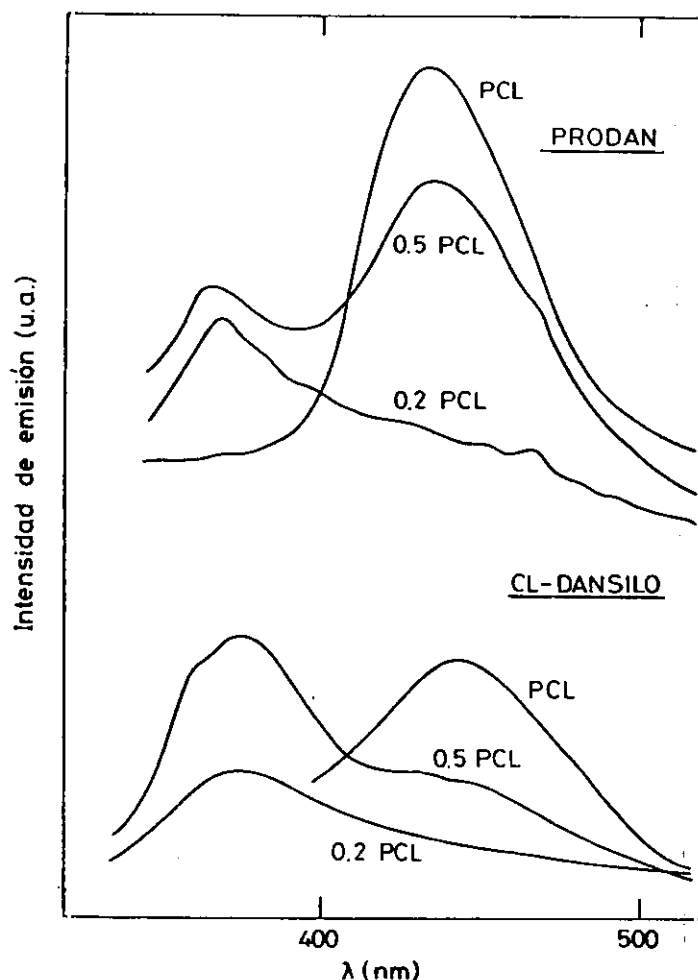


Figura 4.33: Espectros de fluorescencia del DNS y del PRODAN incorporados al sistema PCL+P4HS.

Del análisis de dichos espectros se desprende que el cloruro de dansilo y el prodan en presencia sólo de PCL exhiben bandas características con un máximo localizado a $\lambda=446$ nm en el cloruro de dansilo y a $\lambda=436$ nm en el prodan, siendo estas longitudes de onda de máxima emisión comparables a las que, asimismo, muestran los espectros de dichas moléculas en medios tales como el THF⁸⁰ y la dimetilformamida,⁸¹ respectivamente. La evolución de dichas bandas en función de la composición del sistema es sensiblemente distinta según se trate de cloruro de dansilo o de prodan. Estos cromóforos, al ser añadidos a una disolución de P4HS en THF, interaccionan de forma distinta. El cloruro de dansilo, al tener un grupo cloruro de ácido altamente reactivo, forma un grupo sulfónico que interacciona fuertemente con el grupo fenol y queda unido a él, actuando como marcador

y revelando el entorno de la cadena de P4HS a la que está unido. Por otra parte, el prodan actúa como sonda; en disolución se reparte homogéneamente y en estado sólido se sitúa en las interfases de los dominios creados.⁷⁵ En el P4HS la banda de fluorescencia del cloruro de dansilo y del prodan se centran a 376 y 386 nm, respectivamente. En una mezcla totalmente compatible a escala molecular, tanto el marcador como la sonda darían señales a longitudes de onda intermedias a las de los homopolímeros puros e interpoladas con la composición macroscópica de la mezcla que sería también la composición microscópica.

Se han calculado las fracciones de P4HS, ϕ_{P4HS} , de los microdominios que circundan al marcador, para cada composición, a partir de las lecturas de las intensidades de emisión de los espectros del marcador en las mezclas y de los espectros del marcador en PCL y P4HS, según la relación:

$$\phi(P4HS) = \frac{\frac{I_{376}(mezcla)}{I_{376}(P4HS)}}{\frac{I_{376}(mezcla)}{I_{376}(P4HS)} + \frac{I_{446}(mezcla)}{I_{446}(PCL)}} \quad (4.27)$$

En la tabla 4.22 se muestran los valores correspondientes a las fracciones de P4HS, ϕ_{P4HS} , de los microdominios obtenidas para el sistema PCL+P4HS utilizando cloruro de dansilo como marcador.

Tabla 4.22: Fracciones en volumen (macroscópicas) de P4HS y fracciones de P4HS de los microdominios en el sistema PCL+P4HS utilizando como marcador cloruro de dansilo.

PCL+P4HS+cloruro de dansilo	
ϕ_3 Macroscópica	ϕ_{P4HS} microdominios
0,2	0,83
0,5	0,85
0,8	0,85

Dado que el cloruro de dansilo se ancla sobre el P4HS, estos resultados indican que las cadenas de ambos polímeros presentan un grado de interpenetrabilidad a nivel molecular en torno al 15%, en los microdominios que circundan al marcador.

En el caso del prodan, los espectros correspondientes, presentan dos bandas, la primera localizada a $\lambda=436$ nm y una segunda banda con un máximo de emisión aproximadamente a 364 nm. De la relación de intensidades de las dos bandas en las mezclas, se puede calcular la fracción de interfases de uno y otro tipo y, en consecuencia, el tamaño relativo de los dos tipos de microdominios en los que está estructurada la muestra a escala molecular. Se han calculado, asimismo, las fracciones de P4HS de los microdominios a partir de los valores de las intensidades de emisión a 364 nm y 436 nm obtenidos de los espectros de cada composición de mezcla PCL+P4HS+prodan según la expresión:

$$\phi(P4HS) = \frac{I_{364}}{I_{364} + I_{436}} \quad (4.28)$$

La expresión más simplificada en este caso para el cálculo de la fracción ϕ_{P4HS} , deriva de la consideración en el prodan de rendimientos cuánticos intrínsecos de fluorescencia equivalentes, en presencia de PCL y P4HS, como se ha podido deducir de los respectivos espectros. La determinación de ϕ_3 al utilizar prodan como sonda y dado que se ha observado para algunos sistemas que estas se sitúan en las interfases, en mezclas

de homopolímeros y en mezclas de polímeros inmiscibles⁷⁵, puede identificarse con la fracción en superficie de los componentes de la mezcla en dicha interfase, que en nuestro caso separaría microdominios, ya que las mezclas, como ya se ha visto, son miscibles en su fase amorfa ($\phi_2 \leq 0,7$ para el sistema PCL+P4HS) a nivel macroscópico. Los resultados se muestran asimismo, en la tabla 4.23, observándose en la misma que para las composiciones $\phi_3=0,5$ y $0,8$, la fracción de P4HS en las interfases de los microdominios es menor que la composición macroscópica, lo que indicaría un fracción en volumen de P4HS en los microdominios mayor a escala molecular.

Tabla 4.23: Fracciones en volumen (macroscópicas) de P4HS y fracciones en volumen en las superficies de los microdominios de P4HS en el sistema PCL+P4HS utilizando como marcador prodan.

PCL+P4HS+prodan	
ϕ_3 Macroscópica	ϕ_{P4HS} Microdominios
0,2	0,26
0,5	0,42
0,8	0,66

Por otra parte, se ha llevado a cabo para el sistema PVA+P4HS, un estudio análogo al realizado para el sistema PCL+P4HS, utilizando mezclas de PVA+P4HS de diferentes composiciones que contienen una pequeña cantidad de marcador y de sonda con el fin de seguir analizando paralelamente el comportamiento de ambas mezclas a nivel microscópico. En la figura 4.34 se muestran a título de ejemplo los espectros de fluorescencia obtenidos para distintas composiciones del sistema PVA+P4HS, en presencia de DNS y prodan.

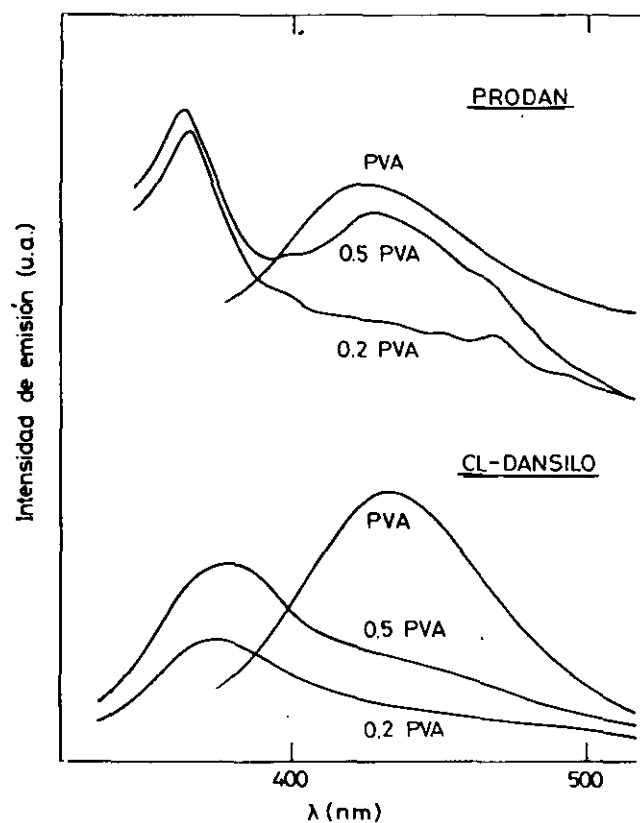


Figura 4.34: Espectros de fluorescencia del DNS y del PRODAN incorporados al sistema PVA+P4HS.

Los resultados correspondientes al cálculo de fracciones de P4HS de los microdominios se muestran en las tablas 4.24 y 4.25.

Tabla 4.24: Fracciones en volumen (macroscópicas) de P4HS y fracciones de microdominios de P4HS en el sistema PVA+P4HS utilizando como marcador cloruro de dansilo.

PVA+P4HS+cloruro de dansilo	
ϕ_3 Macroscópica	ϕ_{P4HS} Microdominios
0,2	0,77
0,5	0,81
0,8	0,83

Tabla 4.25: Fracciones en volumen (macroscópicas) de P4HS y fracciones en volumen en las superficies de los microdominios de P4HS en el sistema PVA+P4HS utilizando como marcador prodan.

PVA+P4HS+prodan	
$\varphi_3^{\text{Macroscópica}}$	$\phi_{\text{P4HSMicrodominios}}$
0,2	0,38
0,5	0,58
0,8	0,7

De los resultados que se muestran en las tablas 4.24 y 4.25 se desprende que no existen diferencias significativas con respecto al sistema PCL+P4HS, si bien cabe comentar que en la mezcla PVA+P4HS se aprecia una interpenetración molecular ligeramente mayor de los dos polímeros que en el sistema PCL+P4HS y que solo para la composición $\varphi_3=0,8$ se observaría un volumen de dominios a nivel molecular mayor que el correspondiente a la composición macroscópica. Estos resultados indican que en ambas mezclas, PCL+P4HS y PVA+P4HS, la miscibilidad tendrá lugar no sólo a una escala semejante a la responsable de los movimientos cooperativos asociados con la Tg sino también a escalas de tamaños de "dominios críticos" menores de 100Å.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- D. Phillips, "Polymer Photophysics, Luminiscence, energy migration and molecular motion in synthetic polymers", Chapman and Hall, London, (1985).
- 2.- J.E. Guillet, "Polymer Photophysics and Photochemistry. An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules", Cambridge, University Press, (1985).
- 3.- J. Azumi y H. Azumi, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **39**, 2317, (1966).
- 4.- J.B. Birks and L.G. Christophoru, *Proc. Roy Soc.*, A **277**, 571, (1964).
- 5.- J.B. Birks, D.J. Dysom and A.T. King, *Proc. Roy Soc.*, A **277**, 270, (1964).
- 6.- M.D. Cohem, A. Ludmer and V. Yakhot, *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 398, (1976).
- 7.- C.W. Frank, L.A. Harrah, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2324, (1973).
- 8.- F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3163, (1965).
- 9.- G.E. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **632**, 4697, (1975).
- 10.- U. Wang, H. Morawetz, *Makromol. Chem. Suppl.*, **1**, 283, (1975).
- 11.- T.C. Werner, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2005, (1969).
- 12.- S.W. Beavan, J.S. Hargreaves, D. Phillis, *Adv. Photochem*, **11**, 207, (1979).
- 13.- F.C. Deschreyver, N. Boens, J. Put, *Adv. Photochem*, **10**, 359, (1977).
- 14.- Y. Nishijima, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B 389**, (1973).
- 15.- A.C. Somersall, J.E. Guillet, *J. Macromol Sci. Rev. Macromol. Chem.* **13**, 135, (1975).
- 16.- E.A. Chandros, J.C. Dempster, *J. Amer Chem Soc.*, **92**, 3586, (1970).
- 17.- W. Klöpffer, *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 193, (1969).
- 18.- A.A. Landa and J. Turro, "Energy Transfer and Organic Photochemistry", Interscience Publisher, pag 27, (1969).
- 19.- L. Gargallo, E.B. Abuin y E.A. Lissi, *Scientia*, **2**, 11, (1978).
- 20.- R.M. Masegosa, I. Hernández-Fuentes, A. Horta, I. Fernández de Piérola, *Polymer*, **28**, 231, (1987).
- 21.- J.B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley intersciencie, London, 1970.
- 22.- W. Klöpffer, "Organic Molecular Photophysics", Vol I, Ed. J.B. Birks, Wiley, New York, (1973). Cap VII.
- 23.- M. Goldenberg, J. Emert, H. Morawetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7171, (1978).

- 24.- D.A. Holden y J.E. Guillet, "Developments in Polymer Photochemistry", vol. 1, ed. J. V. Dawkins, Applied Science, Barking.
- 25.- C. Salom, J.A. Semlyen, S. Clarson, I. Hernández-Fuentes, A.L. Macanita, A. Horta, I.F. Piérola, *Macromolecules*, **24**, 6827, (1991).
- 26.- M.T. Vala, J. Haebig, S.A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **43**, 886, (1965).
- 27.- J.M. Torkelson, S. Lipsky, M. Tirrel y D. Tirrel, *Macromolecules*, **16**, 326, (1983). (1988).
- 28.- T Nishihara, M. Kaneko, *Makromol. Chem.*, **124**, 184, (1969).
- 29.- G. Zanocco, E. Abuin, E. Lissi, L. Gargallo, D. Radic, *Eur. Polym. J.*, **18**, 1037, (1982)
- 30.- E. Abuin, E. Lissi, L. Gargallo, D. Radic, *Eur. Polym. J.*, **20**, 105, (1984).
- 31.- T. Ishii, T. Handa, S. Matsunaga, *Macromolecules*, **11**, 40, (1978).
- 32.- E. Abuin, E. Lissi, L. gargallo, D. Radic, *Eur. Polym. J.*, **15**, 373, (1979).
- 33.- A.C. Somersall, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **6**, 218, (1973).
- 34.- R.B. Fox, T.R. Price, R.F. Cozzens y J.R. Mc Donald, *J. Chem. Phys.*, **57**, 937, (1974).
- 35.- R.B. Fox, T.R. Price, R.E. Cozzens y W. H. Echols, *Macromolecules*, **7**, 937, (1974).
- 36.- L. Bokobza, B. Jasse, L. Monnerie, *Eur. Polym. J.*, **13**, 921, (1977).
- 37.- T. Ishii, T. Handa, S. Matsunaga, *Makromol. Chem.*, **177**, 283, (1976).
- 38.- T. Ishii, T. Handa, S. Matsunaga, *Makromol. Chem.*, **178**, 2351, (1977).
- 39.- T. Ishii, T. Handa, S. Matsunaga, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **17**, 811, (1979).
- 40.- I.F. Piérola, D. Radic, L. Gargallo, *J. Photochem.*, **38**, 375, (1987).
- 41.- A. Osmá, "Influencia de los sustituyentes polares en la fluorescencia de derivados del poli(estireno)", Tesis de licenciatura, Universidad Complutense, Madrid 1988.
- 42.- M.J. Fabre González, "Propiedades en disolución del poli(ariloxifosfazeno)", Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid 1993.
- 43.- I. McNally, W. Steedman, I. Soutar, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **15**, 2511, (1977).
- 44.- C. Piens, M. Piens, G. Geuskens, *Europ. Polym. J.*, a)1019, b)1291, (1972).
- 45.- P.F. Skilton, K.P. Ghiggino, *Polym. Photochem.*, **5**, 179, (1984).

- 46.- H. Shizuka, H. Obuchi, M. Ishikawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc. Trans. Faraday I*, **80**, 383, (1984).
- 47.- F.C. de Schereyver, L. Moens, M. van der Auweraer, N. Boers, L. Monnerie, L. Bokobza, *Macromolecules*, **15**, 64, (1982).
- 48.- C. Salom Coll, "Momento dipolar, dimensiones y emisión fluorescente del polimetilfenilsiloxano y copolímeros", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- 49.- F. Mendicuti, E. Saiz, I. Zuñiga, B. Patel, W.L. Mattice, *Polymer*, **33**, 2031, (1992).
- 50.- F. Mendicuti, E. Saiz, W.L. Mattice, *J. Polym. Sci.*, **31**, 213, (1993).
- 51.- C. W. Frank, L.H. Harrah, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1526, (1974).
- 52.- C. W. Frank, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2015, (1974).
- 53.- C. W. Frank, *Macromolecules*, **8**, 305, (1975).
- 54.- H. Morawetz, F. Amrani, *Macromolecules*, **11**, 281, (1978).
- 55.- C. W. Frank, M.A. Gashgari, *Macromolecules*, **12**, 163, (1979).
- 56.- F. Amrani, J.M. Hung, H. Morawetz, *Macromolecules*, **13**, 649, (1980).
- 57.- C. W. Frank, M.A. Gashgari, P. Chutikamonthan, V.J. Haverly, "Structure and Properties of Amorphous Polymers", A.G. Walton, Ed. Elsevier, New York (1980), pag. 187-210.
- 58.- C. W. Frank, M.A. Gashgari, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **366**, 387, (1981).
- 59.- C.W. Frank, *Plast. Compd. Jan/Feb*, **67**, (1981).
- 60.- S.N. Semerak, C.W. Frank, *Macromolecules*, **14**, 443, (1981).
- 61.- M.A. Gasghari, C.W. Frank, *Macromolecules*, **14**, 1558, (1981).
- 62.- S.N. Semerak, C.W. Frank, *Adv. Polym. Sci.*, **54**, 32, (1983).
- 63.- S.N. Semerak, C.W. Frank, *Adv. Chem. Ser.*, n°203, 757, (1983).
- 64.- R. Gelles, C.W. Frank, *Macromolecules*, **15**, 741, (1982).
- 65.- R. Gelles, C.W. Frank, *Macromolecules*, **15**, 747, (1982).
- 66.- R. Gelles, C.W. Frank, *Macromolecules*, **17**, 1148, (1984).
- 67.- S.N. Semerak, C.W. Frank, *Can. J. Chem.*, **63**, 328, (1985).
- 68.- J. W. Thomas, C.W. Frank, *Macromolecules*, **18**, 1304, (1985).
- 69.- P. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1953).

- 70.- I. Soutar, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **24**, 366, (1981).
- 71.- X.B. Li, M.A. Winnick, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **16**, 992, (1983).
- 72.- P.D. Fitzgibbon, C.W. Frank, *Macromolecules*, **15**, 733, (1982).
- 73.- M.A. Gasghari, C.W. Frank, *Macromolecules*, **21**, 2182, (1988).
- 74.- W.C. Tao, C.W. Frank, *Macromolecules*, **23**, 3275, (1990).
- 75.- T.D.Z. Atvars, S.M. Martins-Franchetti, D. Dibbern-Brunelli, "Studies of Polymers and Polymer blends by Fluorescence Microscopy", 14th IUPAC Symposium on Photochemistry, K. L. Leuven, Bélgica, (1992).
- 76.- J.J. Heyward, K.P. Ghiggino, *Macromolecules*, **22**, 1159, (1989).
- 77.- J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, "Organic Solvents", Ed. John Wiley, New York, (1986).
- 78.- C.W. Fank, M.A. Gasghari, *Am. Chem. Soc.*, **12**, 163, (1979).
- 79.- J.R. Lakowicz, "Principios de la Espectroscopía de Fluorescencia", Ed. Plenum Press New York (1986).
- 80.- J. Parreño Rodríguez, "Aplicación de sondas fluorescentes al estudio de geles de poliacrilamida", Tesis de Licenciatura, Universidad Complutense, Madrid, (1988).
- 81.- G. Weber, F.J. Harris, *Biochemistry*, **18**, 3075, (1979).

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

1. Se ha realizado un estudio de la miscibilidad del sistema PCL+P4HS, por la técnica de calorimetría diferencial de barrido, DSC, determinando las temperaturas de transición vítrea de los polímeros puros y de distintas mezclas de composición variable. El análisis de los procesos de fusión y cristalización observados experimentalmente han permitido, asimismo, estudiar el comportamiento térmico de este sistema.
2. La obtención de una única temperatura de transición vítrea, intermedia entre los valores de Tg de los polímeros puros, ha permitido confirmar la miscibilidad del sistema PCL+P4HS.
3. El grado de cristalinidad de la PCL en el sistema PCL+P4HS depende de la temperatura de transición vítrea de la mezcla, un aumento del contenido en el componente amorfo, eleva el valor de la Tg disminuyendo la tendencia a la cristalización. La dependencia de la cristalinidad con la composición de la mezcla muestra comportamientos distintos según el método utilizado para preparar las muestras, por evaporación de disolvente o a partir del fundido, encontrando que la presencia de disolvente así como amplios períodos de cristalización conducen a un mayor grado de cristalinidad.
4. El fenómeno de doble fusión observado en el sistema PCL+P4HS con la presencia de dos endotermas de fusión cuyas magnitudes y temperaturas dependen de las condiciones de cristalización, se ha tratado de justificar según dos mecanismos distintos; el primero de ellos supone la existencia de reorganizaciones cristalinas durante el proceso de calentamiento que darían lugar a múltiples endotermas de fusión, y el segundo sugiere que cada una de las endotermas representa la fusión de diferentes estructuras cristalinas presentes en las muestras. Las temperaturas de fusión correspondientes a las endotermas que se registran a menores temperaturas dependen preferentemente de la temperatura de cristalización seleccionada y no se ajustan al comportamiento puramente termodinámico que si se observa para las temperaturas de

fusión de las endotermas que se registran a mayores temperaturas. Este hecho estaría de acuerdo con la hipótesis de la influencia de efectos morfológicos en la temperatura de fusión que propone el segundo mecanismo.

5. Se han determinado las temperaturas de fusión en el equilibrio termodinámico de la PCL pura y de las mezclas parcialmente cristalinas a partir del análisis de la variación de la temperatura de fusión en función de la temperatura de cristalización. El tratamiento termodinámico del descenso observado en la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico, ha permitido estimar el parámetro de interacción polímero-polímero del sistema PCL+P4HS. El valor negativo obtenido, confirma la miscibilidad de este sistema con base en una interacción específica favorable del tipo de enlace de hidrógeno, en la fase amorfa miscible, entre el grupo hidroxilo del P4HS y el grupo carbonilo de la PCL.

6. El estudio termodinámico de la miscibilidad de los sistemas PCL+P4HS y PVA+P4HS por cromatografía de gases inversa ha permitido cuantificar los valores de los parámetros de interacción polímero-polímero de los sistemas PCL+P4HS a 190 °C y PVA+P4HS a 170 °C , a partir de medidas experimentales realizadas utilizando diversos disolventes de distinto grado de interacción con los polímeros puros y con las distintas mezclas. Aplicando la hipótesis de aditividad se han determinado los valores de χ'_{23} ; los valores negativos obtenidos indicarían la miscibilidad de ambos sistemas.

7. Los valores de χ'_{23} determinados para ambos sistemas varían significativamente con la naturaleza del química del disolvente, por lo que no resultan totalmente satisfactorios para medir cuantitativamente los párametros de interacción polímero-polímero. La aplicación de los métodos teóricos de Horta y Desphande han proporcionado valores de los parámetros de interacción, χ^T_{23} y χ^D_{23} respectivamente, independientes de la naturaleza del disolvente y que describen de forma más real la interacción en los dos sistemas. La buena concordancia obtenida entre los valores de los parámetros de interacción determinados por ambos métodos teóricos proporciona consistencia a los resultados obtenidos y a los métodos.

8. Los valores negativos de los parámetros de interacción obtenidos permiten confirmar la miscibilidad de los sistemas PCL+P4HS, en todo el rango de composiciones a 190 °C y PVA+P4HS, hasta composiciones próximas a 0,7 en P4HS a 170 °C. La dependencia observada en los valores de los parámetros de interacción con la composición indica que el sistema PCL+P4HS alcanza la máxima miscibilidad para las composiciones más ricas en PCL mientras que el sistema PVA+P4HS se hace más miscible para composiciones intermedias.

9. El parámetro de interacción polímero-polímero determinado para el sistema PCL+P4HS por calorimetría diferencial de barrido a 62 °C está en buena concordancia con los valores de parámetros de interacción determinados para este mismo sistema por cromatografía de gases inversa a 190 °C, que en todos los casos han resultado negativos y del mismo orden de magnitud. La comparación de los valores de parámetros de interacción polímero-polímero para el sistema PVA+P4HS determinados por IGC y presión de vapor muestran también una aceptable correlación.

10. Se ha realizado un estudio fotofísico del P4HS puro, en disolución en THF y en estado sólido. El espectro de emisión del polímero en disolución diluida muestra una emisión de excímero a la que podría corresponder una banda estructurada, distinta de la emisión típica de excímeros intramoleculares y que probablemente podría deberse a la formación de dímeros preformados de estructura definida, originadas por enlace de hidrógeno. El análisis de la variación de la razón de fluorescencia en función del peso molecular y de la temperatura, en el intervalo de 5°C-50°C, muestra un comportamiento similar al observado en el PS, polímero de estructura análoga a la del P4HS.

11. El comportamiento fotofísico de las mezclas PCL+P4HS y PVA+P4HS en disolución en THF es muy semejante al observado en el polímero puro. En ambos sistemas, no se han observado variaciones acusadas de las razones de fluorescencia con la composición de las mezclas. Por otro lado, la obtención de valores de energía de activación aparentes para la formación de excímero, inferiores a los obtenidos para

el P4HS puro, indican que en disolución diluida en THF, la presencia de PCL o PVA, afecta a los cambios conformacionales del P4HS, que permite que se alcancen con mayor facilidad la disposición espacial óptima de los cromóforos que conduce a la formación de excímeros.

12. El análisis de la emisión fluorescente de las mezclas PCL+P4HS en estado sólido muestra una disminución de la razón de fluorescencia respecto a la del polímero puro, lo que estaría de acuerdo con una morfología de las mezclas correspondiente a una buena interpenetración de ambos polímeros. El estudio de la emisión del marcador cloruro de dansilo y de la sonda prodam en las mezclas PCL+P4HS y PVA+P4HS, indican que en ambos sistemas, la miscibilidad tiene lugar, no sólo a una escala semejante a la responsable de los movimientos cooperativos asociados con la Tg, sino también a escala de tamaños de "dominios críticos" menores de 100 Å.