



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

TESIS

DETERMINACION DE PARAMETROS DE RAMIFICACION  
DEL HULE NATURAL POR GPC

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR  
AL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRIA EN: CIENCIAS

ESPECIALIDAD: QUIMICA ORGANICA

POR: LIC. PORFIRIO CABALLERO MATA

1980

TM

QD38

C3

c.1



1080074577

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES Y ENSEÑANZA

EN QUÍMICA

LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA

AV. BUENAVISTA 1000, SAN CARLOS, COAHUILA DE ZARAGOZA

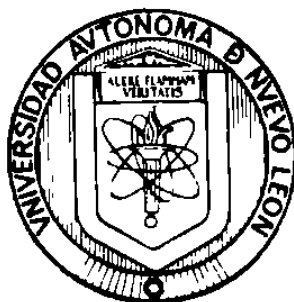
LABORATORIO DE QUÍMICA

ESPECIALIDAD QUÍMICA ORGANICA

BOY: LUIS ROBERTO CABALLERO MATA



1998



71

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

TESIS

DETERMINACION DE PARAMETROS DE RAMIFICACION  
DEL HULE NATURAL POR GPC

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR  
AL GRADO ACADEMICO DE

INVENTARIADO  
AUDITORIA  
U. A. N. L.

MAESTRIA EN: CIENCIAS

ESPECIALIDAD: QUIMICA ORGANICA

POR: LIC. PORFIRIO CABALLERO MATA



1980

DIVISION ESTUDIOS  
SUPERIORES BIBLIOTECA

TM  
90381  
c3



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

SR. COORDINADOR DE LA MAESTRÍA EN QUÍMICA ORGÁNICA

LA TESIS ELABORADA POR EL:

L.Q.I. PORFIRIO CABALLERO MATA

INTITULADA:

DETERMINACION DE PARAMETROS DE RAMIFICACION DEL HULE NATURAL POR GPC

HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR

EL GRADO ACADÉMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD EN QUÍMICA ORGÁNICA

EN VIRTUD DE HABER CUMPLIDO ÍNTEGRAMENTE CON EL RE-  
GLAMENTO DE TESIS VIGENTE Y A LA VEZ SOLICITA-  
MOS A USTED LA APROBACIÓN FINAL.

## COMITE DICTAMINADOR DE LA TESIS



MSc. JOSÉ LUIS ANGULO  
SANCHEZ

ASESOR



DR. GABRIEL GOJON  
ZORRILLA

SINODAL



DR. LOTHAR KRAUSE  
SENEWALD

SINODAL

Vo. Bo.


DR. LOTHAR KRAUSE SENEWALD

COORDINADOR DE LA MAESTRÍA

UNIVERSIDAD AUTNOMOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

DETERMINACION DE GRADOS DE RAMIFICACION DEL HULE NATURAL

POR G.P.C.

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR EL  
GRADO ACADÉMICO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD QUÍMICA ORGÁNICA

POR

PORFIRIO CABALLERO MATA

1980



## AGRADECIMIENTOS

### EL AUTOR DESEA AGRADECER:

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, al Centro de Investigación en Química Aplicada, National Science Foundation, por la ayuda económica para la realización de esta tesis.*

*Al Dr. Lothar Krause S., Jefe del Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, UANL, y al Dr. Gabriel Gojón Z., Director de la División de Ingeniería y Ciencias Exactas, Universidad Regiomontana, por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.*

*Al personal técnico y científico de CIQA y muy especialmente al MSc. José Luis Angulo S., por la ayuda y la orientación durante el desarrollo experimental de este trabajo.*

## RESUMEN

*Se estudiaron las características de ramificación del hule natural "Hevea brasiliensis" por las técnicas de Cromatografía de Permeación de Gel y Viscosidad, teniendo como referencia de polímero lineal el hule de Guayule (parthenium argentatum).*

*Se encontró que los puntos de ramificación tienen un comportamiento lineal con respecto al peso molecular, por otra parte la densidad de ramificación no presenta un comportamiento lineal con el peso molecular como ha sido asumido por algunos autores*

## INDICE

TEMA	PÁGINA
RECOMENDACIONES Y AUTORIZACIÓN	I
TÍTULO DE TESIS	III
AGRADECIMIENTOS	IV
RESUMEN	V
INDICE	VI
LISTA DE ABREVIATURAS	VII
I. INTRODUCCIÓN-----	1
II. FUNDAMENTO TEÓRICO-----	5
1. PESO MOLECULAR DE POLÍMEROS -----	5
2. FRACCIONACIÓN DE POLÍMEROS -----	9
3. RAMIFICACIÓN -----	17
4. PROPIEDADES HIDRODINÁMICAS DE SOLUCIONES DILUÍDAS -----	22
5. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN DE GEL -----	39
III. PARTE EXPERIMENTAL -----	49
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN -----	55
V.- CONCLUSIONES -----	63
VI.- RECOMENDACIONES -----	65
VII. BIBLIOGRAFÍA -----	66

APENDICE I.- DESCRIPCION DE ABREVIATURAS

a	Factor exponencial de Mark-Houwink
B	Constante de Proporcionalidad función de la energía de interacción polímero solvente
b	Subíndice de molécula ramificada
BHT	2,6-di-terbutil, 4-metil, fenol
C	Concentración
C <sub>m</sub>	Parámetro de calor de mezclado
e	Logaritmo natural
f	Funcionalidad del punto de ramificación
f <sub>x</sub>	Fracción de x-mero en la fase diluída
f <sub>x</sub> '	fracción del x-mero en la fase concentrada
g	Factor de ramificación
G.P.C.	Cromatografía de Permeación de Gel
h <sup>3</sup>	Radio Hidrodinámico Efectivo
J	Volumen hidrodinámico o factor de calibración universal.
K	Constante de Mark-Houwink
K'	Constante de Huggins
ρ	Subíndice de molécula lineal
LCB	Ramificación de cadena larga
M <sub>i</sub>	Peso molecular de la especie i
$\bar{M}_n$	Peso molecular promedio numérico
$\bar{M}_w$	Peso molecular promedio ponderal
M <sub>w</sub> D	Distribución de pesos moleculares
m	Número de Puntos de Ramificación
M <sub>z</sub>	Peso molecular promedio z

M (z+1)	Peso molecular promedio (z+1)
N	Número total de moles, número de Avogadro
N <sub>i</sub>	Número de moles de la especie i
$(R^{-2})_{\theta}^{1/2}$	Distancia media de extremo a extremo de una molécula en un solvente ideal ( $\theta$ )
$(R^{-2})^{1/2}$	Distancia media de extremo a extremo de una molécula en un buen solvente.
R	Relación de volúmenes v'/v
$(\bar{S}^2)^{1/2}$	Radio de giro
S	Segundo
SCB	Ramificación de cadena corta
T	Temperatura
t <sub>0</sub>	tiempo que tarda el solvente puro en pasar a través de un capilar.
t	tiempo que tarda una solución de polímero en pasar a través de un capilar.
THF	tetrahidrofurano
V	Volumen de la fase diluída
V'	Volumen de la fase concentrada
V <sub>e</sub>	Volumen de elución
W <sub>i</sub>	Peso de la especie i
W/v	Relación peso a volumen
X	Grado de polimerización
$\alpha$	Factor de expansión
$\gamma$	Razón de corte
$\eta$	viscosidad del solvente
$\eta'$	viscosidad de la solución polimérica

$\eta_{\gamma}$	viscosidad relativa
$\eta_{sp}$	viscosidad específica
$(\eta)$	viscosidad intrínseca
$\phi$	Fracción volumen de las partículas en el volumen total de solvente.
$\phi$	Constante universal de Flory
$\phi'$	Constante universal de Flory para una cadena enrollada al azar con radio de giro $\bar{S}^2 = R^2/6$
$\phi_x'$	Fracción volumen de una especie con grado de polimerización "x" en la fase concentrada.
$\phi_x$	Fracción volumen de una especie con grado de polimerización "x" en la fase diluida.
$\mu_x'$	Potencial Químico de la fase concentrada
$\mu_x$	Potencial Químico de la fase diluida
$\gamma$	Constante de Simha
$\Psi_1$	Parámetro de Entropía
$\theta$	Temperatura teta
$\lambda$	Densidad de ramificación
X- cuad.	Distribución probabilística.

DETERMINACION DE PARAMETROS DE RAMIFICACION  
DEL HULE NATURAL  
POR G.P.C.

I.- INTRODUCCION

El hule natural es un polímero de isopreno<sup>1</sup>, formado por un solo isómero; el Cis-1,4-isopreno<sup>2</sup>, que presenta un peso molecular promedio ponderal ( $\bar{M}_w$ ) del orden de  $1.24 \times 10^6$  g/mol y una distribución de peso molecular de aproximadamente 5.

Aunque es conocido que numerosas plantas de diferentes familias botánicas producen hule, solo algunas pocas tienen importancia económica. Hoy en día la mayor fuente de hule natural es el árbol de la especie "Hevea brasiliensis". En plantaciones el árbol mide aproximadamente 25 metros de altura y de 90 a 100 cm. de diámetro; después de 5 años de plantado comienza la explotación comercial de Látex y continúa produciendo de 12 a 15 años<sup>3</sup>.

Esta especie es nativa de la Cuenca del Amazonas y en la actualidad es cultivada en una vasta región de zonas tropicales del globo. El hábitat mas favorable para su desarrollo se encuentra aproximadamente de 10° a 15° de latitud a los lados del Ecuador donde la lluvia es abundante y la temperatura oscila entre 35 y 40°C.

A menudo el *Hevea brasiliensis* no puede ser cultivado en su región de origen debido a la existencia de ciertas enfermedades como la llamada Roña de hoja producida por el hongo *Dothidella u Lei*. En otras regiones vírgenes del Amazonas se han encontrado otras especies de *Hevea*, tales como la *Hevea benthamiana* y la *Hevea pauciflora* que son más resistentes a las enfermedades<sup>4</sup>.

Estas especies han sido cruzadas con la de *brasiliensis* obteniéndose híbridos más resistentes a las enfermedades y que en la actualidad se encuentran distribuidos en plantaciones en una amplia zona de América tropical.

La clasificación de estos híbridos se lleva a cabo por división en clones (conjunto de individuos que tienen una característica en común) la cual está basada en diferencias morfológicas de la planta. Se ha encontrado que existen ciertas diferencias en el hule obtenido de los diferentes clones tales como la cantidad de hule producido, contenido de agua, color de látex y ciertas diferencias en las curvas de distribución de peso molecular obtenidas por G.P.C. En relación a esta última Subramaniam<sup>5</sup> hizo estudios sobre distribución de peso molecular para diferentes clones; En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos por él,



primeramente se observa que en todos los casos las curvas son bimodales y además el cambio de pendiente se presenta aproximadamente en el mismo volumen de elusión a 28 cuentas. En segundo lugar se observa una diferencia muy marcada en la proporción de las dos cimas indicando aparentemente que los diferentes clones tienen la tendencia de ir de curvas monomodales a bimodales hasta una relación de cimas de 1:1.

Para poder predecir y conocer el comportamiento de un material polimérico es necesario hacer estudios de caracterización físico-química, los cuales consisten en análisis de composición química, peso molecular, peso molecular y su distribución, cantidad de gel presente, propiedades hidrodinámicas de soluciones, envejecimiento por exposición a radiaciones solares, ramificaciones, etc., siendo éste último de gran importancia ya que de él dependen fuertemente las condiciones de procesado y las características de producto terminado<sup>6</sup>.

El estudio de ramificación para cualquier polímero es llevado a cabo por comparación de sus propiedades físicas y mecánicas con respecto a uno lineal del mismo tipo con características lineales. Para el caso de polímeros sintéticos es posible con un control de la polimerización obte-

ner, ya sea polímero lineal o ramificado y de esta manera determinar el grado de ramificación del polímero y su efecto sobre las propiedades físico-mecánicas<sup>6</sup>.

Ambler<sup>7</sup> y Kurata<sup>8</sup> desarrollaron modelos matemáticos para el estudio de ramificación en polímeros de estireno-butadieno y poliestireno respectivamente. Estos modelos son aplicables a cualquier tipo de polímeros con la única condición de que se cuente tanto con el polímero lineal como ramificado.

En relación al hule natural se han reportado ciertos trabajos acerca de su caracterización<sup>9,10,11,12</sup>, en los cuales presenta características de polímero ramificado según su comportamiento físico-mecánico, pero no había sido posible determinar cuantitativamente los parámetros de ramificación ya que no se contaba con un polímero de características lineales de la misma unidad estructural. Estudios recientes de caracterización de hule de Guayule<sup>13,39</sup> (*Parthenium argentatum*) demuestran que éste presenta características de polímero lineal; En base a estos resultados el objetivo del presente trabajo es llevar a cabo una evaluación cuantitativa de los parámetros de ramificación del hule natural, buscando su comportamiento en función del peso molecular y usando como referencia el hule de Guayule.

## II.- FUNDAMENTO TEORICO

### 1.- Peso Molecular de Polímeros<sup>14</sup>

Un polímero es una molécula constituida por la repetición de pequeñas unidades simples. En algunos casos, la repetición es lineal y en otros ramificada ó interconectada formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero es generalmente equivalente o casi equivalente al monómero o material de partida del cual se formó el polímero

Algunos polímeros se produjeron a escala industrial antes de que su química o física fuera estudiada y era cosa habitual el empirismo en los métodos de producción, proceso y pruebas de control. El estudio de sus propiedades comenzó gradualmente y en un principio fueron llamados anómalos porque tenían propiedades muy diferentes<sup>15</sup> de los materiales de partida. Posteriormente se encontró que las moléculas de un polímero son muchas veces mayores que las sustancias ordinarias y se demostró<sup>16</sup> que las supuestas propiedades anómalas eran normales en estos materiales al ser incluidas las consecuencias de su tamaño en los tratamientos teóricos de sus propiedades. Estos materiales presentan fuerzas de atracción entre sus moléculas, que son débiles comparadas con las fuerzas de enlace; pero su alto peso molecu-

lar permite que estas fuerzas crezcan lo suficiente para impartirle a la sustancia excelente resistencia, estabilidad dimensional y otras propiedades<sup>17</sup>.

La longitud de la cadena del polímero es definida por el número de unidades que se repiten en la cadena; ésto es llamado grado de polimerización, y el peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización.

Independientemente del proceso de polimerización una muestra de polímero contiene moléculas que poseen longitud de cadena muy diferentes, esto es, existe una distribución de pesos moleculares en cualquier muestra finita de polímero. La medición experimental del peso molecular produce solo un valor medio, que depende del tipo de análisis llevado a cabo y que puede ser:

a).- Peso Molecular Promedio Numérico ( $\bar{M}_n$ ).

Es obtenido en base al análisis del efecto que produce el número de moléculas de masa conocida sobre una propiedad física y en especial por el estudio de propiedades coligativas<sup>18</sup>.

La medida de las propiedades coligativas es dependiente del número de moles de soluto por unidad de masa de la muestra y éste es la suma del número de moles  $N_i$  de todas las especies moleculares.

$$N = \sum N_i \quad (1)$$

El peso total de la muestra es la suma del peso de cada una de las especies moleculares

$$W = \sum W_i = \sum N_i M_i \quad (2)$$

Y por lo tanto el peso molecular estará definido por la suma del número de moléculas, cada una multiplicada por su peso molecular y dividada sobre el número total de moléculas:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (3)$$

b).- Peso Molecular Promedio Ponderal ( $\bar{M}_w$ )

Es obtenido de experimentos tales como dispersión de luz<sup>19</sup>

donde la contribución de una molécula al efecto observado es función de su masa. Se define como la suma del número de gramos  $W_i$  con un peso molecular  $M_i$ , dividido entre el número total de gramos de muestra:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (4)$$

donde  $W_i = N_i M_i$  y por lo tanto:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (5)$$

La relación  $M_w/M_n$  se conoce con el nombre de índice de polidispersidad y da una medida de la amplitud de la distribución de pesos moleculares ( $\bar{M}_wD$ ) del sistema.

#### c).- Otros Promedios

Además de los promedios antes mencionados existen otros de menor importancia<sup>20</sup>, llamados promedio Z, promedio  $(Z + 1)$ , etc. y que son definidos por las siguientes ecuaciones:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (6)$$

$$\bar{M} (Z+1) = \frac{\sum N_i M_i^4}{\sum N_i M_i^3} \quad (7)$$

Se ha encontrado que para muestras no homogéneas la relación de pesos moleculares es:

$$\bar{M} (Z+1) > \bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_n \quad (8)$$

## 2.- Fraccionación de Polímeros

La amplitud de pesos moleculares ( $M_w/D$ ) es una característica muy importante ya que ésta puede modificar el comportamiento general del material<sup>15,16,17</sup>. Esta información puede obtenerse por medio de la fraccionación del polímero.

Una muestra heterogénea de material polimérico puede ser separada en fracciones de considerable menor heterogeneidad; para lograr esto, pueden ser usados diferentes métodos, tales como el cambio en la solubilidad, gradiente de

membrana, ultracentrifugación et. Como resultado de la --  
fraccionación las muestras obtenidas presentan una distri-  
bución de pesos moleculares más estrecha; Es decir, las  
muestras serán relativamente mas homogéneas. Estas mues-  
tras son muy usadas, especialmente cuando se necesitan da-  
tos exactos, eliminando de esta forma factores que son  
función de la distribución de pesos moleculares, obtenien-  
do resultados en condiciones relativamente ideales.

Los resultados de la fraccionación pueden ser explicados  
en base a la teoría general de separación de fases en siste-  
mas que comprenden un polímero heterogéneo en un sólo disol-  
vente. Esta teoría considera que el potencial químico de  
cada especie separada, con un grado de polimerización "x"  
es el mismo en cada una de las fases.

$$\mu_x = \mu_x' \quad (9)$$

donde:

$\mu_x'$  = Potencial Químico en la fase concentrada

$\mu_x$  = Potencial Químico en la fase diluida



En la práctica es muy importante conocer la efectividad con que son separadas las especies moleculares entre las dos fases; Hildebrand<sup>21</sup> y Flory - Kringbraum<sup>22</sup> haciendo estudios sobre entropía, entalpía y energía libre de mezclado obtuvieron la siguiente ecuación, que representa la repartición de cualquier especie entre dos fases:

$$\frac{\phi'x'}{\phi x} = e^{Bx} \quad (10)$$

donde  $\phi'x'$  y  $\phi x$  son respectivamente las fracciones volumen de una especie con grado de polimerización "x" en la fase concentrada y diluída y "B" es una constante de proporcionalidad que es función de la energía de interacción polímero-solvente.

Los valores de "B" y  $\phi'x'/\phi x$  serán distintos para cada especie con diferente valor de "x"; Esta diferencia gobernará por lo tanto la distribución de especies durante la fraccionación; Es decir, una fase estará enriquecida de moléculas con valores grandes de "x" y la otra con moléculas de valores menores.

Si consideramos  $V'$  y  $V$  como los volúmenes de la fase concentrada y diluida respectivamente, el volumen total de x-mero en las respectivas fase será  $\phi'x'v'$  y  $\phi xv$ , de esta forma la fracción de x-mero en cada fase estará dado por las siguientes ecuaciones:

$$f_x = \frac{\phi_x V}{\phi_x V + \phi'x'V'} \quad (11)$$

$$f_{x'} = \frac{\phi'x'V'}{xV + \phi'x'V'}$$

y definiendo la relación  $\frac{V'}{V}$  igual a la relación de volúmenes  $R$  y combinando (11) con (10) obtenemos:

$$f_x = \frac{1}{1 + \frac{R}{Re^{Bx}}} \quad (12)$$

$$f_{x'} = \frac{Re^{Bx}}{1 + Re^{Bx}}$$

De acuerdo a ésta teoría en cada fase siempre estará presente una porción de cualquier x-mero dada, la fraccionación será más eficaz en soluciones muy diluidas (a valores pequeños de  $R$ ); Esto ha sido demostrado por resultados experimentales aplicando la ecuación<sup>23</sup> (10).

La figura 2a muestra los resultados de distribución de especies de acuerdo a la ecuación (12), la línea continua representa la distribución más probable para un polímero con un grado de polimerización  $X_n = 1000$ , las tres curvas no continuas representan la composición del polímero remanente en la fase diluida dada por  $W_x f_x$ , donde  $W_x$  representa la fracción peso de x-mero en la distribución inicial para valores de  $R$  de  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ . Se observa un aumento en el rendimiento a medida que disminuye el factor  $R$ .

La figura 2b muestra las curvas de separación solapadas cuando  $R$  es muy pequeño. En el caso de una fraccionación simple donde cada muestra es obtenida por una sola precipitación, la distribución para las fracciones es dada por los siguientes factores de separación:

FRACCION	FACTOR DE SEPARACION
1	$W_x f_x' (1)$
2	$W_x f_x (1) f_x' (2)$
3	$W_x f_x (1) f_x (2) f_x' (3)$

Se observa claramente que las curvas de las fracciones se hacen más estrechas a medida que el peso molecular es más bajo; los valores  $f_x (1)$ ,  $f_x (2)$  etc. para un sistema de

muy buena separación donde se obtienen un gran número de fracciones pueden ser considerados como despreciables a medida que el número de fracciones aumenta.

Esta teoría es aplicada a fraccionaciones por enfriamiento a partir de un disolvente único, fracción a temperatura constante en un sistema solvente-no solvente.

### Tipos de Fraccionación

#### Fraccionación por Solubilidad

La fraccionación por solubilidad se basa en el efecto que tiene el peso molecular en la solubilidad del polímero. En condiciones de una concentración adecuada, una solución de polímero puede ser separada en dos fases, una de las cuales tendrá una mayor concentración de polímero de alto peso molecular.

En una fraccionación progresiva una de las fases es separada para recobrar la fracción de polímero y la otra es tratada con un cambio en la composición del disolvente ó un cambio en la temperatura, para separarla después en otras dos fases y así sucesivamente. Por lo tanto la fraccionación por solubilidad puede ser de dos tipos, uno en el cual la

fase más concentrada es separada por precipitación y la otra donde se separa la fase más diluida (polímero de bajo peso molecular) llamada fraccionación por elución.

a).- Fraccionación por Precipitación

Este tipo de fraccionación es llevado a cabo<sup>24</sup> por la adición de un no solvente a una solución diluida de polímero hasta que aparece una ligera turbidez a la temperatura de fraccionación. Para establecer el equilibrio la mezcla suele calentarse hasta llegar a la homogeneidad y dejarse enfriar lentamente hasta la temperatura inicial. Se deja que la fase precipitada sedimente y se retira la fase sobrante a la cual se le añade una nueva cantidad de agente precipitante y el proceso se repite. Comúnmente las fracciones obtenidas se refraccionan para obtener una mejor separación

b).- Fraccionación por Elución

i).- Elución con Gradiente de Solvente<sup>25</sup>

En este caso el polímero es puesto en contacto con una serie de líquidos de poder de disolución gradualmente creciente. Las especies de bajo peso molecular (de mayor solubi-

lidad) se disuelven en el primer líquido, y las especies de peso molecular sucesivamente más altos se disolverán en los líquidos subsiguientes; por conveniencia el polímero se aplica a un sustrato finamente dividido tal como arena o perlas de vidrio que posteriormente se utilizan como empaque de la columna.

ii).- Elución con Gradiente Térmico.

Este método es una modificación<sup>26</sup> de el de gradiente de solvente al cual se le agrega aparte un gradiente de temperatura de un extremo a otro de la columna. Cada especie experimenta una serie de etapas de disolución y precipitación a medida que desciende por la columna.

#### FRACCIONACION POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACION DE GEL (G.P.C.)

El uso principal de esta técnica consiste en la caracterización de polímeros con fines analíticos ya que fácil y rápidamente se obtienen a partir de su cromatograma la distribución aparente de pesos moleculares (MwD)<sup>27</sup> y últimamente ha sido utilizada en la determinación de grados de ramificación en polímeros<sup>28</sup>.

La separación se lleva a cabo en una columna empacada con perlas de un gel rígido poroso. Los empaques mas comunes son poliestireno altamente ramificado y vidrio poroso; Los poros de estos empaques son aproximadamente del mismo tamaño que las dimensiones de las moléculas de polímero.

Una muestra de una solución diluída de polímero se introduce en una corriente de disolvente que corre a través de la estructura porosa interna del gel en un grado que dependerá de su tamaño y la distribución de tamaños del poro del gel. Las moléculas mas grandes solo pueden entrar en una pequeña parte de la porción interna del gel; Por lo tanto entre mayor sea la molécula menor será el tiempo de permanencia en el interior del gel y recorrerá más rápidamente la columna. Las diferentes especies son eluídas en orden de su tamaño molecular haciéndolo más rápido las de mayor peso molecular.

#### e.- Ramificación

Se considera que una cadena presenta ramificación cuando a lo largo de la cadena principal existen cadenas laterales de unidades poliméricas. El punto en el cual se unen la cadena lateral y la principal es llamado punto de ramificación; si las cadenas unidas a este punto no son de ele

vado peso molecular el punto de ramificación es considerado como un solo átomo. Para el caso de los polímeros basados en el carbón la funcionalidad máxima de puntos de ramificación es de cuatro, pero si la ramificación se lleva a cabo por reacciones de condensación entre dos átomos no necesariamente iguales (por ejemplo oxígeno, nitrógeno, carbón, etc) y el peso molecular de las cadenas es muy grande comparado con el peso de los átomos reactivos, el punto de ramificación es considerado como la unión de estos dos átomos de tal forma que la funcionalidad de ramificación puede ser mayor de cuatro; un ejemplo típico de este caso es el tipo de ramificación estrella (definido a continuación).

### Tipos de Ramificación

a).- Con respecto a la longitud de la ramificación pueden dividirse en dos tipos:

#### i).- Ramificación de Cadena Larga

Es definida como la ramificación cuya longitud es comparable con la longitud de la cadena principal. La longitud de la ramificación se define como la distancia entre dos puntos cercanos de ramificación ó como la distancia



entre parejas cercanas: punto de ramificación y cadena terminal.

Una característica muy especial de este tipo de ramificación es que afecta principalmente las propiedades físico-mecánicas<sup>7,30</sup> tales como las propiedades dinámicas de soluciones, procesado, extrusión, etc.

ii).- Ramificación de Cadena Corta

Es definida como aquella ramificación cuya longitud es pequeña comparada con la de la cadena principal. Este tipo de ramificación afecta principalmente la cristalinidad de polímeros y propiedades relacionadas tales como la tensión, elongación, etc.; Un caso típico de este tipo es el polietileno de alta y baja densidad<sup>31</sup> donde la ramificación de cadena corta produce una disminución en la densidad del material.

b).- Con respecto a la distribución de la ramificación pueden clasificarse en:

i).- Al Azar

Este tipo de ramificación involucra tanto ramificación

de cadena larga como corta presentes al azar en sus diferentes formas.

ii).- Ramificación Tipo Peine<sup>32</sup>

Es aquella donde la ramificación sobre la cadena principal se encuentra a intervalos regulares y todas ellas son del mismo tamaño (por ejemplo el poliestireno).

iii) - Ramificación de Cadena Larga Tipo Estrella<sup>33,34</sup>

Se presenta en polímeros que tienen solamente un punto de ramificación con cuatro ó mas unidades de ramificación. Estos polímeros son preparados generalmente por reacciones de polimerización aniónica con reactivos de terminación polifuncionales tales como cloroformo o tetracloruro de carbono.

iv).- Polímero Reticulado

Son polímeros en los que se forman estructuras de enlaces cruzados o reticulares, por ejemplo en la utilización de monómeros que tienen más de dos grupos reactivos en la polimerización por etapas resultando un polímero reticulado tridimensionalmente. En los últimos años se han sintetizado una variedad de estructuras ramificadas de polímeros,

algunas con extraordinarias propiedades a elevadas temperaturas<sup>35</sup>.

En la figura 3 se muestran los diferentes tipos de ramificación.

En polímeros sintéticos la ramificación se produce a través de enlaces covalentes establecidos con la cadena lineal, los cuales son formados durante la polimerización por transferencia de centros activos a la cadena<sup>36</sup> (polimerización en cadena) o bien con el uso de monómeros con funcionalidad mayor a dos en polimerizaciones por etapas.

En el caso de polímeros naturales tales como celulosas y ligninas<sup>37</sup>, se conocen mecanismos de ramificación por medio de enzimas, reacciones de grupos fenólicos, dobles ligaduras, etc. pero en el caso del hule natural no se ha desarrollado un mecanismo de ramificación; sin embargo, se sabe que es producda por reacciones de condensación de grupos funcionales presentes (aldehídos, aminas y epóxidos); una base firme a este respecto es el trabajo hecho por Sechar<sup>38</sup> quien logró detener la reticulación en el hule natural bloqueando los grupos funcionales presentes con a<sup>u</sup>minas de diferente estructura.

#### 4.- Propiedades Hidrodinámicas de Soluciones Diluídas.

La evaluación de las propiedades hidrodinámicas de un material polimérico es llevada a cabo por estudios de viscosidad, y parámetros de difusión y sedimentación; en el presente trabajo se analizará únicamente el parámetro de viscosidad ya que es el que forma parte del trabajo experimental llevado a cabo.

##### a).- Viscosidad

A continuación se definirán los términos usados en viscosimetría de soluciones diluídas.

##### i).- Viscosidad Relativa ( $n_r$ )

Es definida como el tiempo ( $t$ ) que tarda una solución polimérica en pasar a través de un tubo capilar, dividido entre el tiempo que tarda el disolvente puro ( $t_0$ ).

$$n_r = \frac{t}{t_0} \quad (13)$$

##### ii).- Viscosidad Específica ( $n_{sp}$ )

Representa el incremento en la viscosidad del disolvente producido por una cantidad de soluto polimérico y es definido como:

$$n_{sp} = (n_r - 1) \quad (14)$$

iii).- Viscosidad Específica Reducida ( $\eta_{sp}/c$ )

Esta razón representa la capacidad específica del polímero para incrementar la viscosidad relativa.

iv).- Viscosidad Intrínseca ( $\{\eta\}$ )

Es definida como el valor límite de la razón  $\eta_{sp}/c$  a dilución infinita:<sup>40</sup>

$$\{\eta\} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) \quad (15)$$

La concentración (C) en esta ecuación es expresada en -- gramos por cien mililitros. Se ha encontrado que al graficar  $\eta_{sp}/c$  Vs. C, se obtiene una línea recta cuya pendiente es aproximadamente el cuadrado de la viscosidad intrínseca. Esta relación fue propuesta por Huggins<sup>41</sup> de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\eta_{sp}/C = \{\eta\} + K' \{\eta\}^2 C \quad (16)$$

donde  $K'$  es una constante para una serie de polímeros - homólogos en un solvente dado.

A su vez la viscosidad intrínseca también puede ser definida de acuerdo a la ecuación de Kraemer<sup>40</sup>:

$$\{\eta\} = \{\ln (nr/C)\} \quad C \longrightarrow 0 \quad (17)$$

Por series de expansión de logaritmos naturales se ha encontrado que las ecuaciones (16) y (17) son equivalentes.

a).- Viscosidad Intrínseca y Esfuerzo de Corte.

Al derivar las ecuaciones de viscosidad se considera a esta como independiente de la velocidad de flujo del disolvente.

En algunos líquidos el fenómeno de flujo está dado principalmente por la orientación de las moléculas que lo constituyen; esta orientación produce fuerzas que disminuyen la velocidad de las moléculas contiguas. Este efecto es observado en líquidos que contienen moléculas muy asimétricas o que son fácilmente deformables por gradientes de velocidad altos; a este tipo de patrón de flujo se le conoce como flujo no-Newtoniano.

Para moléculas con viscosidades intrínsecas mayores de 4 dl/g este efecto es muy pronunciado mientras que para moléculas con viscosidades intrínsecas menores a este límite el efecto es menor. Por esta razón es necesario hacer determinaciones experimentales a diferentes gradientes de velocidad y extrapolar la viscosidad intrínseca a gradiente de velocidad cero<sup>42</sup>

b).- El Modelo de la Esfera

Einstein<sup>43,44</sup> en 1906 realizó estudios sobre el comportamiento de la viscosidad de partículas esféricas en suspensión obteniendo la siguiente relación de viscosidad para cualquier número de partículas:

$$\eta' = \eta (1 + 2.5 \phi) \quad (18)$$

donde:  $\eta$  es la viscosidad del disolvente

$\phi$  es la fracción volumen de las partículas en el volumen total del solvente.

Posteriormente Simha<sup>45,46</sup> aplicando el tratamiento de Einstein a soluciones de polímeros encontró que la viscosidad también dependía de la orientación que tomará la partícula en solución; si se orientaba paralelamente a la

línea de flujo, ésta fluiría con un gradiente de velocidad alto teniendo por lo tanto un incremento pequeño en la viscosidad, contrario a lo que se esperaría si su orientación fuera al azar. En otras palabras estas soluciones presentarían un comportamiento no-Newtoniano.

Cuando los gradientes de velocidad son lo suficientemente bajos, la orientación de las moléculas se comporta al azar y para esta situación Simha aplicó el tratamiento de Einstein a partículas en forma de elipsoides, obteniendo el siguiente resultado:

$$\eta' = \eta (1 + v \phi) \quad (19)$$

donde  $v$  es una constante que representa la contribución del elipsoide a la viscosidad y que está en función de los diámetros perpendiculares de la partícula. El valor  $v$  para esferas suspendidas es de 2.5; Simha encontró que para elipsoides en forma de rodillo (Prolato) el factor  $v$  variaba de 2.5 a 25 y para elipsoides en forma de disco se encontraba entre 2.5 y 12 aproximadamente.

Es importante notar que las ecuaciones de Einstein y Simha son aplicables solamente a velocidades de flujo bajas porque es donde se presume que las moléculas toman una orientación al azar. Además son también aplicadas solo a solucion



nes infinitamente diluídas porque en este caso la distorsión del flujo producido por una partícula no interfiere con el producido por otra.

La ecuación (19) ha sido confirmada experimentalmente por medidas de viscosidad de moléculas pequeñas de radio conocido<sup>43, 44, 47</sup>.

Kirkwood-Riseman<sup>48</sup> hicieron estudios teóricos para encontrar la relación entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular de acuerdo a un modelo esférico de la molécula en solución. En sus investigaciones encontraron que la viscosidad intrínseca dependía primeramente de la siguiente relación:

$$\{\eta\} \propto (\bar{R}^2)^{3/2} / M \quad (20)$$

Que consistía de un volumen dividido por su peso molecular ( $M$ ) donde  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  es la raíz cuadrada de la distancia de extremo a extremo de la molécula. En segundo lugar dependía del coeficiente de fricción de la molécula en solución expresado en la constante universal de Flory  $\phi$  de la ecuación (21).

$$\{\eta\} = \Phi \bar{R}^2 / M \quad (21)$$

Donde  $\Phi = 0.01588 (\pi/6)^{3/2} N = 3.62 \times 10^{21}$  para un polímero lineal independientemente de la estructura de la cadena molecular. Dado que para un modelo equivalente al esférico la distancia de extremo a extremo  $\bar{R}^2$  estará dado por la siguiente ecuación.

$$\{\eta\} = \Phi' \bar{S}^2 / M \quad (22)$$

Que es una buena aproximación para el estudio de moléculas no lineales ya que en ellas la distancia extremo a extremo no puede ser definida. Aquí  $\Phi' = 6^{3/2} \Phi$  para una cadena enrollada al azar con radio de giro igual a:

$$\bar{S}^2 = \bar{R}^2 / 6 \quad (23)$$

De acuerdo a la interpretación dada anteriormente (ec. 21) la viscosidad intrínseca de una molécula es considerada como la razón del volumen efectivo de la molécula en solución dividida entre su peso molecular. En particular este volumen efectivo es proporcional a el cubo de una dimensión lineal de la cadena del polímero enrollada al azar; en este caso la raíz cuadrada de la distancia extremo a extremo. Para hacer un análisis de la influencia del valor  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  sobre la viscosidad intrínseca en diferentes di-

solventes, es necesario relacionarlo a un sistema ideal de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$(\bar{R}^2)^{1/2} = (\bar{R}^2_0)^{1/2} \alpha \quad (24)$$

Donde  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  y  $(\bar{R}^2_0)^{1/2}$  son respectivamente la raíz cuadrada media de la distancia de extremo a extremo de la cadena en un buen solvente y en un solvente ideal (teta).

$\alpha$  es el factor de expansión que físicamente representa la constante de proporcionalidad entre los radios de giro en un buen solvente y un solvente teta.

Sustituyendo (24) en (21) se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\{\eta\} = \phi \left( \frac{\bar{R}^2_0}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} \alpha^3 \quad (25)$$

$$\{\eta\} = K M^{1/2} \alpha^3 \quad (26)$$

Donde:

$$K = \phi \left( \frac{\bar{R}^2_0}{M} \right)^{3/2} \quad (27)$$

Si el procedimiento de análisis de los efectos hidrodinámicos es válido,  $K$  será una constante independientemente del peso molecular de la cadena y del disolvente.

Ordinariamente  $\{\eta\}$  depende de  $M$  no solamente en el factor  $M^{1/2}$  de acuerdo a la ecuación (26) sino también de la dependencia del factor  $\alpha^3$  sobre  $M$ . La influencia de este factor de expansión como resultado de las interacciones intramoleculares puede ser eliminada mediante una cuidadosa selección de un disolvente y una temperatura de trabajo. Específicamente en un disolvente ideal el factor  $\alpha$  es igual a la unidad y la ecuación (26) se reduce a

$$\{\eta\}_\theta = K M^{1/2} \quad (28)$$

Si la contribución de una molécula a la viscosidad de la solución es en realidad proporcional a el cubo de las dimensiones lineales, la viscosidad intrínseca en un solvente ideal será proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular.

La viscosidad intrínseca cambia rápidamente con la temperatura en la vecindad de su punto teta, por lo tanto es muy necesario encontrar esta temperatura experimentalmente

con bastante exactitud. El punto teta es identificado como el punto donde el segundo coeficiente virial es cero de terminado a partir de medidas de presión osmótica o dispersión de luz en un disolvente y un intervalo de temperaturas.

c).- Volumen Excluído

La perturbación en la conformación de la cadena de polímero debido a interacciones intramoleculares ha estado sujeta a mucha controversia<sup>49,50,51</sup>. Estudios de este tipo están basados en el concepto de volumen de exclusión, el cual establece que dos segmentos no pueden ocupar el mismo espacio a la vez. Como resultado la molécula tenderá a expandirse y su volumen dependerá de la diferencia de energía de interacción entre los componentes de la solución, la cual determinará si un segmento de polímero prefiere a otro segmento como vecino o bien a una molécula de disolvente.

Flory<sup>52,53</sup> estudiando el comportamiento termodinámico de soluciones diluídas obtuvo la siguiente ecuación:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2 C M \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2} \quad (29)$$

Donde:      M =    Peso Molecular  
               T =    Temperatura  
                $\theta$  =    Temperatura Teta  
                $\psi$  =    Parámetro de Entropía  
                $C_m$  =    Parámetro de Calor de Mezclado

De acuerdo a esta ecuación el factor  $\alpha$  depende de la intensidad de las interacciones termodinámicas expresadas por  $(1 - \frac{\phi}{T})$ ; un valor grande de  $\alpha$  para un peso molecular dado corresponderá a una molécula grandemente hinchada (buen solvente) por lo contrario un valor bajo de  $\alpha$  corresponderá a una molécula muy compacta (mal solvente).

A la temperatura teta  $\alpha^5 - \alpha^3 = 0$  de acuerdo a la ecuación (29) y por lo tanto a esta temperatura las dimensiones moleculares no son perturbadas por interacciones intramoleculares. Desde un punto de vista físico a la temperatura teta existe un balance entre el efecto del volumen de exclusión mutuo de los segmentos que tiende a expandir la molécula y el efecto de la energía de mezclado positivo que tiende a eliminar el contacto entre moléculas de polímero adoptando la molécula una configuración más compacta.

Teniendo establecidos valores de  $K$  por medidas de viscosidad intrínseca en disolvente teta usando fracciones de peso molecular conocido y teniendo presente también que  $K$  es normalmente independiente del disolvente, estamos en posición de deducir el factor de expansión como la relación de viscosidades entre un buen disolvente y un disolvente ideal.

$$\alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_0}$$

Los factores de expansión  $\alpha^3$  presentan un claro incremento con el peso molecular<sup>53,54,55</sup> a causa de esto se observa que las interacciones intramoleculares alteran las dimensiones de la molécula. De acuerdo a la ecuación (29) la cantidad  $(\alpha^5 - \alpha^3)/M^{1/2}$  es independiente del peso molecular, aunque en la figura 4 se muestra una desviación marcada en el intervalo de trabajo.

Actualmente la viscosidad intrínseca puede ser calculada con considerable aproximación en un intervalo de peso molecular y temperatura dadas de acuerdo a las ecuaciones (26) y (29).

La viscosidad intrínseca de un polímero lineal puede ser aproximada por medio de la siguiente relación empírica:

$$\{\eta\} = K' M^a \quad (31)$$

En esta ecuación la dependencia de  $\alpha$  sobre  $M$  debe ser prescrita por medio de la ecuación (29). El exponente en la ecuación (31) es dado por:

$$a = 1/2 + a' \quad (32)$$

El límite superior de "a" es de 0.8<sup>55</sup> de acuerdo a la teoría de polímeros enrollados al azar; en el punto teta  $\alpha = 1$ ,  $a' = 0$  y  $a = 0.5$  éste es, en efecto el límite inferior obtenido cuando se emplean condiciones ideales. Experimentalmente se ha observado que las viscosidades intrínsecas van de acuerdo a estas predicciones<sup>53</sup>.

Ahora bien, como hemos visto la deducción de este modelo de análisis hidrodinámico está hecho sobre la base de considerar a la forma de la molécula equivalente a una esfera; en particular las desviaciones de los resultados pueden deberse a dos factores principalmente.



i - Que la molécula no adopte una configuración equivalente a una esfera.

Esto traería como consecuencia desviaciones en la constante universal de Flory ( $\phi$ ) lo que provocaría errores en los resultados de la constante K de la ecuación (28).

A este respecto Cantow<sup>56</sup> haciendo estudios de ángulos disimétricos de polímeros isoprénicos han encontrado que efectivamente la molécula si toma una configuración esférica

ii - Fuerzas de interacción entre polímero-solvente en condiciones teta.

Esto traería como consecuencia que el valor  $\alpha$  fuera ligeramente mayor de la unidad y por lo tanto el valor del exponente "a" en la ecuación (28) siempre sería diferente de 0.5. Este es un factor que debe tomarse en cuenta cuando se trabaja con disolventes que tienen grupos polares y que pueden provocar fuerzas de interacción soluto-solvente.

A este respecto Kurata<sup>57</sup> haciendo estudios sobre la teoría de Flory deduce que  $\phi$  no es una constante universal y que la potencia del factor  $\alpha$  es ligeramente menor que tres.

d).- Viscosidad Intrínseca y Ramificación

Como hemos visto anteriormente la viscosidad intrínseca de una molécula lineal está dada por la ecuación (33)

$$\{\eta\}_l = \phi_l (\bar{R}^2)^{3/2} / M \quad (33)$$

A su vez la viscosidad intrínseca de moléculas ramificadas está relacionada con la de moléculas lineales del mismo tipo y peso molecular por la siguiente ecuación:

$$\frac{\{\eta\}_b}{\{\eta\}_l} = \left( \frac{\phi_b}{\phi_l} \right) \left( \frac{\bar{R}^2_b}{\bar{R}^2_l} \right)^{3/2} \quad (34)$$

donde los sufijos indican:

b = molécula ramificada

l = molécula lineal

$$y \quad \phi_b = \phi_l^{3/2}$$

La ecuación (34) es muy usada en la interpretación teórica de moléculas ramificadas; a continuación veremos una breve discusión de las diferentes teorías.

i).- Zimm y Kilb<sup>58</sup> haciendo estudios sobre moléculas ramificadas tipo estrella obtuvieron que la relación de viscosidades variaba aproximadamente con la raíz cuadrada del factor de ramificación "g" de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{\{\eta\}_b}{\{\eta\}_l} = g^{1/2} \quad (35)$$

y sugieren que esta ecuación puede ser aplicada arbitrariamente con buena aproximación a cualquier tipo de moléculas ramificadas.

ii).- Stockmayer y Fixman<sup>59</sup> haciendo también estudios sobre moléculas ramificadas tipo estrella obtuvieron para el caso donde la funcionalidad del punto de ramificación coincide con el número de ramificaciones que:

$$\frac{\{\eta\}_b}{\{\eta\}_l} = \frac{f^3}{\{2-f + 2^{1/2} (f-1)\}^3} \quad (36)$$

donde  $f$  es la funcionalidad del punto de ramificación de la misma forma el parámetro de ramificación "g" está relacionado con la funcionalidad del punto por medio de la siguiente ecuación:

$$g = (3f - 2)/f^2 \quad (37)$$

Y proponen un modelo arbitrario de ramificación para cualquier tipo de molécula ramificada en función del factor "g" y la funcionalidad del punto de ramificación.

iii).- Kurata y Fukatsu<sup>60</sup> obtuvieron un modelo más exacto de la relación  $\frac{\{\eta\}_b}{\{\eta\}_l} = f(g)$  por cálculos probabilísticos de polímeros ramificados tipo peine y asumen que para este caso la ecuación (38) es correcta:

$$\frac{\{\eta\}_b}{\{\eta\}_l} = h^3 \quad (38)$$

Donde  $h^3$  es el radio hidrodinámico efectivo.

La figura 5 muestra los resultados obtenidos por cálculos de la relación:

$$\{\eta\}_b / \{\eta\}_l = f(g)$$

De acuerdo a los tres modelos anteriores; como puede verse el modelo que más se acerca al ideal es el propuesto por Kurata y Fukatsu ya que aparentemente sobre estima el efecto de la ramificación sobre la viscosidad intrínseca especialmente en la región de altas densidades de ramificación donde las interacciones hidrodinámicas se incrementan fuertemente.

## 5.- Cromatografía de Permeación de Gel G.P.C.

### a. Calibración Universal

Además de la composición química, peso molecular, distribución de pesos moleculares y cantidad de gel presente; la ramificación es considerada como uno de los parámetros fundamentales necesarios para la caracterización total de un polímero. Por un tiempo el efectuar mediciones de ramificación era difícil y por lo regular consumía mucho tiempo, además de que los parámetros obtenidos eran considerados como simples resultados cualitativos. Hoy en día con el uso de la cromatografía de permeación de gel no solo es posible determinar el peso molecular y la distribución aparente de peso molecular de un polímero<sup>61,62,63</sup> sino que por medio de la combinación de estos parámetros con  $\{\eta\}$  se llega a la construcción de la "Curva de Calibración Universal"<sup>64</sup> con la cual es posible determinar cuantitativamente los parámetros de ramificación<sup>8,65,66,67</sup>.

En un principio la calibración era efectuada por gráficas logarítmicas de peso molecular contra volumen de elusión; pero como la base de separación de esta técnica es el tamaño efectivo de la molécula no podía ser considerada como universal ya que para polímeros del mismo peso molecular pero de estructura distinta sus dimensiones molecu-

lares iban a ser diferentes y por lo tanto también su volumen de elusión. Posteriormente<sup>64</sup> se encontró que el producto del peso molecular por la viscosidad intrínseca era efectivamente un parámetro de calibración universal:

$$J = [\eta] M \quad (39)$$

donde J es conocido como Volumen Hidrodinámico.

Se ha encontrado experimentalmente una correspondencia lineal para un gran número de sistemas poliméricos<sup>62</sup>.

Dawkins<sup>68</sup> ha expresado cierta oposición al uso del parámetro "J" como un verdadero parámetro de calibración universal, él sugiere como una alternativa para el volumen hidrodinámico de la molécula expandida (en un buen disolvente) el uso de las dimensiones no perturbadas del polímero ya que elimina las perturbaciones producidas por energías de interacción de largo alcance entre segmentos de la misma molécula. Por su parte Pannel<sup>69</sup> también presenta cierta objeción para el uso de este parámetro de calibración, especialmente en polímeros altamente ramificados. No obstante que estas excepciones tienen cierto mérito a ser consideradas, las ecuaciones presentadas en este trabajo consideran válido el concepto hidrodinámico y la técnica de Calibración Universal.

### b.- Determinación de Ramificaciones

Aunque la teoría de ramificación fue desarrollada hace años, su evaluación cuantitativa ha estado limitada a modelos preparados en laboratorio<sup>8,70,71</sup> y han sido pocos los trabajos reportados en estudios de polímeros donde las características de ramificación no son conocidas.

Los cálculos de peso molecular por medio de la calibración universal son dependientes de las constantes de Mark-Houwink de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\{\eta\} = K M^a \quad (40)$$

Donde K y a son características específicas de un polímero en un solvente dado.

Combinando la ecuación (40) para polímeros lineales con el parámetro de calibración universal "J" es posible obtener  $\{\eta\}$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  en función de este parámetro y su fracción peso "w" obtenida por G.P.C.<sup>62</sup>

$\{\eta\}$ ,  $\bar{M}_w$  y  $\bar{M}_n$  pueden ser obtenidos como:

$$\{\eta\} = \sum N_i M_i \quad (41)$$

$$M_w = \sum W_i M_i \quad (42)$$

$$M_n = \frac{1}{\sum (W_i/M_i)} \quad (43)$$

Donde  $W_i$ ,  $\{\eta\}_i$ ,  $M_i$  son respectivamente la fracción peso, viscosidad intrínseca y peso molecular de la especie  $i$ -ésima.

El parámetro "J" es definido como el producto de la viscosidad intrínseca por el peso molecular:

$$J_i = \{\eta\}_i M_i \quad (44)$$

arreglando la ecuación (40):

$$M_i = \{\eta\}_i^{1/a} K^{-1/a} \quad (45)$$



Sustituyendo (45) en (44) y despejando  $\{\eta\}$  obtenemos:

$$\{\eta\}_i = J_i^{a/(1+a)} K^{1/(1+a)} \quad (46)$$

que sustituyendo en (41) nos da:

$$\{\eta\} = K^{1/(1+a)} \sum W_i J_i^{a/(1+a)} \quad (47)$$

De la misma forma multiplicando la ecuación (40) por  $M_i$ , despejando  $M_i$  y sustituyendo en (42) y (43) se obtienen las expresiones para  $M_w$ ,  $M_n$ :

$$\bar{M}_w = K^{1/(1+a)} \sum W_i J_i^{1/(1+a)} \quad (48)$$

$$\bar{M}_n = K^{-1/(1-a)} / \sum W_i J_i^{-1/1+a} \quad (49)$$

La presencia de ramificación en un polímero es fácilmente detectada por una reducción en su viscosidad intrínseca, comparada con un polímero lineal del mismo tipo y peso molecular.

Es bien conocido que moléculas con ramificación de cadena larga presentan una configuración más compacta en solución

que moléculas lineales del mismo peso molecular y que sus viscosidades intrínsecas se relacionan por medio del factor de ramificación "g" de acuerdo a la teoría de Zimm y Kilb<sup>58,72,73</sup> por la siguiente ecuación:

$$\frac{\{\eta\}_b}{\{\eta\}_l} = g^{1/2} \quad (50)$$

De esta manera puede obtenerse para polímeros ramificados un sistema de ecuaciones similar al de lineales siguiendo el razonamiento anterior:

$$\{\eta\}_b = K^{1/1+a} \sum W_i J_i^{a/(1+a)} g^{1/2(1+a)} \quad (51)$$

$$M_{wb} = K^{-1/(1+a)} \sum W_i J_i^{1/(1+a)} g^{-1/2(1+a)} \quad (52)$$

$$M_n = K^{-1/1+a} / \sum W_i J_i^{-1/(1+a)} g^{1/2(1+a)}$$

Una vez que el parámetro de ramificación "g" es determinado por combinación de datos de G.P.C. y  $\{\eta\}$  por medio de la ecuación (52a) el análisis de ramificación es relativamente fácil de llevar a cabo.

### c.- Ramificación al Azar

La teoría de ramificación al azar toma en cuenta tanto la

ramificación de cadena larga como la de cadena corta. Cuando en un polímero se encuentran estos dos tipos de ramificación el parámetro "g" es definido por la siguiente ecuación:

$$g = g_{LCB} + g_{SCB} \quad (53)$$

donde LCB = ramificación de cadena larga

SCB = ramificación de cadena corta

La ramificación de cadena corta tiene generalmente un efecto muy pequeño en la disminución de la viscosidad intrínseca y aunque en ciertos polímeros es un parámetro muy importante, para sistemas muy complicados tales como estireno-butadieno, o poliisopreno éste es considerado como cero<sup>74</sup>.

Haciendo esta consideración Zimm y Stockmayer<sup>73</sup> desarrollaron un modelo en el cual relacionan al factor "g" con el número de puntos de ramificación (m) presentes en la molécula. El valor medio de "g" para puntos de ramificación trifuncionales está dado por la siguiente ecuación:<sup>73</sup>

$$g_3 = \left\{ \left(1 + \frac{m}{7}\right)^{1/2} + \frac{4m}{9\pi} \right\}^{-1/2} \quad (54)$$

y para puntos de ramificación tetrafuncionales:

$$g_4 = \left\{ \frac{(1+m)}{6} \right\}^{1/2} + \frac{4m}{3\pi}^{-1/2} \quad (55)$$

en estas ecuaciones el número de puntos de ramificación "m" está relacionado con el pesomolecular de la molécula por medio de la siguiente ecuación:

$$m = \lambda M \quad (56)$$

donde " $\lambda$ " es una constante de proporcionalidad llamada densidad de ramificación y es considerada como la probabilidad de encontrar un punto de ramificación en una molécula dada.

Usando la relación de Mark-Houwink para un polímero ramificado (51) combinada con el volumen hidrodinámico se obtiene la siguiente ecuación:

$$M = k^{-1/1+a} \nu^{1/1+a} g^{-1/2(1+a)} \quad (57)$$

Que combinada con las ecuaciones (54), (56) y (55), (56) nos permite obtener los grados de ramificación para moléculas con puntos de ramificación trifuncionales y tetrafuncionales respectivamente en función del parámetro de calibración universal:

$$g_3^{1/2(1+a)} = \left[ \left\{ 1 + \frac{\lambda}{7} \left( \frac{J}{K} \right)^{1/(1+a)} g^{-1/2(1+a)} \right\}^{1/2} + \frac{4\lambda}{9\pi} \left( \frac{J}{K} \right)^{1/(1+a)} g^{-1/2(1+a)} \right]^{-1/4(1+a)} \quad (58)$$

$$g_4^{1/2(1+a)} = \left[ \left\{ 1 + \frac{\lambda}{6} \left( \frac{J}{K} \right)^{1/(1+a)} g^{-1/2(1+a)} \right\}^{1/2} + \frac{4\lambda}{3\pi} \left( \frac{J}{K} \right)^{1/(1+a)} g^{-1/2(1+a)} \right]^{-1/4(1+a)} \quad (59)$$

El sistema de ecuaciones (52) es básico para la determinación del factor "g", Mw, Mn de polímeros ramificados por G.P.C.; estos están expresados en función de valores experimentales  $W_i$  y  $J_i$  y de las constantes de Mark-Houwink

( $K$  y  $a$ ) de polímeros lineales del mismo tipo. El factor "g" contiene solo una variable no determinada que es " $\lambda$ ". Su cálculo no es posible directamente y es determinado por un método iterativo correlacionando valores de viscosidad intrínseca observada y calculada empleando las ecuaciones (58) y (52a) o bien (59) y (52a) según el caso. Es conveniente efectuar este trabajo por medio de computadora.

### III.- PARTE EXPERIMENTAL

#### Materiales

##### Látex de Hevea Brasilensis

El látex fue colectado de plantaciones de Hevea en Tuxtepec, Oaxaca, México. Fue estabilizado con solución al 1% de clorhidrato de hidroxilamina para prevenir la modificación en el peso molecular o características de ramificación por reacciones entre grupos funcionales<sup>38</sup>.

##### Fracciones de Hule de Hevea

Las fracciones de diferente peso molecular fueron obtenidas por precipitación sucesiva de soluciones usando el método solvente - no solvente (hexano - etanol). Antes de la fraccionación el hule fue purificado por el siguiente tratamiento:

##### a).- Disolución.

El hule coagulado obtenido después de agregarle la solución de hidroxilamina fue disuelto en hexano utilizando agitación. La fracción insoluble (macrogel) fue separada

por centrifugación a baja velocidad y decantado de la solución.

b).- Coagulación.

La solución fue de nuevo coagulada con acetona para extraer los constituyentes no poliméricos; esta operación fue repetida dos veces.

c).- Redisolución

El coágulo obtenido fue redisoluelto en hexano y la concentración de la solución fue ajustada a 3% (w/v). De esta solución fueron obtenidas 14 fracciones, las primeras tres fueron refraccionadas por el mismo procedimiento pero su concentración fue ajustada a 0.15% (w/v). Todas las fracciones fueron almacenadas con etanol y antioxidante BHT (2,6-diterbutil,4-metil, fenol) a  $-25^{\circ}\text{C}$ , la disolución y la fraccionación fue llevada a cabo bajo atmósfera de nitrógeno (alta pureza) y protegido a la luz.

De todas las fracciones fueron seleccionadas ocho para el presente trabajo en base a su polidispersidad medido por G.P.C.



## Medidas

### Macrogel

La fracción insoluble (macrogel) fue determinada por el siguiente procedimiento:

Aproximadamente dos gramos de hule fueron cortados en pedazos pequeños y se pusieron a extraer con acetona y después con benceno en un aparato sóxhlet. El macrogel fue estimado por diferencia de peso del hule seco antes y después de la extracción

### Cromatografía de Permeación de Gel

Las determinaciones de G.P.C. fueron llevadas a cabo en un GPC 200 Waters Associates con un detector de índices de refracción y un juego de 5 columnas analíticas empacadas con styragel de 4 pies de largo y 3/8" de diámetro, con porosidad nominal de  $10^7$ ,  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  Å.

El disolvente usado fue tetrahidrofurano (THF) grado reactivo a un flujo de 1 ml/min.; la temperatura del sistema fue de 30°C excepto el detector que fue de 40°C.

La curva de Calibración Universal (J VS. Ve) fue construida con estándares de poliestireno comercial y frac-

ciones de hule de guayule<sup>13</sup>. Los pesos moleculares fueron corregidos por dispersión axial y sesgo por el método reportado por Hamielec.<sup>75</sup>

### Viscosidad de Soluciones Diluidas

Los disolventes usados fueron THF 30°C y dioxano 34°C grado reactivo.

Las determinaciones de viscosidad intrínseca fueron llevadas a cabo en un viscosímetro multibulbo tipo Ubbelohde con razones de corte ( $\dot{\gamma}$ ) en el intervalo de 1221-249 para THF y 1299-145  $S^{-1}$  para dioxano.

La viscosidad intrínseca a razón de corte igual a cero fue obtenida por extrapolación de la línea  $[\eta]$  Vs.  $\dot{\gamma}$ .

### Funcionalidad de Ramificación

La funcionalidad de los puntos de ramificación puede ser obtenida de reacciones de ramificación como se muestra en la figura 6, en este esquema la reacción entre grupos funcionales puede producir ramificaciones tri o tetra funcionales en una cadena de isopreno dada. Como las moléculas de hule de *Hevea brasiliensis* presentan estos dos grupos es

de esperarse que posean ambos tipos de funcionalidad en sus puntos de ramificación.

### Parámetros de Ramificación

#### a).- Parámetro de ramificación (g)

El parámetro "g" fue obtenido por medio de la ecuación (52a) por un método de iteración que se muestra en la figura 7, y el método descrito anteriormente. Los valores de las constantes de Mark-Houwink usadas fueron de  $K = 4.49 \times 10^{-5}$ ,  $a = 0.86$  reportadas para el hule de Guayule<sup>13</sup>.

#### b).- Densidad de Ramificación ( $\lambda$ )

Fue obtenida por medio de las ecuaciones (58) o (59) (según el caso) por un método de iteración usando el programa presentado en la figura 8.

El proceso de iteración fue llevado a cabo en una calculadora Hewlett-Packard 9820A.

c).- Número de Puntos de Ramificación (m).

El número de puntos de ramificación fue obtenido para cada muestra usando los valores de " $\lambda$ " y  $M_w$  en la ecuación (56).

#### IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

##### Cromatografía de Permeación de Gel

La figura 9 muestra la Curva de Calibración Universal construída por el método reportado por Benoit<sup>62</sup>. Puede observarse una relación lineal entre log. de J (Volumen Hidrodinámico) y el Volumen de Elución  $V_e$ .

##### Contenido de Gel

El contenido de gel encontrado fue de 36% que es muy semejante al reportado por otros autores<sup>76</sup>. El gel está compuesto por entidades altamente ramificadas que son insolubles en cualquier solvente y es necesario eliminarlo ya que produce desviaciones muy marcadas cuando se trabaja con soluciones diluídas especialmente en estudios de dispersión de luz

##### Fraccionación

La fraccionación fue llevada a cabo por el método solvente no solvente a temperatura constante descrito anteriormente. La figura 10 muestra los cromatogramas del hule de Hevea original y cuatro de las fracciones usadas para este estudio. El microgel de las muestras fue eliminado por filtración; la dispersidad de las muestras es de un --

promedio de 1.35 siendo aceptable para el presente trabajo. Las características moleculares obtenidas por G.P.C. son listadas en la tabla I

### Viscosidad Intrínseca

Los resultados obtenidos de viscosidades intrínsecas en THF y dioxano son listados en la tabla II

A continuación se discute el comportamiento con el peso molecular en buen solvente y solvente teta.

#### a).- THF (buen solvente)

La figura 11 muestra el comportamiento de la viscosidad intrínseca con el peso molecular en THF a 30°C. La recta obtenida muestra una correlación superior al 99% calculada por un ajuste de mínimos cuadrados. Los resultados de las constantes de Mark-Houwink son de  $K = 4.75 \times 10^{-5}$  y  $a = 0.83$ .

Estos valores son altos comparados con los de Subramaniam<sup>5</sup> en THF a 25°C; sus diferencias pueden deberse a:

1.- La diferencia de temperatura de 5°C a la que fueron hechas las mediciones; este factor es considerado de efecto mínimo tomando en cuenta que el coeficiente de expansión es del orden de  $6.7 \times 10^4 (\text{°C}^{-1})^{79}$  y que la contribución por 5°C es despreciable.

2.- Otra posible causa es la influencia del esfuerzo de corte sobre las medidas de viscosidad, pues los resultados por Subramaniam no fueron corregidos a esfuerzo de corte igual a cero.

3.- Debido a efectos de la ramificación sobre la viscosidad tomando en consideración que el hule analizado por Subramaniam tuviera una densidad de ramificación mayor al estudiado en el presente trabajo.

b).- Dioxano (condiciones teta)

La figura 12 muestra el comportamiento de la viscosidad intrínseca con el peso molecular en dioxano a 34°C en condiciones teta<sup>29</sup>.

Los valores obtenidos de las constantes son de  $K = 5.94 \times 10^{-4}$  y  $a = 0.55$ , en la misma figura se muestran los cálculos teóricos obtenidos por Flory-Wagner<sup>77</sup>  $K = 1.19 \times 10^{-3}$

y  $a = 0.5$  (línea punteada) y los resultados calculados con las muestras de Flory pero con un análisis similar al presentado en este trabajo observando el comportamiento de  $\{\eta\}$  contra  $M_w$  dando los valores de  $K = 6.89 \times 10^{-4}$  y  $a = 0.5461$  que son una buena base para considerar confiables los resultados obtenidos en este trabajo; ya que Flory supone el valor de  $a = 0.5$  y utiliza la ecuación de Mark-Houwink para la evaluación de la constante  $K$ .

Actualmente existen ciertas controversias en cuanto a la validez de esta teoría. Algunos autores<sup>79</sup> sugieren que la constante "a" nunca toma el valor 0.5 y para lograrlo es necesario hacer ajustes en el modelo principalmente por interacciones polímero-solvente; que para este caso pueden ser provocados por la presencia de grupos funcionales insertados sobre la cadena principal y que son función del peso molecular.

#### Características de Ramificación

Los resultados obtenidos son mostrados en tabla III y se discuten a continuación.



a).- Punto de Ramificación (m)

La figura 13 muestra la relación entre el número de puntos de ramificación y el peso molecular; las líneas son para puntos trifuncionales ( $f=3$ ) y tetrafuncionales ( $f=4$ ); ambos casos tienen la misma tendencia, los puntos de ramificación se incrementan con el peso molecular, la diferencia está en que la pendiente es mayor para  $f=3$ .

De los resultados de grupos funcionales presentes<sup>78</sup> se sabe que es posible encontrar ambas funcionalidades en los puntos de ramificación y que por lo tanto la línea real del comportamiento entre "m" y  $M_w$  sea intermedio a las dos funcionalidades. Como la cantidad de grupos funcionales reportados es de 60 epoxi, 16 amino y solamente 3 aldehído en una cadena de aproximadamente  $1 \times 10^6$  g/mol podemos suponer que la línea está mas cercana a la funcionalidad tetra ( $f=4$ ).

Por extrapolación a cero puntos de ramificación se encontraron los pesos moleculares en los cuales existen cadenas lineales siendo de  $4.37 \times 10^4$  g/mol. ( $f=3$ ) y de  $3.84 \times 10^4$  g/mol. ( $f=4$ ). De esta forma deducimos que es posible encontrar cadenas lineales (con puntos de ramificación menores a la unidad) en el intervalo de pesos mo

teculares inferior a  $6.3 \times 10^4$  ( $f=4$ ) y  $1 \times 10^5$  ( $f=3$ ).

b).- Densidad de Ramificación ( $\lambda$ )

El comportamiento entre  $\lambda$  y  $M_w$  para moléculas ramificadas ( $f=3$ ) y ( $f=4$ ) es mostrado en la figura 14. Su relación es similar solo que los valores son mas altos para  $f=3$ .

Las líneas fueron calculadas por el método de mínimos cuadrados usando una función  $\chi$ - cuadrada con tres y cuatro grados de libertad respectivamente.

De estas gráficas podemos concluir que hay un valor máximo de " $\lambda$ " para entidades solubles entre  $31.4 \times 10^{-6}$  y  $10.2 \times 10^{-6}$  y por lo tanto todas las especies con " $\lambda$ " mayores a este valor conducirán a moléculas insolubles por formación de macro y microgel. Su comportamiento es similar al reportado por Kurata y Matsuda para polietilenos ramificados. El mecanismo por el cual es producida la ramificación y su tendencia a un valor máximo posiblemente pueda ser estudiado en base a la concentración de grupos funcionales.

### Factor de Expansión ( $\alpha$ ).

Los factores de expansión ( $\alpha$ ) calculados por medidas viscosimétricas en THF y dioxano se muestran en la tabla IV.

Con estos resultados y los de peso molecular se construyó una gráfica de  $(\alpha^5 - \alpha^3)/M^{1/2}$  vs los M (fig 15).

En esta figura puede observarse una dependencia no lineal: en la misma se incluyen los valores obtenidos por Wagner y Flory<sup>77</sup> con fracciones de hule natural (Crepé Pálido) de bajo peso molecular y empleando benceno a 30°C como buen solvente y un valor reportado por Bristow - Allen<sup>80</sup> para una muestra de cis-1,4-polisopreno sintético en THF.

La curva obtenida muestra la tendencia aparente de los puntos, este comportamiento puede ser comparado con muestras de diferentes sistemas polímero solvente (fig. 4).

El punto de menor peso molecular muestra una clara desviación al comportamiento; ésto puede ser debido básicamente a dos causas:

1 - Que a bajos pesos moleculares no se cumplan las condiciones para la formación de una madeja Gaussiana (Configuración esférica) y el modelo de la esfera no pueda ser aplicado. Esto sugiere que a un determinado peso molecular se produzcan transformaciones en la conformación de la cadena y que en este caso la molécula tomará una conformación tipo hélice parecida a la de las proteínas.

2 - Otra posibilidad es que las interacciones polímero-solvente provoquen estas desviaciones.

En el caso de la figura 4 reportada por Flory no se da una explicación a la desviación ni se sugieren posibles causas; solamente se deja el efecto como intrínseco del peso molecular

Para obtener una explicación mas concreta de estos resultados es necesario hacer estudios en un intervalo mas amplio de peso molecular y hacer determinaciones de la conformación de la molécula en solución como se mencionó en el punto 1

## V.- CONCLUSIONES

La técnica presentada en este trabajo permite el análisis de la ramificación mediante una determinación simultánea de datos de viscosidad intrínseca y G.P.C.

La composición del hule de *Hevea brasiliensis* es de 36% de gel y 74% de entidades solubles; a su vez contiene del 93-98% de especies ramificadas (sol y gel) y del 2-7% de especies lineales.

El comportamiento de  $\{\eta\}$  contra  $M_w$  es un buen solvente proporcionó los valores de  $K = 4.75 \times 10^{-5}$  y  $a = 0.83$  confirmándose que la viscosidad intrínseca de un polímero ramificado es menor que la de un lineal de las mismas características comparando los valores de las constantes para Guayule  $K = 4.49 \times 10^{-5}$  y  $a = 0.86$ .

Las características de ramificación encontradas por análisis de fracciones de diferente peso molecular de látex fresco y estabilizado son:

a).- Las moléculas con pesos moleculares mayores a  $6.3 \times 10^4$  o  $1 \times 10^5$  (dependiendo de la funcionalidad del punto de ramificación) son ramificadas y las de pesos moleculares inferiores a este límite son lineales.

b).- Existe un comportamiento lineal entre el número de puntos de ramificación y el peso molecular.

c).- La relación entre " $\lambda$ " y  $M_w$  no es una constante como ha sido asumido para algunos polímeros<sup>74</sup> sino que puede ser ajustada a una distribución  $\chi$ -cuadrada. La densidad máxima encontrada en la fracción soluble está entre -  $10.2 \times 10^{-6}$  y  $31.6 \times 10^{-6}$  mol/g correspondiente a un peso molecular de  $7.08 \times 10^4$  ( $f = 3$ ) ó  $1.12 \times 10^5$  ( $f = 4$ ) g/mol y es posible que las moléculas con valores de " $\lambda$ " mayores a este límite sean insolubles.

El comportamiento entre  $\{\eta\}_0$  y  $M_w$  se ha encontrado aceptable dentro de un margen de error experimental comparándolo con el reportado por Flory.

Se analizaron los factores de expansión ( $\alpha$ ) en un intervalo de peso molecular de  $3.6 \times 10^5$  a  $2.5 \times 10^6$  g/mol, encontrándose que existe una dependencia con el peso molecular.

## VI - RECOMENDACIONES

La relación entre funcionalidades ( $f=3/f=4$ ) y la cinética del proceso de formación de gel requieren de un estudio detallado en el análisis del tipo y número de grupos funcionales, características de ramificación, análisis de la fracción soluble y su variación con el tiempo. De un modo especulativo el conocimiento de esta relación en conjunto con el análisis de grupos funcionales y el porcentaje de gel podría explicar las diferencias en las distribuciones de peso molecular entre los diferentes clones de *Hevea brasiliensis*. Este es un razonamiento lógico ya que como se sabe la cantidad de grupos funcionales en el hule de Guayule<sup>39</sup> es muy pequeña comparada con la de *Hevea brasiliensis*; y a esto se le ha atribuido las características de linealidad del hule de Guayule.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - Schulz G.V. and Muls A., Makromol. Chemic. 44, 479 (1961).
- 2.- Smith W.V., Rubb. Chem. Tech., 45, 667, (1972).
- 3.- Winspear G. George "The Vanderbilt Rubber Handbook" R.T. Vanderbilt Company, Inc. Chap 1.
- 4.- McIndoe K.G. Rubb. Chem. Tech., 34, 413, (1961).
- 5.- Subramaniam A., Rubb. Chem. Tech., 41, 346, (1972).
- 6.- White J and Tokita N., J. Appl Pol. Sci., 11, 321 (1967).
- 7.- Ambler M. R. and Purdon J.R., J Pol. Sci., 12, 1759, (1974).
- 8.- Kurata M , Okamoto H , Iwama M., Abe M. and Homma T., Pol. J., 3, 739 (1972).
- 9.- Lloyd D.G., J. Rubb. Res. Inst. Malaya, 22(4), 339, (1964).
- 10.- Nair S., J. Rubb. Res. Inst. Malaya, 22(1), 135, (1969).
- 11.- Magde E W., Chem. and Ind., 42, 1806 (1972).



- 12.- Bristow G. M. and Westall B., Polymer, 8, 609, (1967).
- 13.- Angulo S., J.L., Campos L. E. and McKintire D., "The Characterization of Cis-1,4-Polyisoprene in Guayule", paper presented at the Atlanta Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, March 27, (1979).
- 14.- Tomilson G., Chylewski Ch., Simom W., Tetrahedron, 19, 949 (1963).
- 15.- Tanford Ch., "Physical Chemistry of Macromolecules", J. Willey and Sons Inc., 138-150, (1967).
- 16.- Debye P., J. Appl. Phys., 15. 338, (1946).
- 17.- Gragg L.H., Colloid Sci., 1, 261, (1946).
- 18.- Walt J. E., Taylor C.B., Annal. Chem. 19, 448, (1947).
- 19.- Conix A., Macromol. Chemi, 26, 226 (1958).
- 20.- Kraemer E.O. and Lansing W.D., J. Am. Chem. Soc. 55, 4319 (1933).
- 21.- Hildebrand J.H. and Scott R.L. "The Solubility of Nonelectrolytes". 3rd. editon, Rvnhold Publishing Corp. N.Y. (1950).

- 22.- Flory P.J., and Krigbaum W.R., Ann. Rev. Phys. Chem. 2, 383, (1951).
- 23.- Flory P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca N.Y.. (1953).
- 24.- Akira Kotera, "Fraccional Precipitation", Chap. B-1 of Polymer Fractionation, of Manfred J.R. Cantow, Ed. Accademic Press, N.Y. (1967).
- 25.- Elliott J. H., "Fractional Solution", Chap. B-2, of "Polymer Fractionation", Manfred J.R. Cantow, Ed. Accademic Press N.Y. (1967).
- 26.- Baker C.A. and William R.J.P., J. Chem. Soc. 2352, (1956).
- 27.- Mavey C.E., J. Pol. Sci., C-8, 253 (1965).
- 28.- Westerman L, Clark J.C., J. Pol. Sci. 11, 559 (1973).
- 29.- Hadjichristidis N. and Rouvers J., J. Pol. Sci. 12, 2399, (1974).
- 30.- Grechanovskii V.A , Rubb. Chem. Tech. 45(3), 519 (1972).
- 31.- Bryant W.M.D., J. Pol. Sci. 2547, (1947).
- 32.- Bilmeyer F.W., "Ciencia de los Polímeros", Ed Rbverté (1967).
- 33.- Graessley, Matsuda T., Roovers J.E.L. and Hadsichristidis, Macromol., 9 (11), 137, (1976).

- 34 - Pannel J., Polymer, 13, 277, (1972).
- 35.- Frazer A.H., Sci Amer., 221(1), 96, (1969).
- 36.- Wolf C. and Buechar W., Macromol, Chem., 177, 2519, (1970).
- 37.- Hartenstein R., Neuhauser E.F., Mulligan R.M., Phytochemistry, 16, 1855 (1977).
- 38.- Sechar B.C., Rubb. Chem. and Tech., 35(4), 889, (1972).
- 39.- Angulo S.J.L., Jiménez Valdez D., Campos L.E. "Store Hardening and Abnormal Groups in Guayule Rubber", Work presented at the 27th. Iupac Congress., Helsinki, Finland, (1979).
- 40.- Kraemer E.O., Ind Eng. Chem , 30, 1200, (1938).
- 41.- Mead D.J. and Fuose M.R., J. Am. Chem Soc., 64, 277, (1942).
- 42.- Hall H.T and Fouss M.R., J. Am. Chem. Soc., 73, 265 (1951)
- 43.- Einstein A., Investigation on the Teory of the Brownian Movement, Dover Publications, N.Y.
- 44.- Einstein A., Ann. Physik, (4), 19, 289, (1906).
- 45.- Simha R., J. Phys. Chem. 44, 25, (1940).
- 46.- Mehl J.W., Oncley J.L., Simha R., Science, 92, 132, (1940).

- 47.- Cheng P.Y. and Schachman H.K., J. Plo. Sci., 16, 19, (1955).
- 48.- Kirkwood J.G. and Riseman J., J. Chem. Phys., 16, 565, (1948).
- 49.- Bueche F., J. Chem. Phys., 21, 205, (1953).
- 50.- Debye P. and Bueche F., J. Chem. Phys., 20, 1337 (1952).
- 51.- Zimm B.H., Stockmayer W.H. and Fixman M., J. Chem. Phys., 21, 1716, (1953).
- 52.- Flory P.J., J. Chem. Phys., 17, 303, (1949).
- 53.- Flory P.J. and Fox. T.G., J. Am. Chem Soc. 73, 1904, (1951).
- 54.- Krigbaum W.R., Flory P.J. J. Pol. Sci 11,37, (1953).
- 55.- Cragg L.H., Dumitro E.T., Simkins J.E., J. Am. Chem. Soc., 74, 1977, (1952).
- 56.- Sthulz. C.V., Altegeltk, Cantow H.J., Die Makromol. Chemie 21, 13 (1956).
- 57.- Inagakih, Zuzuki and Kurata, M.V.S. Japan Seminar in Polymer Science", Kyoto, (1965).
- 58.- Zimm B.H. and Kilb R.W., J. Pol. Sci., 37, 19, (1959).

- 59.- Stockmayer W.H. and Fixman M., Ann. N.Y. Accademic Sci. 57, 34, (1955).
- 60.- Kurata M. and Fukatsu M., J. Chem. Phys. 41, 2934, (1964).
- 61.- Benoit H., Grubiisic Z. and Rempp. P., J. Pol. Sci., B-5, 753 (1967).
- 62.- Ambler M.R., J. Pol. Sci., 11, 91, (1973).
- 63.- Wild I. and Guliana P., J. Pol. Sci., A-25, 1087, (1967).
- 64.- Moore J.C., J. Pol. Sci , A-2, 835, (1964).
- 65.- Drott E.E. and Mendelson R. A., J. Pol. Sci., A-2 8, 1361, (1970).
- 66.- Drott E.E., and Mendelson R.A. J., Pol. Sci. A-2, 1373, (1970).
- 67.- Krauss G. and Staley C.J., J. Pol. Sci., A-2, 10, 657, (1972).
- 68.- Dawkins J.V., J. Macromol. Sci., B-2, 632, (1968).
- 69.- Pannel K., Polymer, 13, 277, (1972).
- 70.- Zelinski R.P., and Wofford C F., J. Pol. Sci., A-3, 93, (1965).

- 71.- Altares T., Wyman D.P., Allen V.R. and Meyersen K.,  
Pol Sci. A-3, 4131, (1965).
- 72.- Billmeyer F.W., J Am. Chem. Soc, 75, 6118, (1953).
- 73.- Zimm, B.H. and Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301,  
(1949).
- 74.- Ambler M.R., Mate R.D. and Purdon J.R , J. Poly.  
Sci., 1759, (1974).
- 75.- Hamielec A.E. J. Appl Pol. Sci. 14, 1519 (1970).
- 76.- Allen P.W, Beistow G M., Rubb. Chem. Tech., 36; 4,  
1024 (1963).
- 77.- Wagner H.L., Flory P.J., J. Am. Chem. Soc. 74, 195  
(1952).
- 78.- Burfield D.R., Gan S.N., J. Pol. Sci. B-13, 2725  
(1975).
- 79.- Orsfino T.A. and Flory P.J., J. Chem. Phys., 26,  
1067, (1957).
- 80.- Allen P.W., Bristow G.M. J. Appl. Pol. Sci, IV,  
II, 237 (1960).

TABLA I CARACTERISTICA MOLECULARES OBTENIDAS POR G.P.C.

Muestra	$\bar{M}_w \times 10^{-6}$	$\bar{M}_n \times 10^{-6}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
1	2.45	1.74	1.4
2	2.09	1.51	1.38
3	1.29	0.97	1.32
4	0.83	0.65	1.35
5	0.78	0.55	1.41
6	0.54	0.40	1.35
7	0.41	0.31	1.31
8	0.36	0.28	1.28

TABLA II VISCOSIDAD INTRINSECA

Muestra	$\{ \eta \}_{\text{THF}}^{30^\circ\text{C}}$	$\{ \eta \}_{\text{Diox}}^{34^\circ\text{C}}$
1	10.04	2.13
2	9.15	1.74
3	6.47	1.33
4	4.32	0.99
5	3.56	-
6	3.02	-
7	2.33	-
8	2.09	0.69

TABLA III CARACTERISTICAS DE RAMIFICACION

Muestra	$g^{1/2}$	$\lambda_{TRI}$ $\times 10^6$	$m_{TRI}$	$\lambda_{TETRA}$ $\times 10^6$	$m_{TETRA}$
1	0.73	5.11	12.52	2.01	4.93
2	0.76	4.62	9.68	1.84	3.85
3	-	-	-	-	-
4	0.77	10.6	9.34	4.22	3.72
5	0.77	12.18	9.6	4.85	3.83
6	0.82	11.03	6.02	4.45	2.43
7	0.81	15.89	6.54	6.4	2.63
8	0.82	16.8	6.07	6.78	2.45

TABLA IV FACTORES DE EXPANSION ( $\alpha$ )

Log M	$(\alpha^5 - \alpha^3)/M^{1/2}$ $\times 10^3$	$\alpha$	
a	6.39	5.44	1.67
	6.32	7.3	1.73
	6.11	7.73	1.68
	5.95	7.72	1.63
	5.55	5.39	1.44
b	6.22	4.32	1.56
c	4.87	7.4	1.42
	5.2	6.2	1.48

a Resultados obtenidos por viscosidad  
 b Bristow - Allen<sup>-80</sup>  
 c Flroy<sup>-77</sup>



Fig. 1.- Cromatograma de diferentes clones<sup>5</sup>

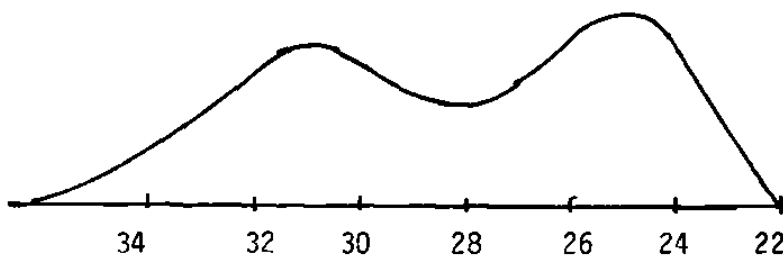
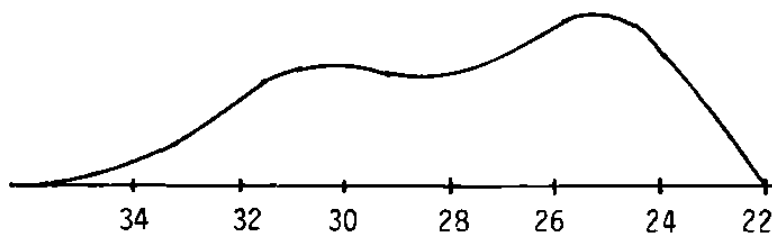
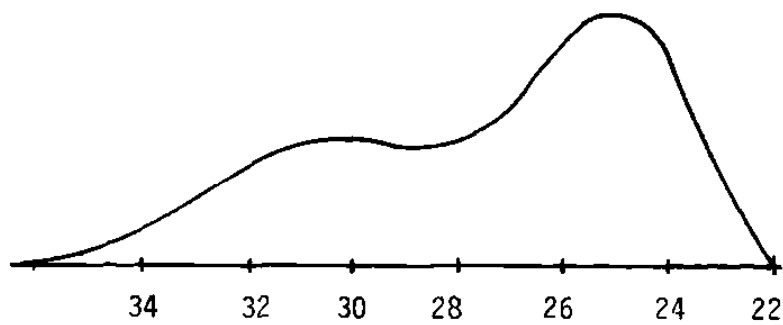
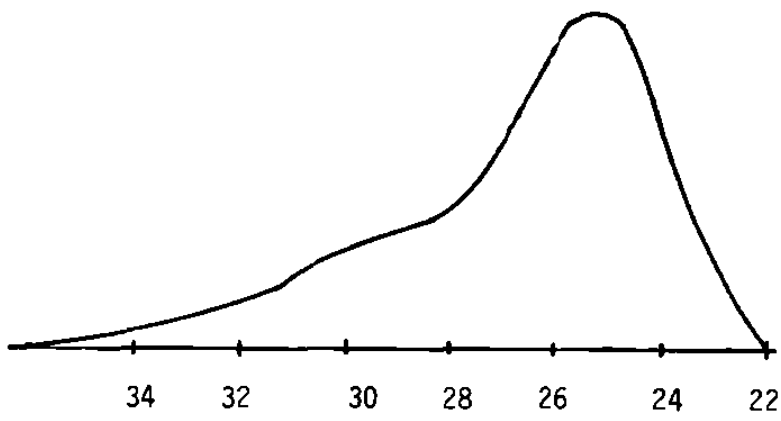
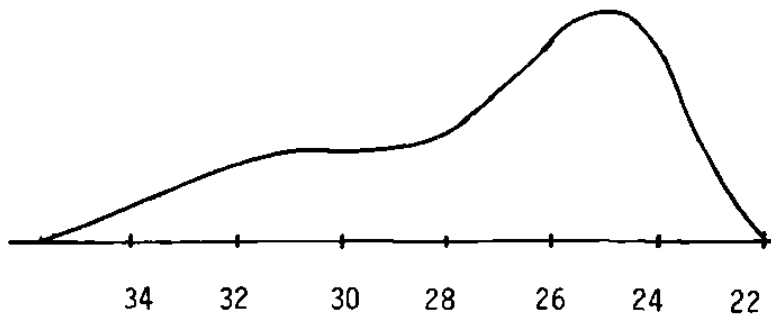


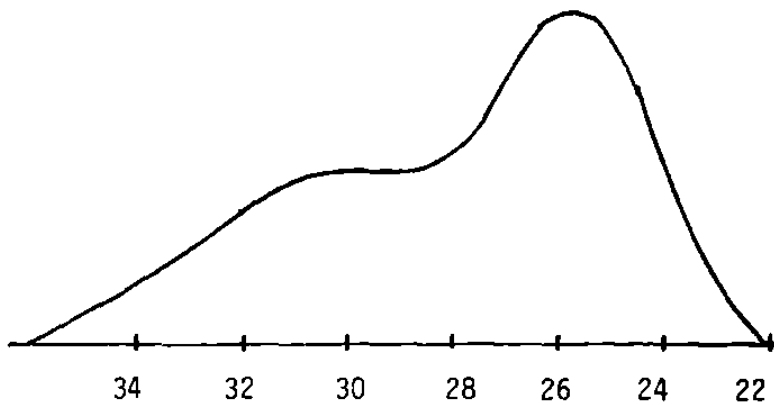
Fig. 1.- Continuación



RPIM 600



PB 5/51



RRIM 501

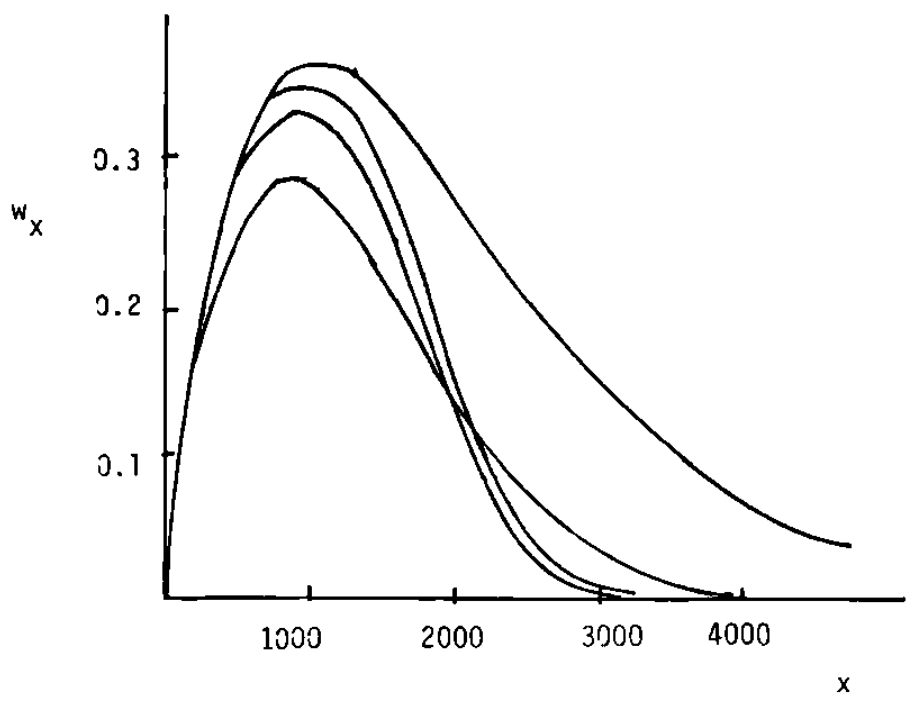


Fig. 2a. Separación calculada de un polímero con  $R$  de  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ . Flory<sup>5</sup>

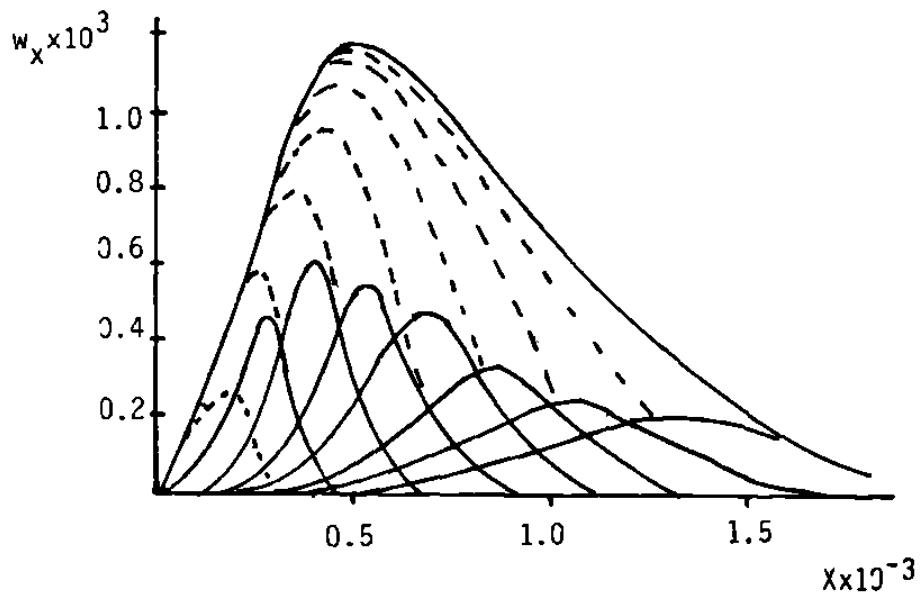
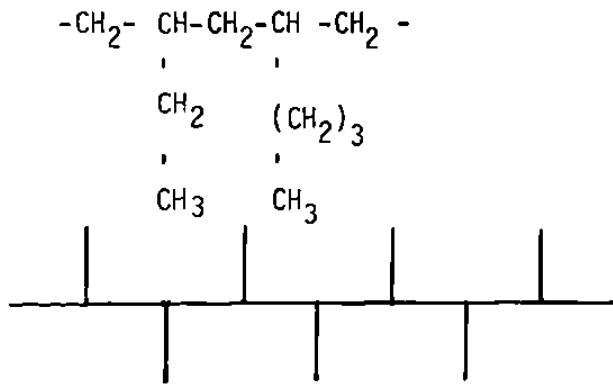


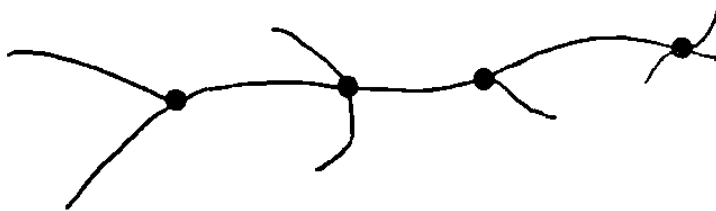
Fig. 2b. Distribuciones calculadas de una serie de fracciones de un polímero con una MwD determinada con  $R=10^{-3}$ .

Fig. 3.- Diferentes Tipos de Ramificación

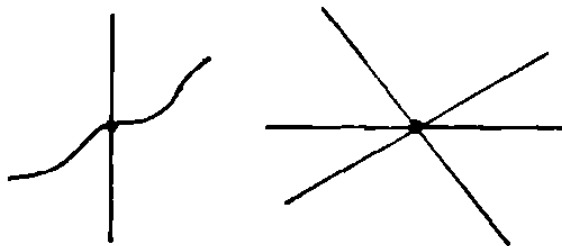


Ramificación de Cadena Corta

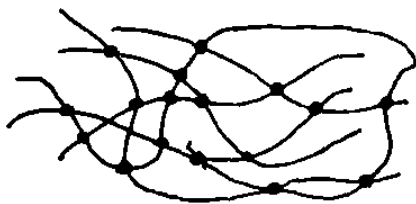
Ramificación de Cadena Larga tipo Peine



Ramificación de Cadena Larga al Azar.



Ramificación Tipo Estrella



Polímero Reticulado

Fig. 4. Gráfica de  $(\alpha^5 - \alpha^3)/M^{1/2}$  contra  $\log M_w$  para diferentes sistemas polímero solvente

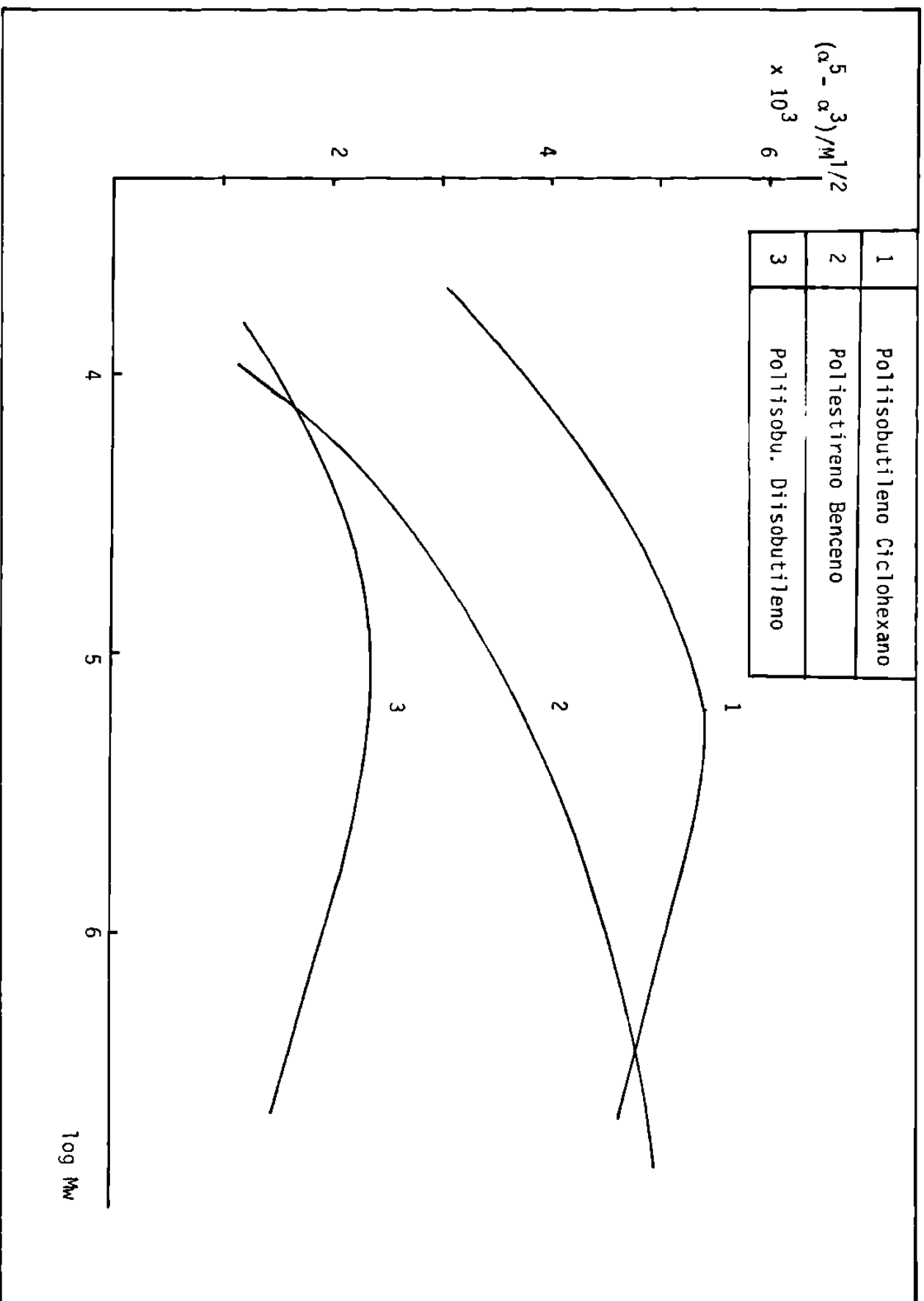


Fig. 5.- Dependencia de la viscosidad intrínseca con el factor g

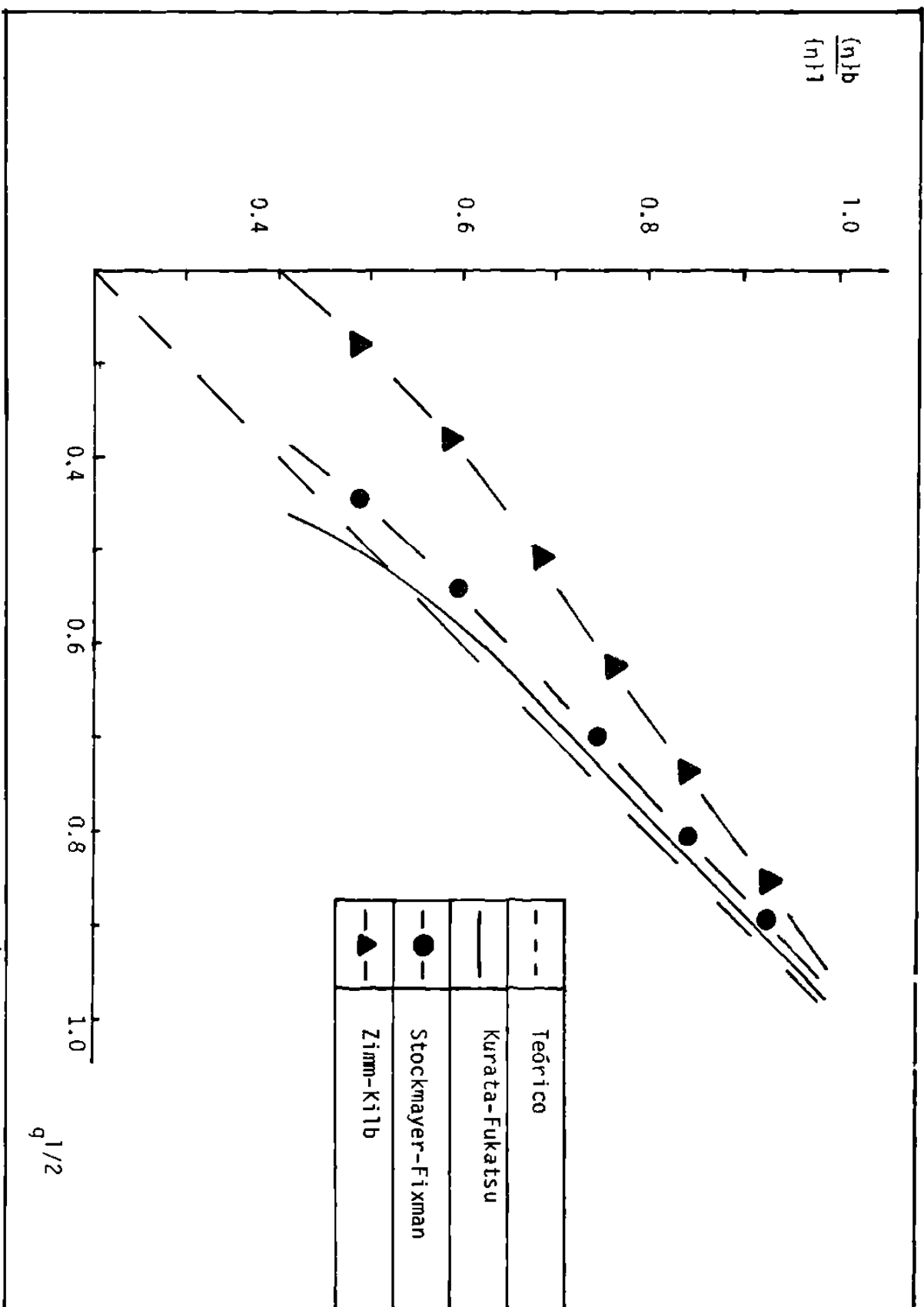
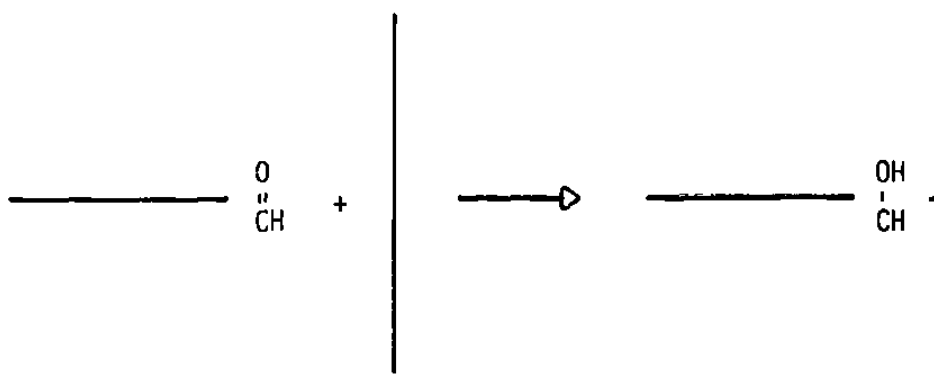
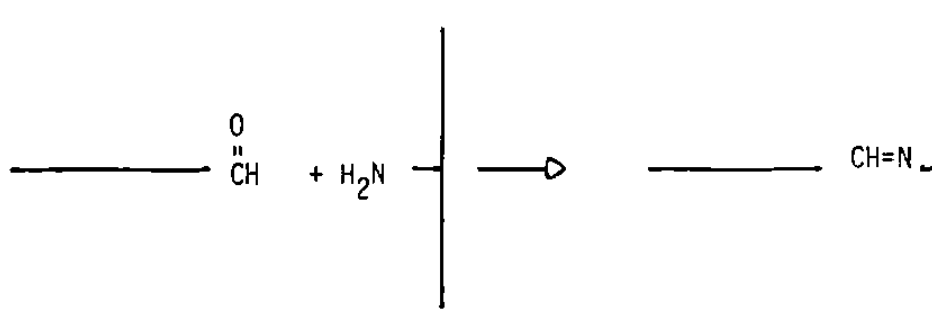


Fig. 6.- Funcionalidad de los puntos de ramificación como una función de los grupos anómalos reactivos

a).- Trifuncional (Pinazzi)<sup>81</sup>



b).- Trifuncional (Burfield Gan)<sup>78</sup>



c).- Tetrafuncional

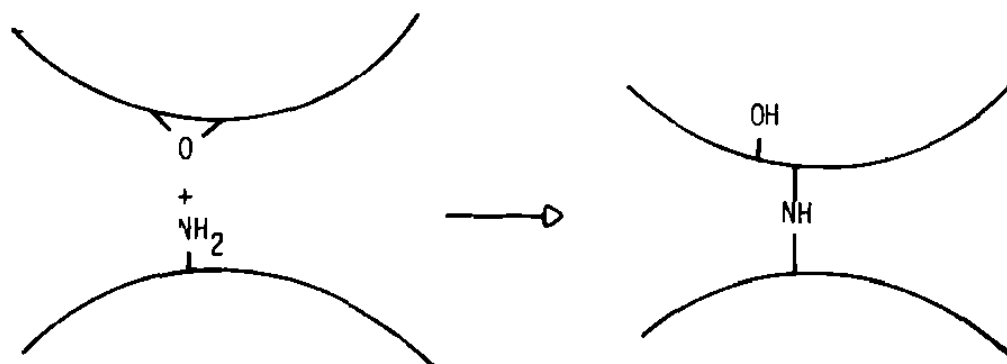


Fig. 7.- Diagrama de bloques usado para la obtención del factor g

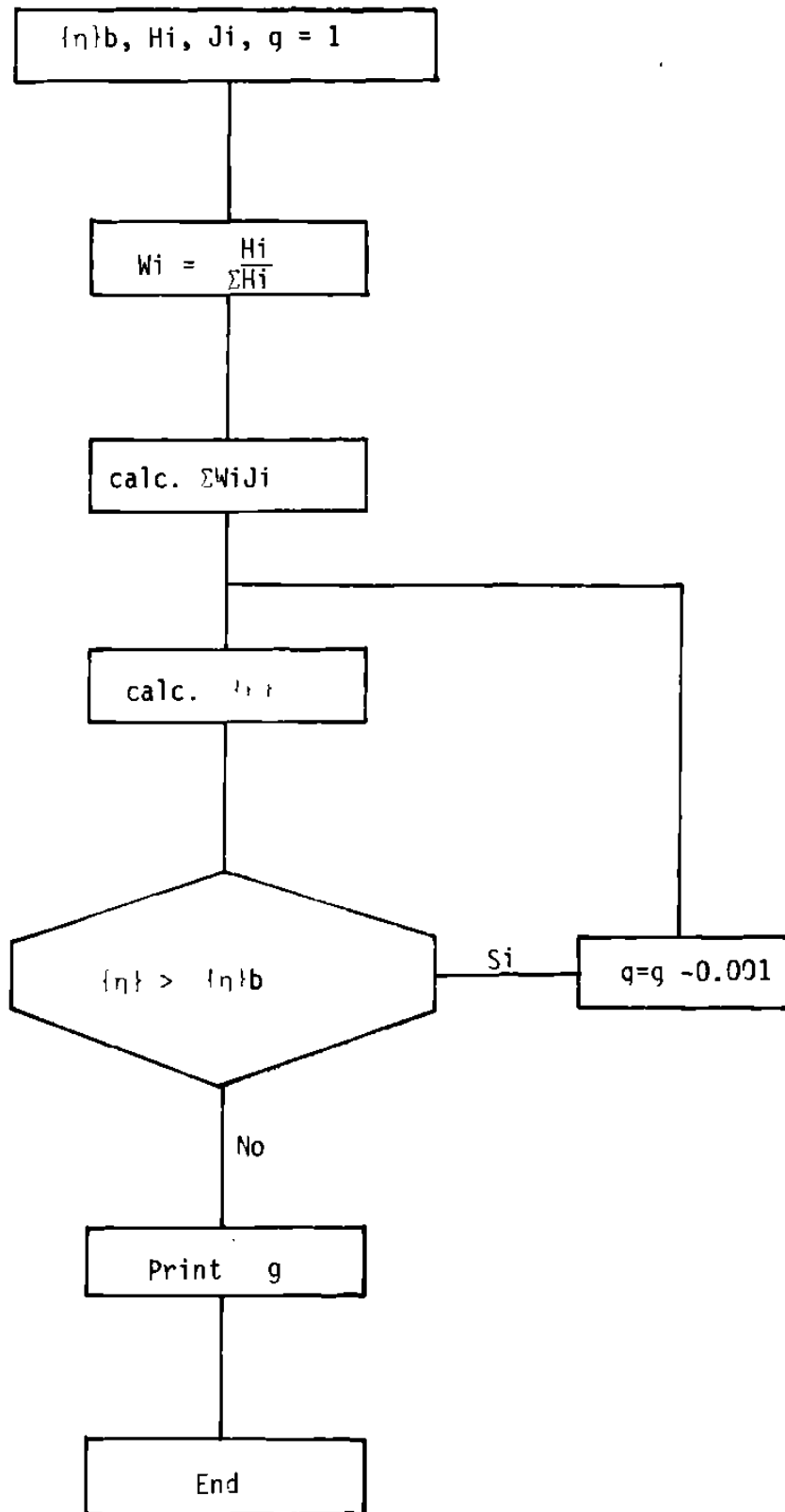




Fig. 8.- Diagrama de bloques usado para la obtención de la densidad de ramificación  $\lambda$ .

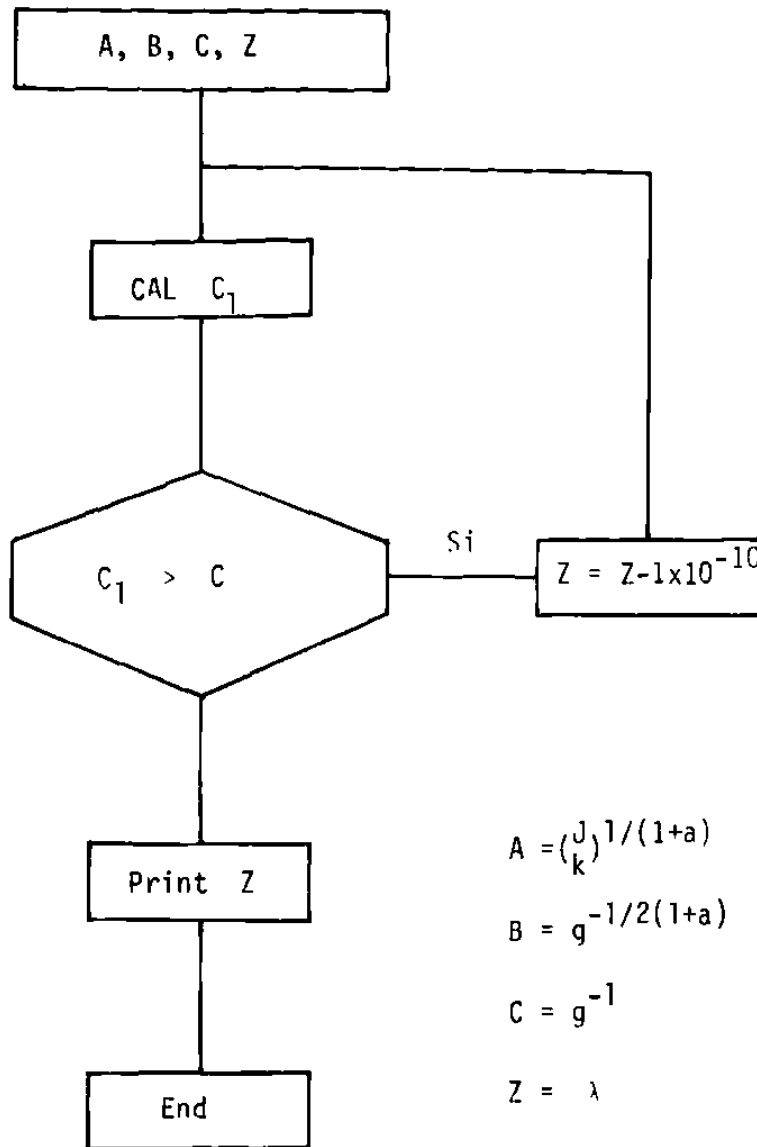


Fig. 9 Curva de Calibración Universal

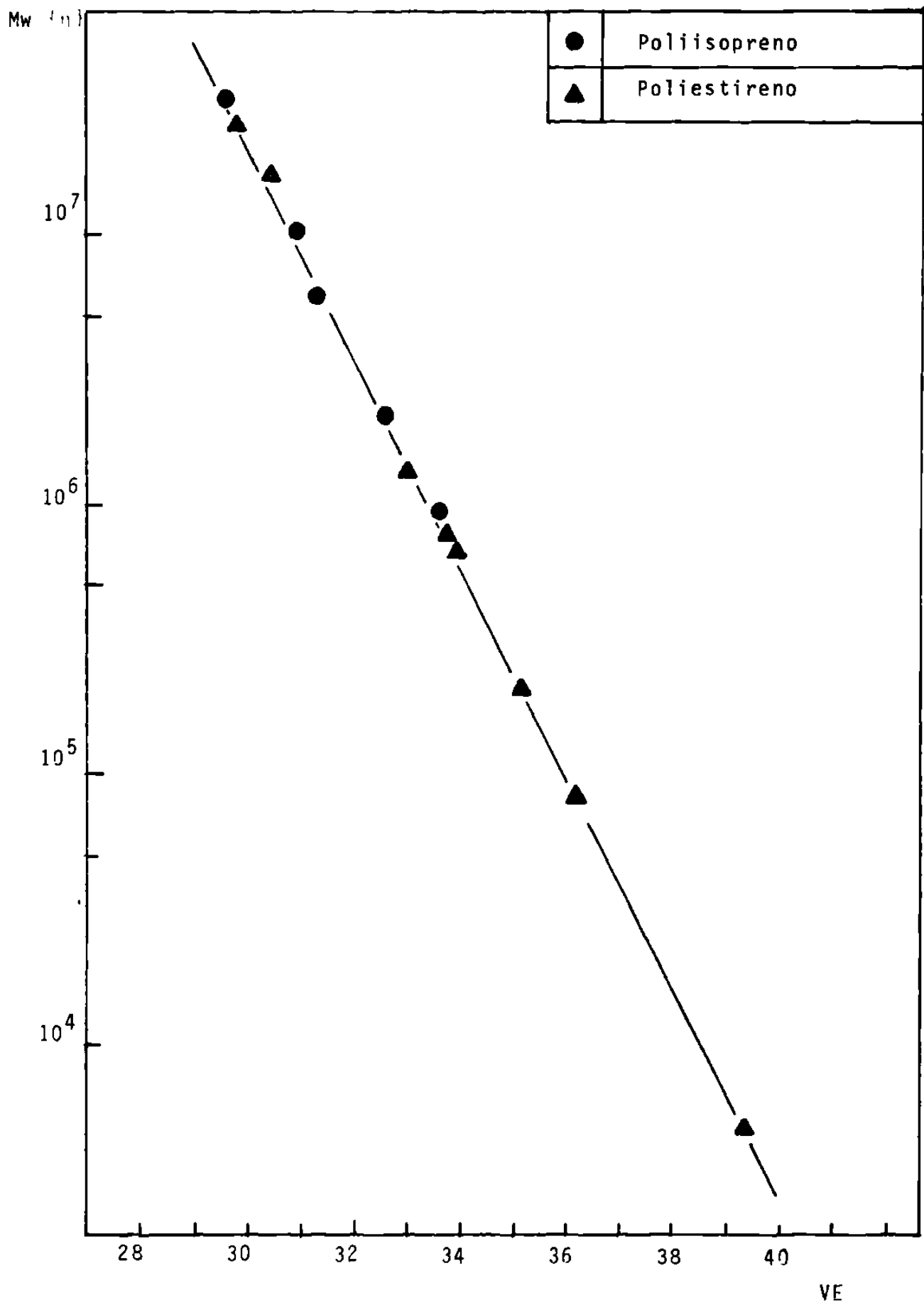
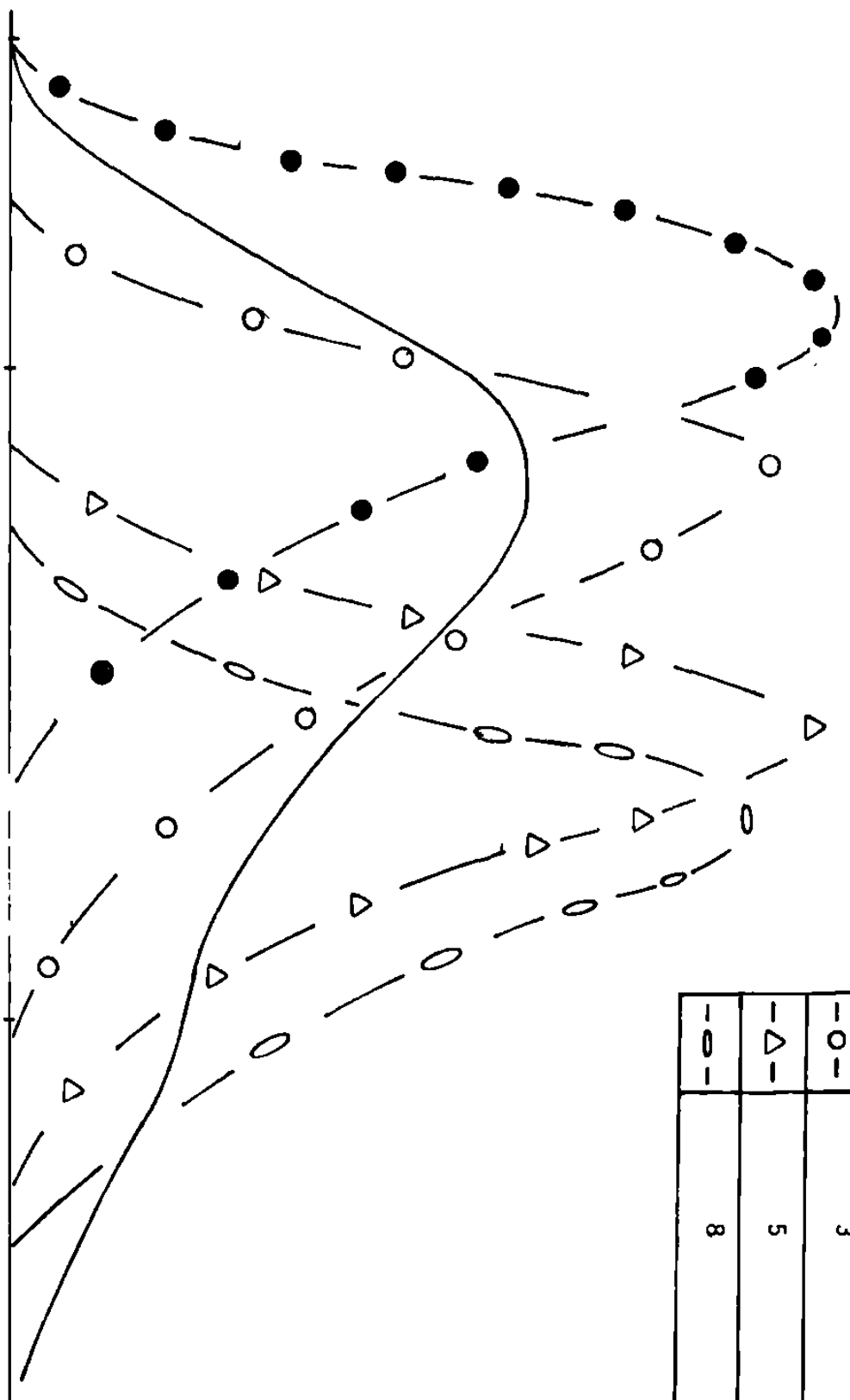


Fig. 10 Curvas de GPC no corregidas de el Hule original y cuatro de las fracciones usadas en este trabajo



—	ORIGINAL
—●—	1
—○—	3
—△—	5
—□—	8

FIG. 11.- Relación logarítmica de viscosidad intrínseca en THF 30°C contra el peso molecular.

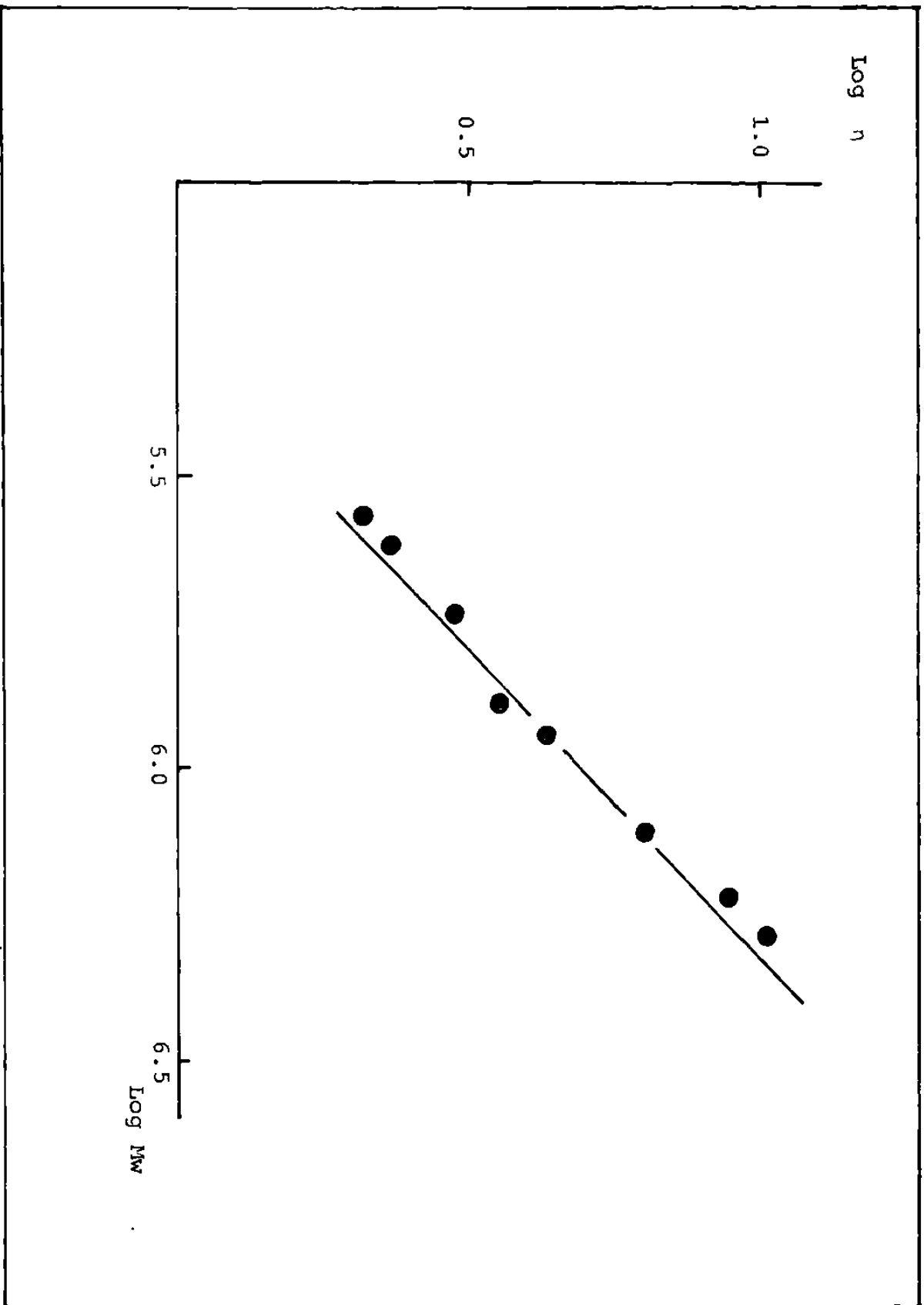


FIG. 12.- Relación logarítmica de la viscosidad intrínseca en dioxano 34°C contra el peso molecular y los resultados de Flory<sup>77</sup>.

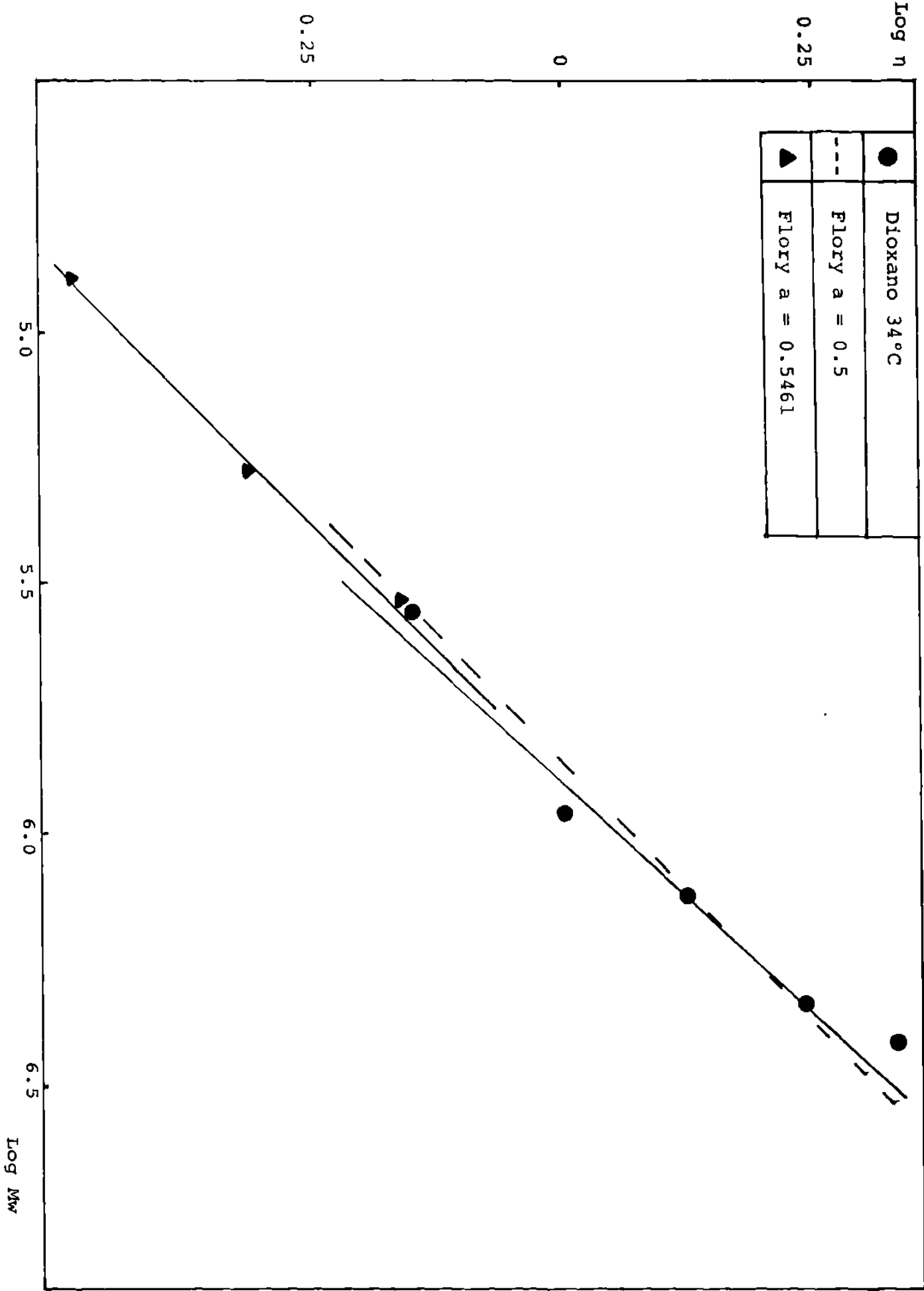


FIG.13.- Relación entre los puntos de ramificación y el peso molecular.

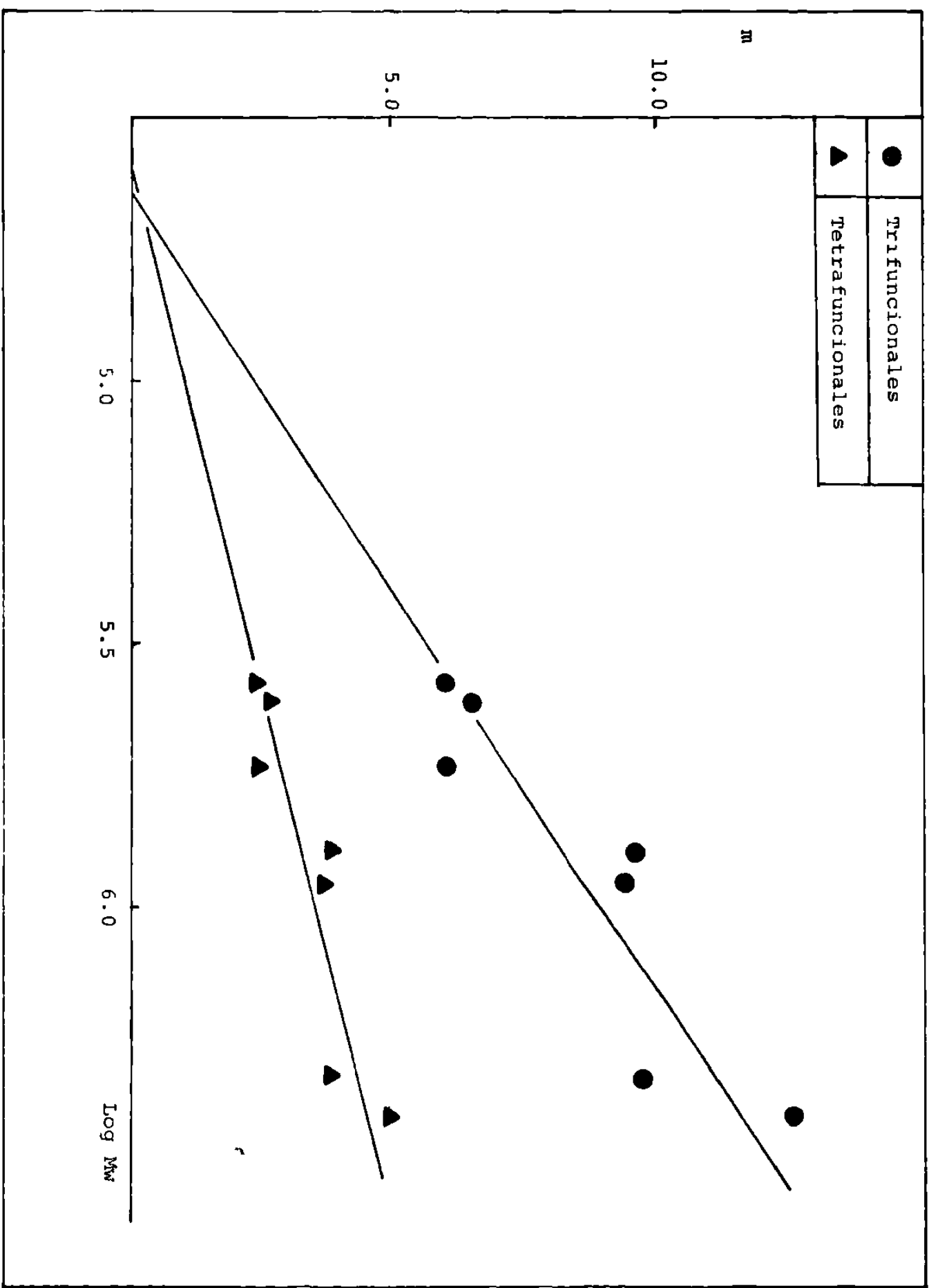


FIG. 14.- Relación entre la densidad de ramificación  $\lambda$  y el peso molecular

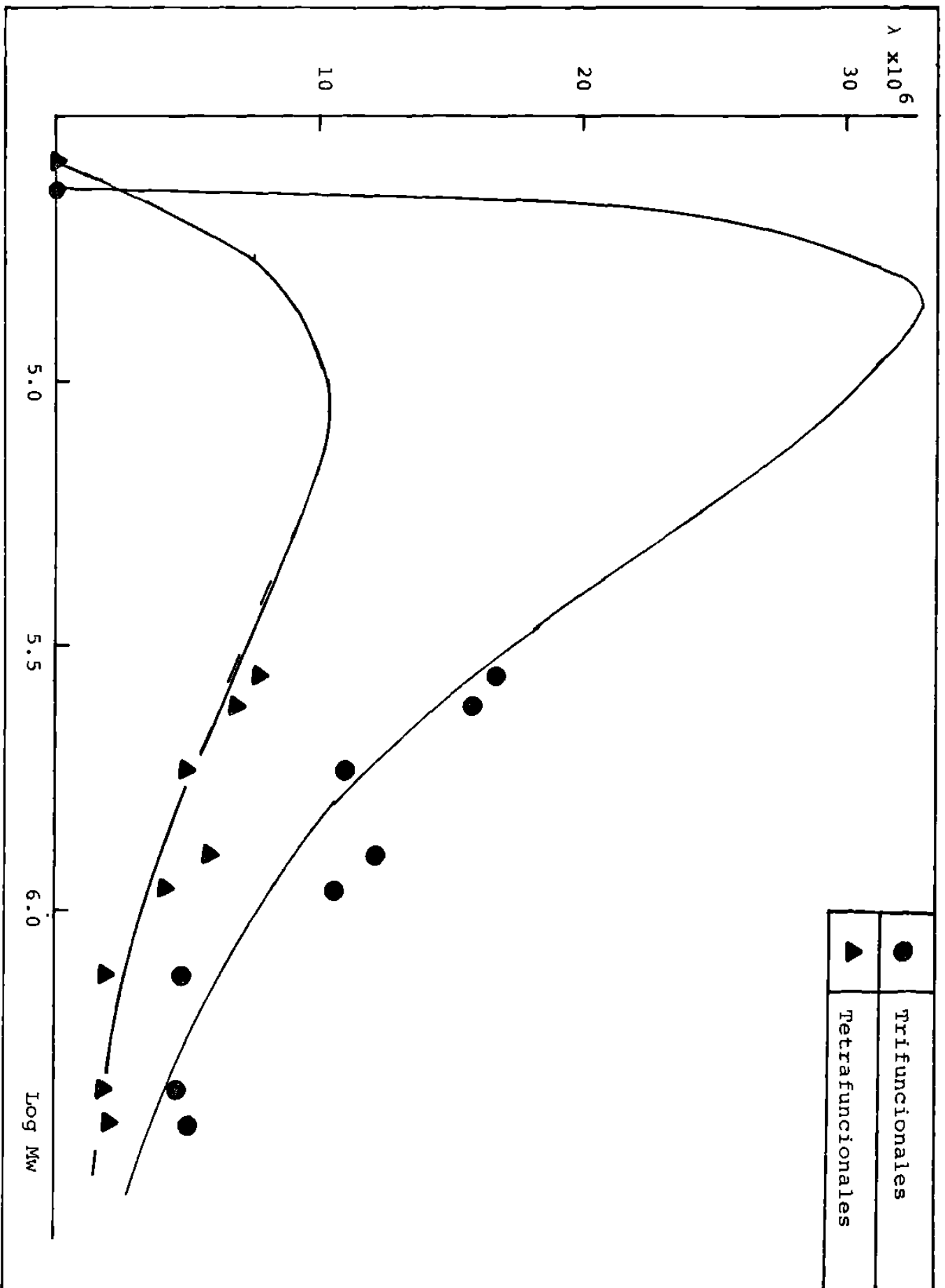
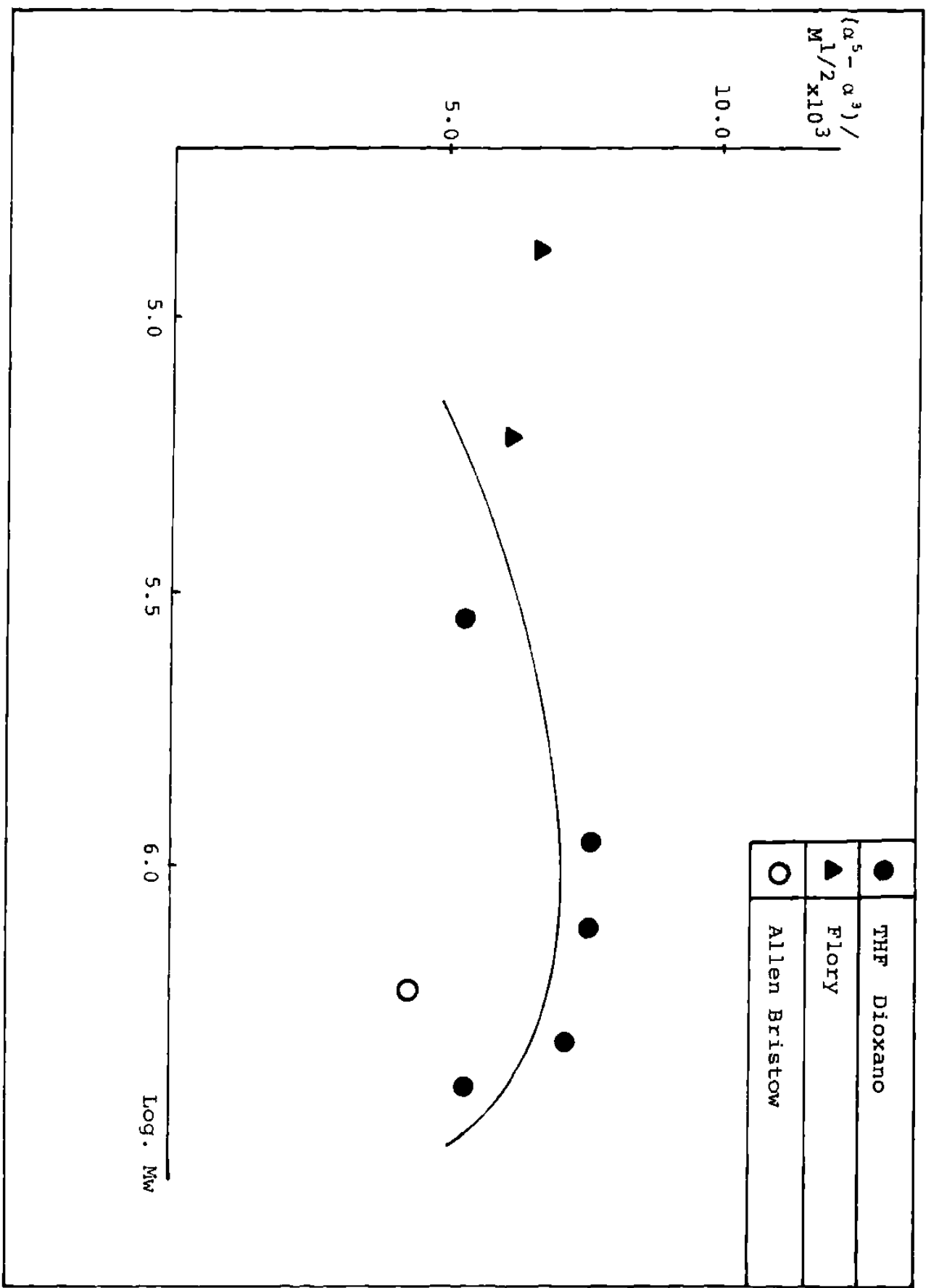


FIG. 15.- Comportamiento de  $(\alpha^5 - \alpha^3) / M^{1/2}$  contra el peso molecular.





**FAZ. GUBERNAS  
GUBERNAS**



**DIVISION ESTUDIOS  
SUPERIORES BIBLIOTECA**

