

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
POSGRADO EN QUÍMICA

"ESTUDIO DE LA MISCIBILIDAD DEL POLI ( ORTO-FTALATO)  
DE ETILENO CON POLIMEROS VINILICOS"

**TESIS**

Que para obtener el grado de  
**MAESTRO EN QUÍMICA**

**PRESENTA**

**Q. Humberto Vázquez Torres**

**79354504**

---

Asesor:

**Dr. Carlos A. Cruz Ramos**

---

MEXICO, D.F., 16 de abril de 1984.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

ACTA NUMERO \_\_\_\_\_

LIBRO NUMERO \_\_\_\_\_

HOJA NUMERO \_\_\_\_\_

DENOMINACION DE LA TESIS

"ESTUDIO DE LA MISCIBILIDAD  
DEL PGLI ( ORTO-FTALATO) DE  
ETILENO CON POLIMEROS VINI-  
LICOS"

En México, D. F. \_\_\_\_\_ a las 11 horas  
del día 16 del mes de ABRIL del año 1984  
en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma  
Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado

DRA. ZOFIA CZLONKOWSKA

DR. CARLOS CRUZ

DR. FERNANDO ROJAS

bajo la Presidencia del primero y con el carácter de Secretario  
el último se reunieron para proceder al examen de grado  
de:

Maestro en QUIMICA

de VAZQUEZ TORRES HUMBERTO

quien presentó una comunicación de resultados, cuya deno-  
minación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 40,  
fracciones I III y IV del Reglamento de Estudios de Posgrado  
de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

aprobarlo por unanimidad.

Acto continuo, el Presidente del Jurado comunicó al intere-  
sado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le  
fue tomada la protesta.

FIRMA DEL INTERESADO

REVISO

DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

PRESIDENTE

VOCAL

SECRETARIO

El suscrito Director de División de C.B.I. hace  
constar que las firmas que anteceden son auténticas y co-  
rresponden a los señores Miembros del Jurado cuyos nom-  
bres aparecen en esta acta.

  
DR. GUSTAVO CHAPELA C.  
DIRECTOR DE DIVISION

## AGRADECIMIENTOS

El esfuerzo dedicado por el Dr. Carlos A. Cruz Ramos a este trabajo, además del tiempo que me concedió en las invaluables discusiones relacionadas con el mismo, lo hacen merecedor de mi sincera gratitud y reconocimiento.

Agradezco al Dr. Roberto Alexander de la UAM-I, Depto. de Física, haberme permitido el uso del equipo DSC del Area de Polímeros.

La beca proporcionada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología fué determinante para la realización del presente trabajo.

Expreso mi reconocimiento al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., por haberme permitido finalizar y redactar este trabajo simultáneamente al desarrollo de mis labores dentro del mismo Centro.

Deseo expresar mi gratitud a los M. en C. Alberto Soria L., Fernando Hernández S., y a la Físico Luciana Rubio V., amigos que me han brindado su ayuda desinteresada y su sincera amistad.

Agradezco también la apreciable orientación de mis profesores y la solidaridad de mis compañeros.

Mi esposa Ruth merece mi gratitud especial, no solamente por haberme cedido parte de nuestro tiempo, sino también por estimularme constantemente como amiga y compañera en mi trabajo, y por su valiosa ayuda al mecanografiarlo.

## CONTENIDO

CAPITULO	PAGINA
I. INTRODUCCION . . . . .	1
II. MISCIBILIDAD POLIMERICA . . . . .	4
1. El concepto de compatibilidad entre polímeros . . . . .	4
2. Métodos para la determinación de miscibilidad de sistemas polímero-polímero . . . . .	6
2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Térmico Diferencial (DTA) . . . . .	6
2.2. Análisis Dinámico Mecánico (DMA) . . . . .	8
2.3. Microscopía . . . . .	9
III. MODELOS TEORICOS . . . . .	11
1. MODELO DE FLORY-HUGGINS (F-H) . . . . .	11
1.1. Entropía de mezclado . . . . .	13
1.2. Entalpía de mezclado . . . . .	14
1.3. Energía libre de Gibbs de mezclado . . . . .	15
2. ECUACION DE ESTADO DE FLORY . . . . .	16
3. ECUACION DE ESTADO DE SANCHEZ-LACOMBE . . . . .	21
IV. PARTE EXPERIMENTAL . . . . .	30
1. Preparación del poli(orto-ftalato de etileno), PEOP . . . . .	30
2. Preparación de mezclas de PEOP con otros polímeros, descritos en la Tabla I . . . . .	30
3. Preparación de mezclas de PEOP con poli(acetato de vinilo), PVAc (Tabla II) . . . . .	31
4. Obtención de PEOP con mayor peso molecular . . . . .	31

## CONTENIDO

CAPITULO	PAGINA
IV. (CONTINUACION)	
5. Preparación de mezclas de PEOP de alto peso molecular con PVAc, (Tabla II) . . .	31
6. Preparación de muestras de PEOP con PMMA, PS y PVC (Tabla III) . . . . .	32
7. Preparación de muestra de PEOP de alto y bajo peso molecular, por separado, con monómero de metacrilato de metilo (MMA) y de estireno (S), respectivamente, y polimerizados in situ, (Tabla IV) . . . . .	32
8. Determinación de pesos moleculares por Cromatografía de Permeación en Gel, GPC, del PVAc y de cada lote de PEOP . . . . .	32
9. Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, de cada mezcla de PEOP con otro polímero	33
10. Determinación de la curva de separación de fases de mezclas de PEOP(2) (peso molecular alto) con PVAc . . . . .	34
11. Determinación de la curva de separación de fases, mezclas de PEOP, peso molecular bajo, con PVAc . . . . .	34
12. Se preparó otro lote, procediendo como se indica en el punto 1 . . . . .	34
13. Se prepararon mezclas de PEOP(3) con PVAc . . . . .	34
14. Determinación de la curva de separación de fases de las mezclas preparadas en el punto 13 . . . . .	34
15. Determinación de índices de refracción .	35
16. Determinación de densidades . . . . .	35

## CONTENIDO

CAPITULO		PAGINA
IV.	(CONTINUACION)	
	17. Espectros de infrarrojo . . . . .	35
V.	RESULTADOS Y DISCUSION . . . . .	39
	A.. MEZCLAS DE PEOP CON OTROS POLIMEROS . . .	40
	1. Pesos moleculares de los polímeros usados . . . . .	40
	2. Observaciones visuales del PEOP y mez- clas con otros polímeros . . . . .	41
	3. Análisis preliminar por Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC . . . . .	45
	B. ANALISIS DE LAS MEZCLAS DE PEOP/PVAc . .	49
	1. Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC . . . . .	49
	2. Predicción de la Tg de mezclas PEOP/PVAc	50
	3. Densidad . . . . .	55
	4. Índice de refracción . . . . .	57
	5. Espectroscopía de infrarrojo . . . . .	60
	6. Separación de fases inducida por la tem- peratura . . . . .	65
VI.	PREDICCIÓN DE LA MISCIBILIDAD POLIMERO-POLI- MERO . . . . .	68
	1. MODELO SIMPLE DE FLORY-HUGGINS . . . . .	68
	2. MODELO DE FLORY (ECUACION DE ESTADO) . .	72
	3. MODELO DE SANCHEZ-LACOMBE (ECUACION DE ESTADO) . . . . .	79
	4. COMPARACION DE LAS PREDICCIONES TEORI- CAS . . . . .	88

## CONTENIDO

CAPITULO	PAGINA
VII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES . . . . .	92
APENDICE	
A. FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS . . . . .	95
B. CALCULO DE PARAMETROS CARACTERIS- TICOS (MODELO DE FLORY Y SANCHEZ) Y ESTIMACION DE OTROS PARAMETROS NE- CESARIOS . . . . .	104
C. OTROS RESULTADOS EXPERIMENTALES . . . . .	110
BIBLIOGRAFIA . . . . .	113

LISTA DE TABLAS

T A B L A	PAGINA
I. Estructura química de polímeros usados . . .	37
II. Porcentajes de PEOP en mezclas con PVAc . . .	38
III. Mezclas de PEOP con PMMA, PVC y PS . . . . .	38
IV. Mezclas de PEOP con monómero de metacrilato.	38
V. Pesos moleculares de los polímeros usados .	41
VI. Aspecto de las mezclas del PEOP con los polímeros usados . . . . .	42
VII. Comparación de índice de refracción, $n$ , y parámetro de solubilidad, . . . . .	44
VIII. Algunas propiedades de los polímeros usados: parámetro de solubilidad, $\delta$ ; índice de refracción, $n$ ; temperatura de transición vítre, $T_g$ ; densidad, $\rho$ ; (ref. 48) . . . . .	48
IX. Determinación de densidades, $\rho$ , de mezclas PEOP/PVAc de diversas composiciones . . . . .	55
X. Asignación de bandas de absorción infrarroja a grupos funcionales presentes en el poli(orto-ftalato de etileno), PEOP . . . . .	62
XI. Asignación de bandas de absorción infrarroja a grupos funcionales presentes en el poli(acetato de vinilo), PVAc . . . . .	63
XII. Parámetros de interacción del PEOP con otros polímeros . . . . .	71
XIII. Parámetros del PEOP calculados (EC. FLORY) .	73

LISTA DE TABLAS (CONTINUACION)

T A B L A	PAGINA
XIV. Parámetros del PMMA calculados (EC. FLORY).	73
XV. Parámetros del PS calculados (EC. FLORY).	74
XVI. Parámetros del PVAc calculados (EC. FLORY).	74
XVII. Parámetros del PVC calculados (EC. FLORY) .	75
XVIII. Comparación por diferencia de presiones características $/p_{PEOP}^* - p_{polímero}^*/$ desde 300 a 500°K . . . . .	75
XIX. Comparación por cociente de presiones carac_ terísticas $p_{PEOP}^*/p_{polímero}^*$ desde 300 a - 500°K . . . . .	76
XX. Comparación por diferencia de las temperatu_ ras características, $/T_{PEOP}^* - T_{polímero}^*/$ , para temperatura desde 300 a 500 K . . . . .	76
XXI. Comparación por cociente de las temperatu-- ras características , $T_{PEOP}^*/T_{polímero}^*$ para temperaturas desde 300 a 500 K . . . . .	77
XXII. Estimación de los valores de $\tilde{v}$ usando el producto $T\alpha$ y su correlación lineal de acuerdo con la Tabla I de la ref. 10, pág. 124 . . . . .	81
XXIII. Parámetros característicos de la teoría de Sanchez para el PEOP . . . . .	82
XXIV. Parámetros característicos de la teoría de Sanchez para el PVAc . . . . .	82
XXV. Parámetros característicos de la teoría de Sanchez para el PVAc . . . . .	83

LISTA DE TABLAS (CONTINUACION)

T A B L A	PAGINA
XXVI. Parámetros característicos de la teoría de Sanchez para el PMMA . . . . .	83
XXVII. Parámetros característicos de la teoría de Sanchez para el PS . . . . .	84
XXVIII. Diferencia y cociente de temperaturas características $T^*$ desde $300^{\circ}$ K hasta $500^{\circ}$ K, para cada par PEOP-polímero . . . . .	85
XXIX. Diferencia y cociente de presiones característica $p^*$ , desde 300 hasta $500^{\circ}$ K, para cada par PEOP-polímero . . . . .	86
XXX. Comparación de parámetros característicos de la teoría de Sanchez-Lacombe, $\tau = T_1^*/T_2^*$ . y un parámetro adimensional $\xi = \epsilon_{12}^* / (\epsilon_{11}^* \epsilon_{22}^*)^{1/2}$ . . . . .	87
A.1. Entalpías y entropías para diversos tipos de soluciones . . . . .	101
B.1. Constantes de la ecuación de TAIT (B.2) para polímeros fundidos (pág. 77, ref. 49).	107
B.2. Valores teóricos del producto $T\alpha$ a presión atmosférica para varias temperaturas reducidas . . . . .	109

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PAGINA
1. Temperaturas de transición vítrea, $T_g$ , determinada por DSC para el sistema i-PMMA/PVC (J.W. Schurer, et al., Polymer, <u>16</u> , 201-204 (1975) . . . . .	7
2. Segmentos de cuatro moléculas localizadas en la red líquida. Los círculos blancos son sitios huecos u ocupados por moléculas de disolvente . . . . .	12
3. Termogramas obtenidos por DSC (curvas típicas) para mezclas PEOP/PVAc. A, 75/25; B, 50/50; C, 25/75, en por-ciento . . . . .	46
4. Temperaturas de transición vítrea, $T_g$ , de mezclas de PEOP con PVAc. <u>    </u> PEOP(1) de bajo peso molecular; <u>    </u> PEOP(2), de alto peso molecular . . . . .	53
5. Curvas de $T_g$ vs composición obtenidas con la ecuación 69 (ecuación de Couchman modificada por inclusión del término $\Delta S_m = kw_1w_2$ ). Los parámetros $\Delta C_{p1} = 0.05$ cal/g <sup>o</sup> K $T_{g1} = 290$ °K del PEOP y $\Delta C_{p2} = 0.06$ cal/g <sup>o</sup> K, $T_{g2} = 310$ °K del PVAc, se midieron en los termogramas obtenidos por DSC.	54
6. Variación de la densidad, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ), de mezclas PEOP(2)/PVAc con la composición . . . . .	56
7. Indices de refracción de diversas mezclas de PEOP(2)/PVAc . . . . .	58

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA (CONTINUACION)	PAGINA
8. Indices de refracción de mezclas PEOP/PVAc calculados con la ecuación (71). A, $\xi = 0.0$ ; B, $\xi = 0.025$ ; C, $\xi = 0.05$ ; D, $\xi = 0.1$ . . . . .	59
9. Espectro de infrarrojo del PVAc puro . . . . .	64
10. Espectro de infrarrojo del PEOP puro . . . . .	64
11. Espectro de infrarrojo de la mezcla PEOP/PVAc (50:50) . . . . .	64
12. Curva de separación de fases, de mezclas PEOP(2)/PVAc, inducida por la temperatura . .	67
A.1. Energía libre de mezclado para diferentes tipos de sistemas . . . . .	100
B.1. Modelo de la expansión térmica de polímeros (fig. 4.4, pág. 69, ref. 49) . . . . .	105

LISTA DE SIMBOLOS

SIMBOLO		PAGINA
B	módulo volumétrico . . . . .	107
c	parámetros de Prigogine . . . . .	16
$Cp_i$	calor específico del componente i . . . . .	
E	energía total de un sistema . . . . .	16
$E_0$	energía potencial media intermolecular . . . . .	16
$F_i$	parámetro par el cálculo de $\delta$ por contri- bución de grupos . . . . .	70
$f_i$	fracción de sitios de la red ocupados por el componente i . . . . .	13
$f_0$	fracción de sitios vacios en la red . . . . .	21
G	energía libre de Gibbs . . . . .	
$G_m$	energía libre de Gibbs de mezclado . . . . .	15
$\tilde{G}$	energía libre de Gibbs reducida . . . . .	28
H	entalpía . . . . .	
$\Delta H_m$	entalpía de mezclado . . . . .	
K	constante del factor tipo van Laar de la entropía de exceso $\Delta S$ . . . . .	52
k	constante de Boltzmann. . . . .	
k	razón entre $\Delta a_1$ y $\Delta a_2$ . . . . .	51
ln	logaritmo natural . . . . .	
M	peso molecular de la unidad repetitiva de un polímero . . . . .	19
$\tilde{M}_n$	peso molecular numeral promedio . . . . .	40
$\tilde{M}_w$	peso molecular ponderal promedio . . . . .	40
$m_i$	fracción de masa del componente i . . . . .	27
$N_{ij}$	número de interacciones entre componentes i, j . . . . .	20
$N_i$	número de macromoléculas del componente i . . . . .	11
$N_0$	número de sitios, vacantes en una red . . . . .	21

LISTA DE SIMBOLOS

SIMBOLO (CONTINUACION)	PAGINA
$N_{Av}$	número de Avogadro . . . . . 11
$n_i$	número de moles . . . . . 11
$n_i$	índice de refracción del componente i . . . . . 57
P	presión total . . . . . 16
$\tilde{P}$	presión reducida . . . . . 17
$p^*$	presión característica . . . . . 17
PD	polidispersidad . . . . . 40
R	constante universal de los gases . . . . . 15
r	número de segmentos de una macromolécula. . . . . 16
S	entropía total . . . . .
$\Delta S_m$	entropía de mezclado . . . . . 51
$\Delta S^E$	entropía de exceso . . . . . 52
s	número de sitios de contacto intermolecu- lar de cada segmento r . . . . . 17
T	temperatura ( $^{\circ}K$ ) . . . . . 15
$\tilde{T}$	temperatura reducida ( $^{\circ}K$ ) . . . . . 17
$T^*$	temperatura característica . . . . . 17
$T_g$	temperatura de transición vítrea . . . . .
V	volumen molar total . . . . . 11
$V_i^0$	volumen molar del solvente o del segmento del polímero . . . . . 11
$\Delta V_m$	volumen de mezclado . . . . .
$V^*$	volumen compacto molar de una mezcla . . . . . 19
W	número de maneras distinguibles en que se acomodan las macromoléculas en una red - cuasi-cristalina . . . . . 13
$w_i$	fracción peso del componente i . . . . . 50
$x_i$	fracción mol del componente i . . . . . 19
$\alpha_i$	grado de polimerización del componente i. . . . . 68
Z	función de partición . . . . . 16

LISTA DE SIMBOLOS

SIMBOLO (CONTINUACION)	PAGINA
$z$	número de coordinación de una celda en la red cuasi-cristalina . . . . . 12
$\alpha$	coeficiente de expansión térmica . . . . . 18
$\beta$	coeficiente de compresibilidad isotérmica . . . . . 18
$\gamma$	coeficiente de presión térmica . . . . . 18
$\delta$	parámetro de solubilidad . . . . . 69
$\partial$	operador de derivada parcial . . . . . 15
$\epsilon_{ij}$	energía de interacción entre componentes $i, j$ . . . . . 14
$\epsilon^*$	energía de interacción por segmento compacto . . . . .
$\zeta$	parámetro adimensional que mide la desviación de la energía de interacción respecto de la media geométrica . . . . . 29
$\eta$	energía de interacción segmento-segmen- to . . . . . 17
$\theta$	fracción de superficie de los segmentos del componente $i$ . . . . . 20
$\lambda_{ij}$	parámetro que cuantifica la variación de $\epsilon^*/kT$ respecto al cambio de fracción vo- lumen del componente $i$ . . . . . 28
$\mu$	potencial químico . . . . .
$\nu_i$	número de formas de introducir la molé- cula $N_i+1$ en la red de Flory-Huggins . . . . . 13
$\nu$	cociente de los volúmenes característicos de dos componentes . . . . . 80
$\Pi$	producto total . . . . .
$\rho$	densidad . . . . . 17
$\tilde{\rho}$	densidad reducida . . . . . 17
$\rho^*$	densidad característica . . . . . 17

LISTA DE SIMBOLOS

SIMBOLO (CONTINUACION)	PAGINA
$\Sigma$ suma . . . . .	17
$\sigma$ número de segmentos de una cadena poli- mérica . . . . .	13
$\tau$ cociente de las temperaturas críticas de los componentes . . . . .	80
$U$ volumen de un segmento . . . . .	
$U_{esp}$ volumen específico . . . . .	
$U_{esp}^*$ volumen específico característico . . . . .	17
$U^*$ volumen característico . . . . .	17
$\tilde{U}$ volumen reducido . . . . .	17
$\chi$ parámetro de interacción . . . . .	15
$\xi$ constante del factor tipo van Laar que modifica el índice de refracción de mez- clas . . . . .	57
$\phi_i$ fracción volumen del componente i . . . . .	12
$\Omega$ número de configuraciones de un sistema de N moléculas . . . . .	21
$\omega$ número de configuraciones disponibles para un segmento compacto . . . . .	21

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

Desde que se inició el desarrollo tecnológico basado en el uso de materiales poliméricos, se ha venido acumulando gran cantidad de conocimientos empíricos sobre varias de las propiedades de estos materiales. Sus características peculiares, aprovechadas en un sinnúmero de aplicaciones han provocado, también, la elaboración de modelos teóricos que sirvan para comprender, explicar y aún predecir tales propiedades (1,2).

La explotación de la idea de alear dos sustancias - para optimizar la razón de costo a propiedades, originalmente realizada con aleaciones metálicas, es de reciente uso en polímeros; y el estudio de mezclas poliméricas o polialeaciones ha cobrado cada vez mayor importancia en los últimos años: En lo científico, para explicar la forma en que diversos factores afectan la miscibilidad entre polímeros, y en lo tecnológico para obtener materiales con nuevas o mejores propiedades adecuadas a los usos a que éstos se destinen.

Una de las áreas en la que es idóneo el uso de polialeaciones, es en la plastificación de polímeros tales como el PVC; generalmente ésto se lleva a cabo agregando un compuesto de bajo peso molecular al plástico deseado, pero el aditivo se pierde gradualmente por su constante evaporación o cuando el material plastificado entra en contacto con otros líquidos, dando lugar a la modificación o pérdida de sus características deseadas; por lo tanto, es muy atractivo el desarrollo de sistemas poliméricos en los que uno de ellos funcione como plastificante del otro evitando los

problemas mencionados, debido a la baja movilidad que tienen las cadenas de polímeros y a su reducida susceptibilidad de ser extraídos por solventes.

Un plastificante polimérico realizaría su función - prácticamente en forma permanente, y debería tener una temperatura de transición vítrea lo suficientemente baja con respecto a la del plástico tratado, un precio comparable - al de los plastificantes comunes, de fácil adquisición o - síntesis sencilla y, sobre todo, debería ser compatible - con el polímero que necesita ser plastificado, siendo muy raro encontrar esta última característica (4,5).

El poli(orto-ftalato de etileno), PEOP, se puede - sintetizar fácilmente, su peso molecular es controlable(6) tiene una temperatura de transición vítrea relativamente - baja, es amorfo y su estructura química es muy similar a - la del dioctil-ftalato, dimetil-ftalato, etc., conocidos - plastificantes de PVC y otros plásticos. El PEOP es, al - menos, parcialmente miscible con polímeros que contienen unidades aromáticas y grupos carbonilos como el poli(carbonato de bisfenol-A), (7), lo cual implica la posibilidad - de interacciones específicas y una potencial compatibili- - dad del PEOP con polímeros que tengan una estructura quími- - ca con alguno o ambos grupos mencionados.

Por todo lo anterior, se eligió el PEOP, de peso mo- - lecular relativamente elevado, para estudiar sistemática- - mente su compatibilidad con diversos polímeros de interés industrial, tales como: Poli(estireno), poli(metacrilato - de metilo), poli(acetato de vinilo), poli(vinil butiral), un copolímero de los ácidos tere- e iso-ftálico con etilén glicól y ciclohexanodimetanol (Kodar-PETG), poli(cloruro - de vinilo), y poli(fluoruro de vinilo).

La mayoría de las mezclas preparadas resultaron opacas, excepto todas las muestras de las mezclas PEOP-PVAc, las cuales fueron seleccionadas para ser estudiadas más ampliamente: Se confirmó, mediante Calorimetría Diferencial de Barrido, que el PEOP es totalmente miscible con el PVAc; se observó que este sistema presenta el fenómeno de separación de fases inducido por la temperatura, mostrando una Temperatura Crítica Inferior de Solución, cuando el peso molecular del PEOP es relativamente alto, y que dicha separación de fases no se presenta cuando su peso molecular es relativamente bajo. Estos resultados concuerdan con las predicciones teóricas de McMaster (8), basadas en la nueva ecuación de estado de Flory (9), y con la de Sanchez y Lacombe (10).

Finalmente: Se probaron criterios simplificados de predicción de la compatibilidad polimérica (9,10), mediante comparaciones con los resultados obtenidos en este trabajo; se efectuaron estudios de la variación de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , con la composición del sistema PEOP-PVAc, además de su densidad, índice de refracción y espectroscopía de infrarrojo, para ver si estas propiedades también tienen correlación con la composición misma.

## CAPITULO II

### MISCIBILIDAD POLIMERICA

#### 1.- El concepto de Compatibilidad entre Polímeros.

La multitud de sistemas poliméricos, principalmente binarios, en los que únicamente existe un mezclado físico de los componentes, aunado a la gran cantidad de combinaciones posibles, tanto físicas como químicas, de monómeros y polímeros, ha tenido como consecuencia el uso de diversas acepciones del concepto "compatibilidad" (2,11,13).

Existen discrepancias en la literatura sobre la noción de miscibilidad. Esta situación se origina en que las características que son importantes y deseables para establecer que un sistema es compatible, desde un punto de vista meramente aplicativo, difieren de las normas absolutas derivadas de marcos teóricos generales. Las definiciones de "compatibilidad" según los criterios principales pueden definirse como sigue:

- a) La compatibilidad termodinámica se refiere a la miscibilidad de los componentes de la mezcla, a nivel molecular, originando la formación de un sistema monofásico homogéneo. En teoría y en la práctica, en los casos de sistemas poliméricos: "La incompatibilidad es una regla general y la compatibilidad es una excepción" (1).
- b) La definición de compatibilidad morfológica, (13), parte de la consideración de que los contactos entre los componentes de las mezclas poliméricas se efectúan principalmente en la interfase de elementos supramoleculares .

- c) La compatibilidad tecnológica, que a veces puede ser más bien una "estabilidad cinética", se aplica a las mezclas de polímeros que permiten el mejoramiento de una o más propiedades de algún componente del sistema, o dan origen a nuevas propiedades que no estaban presentes en los componentes poliméricos aislados , (13).

Esta última definición podría provocar (11) que llegara a clasificarse como incompatible algún sistema polimérico en que se viera disminuida una propiedad determinada, con respecto al valor observado en los componentes puros, aunque éstos fuesen miscibles desde el punto de vista termodinámico. Con ello solo se haría confusa y contradictoria la terminología, en lugar de generarse una clasificación operativa. En este sentido, algunos autores han contribuido al desarrollo de esquemas, basados en las diferentes estructuras morfológicas que presentan las fases de los sistemas poliméricos incompatibles, que permiten distinguir entre sí los varios tipos de redes interpenetradas elastoméricas (IEN) y poliméricas (IPN). Copolímeros en bloque e injertados (12,15-16).

Para efectos de este trabajo se considera que un sistema "totalmente compatible" es miscible termodinámicamente; mientras que un sistema que presenta separación macroscópica de fases, en todo el rango de composición, es "incompatible". Los casos intermedios, en los cuales sólo hay miscibilidad total en cierto rango de composición, o ésta es parcial en todo el intervalo de composiciones, se denominan sistemas "parcialmente miscibles" o semicompatibles, (11,12).

## 2.- Métodos para la determinación de miscibilidad de sistemas polímero-polímero.

Existen diversos métodos que permiten el estudio de mezclas poliméricas y cada uno de ellos proporciona un criterio para decidir si un sistema es miscible o no (2,5). En general, las películas preparadas con polímeros amorfos mutuamente miscibles o totalmente compatibles son ópticamente transparentes y no se rompen fácilmente, en contraste con las películas de polímeros amorfos incompatibles que resultan opacas y débiles. Sin embargo, estas simples observaciones no pueden ser usadas como criterio absoluto para establecer la miscibilidad o compatibilidad entre polímeros, puesto que dos polímeros incompatibles pueden formar películas transparentes si sendos índices de refracción son aproximadamente iguales, o también si forman láminas sobrepuestas, o si las dimensiones de la fase dispersa son menores a la longitud de onda de la luz visible, aunque difieran sus índices de refracción.

Entre los métodos más usados para determinar la miscibilidad entre polímeros, están: Los que se fundamentan en el estudio del comportamiento térmico del material (calorimetría diferencial de barrido y análisis térmico diferencial); los que miden la respuesta del material sometido a esfuerzos mecánicos (p. ej. análisis dinámico mecánico); y, los que se basan en la observación microscópica del material (microscopía).

### 2.1.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Térmico Diferencial (DTA), (2,5,17).

Estas técnicas se basan en la determinación de propiedades térmicas de los materiales, tales como: Punto de fusión (cuando existe cristalinidad), la temperatura de transición vítrea (Tg) y la energía involucrada en el proceso.

Un sistema miscible muestra una sola  $T_g$  de valor intermedio entre los valores de las respectivas  $T_g$ s de los componentes puros; y aún, si el sistema es parcialmente miscible, se detecta una disminución del valor de la  $T_g$  más alta y un aumento de la  $T_g$  más baja, como se muestra en la figura No. 1.

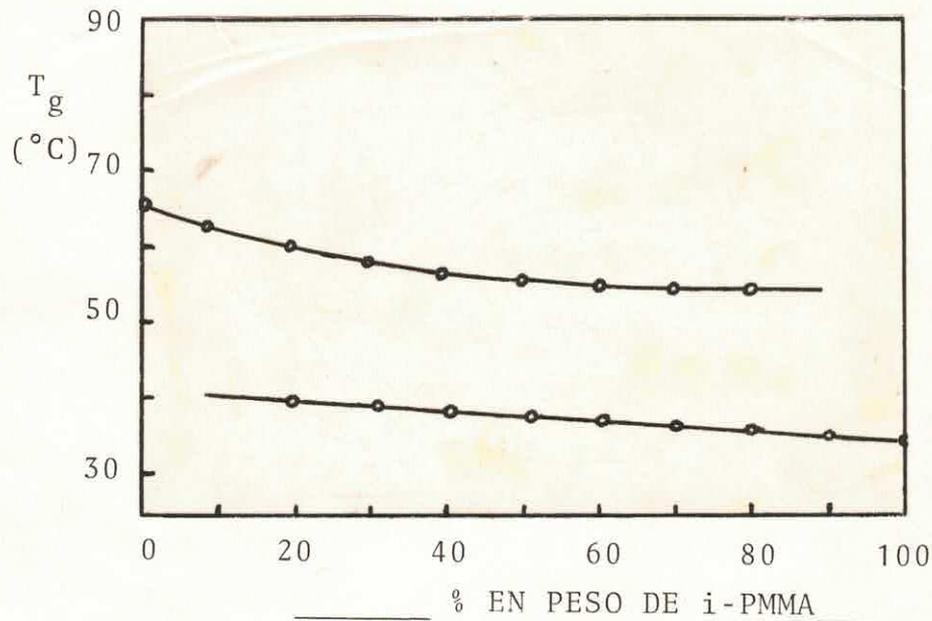


Figura 1.- Temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ , determinada por DSC para el sistema i-PMMA/PVC. (J.W. Schurer, et al., Polymer, 16,201-204(1975) )

Si alguno de los polímeros puros presenta cristalinidad, el grado de ésta generalmente se modifica, (2) - cuando está mezclada con otro polímero; y a veces, también cambia el calor de fusión de los cristales en la mezcla - respecto de los componentes separados. Esta técnica ha - sido utilizada incluso para cuantificar la proporción de - los componentes en una mezcla incompatible, basándose en - la magnitud de los  $\Delta C_p$ 's en cada una de las Tg's, (18). En general, si la mezcla de dos polímeros con diferentes Tg's muestra una sola temperatura de transición vítrea, el sistema es miscible, (2,12,17). Las limitaciones de las técnicas calorimétricas derivan de la dependencia del valor de la Tg respecto de la velocidad de calentamiento o enfriamiento, y de que los resultados obtenidos sean confiables si las Tg's respectivas de los componentes difieren, al menos, en 10°C.

## 2.2.- Análisis Dinámico Mecánico (DMA), (19).

Esta técnica, igual que DSC y DTA, se basa en la determinación de la Tg de la muestra, pero midiendo el módulo mecánico en función de la temperatura de cierto rango de frecuencias de oscilación forzada por un péndulo de torsión. Los módulos de tensión de pérdida ( $E''$ ) y de acumulación ( $E'$ ) son obtenidos en función de la temperatura en la vecindad de 1Hz, usando un aparato Rheometrics (para  $E'$ ) y un Rheovibron (para  $E''$ ). La Tg (o Tg's) de la mezcla de polímeros se asigna donde  $\tan \delta = E''/E'$  presenta un punto máximo (20). Si se usan los módulos cortantes  $G''$  (de pérdida) y  $G'$  (de acumulación) se define  $\tan \delta = G''/G'$ ; y la presencia de una sola Tg en la polialeación indica miscibilidad del sistema. Esta técnica solamente puede aplicarse cuando se dispone de especímenes de prueba en forma de películas o fibras, siendo una desventaja respecto de DSC que sí puede usarse para muestras en polvo; pero una ventaja que DMA presenta sobre DSC es que la primera registra

otras Tg's secundarias que, en su interpretación se suponen asociadas con interacciones intermoleculares y con la resistencia al impacto que presenta el material.

### 2.3.- Microscopía, (2).

La microscopía de transmisión óptica y la de contraste de fases requiere una pequeña diferencia en los índices de refracción de los componentes de la mezcla, y se recurre a la tinción de las fases para aumentar el contraste de las mismas, (21-24). También son muy usadas las técnicas de microscopía de transmisión electrónica (TEM), (25) que requiere de finos microtomos, y la Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), (26) que se basa en el contraste que depende de las diferencias topográficas de las fases existentes en la polialeación, (24). Las limitaciones de este método se deben a que no siempre es posible obtener microtomos sin dañar al sistema, y a que se dispone de un pequeño número de reactivos para efectuar tinciones en polímeros sin que se provoquen cambios significativos en las fases.

Existen otros métodos, poco usados en el estudio de mezclas poliméricas, pero que han resultado valiosos en este campo:

<u>METODO:</u>	<u>REF.</u>
Resonancia magnética nuclear (NMR)	(27)
Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico (NMR-MA)	(28)
Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	(29)
Dispersión de luz (LS)	(30)
Dispersión de Neutrones (NS)	(31)

Dispersión de Rayos-X en ángulo pequeño (SAXS)	(32)
Dispersión de Rayos-X en ángulo grande (WAXS)	(33)
Despolarización estimulada con temperatura (TSD)	(34)
Titulación de fases fundidas	(35)
Cromatografía de Gases inversa (IGC)	(36)

Los técnicas usadas para el estudio de la miscibilidad polimérica en este trabajo fueron: La Calorimetría --- Diferencial de Barrido, DSC, el índice de refracción, y la espectroscopía de infrarrojo.

## CAPITULO III

### MODELOS TEORICOS

Entre los modelos teóricos desarrollados para el estudio de la miscibilidad de sistemas poliméricos, los más importantes son el modelo de Flory-Huggins (para sistemas polímero-solvente) y los modelos estadísticos de Flory y de Sanchez (para sistemas polímero-polímero). Sus hipótesis, alcances y limitaciones, para predecir el grado de miscibilidad de un sistema polimérico, se discuten a continuación; además del modelo que, dentro del marco de la termodinámica clásica, ha desarrollado Couchman para predecir la variación de la temperatura de transición vítrea de un sistema polimérico miscible (parcial o totalmente) con la composición del mismo.

#### 1.- MODELO DE FLORY-HUGGINS (F-H), (1)

Las principales hipótesis del modelo F-H, o de la red cuasi-cristalina, son:

- a) Los sitios de la red, ocupados por segmentos de solvente y de polímero, son iguales; es decir,  $\Delta V_m = \text{volumen de mezclado} = 0$ .
- b) El número total de sitios en la red es  $N_1 + N_2$ , donde  $N_1 = N_{AV} n_1$  y  $N_2 = N_{AV} n_2$ ;  $N_{AV}$  es el número de Avogadro.
- c) Todos los sitios de la red son ocupados por  $n_1$  número de moles del solvente, y por  $n_2$  número de moles del polímero con un número de segmentos  $\sigma$  por molécula de polímero; es decir,  $V = (n_1 + n_2) V_1^0$ , donde  $V_1^0$  es el volumen molar del solvente y del segmento del polímero.

- d) La distribución de las moléculas del polímero en el solvente es uniforme y al azar.
- e) Cada celda de la red tiene  $z$  celdas vecinas más cercanas que la rodean, por lo que  $z$  es el número de coordinación de cada sitio de la red.
- f) La entalpía de mezclado depende de la fracción-volumen,  $\phi_i$ , de cada componente.

En este modelo se considera que, primeramente, van siendo ocupados los sitios de la red por cada uno de los segmentos de la macromolécula, en orden sucesivo y al azar, hasta que se hayan colocado todas las macromoléculas. Los sitios sobrantes son ocupados por moléculas del solvente.

Por ésto, existen muchas formas en que se pueden acomodar las moléculas del polímero y del solvente dentro de la red (fig. 2.).

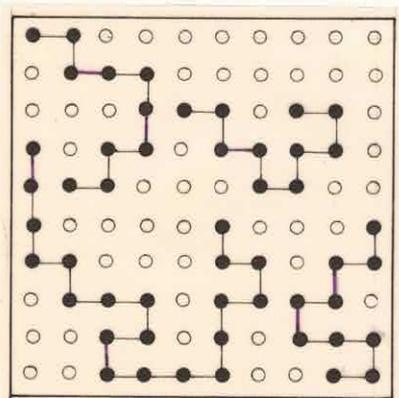


Figura 2. Segmentos de cuatro macromoléculas localizadas en la red líquida. Los círculos blancos son sitios huecos u ocupados por moléculas del disolvente.

### 1.1.- Entropía de mezclado.

En este modelo cuando se han colocado  $N_i$  moléculas de polímero, se ha llenado una fracción  $f_i$  de sitios disponibles en la red, o sea:

$$f_i = \frac{\sigma N_i}{N_i + \sigma N_i} \quad (1)$$

El número total de formas diferentes de introducir la siguiente molécula  $N_{i+1}$  de polímero es;

$$v_i = \frac{1}{2}(1-f_i)^\sigma (N_i + \sigma N_i) z y^{\sigma-2} \quad (2)$$

donde  $y$  representa el número de sitios más cercanos disponibles. Basándose en estas ecuaciones, el número de maneras distinguibles en que se pueden poner las macromoléculas en la red es:

$$W = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2-1} v_{i+1} \quad (3)$$

con la ecuación (3) y usando la conocida definición estadística de la entropía, se obtiene la expresión para la entropía de mezclado,  $\Delta S_m$ :

$$\Delta S_m = k \ln W(\text{solución}) - k \ln W(\text{solute puro}) - k \ln W(\text{solvente puro}). \quad (4)$$

Substituyendo  $W$  por la aproximación de Stirling, se tiene:

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (5)$$

donde  $\phi$ , fracción-volumen de cada componente, se define como:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + \sigma n_2}, \quad \phi_2 = \frac{n_2}{n_1 + \sigma n_2} \quad (6)$$

### 1.2.- Entalpía de mezclado.

Para obtener la expresión de la entalpía de mezclado, se considera el número de sitios de contacto intermolecular y sus energías de interacción correspondientes. De esta forma, la energía total de interacción en un sistema con  $N_1$  moléculas de solvente y  $N_2$  moléculas de soluto, es:

$$-\frac{1}{2} \frac{z N_1^2 \epsilon_{11}}{(N_1 + N_2)} - \frac{z N_1 N_2 \epsilon_{12}}{(N_1 + N_2)}.$$

Donde el factor de corrección de  $\frac{1}{2}$  se incluye para evitar la cuenta doble de interacciones solvente-solvente, y  $\epsilon_{11}$  y  $\epsilon_{12}$  representan las energías de interacción solvente-solvente y solvente-segmento de macromolécula, respectivamente.

Incluyendo todas las interacciones que ocurren en la solución y en cada componente puro, se tiene:

$$\Delta H_m = -\frac{z N_{Av}}{n_1 + \sigma n_2} \left( \frac{1}{2} n_1^2 \epsilon_{11} + \sigma n_1 n_2 \epsilon_{12} + \frac{1}{2} \sigma^2 n_2^2 \epsilon_{22} \right) + \frac{z N_{Av}}{2} \times (n_1 \epsilon_{11} + \sigma^2 n_2^2 \epsilon_{22}) \quad (7)$$

Simplificando la ecuación (7) con la ecuación (6) se tiene:

$$\Delta H_m = n_1 \phi_2 \Delta \epsilon \quad (8)$$

en donde se ha definido  $\Delta \epsilon = N_{Av} z \left( \frac{1}{2} \epsilon_{11} + \frac{1}{2} \epsilon_{22} - \epsilon_{12} \right)$

### 1.3.- Energía libre de Gibbs de mezclado.

La expresión para la energía libre de Gibbs de mezclado, para el sistema solvente-polímero, se obtiene usando las ecuaciones (5) y (8) en la ecuación

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m :$$

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi) \quad (9)$$

en donde se ha definido el parámetro de interacción de Flory-Huggins,  $\chi = \frac{\Delta \epsilon}{RT}$

de esta ecuación termodinámica fundamental se pueden derivar varias relaciones importantes; así se obtiene por ejemplo, el potencial químico para el componente 1:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} = RT \left[ \ln(1 - \phi_2) + (1 - 1/\sigma) \phi_2 + \phi_2^2 \chi \right] \quad (10)$$

Donde se ha considerado que  $n_2$  depende de  $n_1$  y  $\sigma$  es el número de segmentos de una cadena de polímero monodisperso. Si el polímero es polidisperso,  $\sigma$  de la ecuación (10) se substituye por el peso molecular promedio numeral,  $\bar{M}_n$ , del mismo polímero.

Flory y Krigbaum (37), entre otros, han sugerido que el parámetro de interacción de Flory-Huggins,  $\chi$ , tiene contribuciones entálpica y entrópica, y que depende de la temperatura en forma relativamente compleja. Con la inclusión de estas ideas en el modelo F-H se ha mejorado la correlación de éste con los resultados experimentales (2).

## 2. ECUACION DE ESTADO DE FLORY.

Este modelo se fundamenta en consideraciones sobre los arreglos estadísticos que un sistema polimérico pueda tener, para derivar una ecuación de estado PVT que permita explicar y predecir mejor el comportamiento de soluciones poliméricas en general.

Se pretende que el número de parámetros, que deben fijarse a priori, sea mínimo, y que los parámetros moleculares se obtengan partiendo de la ecuación de estado de cada componente puro.

Partiendo del principio de los estados correspondientes, Prigogine (43) propuso, para un sistema de  $N$  cadenas formadas por  $r$  segmentos, con  $3c$  grados de libertad para cada segmento ( $c \ll 1$ ) y una energía potencial  $E_0$  media cuando todos los segmentos están en el centro de una celda, la siguiente función:

$$Z(T, V) = Z_{\text{int}}(T) \left[ Z_{\text{ext}}(T, V) \right]^{3crN} \exp(-E_0/kT) \quad (11)$$

La función de partición  $Z_{\text{int}}$ , asociada con los grados de libertad internos, se supone independiente de la densidad, mientras que  $E_0$ , que sí depende de la densidad, y  $Z_{\text{ext}}$  contribuyen a la Ecuación de Estado PVT, (10).

El modelo desarrollado por Flory y colaboradores (44) se fundamenta en una función de partición propuesta por Flory (derivada de la ecuación 11) para un sistema de  $N$  cadenas, formadas por  $r$  segmentos cada una, (9):

$$Z(T, V) = \text{constante} (v^{1/3} - v^*1/3)^{3crN} \exp(-E_0/kT) \quad (12)$$

o en variables reducidas,

$$Z(T, V) = \text{constante} v^{*crN} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3crN} \exp(crN \tilde{p}/\tilde{T}) \quad (13)$$

Donde  $V$  es el volumen total;  $v = V/rN$ , volumen por segmento;  $v^*$  es el volumen compacto del segmento;  $\tilde{v} = V/rNv^*$  =  $v/v^*$ , volumen reducido;  $\tilde{\rho} = 1/\tilde{v}$ , densidad reducida; y  $E_0$  es la energía intermolecular media, tipo Van der Waals (inversamente proporcional al volumen) que tiene la expresión siguiente:

$$-E_0 = (rN) \frac{(s\eta/2)}{v} = \left(\frac{rNs}{2}\right) \frac{(N/v^*)}{\tilde{v}} \quad (14)$$

$$\text{o en otra forma: } -E_0/kT = crN \tilde{\rho} / \tilde{T} \quad (15)$$

Donde  $s$  es el número de sitios de contacto intermolecular por cada segmento  $r$ ;  $rNs$  es el número total de pares interactuando;  $\eta/v^*$  energía de cada interacción segmento-segmento;  $\epsilon^* = s\eta/2v^*$ , la energía de interacción por segmento cuando está "bien empaado" ( $\tilde{v}=1$ );  $\tilde{T} = T/T^*$ , la temperatura reducida; y  $T^* = \epsilon^*/ck$ . La especificación de tamaños de segmentos es arbitraria.

De la ecuación (13) se puede derivar la ecuación de estado, aplicando la relación:

$$p = kT \left. \frac{\partial \ln Z(T, V)}{\partial v} \right|_T \quad (16)$$

para obtener, en variables reducidas:

$$\tilde{p}\tilde{v}/\tilde{T} = \tilde{v}^{1/3} / (\tilde{v}^{1/3} - 1) - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}} \quad (17)$$

ó en la forma:

$$\tilde{\rho}^2 \tilde{v} - \tilde{T} \tilde{\rho} (1 - \tilde{\rho}^{1/3})^{-1} = 0 \quad (18)$$

donde las variables reducidas, volumen, temperatura, presión y densidad se definen en la forma siguiente:

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{2v^* cRT}{s\eta}, \quad \tilde{p} = p/p^* = \frac{2pv^*}{s\eta}, \quad \tilde{\rho} \equiv \frac{\rho}{\rho^*} \equiv \frac{v^*_{\text{esp}}}{v_{\text{esp}}} \equiv \frac{1}{\tilde{v}} \quad (19)$$

$$T^* = \frac{T \tilde{v}^{4/3}}{(\tilde{v}^{1/3} - 1)} = \frac{T}{\tilde{\rho}(1 - \rho^{1/3})}, \quad p^* = \frac{\epsilon^*}{v^*} = \frac{ckT^*}{v^*}, \quad \text{y} \quad \rho^* = \frac{1}{v^*_{\text{esp}}} \quad (20)$$

donde  $v^*_{\text{esp}}$  es el volumen característico del segmento compacto por unidad de masa.

Diferenciando la ecuación de estado (17) respecto de la temperatura a presión constante, en el límite  $p=0$ , se tiene:

$$v^*_{\text{esp}} = v_{\text{esp}} \left[ \frac{1+T\alpha}{1+\frac{4T\alpha}{3}} \right]^3 \quad (21)$$

donde  $\alpha = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p$  es el coeficiente de expansión térmica, y si se mantiene el volumen constante en lugar de  $p$ , en el mismo límite, el resultado es:

$$p^* = \gamma_T \tilde{v}^2 = \tilde{v}^2 \frac{T\alpha}{\beta} \quad (22)$$

donde  $\gamma = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$  es el coeficiente de presión térmica

y  $\beta = - \left( \frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T$  es el coeficiente de compresibilidad isotérmica.

También de la misma ecuación de estado se obtiene, a  $P=0$ :

$$T^* = \frac{T \tilde{v}^{4/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} = \frac{T}{\tilde{\rho}(1 - \tilde{\rho}^{1/3})} \quad (23)$$

Así, con la ecuación (21) se conoce  $v$  a partir de  $\alpha$  y  $T$ , y conociendo  $v$  se evalúa  $v^*$ ; substituyendo  $v$  en la ecuación (17) con  $p=0$  se obtiene  $\tilde{T}$  y  $T^*$ . Finalmente, la determinación de  $\gamma$  (o de  $\alpha$  y  $\beta$ ) permite calcular  $p^*$  usando la ecuación (22).

La energía libre de Gibbs por mol,  $\mu^0$ , calculada según la relación siguiente:

$$\mu^0 = (-kT \ln Z + pV) / N \quad (24)$$

queda expresada como:

$$\mu^0 = r \varepsilon^* \left[ -\tilde{\rho} + \tilde{p} \tilde{v} - 3\tilde{T} \ln (\tilde{v}^{1/3} - 1) \right] \quad (25)$$

Este modelo, originalmente desarrollado para sistemas polímero-solvente, se puede adoptar para mezclas polímero-polímero incluyendo las siguientes reglas de combinación:

a) Los volúmenes compactos o "bien empacados" de los componentes se escogen de tal forma que sean iguales:

$$v_1^* = v_2^* = v^* \quad (26)$$

b) El volumen "bien empacado" de la mezcla,  $v^*$ , es igual a la suma de los volúmenes "bien empacados" de los componentes:

$$v^* = r_1 N_1 v_1^* + r_2 N_2 v_2^* = r N v^* = N (x_1 M_1 v_{\text{esp},1} + x_2 M_2 v_{\text{esp},2}) \quad (27)$$

donde  $N = N_1 + N_2$

$$x_1 = 1 - x_2 = \frac{N_1}{N} \quad (\text{fracción mol del primer componente})$$

$$r = x_1 r_1 + x_2 r_2$$

$M_i$  = peso molecular del componente  $i$ .

c) El número total de pares de interacciones en la mezcla

es la suma de pares de interacciones en los componentes puros:

$$\frac{1}{2}(s_1 r_1 N_1 + s_2 r_2 N_2) = \frac{srN}{2} = N_{11} + N_{12} + N_{22} \quad (28)$$

donde  $s = \phi_1 s_1 + \phi_2 s_2$

$$\phi_1 = r_1 N_1 / rN = 1 - \phi_2$$

$N_{ij}$  = número de pares  $i, j$ .

$\phi_i$  = fracción volumen compacto del componente  $i$ .

Esta regla equivale a la llamada "regla de mezclado", en la que se propone que no se altera el número de sitios de interacción, pero los contactos de tipo  $N_{12}$  entre ambos componentes ( en la mezcla) pueden ser más o menos intensos que los del tipo  $N_{11}$  ó  $N_{22}$  de los componentes puros.

Suponiendo que las interacciones en la mezcla son al azar se puede evaluar  $N_{ij}$ :

$$N_{12} = s_1 r_1 N_1 \phi_1 = s_2 r_2 N_2 \phi_2; \quad N_{11} = \frac{1}{2} (s_1 r_1 N_1 \phi_1); \quad N_{22} = \frac{1}{2} (s_2 r_2 N_2 \phi_2)$$

(29)

donde  $\phi_i = \frac{s_i r_i N_i}{srn}$  es fracción de superficie de segmentos del componente  $i$ .

Con estas relaciones derivadas de las tres reglas adicionales, se obtienen (9) los parámetros característicos  $p^*$  y  $T^*$  para la mezcla, haciendo que la función de partición para la mezcla sea formalmente igual a la obtenida

para los componentes puros.

A partir de dicha función de partición se obtiene la ecuación de estado para la mezcla (9,10), y se pueden derivar expresiones para la energía libre de Gibbs,  $\Delta G^m$ , de la mezcla, así como el potencial químico  $\Delta \mu$  de cada componente.

McMaster (8) extendió la ecuación de estado de Flory para mezclas poliméricas, logrando una buena concordancia con los datos experimentales para casos en los que difieren los tamaños de moléculas de los componentes.

### 3. MODELO DE FLUIDO EN RED DE SANCHEZ-LACOMBE.

Estos autores han desarrollado otra ecuación de estado para fluidos puros (10,45) y sus mezclas (46), caracterizada como una teoría de Ising o teoría de fluido en red y que difiere de la teoría de los estados correspondientes en que no necesita de la separación de grados de libertad internos y externos.

En esta teoría se construye una función de partición que depende de T y p:

$$Z(T,p) = \sum_V \sum_E \Omega(E,V,N) \exp \left[ -(E+pV)/kT \right] \quad (30)$$

donde el número de configuraciones,  $\Omega(E,V,N)$ , que un sistema de N moléculas puede adoptar, depende de la energía configuracional E y su volumen V, y se expresa para una red ocupada por Nr segmentos y  $N_0$  sitios vacantes, aproximadamente en la forma:

$$\Omega = (1/f_0)^{N_0} (\omega/F)^N \quad (31)$$

donde  $\omega$  es el número de configuraciones disponibles para un segmento compacto,  $f_0 = \frac{N_0}{N_0 + rN}$  es la fracción de sitios vacantes, y  $f = \frac{rN}{N_0 + rN}$ , es la fracción de sitios ocupados;

se supone que el número de coordinación  $z$  de la red es grande, y que todas las configuraciones de los  $Nr$ -segmentos y  $N_0$  sitios vacantes son energéticamente equivalentes. Los parámetros moleculares  $\nu^*$ ,  $\nu_{\text{esp}}^*$ ,  $p^*$ ,  $\nu_{\text{esp}}$ , y sus correspondientes parámetros reducidos, tienen el mismo significado que en la derivación de la ecuación de estado de Flory.

La expresión del volumen total es:

$$V = (N_0 + rN) \nu^* \quad (32)$$

ó

$$\nu = \frac{V}{V^*} = \frac{\nu}{\nu^*} ; V^* = rN \nu^* \quad (33)$$

Usando la relación del peso molecular  $M$ , la densidad  $\rho^*$ , y el volumen específico compacto  $\nu^*$  según la expresión  $r \nu^* = M/\rho^* = M \nu_{\text{esp}}^*$ , junto con la ec. (31), se encuentra una relación entre  $f$  y  $\tilde{p}$ :

$$\rho = \frac{NM}{(N_0 + rN) \nu^*} = \frac{rN \rho^*}{(N_0 + rN)} = f \rho^* \quad (34)$$

$$\text{es decir que: } f = \frac{\rho}{\rho^*} = \tilde{p} \quad (35)$$

Si se supone una distribución al azar de sitios ocupados y vacantes,  $f^2$  es la probabilidad de que dos segmentos estén ocupando dos sitios; y si existen  $\frac{z}{2}(N_0 + rN)$  pares de interacciones, cada una con energía  $E$ , se obtiene la energía media intermolecular:

$$E = -\frac{zE}{2}(N_0 + rN)f^2 \quad (36)$$

$$\text{o sea que: } \frac{E}{rN} = -\tilde{p}\epsilon^* \quad (37)$$

donde  $\epsilon^* = z \epsilon / 2$  es la energía total de interacción por cada segmento.

La doble suma de la función de partición se reemplaza por una suma sobre  $N_0$  puesto que  $E$  y  $\Omega$  dependen de  $N_0$ :

$$Z(T,P) = \sum_{N_0=0}^{\infty} \Omega \exp -(E+pv)/kT \quad (38)$$

y usando la expresión  $G = -kT \ln Z(T,p)$ , se tiene la energía libre de Gibbs:

$$G = E + pV - kT \ln \Omega \quad (39)$$

o expresada en variables reducidas:

$$\frac{G}{(Nr \epsilon^*)} = \tilde{G} = -\tilde{\rho} + \tilde{p} \tilde{v} + \tilde{T} \left[ (\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{1}{r} \ln(\tilde{\rho}/\omega) \right] \quad (40)$$

De la ecuación (40) se obtiene la ecuación de estado, minimizando  $\tilde{G}$  en la forma conocida,  $(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tilde{v}})_{\tilde{T}, \tilde{p}} = 0$ , y así se tiene:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} \left[ \ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r) \tilde{\rho} \right] = 0 \quad (41)$$

Los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , definidos anteriormente, ahora obtenidos partiendo de la ec. (41) se expresan por:

$$T \alpha = \frac{1 + \tilde{p} \tilde{v}^2}{\tilde{T} \tilde{v} \left[ 1 / (\tilde{v} - 1) + 1/r \right] - 2} \quad (42a)$$

$$p \beta = \frac{\tilde{p} \tilde{v}^2}{\tilde{T} \tilde{v} \left[ 1 / (\tilde{v} - 1) + 1/r \right] - 2} \quad (42b)$$

$$T \gamma = p^* (\rho^2 + \tilde{p}) \quad (42c)$$

Los parámetros moleculares  $\epsilon^*$ ,  $v^*$ , y  $r$ , o sus -

equivalentes  $T^*$ ,  $p^*$  y  $\rho^*$ , caracterizan completamente un fluido; pudiéndose obtener los primeros a partir de los segundos, en esta teoría; lo cual no ocurre en la teoría de Flory. El número  $r$  de sitios ocupados por la molécula y su peso molecular  $M$ , se relacionan con los factores de escala por:

$$RT^* \rho^* / p^* = \nu^* \rho^* = M/r; \text{ y, } \frac{p^* \bar{v}^*}{RT^*} = 1 \quad (43a)$$

$$\epsilon^* = kT^* \quad (43b)$$

$$\nu^* = kT^* / p^* \quad (43c)$$

$$r = MP^* / kT^* P^* = M / p^* \nu^* \quad (43d)$$

Cuando la cadena del fluido polimérico es muy grande ( $r \rightarrow \infty$ ) la ecuación de estado (41) se convierte en la expresión:

$$\bar{\rho}^2 + \bar{p} + \bar{T} \left[ \ln(1 - \bar{\rho}) + \bar{\rho} \right] = 0 \quad (44)$$

A presión atmosférica, las ecuaciones (42a) y (42c) se convierten ( $r \rightarrow \infty$ ) en :

$$T\alpha = \frac{1}{\bar{T} / (1 - \bar{\rho}) - 2} \quad (45)$$

$$p^* = \bar{\nu}^2 T \gamma = \bar{\nu}^2 T \frac{\alpha}{\beta} \quad (46)$$

En el apéndice B se incluye una tabla con valores de  $\bar{T}$  y  $\nu$ , y los productos  $T\alpha$  a presión atmosférica. Determinando experimentalmente los valores de  $T\alpha$  se pueden asignar valores, por interpolación, a  $\bar{T}$  y  $\nu$ ; y, consecuentemente, se pueden determinar  $T^*$  y  $\nu_{\text{esp}}^*$  a partir de la temperatura conocida  $T$  y el volumen específico,  $\nu_{\text{esp}}$ .

A partir de los valores experimentales de  $\gamma$  o de la compresibilidad isotérmica se puede determinar  $p^*$  con la ecuación (46). Si los fluidos no son de pesos moleculares grandes, este procedimiento no es válido para determinar parámetros de la ecuación de estado; sin embargo, existe otra forma de lograrlo para fluidos de bajo peso molecular (45).

La ecuación de estado de Sanchez-Lacombe puede extenderse a mezclas, bajo las suposiciones siguientes (10,46):

a) Los volúmenes de segmentos compactos son aditivos:

$$V^* = r_1 N_1 v_1^* + r_2 N_2 v_2^* = (r_1 N_1 + r_2 N_2) v^* \quad (47)$$

donde  $r_i$  representa una macromolécula del componente puro  $i$  de  $r$  segmentos.

b) El número total de pares de interacciones en la mezcla es la suma de los pares de interacciones de los componentes puros y compactos:

$$\frac{Z}{2} (r_1^0 N_1 + r_2^0 N_2) = \left(\frac{Z}{2}\right) (r_1 N_1 + r_2 N_2) = \left(\frac{Z}{2}\right) r N \quad (48a)$$

$$\text{donde } r = x_1 r_1^0 + x_2 r_2^0 = x_1 r_1 + x_2 r_2 \quad (48b)$$

$$\text{y } N = N_1 + N_2 \quad (48c)$$

De estas reglas se obtiene:

$$v^* = \phi_1 v_1^* + \phi_2 v_2^* \quad (49a)$$

donde

$$\phi_1^0 = r_1^0 N_1 / (r_1^0 N_1 + r_2^0 N_2) = r_1^0 N_1 / r N = 1 - \phi_2^0 \quad (49b)$$

El volumen total de la mezcla es:

$$V = (N_0 + r_1 N_1 + r_2 N_2) v^* = (N_0 + rN) v^* \quad (50)$$

y su volumen reducido es:

$$\tilde{v} \equiv \frac{v}{rN v^*} \equiv \frac{(N_0 + rN)}{rN} = \frac{1}{\rho} \quad (51)$$

El número total de configuraciones,  $\Omega$ , accesibles al sistema de la mezcla es, aproximadamente:

$$\Omega \approx \left(\frac{1}{f_0}\right)^{N_0} \left(\frac{\omega_1}{f_1}\right)^{N_1} \left(\frac{\omega_2}{f_2}\right)^{N_2} \quad (52)$$

donde cada símbolo tiene el mismo significado que en la ecuación (30) para los componentes 1 y 2 de la mezcla.

Suponiendo que la distribución de sitios huecos y ocupados es al azar, se puede escribir la expresión de la energía intermolecular en la mezcla:

$$E = -\left(\frac{z}{2}\right) (N_0 + rN) (f_1^0 E_{11} + 2f_1 f_2 E_{12} + f_2 E_{22}) \quad (53a)$$

o simplificando se tiene:

$$\frac{E}{RN} = -\rho \epsilon^* \quad (53b)$$

donde

$$\epsilon^* = \phi_1 \epsilon_{11}^* + \phi_2 \epsilon_{22}^* - \phi_1 \phi_2 k\chi \quad (53c)$$

$$\chi = (\epsilon_{11}^* + \epsilon_{22}^* - 2\epsilon_{12}^*) / kT \quad (53d)$$

y  $\epsilon_{ij}^* \equiv \frac{z}{2} \epsilon_{ij}$  es la energía de interacción de un segmento perteneciente al componente 1 rodeado por  $z$  segmentos

del componente j, conservándose la relación  $\epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ji}^*$ .

Incluyendo estas consideraciones y usando las ecuaciones (38) y (39) se obtiene:

$$\tilde{G} = -\tilde{p} + \tilde{p} \tilde{v} + \tilde{T} \left[ (\tilde{v}-1) \ln(1-\tilde{p}) + \left(\frac{1}{r}\right) \ln \tilde{p} + (\phi_1/r_1) \ln \frac{\phi_1}{\omega_1} + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \frac{\phi_2}{\omega_2} \right] \quad (54)$$

$$\text{donde } \tilde{T} = T/T^*; \quad T^* = \frac{\epsilon^*}{k} \quad (55)$$

$$\tilde{p} = p/p^*; \quad p^* = \epsilon^* / v^*$$

En la forma ya mencionada se obtiene una ecuación de estado para mezclas, idéntica a la de los componentes puros, donde cada componente i cumple su relación:

$$\rho_i^* v_i^* = M_i / r_i^0 \quad (56)$$

que sirve para relacionar  $\phi_1^0$  y  $\phi_1$  con los parámetros de la ecuación de estado:

$$\phi_1^0 \equiv \frac{r_1^0 N_1}{r^0 N} = \frac{m_1 / \rho_1^* v_1^*}{m_1 / \rho_1^* v_1^* + m_2 / \rho_2^* v_2^*} \quad (57a)$$

$$\phi_1 \equiv \frac{r_1 N_1}{r N} = \frac{(m_1 / \rho_1^*)}{m_1 / \rho_1^* + m_2 / \rho_2^*} \quad (57b)$$

donde  $m_1$  y  $m_2$  son fracciones masa definidas como:

$$m_1 = \frac{x_1 M_1}{x_1 M_1 + x_2 M_2} = 1 - m_2 \quad (58)$$

y, por definición:

$$\frac{1}{\rho^*} = \frac{m_1}{\rho_1^*} + \frac{m_2}{\rho_2^*} = v_{\text{esp}}^* \quad (59)$$

Por otro lado, la expresión del potencial químico,  $\mu_1$ , es:

$$\begin{aligned} \mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{T,p,N_2} = kT \left\{ \ln \phi_1 + (1-r_1/r_2)\phi_2 + r_1^0 \tilde{\rho} \left[ \chi + (1 - v_1^*/v_2^*) \right. \right. \\ \left. \left. \lambda_{12} \right] \phi_2^2 \right\} + r_1^0 kT_1^* \left\{ -\tilde{\rho} + \tilde{p}_1 \tilde{v}_1 + \tilde{T}_1 \left[ (\tilde{v}-1) \ln(1-\tilde{\rho}) + \left( \frac{1}{r_1^0} \right) \right. \right. \\ \left. \left. \ln(\tilde{\rho}/\omega_1) \right] \right\} \quad (60) \end{aligned}$$

donde ;

$$\lambda_{12} = \partial(\epsilon^*/kT) / \partial \phi_1 = 1/\tilde{T}_1 - 1/\tilde{T}_2 + (\phi_1 - \phi_2) \chi = -\lambda_{21} \quad (61a)$$

$$\tilde{T}_i = T/T_i^*; \quad \tilde{p}_i = p/p_i^* \quad (61b)$$

Para obtener  $\mu_2$  se intercambian los índices 1 y 2 en la ecuación (60).

Estos potenciales químicos tienen las propiedades siguientes:

1. Se reducen correctamente a sus valores apropiados molares del estado puro:

$$\lim_{\phi_1 \rightarrow 1} \mu_1 \equiv \mu_1^0 = r_1^0 \epsilon_{11}^* \tilde{G}(\phi_1=1) = r_1^0 \epsilon_{11}^* \tilde{G}_1 \quad (62)$$

2. A temperaturas bajas o altas presiones, las densidades

reducidas se aproximan a su valor máximo ( $\rho \rightarrow 1$ ) y con  $v_1^* = v_2^*$  el potencial químico toma la forma del potencial químico de Flory-Huggins:

$$\lim_{\bar{\rho}_1, \bar{\rho} \rightarrow 1} (\mu - \mu_0) = kT \left[ \ln \phi + (1 - r_1/r_2) \phi_2 + r_1 \chi \phi_2^2 \right] \quad (63)$$

3. El único parámetro que caracteriza a una mezcla binaria es  $\epsilon_{12}^*$ , ó  $\chi$ , y todos los demás parámetros de los componentes puros deben conocerse. Para mayor claridad, las energías de interacción se pueden expresar en términos de un parámetro adimensional  $\zeta$ , el cual mide la desviación de la energía de interacción respecto de la media geométrica:

$$\zeta = \epsilon_{12}^* / (\epsilon_{11}^* \epsilon_{22}^*)^{1/2} \quad (64a)$$

y de esta forma se tiene:

$$T \chi = T_1^* + T_2^* - 2 \zeta (T_1^* T_2^*)^{1/2} \quad (64b)$$

donde se cumple que  $\chi > 0$  para mezclas binarias de fluidos no-polares (46).

## CAPITULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL.

#### 1.- Preparación del poli (orto-ftalato de etileno), PEOP.

- a) Se mezclaron, mol a mol, etilénglicol y anhídrido ftálico, con un 15% de exceso del primero, en un vaso de precipitados.
- b) Se agregó una décima parte del peso de acetato de sodio anhidro como catalizador.
- c) La mezcla se calentó hasta polimerizarla a una temperatura de 130°C aproximadamente, se dejó enfriar y se disolvió en un volumen, tres veces mayor, de cloroformo.
- d) Se agregó un 2%, en volumen, de etanol a la solución -- clorofórmica y se lavó con seis porciones de agua de una quinta parte del volumen total de la solución, en un embudo de separación.
- e) La solución, lavada y enfriada, se vertió en un volumen igual de éter dietílico previamente enfriado para precipitar el polímero.
- f) El precipitado resultante se decantó en frío y después se mantuvo a 70°C y presión reducida 20 horas, aproximadamente.

#### 2.- Preparación de mezclas de PEOP con otros polímeros, descritos en la Tabla I.

Con cada polímero se prepararon al menos tres mezclas en proporciones de 25, 50, y 75% de PEOP, en la forma siguiente:

- a) Se disolvieron juntos ambos polímeros en el solvente - adecuado en una caja petri, y se dejó evaporar el solvente para formar una película de la mezcla de polímeros.
- c) Se mantuvo la película a  $80^{\circ}\text{C}$ , y presión reducida, durante 42 horas aproximadamente.

### 3.- Preparación de mezclas de PEOP con poli(acetato de vinilo), PVAc. (Tabla II).

- a) Se disolvieron juntos ambos polímeros en cloroformo, - en una caja petri, para formar película.
- b) Las películas obtenidas se mantuvieron a  $60^{\circ}\text{C}$  y presión reducida durante 48 horas aproximadamente.

### 4.- Obtención de PEOP con mayor peso molecular.

Una muestra de PEOP de peso molecular bajo se mantuvo a  $150^{\circ}\text{C}$ , y presión reducida, durante 5 horas para que sufriera transesterificación, y obtener de esta forma, un polímero de mayor peso molecular. A este se le denominó --- PEOP(2), para distinguirlo de PEOP(1) de bajo peso molecular.

### 5.- Preparación de mezclas de PEOP de alto peso molecular con PVAc. (Tabla II).

Se procedió en la misma forma que en punto 3, y se mantuvieron en las mismas condiciones experimentales.

6.- Preparación de muestras de PEOP con PMMA, PS y PVC  
Tabla III.

- a) Se disolvieron juntos ambos polímeros en el solvente adecuado (cloroformo para PMMA y PS, y tetrahidro-furano para PVC) en una caja petri, y se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente para formar la película.
- b) Las películas se mantuvieron a 60°C y presión reducida - durante 48 horas aproximadamente.

7.- Preparación de muestra de PEOP de alto y bajo peso -  
molecular, por separado, con monómero de metacrilato  
de metilo (MMA) y de estireno (S), respectivamente,  
y polimerizados in situ (Tabla IV).

- a) Se disolvió el peso adecuado de PEOP en el monómero res-  
pectivo, de MMA y S, previamente lavados para eliminar el  
inhibidor de polimerización y se agregó 1% en peso de pe-  
róxido de benzoilo, respecto del peso del monómero.
- b) Cada mezcla se mantuvo en un baño térmico de agua, a 70°C  
hasta que se observó polimerización del monómero (aproxí-  
madamente 1 hora para muestras de MMA y 2 horas para el S).
- c) Las muestras se sometieron a presión reducida y 70°C., --  
aproximadamente durante 48 horas.

8.- Determinación de pesos moleculares por Cromatografía-  
de permeación en Gel, GPC, del PVAc y de cada lote de  
PEOP.

Para determinar los pesos moleculares del PEOP y del PVAc mediante la técnica de Cromatografía por Permeación en Gel, - se usó un aparato GPC modelo 200 de Waters Associates, con -

sensibilidad de 8X, en las siguientes condiciones de operación: Dos columnas de Styragel con porosidades de  $10^4$  y  $10^5$  Å respectivamente, con una razón de flujo de 1 ml/min.

El solvente usado fué tetrahidrofurano (THF) desgasificado por la técnica de filtración por vacío. La concentración de muestras patrón de poliestireno (PS) fué de 0.10% de peso en volumen, y los respectivos pesos moleculares ponderales de estas muestras son:

$$\begin{array}{l} 1.1 \times 10^5 \\ 1.75 \times 10^4 \\ 3.5 \times 10^4 \\ 4.7 \times 10^5 \\ 2.3 \times 10^5 \end{array}$$

Las muestras de PEOP y PVAc, con una concentración de 0.10% de peso en volumen, se filtraron a través de filtros millipore con tamaño de poro 0.2 micras de diámetro.

#### 9.-Calorimetría diferencial de Barrido, DSC, de cada mezcla de PEOP con otro polímero.

- a) Cada muestra se corrió tres veces en un Calorímetro Diferencial de Barrido, DSC Dupont 990.
- b) Las condiciones fueron: velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , escala de 1 mcal/seg. pulg, sensibilidad 5x desde  $-40^\circ\text{C}$  hasta  $+170^\circ\text{C}$  y atmósfera de nitrógeno de  $1.25 \text{ kg}/\text{cm}^2$ .
- c) A partir de los termogramas obtenidos, se midió la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la variación del calor específico,  $\Delta C_p$ , en el rango de temperaturas de la Transición vítrea.

- 10.- Determinación de la curva de separación de fases de mezclas de PEOP(2) (peso molecular alto) con PVAc.

Las muestras preparadas como se mencionó en el punto 5, se sometieron a calentamiento gradual, 20°C/min., desde 25°C aproximadamente, en un aparato Fisher-Johns para determinación de punto de fusión, entre dos vidrios para observación al microscopio, hasta 240°C.

- 11.- Determinación de la curva de separación de fases, - mezclas de PEOP, peso molecular bajo, con PVAc.

Estas mezclas se sometieron a las mismas condiciones experimentales del punto 10.

- 12.- Se preparó otro lote de PEOP, procediendo como se - indica en el punto 1.

A este polímero se le denominó PEOP(3).

- 13.- Se prepararon mezclas de PEOP(3) con PVAc.

Las condiciones experimentales fueron las mismas que en el punto 3.

- 14.- Determinación de la curva de separación de fases de las mezclas preparadas en el punto 13.

Se llevó a cabo el calentamiento como se describe en el punto 10, en un aparato Fisher para determinación de puntos de fusión, pero hasta 300°C.

### 15.- Determinación de índices de refracción.

Se midió el índice de refracción  $n_d^{20}$ , de los componentes puros, PEOP y PVAc, y de sus mezclas, usando un refractómetro de Abbe de ERMA OPTICAL WORKS, LTD. La preparación de las películas se efectuó de la forma siguiente (47):

La muestra se disolvió en cloroformo y se depositaron gotas de esta solución sobre un vidrio circular para observación al microscopio; posteriormente los vidrios con las muestras adheridas se sometieron al vacío a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , durante 5 horas, para eliminar el disolvente. Después se adhirieron al prisma del refractómetro con 1-bromonaftaleno. Se cubrió con papel negro el resto de la superficie del prisma que no alcanzó a ser cubierta por el vidrio que contiene la película de la muestra.

### 16.- Determinación de densidades.

La densidad,  $\rho$ , de PEOP y PVAc y de sus mezclas en forma de película se determinó con picnómetro, usando agua destilada como líquido de referencia. Las mezclas que presentaban problemas de manejo, por falta de consistencia de la película, se disolvieron en cloroformo dentro del picnómetro y posteriormente se eliminó el disolvente a  $70^\circ\text{C}$  en vacío. Todas las medidas de densidad se efectuaron a  $25^\circ\text{C}$ .

### 17.- Espectros de Infra-rojo.

Los espectros IR del PEOP y PVAc, y de sus mezclas diversas, se obtuvieron con un espectrofotómetro IR PERKIN-ELMER modelo 683, con rango útil de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , usado en modo de transmitancia y tiempo de barrido de 5 minutos.

Las muestras se prepararon en forma de recubrimiento sobre ventanas de KBr, a partir de una disolución de los polímeros en cloroformo. Para eliminar el cloroformo residual de los recubrimientos, se calentaron las ventanas de KBr sobre una plancha de calentamiento hasta 50°C, durante 1 hora aproximadamente y tapadas con un vaso de precipitados a manera de campana. En el haz de referencia se usó una ventana de KBr -- limpia.

TABLA I. ESTRUCTURA QUIMICA DE POLIMEROS USADOS.

POLIMERO	SIMBOLO	UNIDAD REPETITIVA
POLI (METACRILATO DE METILO.)	PMMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \\   \\ \text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$
POLI (ESTIRENO)	PS	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} -$
POLI (VINIL BUTIRAL)	PVB	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{(CH}_2\text{)}_3\text{CH=O}}{\text{CH}} -$
COPOLIESTER	Kodar-PETG	<p>copolímero de: <math>-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -</math>,</p> $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - , -\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} -$ <p>y <math>-\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} -</math></p>
POLI (ACETATO DE VINILO.)	PVAc	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3}{\text{CH}} -$
POLI (CLORURO DE VINILO).	PVC	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} -$
POLI (FLUORURO DE VINILO).	PVF	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{F}}{\text{CH}} -$

Nota: Los polímeros PMMA, PS, PVC, se obtuvieron de Resistol, S.A.; los polímeros PVB y PVAc se obtuvieron de Hoechst; el Kodar-PETG fue de Tennessee Eastman, y el PVF de Aldrich.

TABLA II. PORCENTAJES DE PEOP EN MEZCLAS CON PVAc

PEOP (1)	5	10	15	25	40	50	60	75	85	90	95
PEOP (2)	5	10	15	25	40	50	60	75	85	90	95

TABLA III. MEZCLAS DE PEOP CON PMMA, PVC y PS

POLIMERO	COMPOSICION EN % DE PEOP		
PMMA	5	10	15
PVC	5	10	15
PS	5	10	15

TABLA IV. MEZCLAS DE PEOP CON MONOMERO DE METACRILATO - DE METILO Y ESTIRENO, Y POLIMERIZADOS *in situ*

MONOMERO	COMPOSICION EN % DE PEOP		
MMA	5	10	15
S	5	10	15

## CAPITULO V

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### A. MEZCLA DE PEOP CON OTROS POLIMEROS.

1. Pesos moleculares de los polímeros usados.
2. Observaciones visuales del PEOP y mezclas con otros polímeros.
3. Análisis preliminar por Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC.

#### B. ANALISIS DE LAS MEZCLAS DE PEOP/PVAc.

1. Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC.
2. Predicción de la Tg de mezclas PEOP/PVAc.
3. Densidad.
4. Índice de refracción.
5. Espectroscopía de infrarrojo.
6. Separación de fases inducida por la temperatura.

## A. MEZCLAS DE PEOP CON OTROS POLIMEROS.

En esta primera parte se consignan los resultados, y la discusión de los mismos en general, correspondientes a todos los polímeros usados en este trabajo; mientras que en la segunda se presentan y analizan los resultados del estudio más amplio y detallado efectuado sobre el sistema PEOP/PVAc, cuyo comportamiento difiere notablemente de los otros sistemas estudiados en el presente trabajo.

1. Pesos moleculares de los Polímeros usados.

Uno de los parámetros más importantes de los polímeros es su peso molecular, éste les confiere las propiedades fisicoquímicas y mecánicas tan peculiares que presentan dichas macromoléculas, como se menciona en el capítulo III de este trabajo. Se sabe que los tamaños de las macromoléculas de los polímeros sintéticos no son todos iguales, y esta variabilidad influye en las propiedades ya mencionadas, tanto si están puros como mezclados con otros polímeros, por lo cual se definen y se miden (1), principalmente, el peso molecular numeral promedio,  $\bar{M}_n = \frac{\text{peso total}}{\text{moléculas totales}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$ , el peso molecu--

lar ponderal promedio,  $\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$ , y la polidispersidad

$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ : donde  $N_i$  es el número de moléculas que tienen un peso molecular exacto  $M_i$ .

Los pesos moleculares  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$  de los principales polímeros usados en este trabajo, obtenidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) se anotan enseguida (Tabla V).

TABLA V. PESOS MOLECULARES DE LOS POLIMEROS USADOS

POLIMERO	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	PD
PMMA	31,350	60,670	1.93
PS	166,540	505,530	3.03
PVC	47,260	99,745	2.11
PVAc	75,800	318,850	4.20
PEOP (1)	5,125	5,700	1.11
PEOP (2)	9,540	29,980	3.14

El PEOP (1) obtenido, resultó con un peso molecular promedio de 5125, mayor que el preparado a partir del anhídrido ftálico y óxido de etileno ( $\bar{M}_n=3325$ ) por Fischer (51) usando dioxano como disolvente. Por otro lado, cuando se calentó el PEOP (1) se logró un aumento notable en su peso molecular, PEOP (2), pero acompañado de un aumento también en su polidispersidad.

## 2. Observaciones visuales de mezclas de PEOP y otros polímeros.

En la tabla VI se describe el aspecto que mostraron a simple vista, las diferentes mezclas.

TABLA VI. ASPECTO DE LAS MEZCLAS DEL PEOP CON LOS POLIMEROS USADOS.

POLIMERO	SOLVENTE	PORCENTAJES	(PEOP/POLIMERO)	Y ASPECTOS DE LA PELICULA
		25/75	50/50	75/25
PS	C	lig. opaco	opaco	sep. macr. fases
PMMA	C	"	"	"
PVB	C	"	"	"
Kodak-PETG	C	"	"	"
PVAc	C	transp.	transp.	transp.
PVC	THF	lig. opaco	opaco	sep. macr. fases
PVF	DMF	opaco	opaco	_____

Notas:

C= cloroformo  
 THF= tetrahidrofurano  
 DMF= dimetilformamida  
 lig.= ligeramente  
 sep.= separación  
 macr.= macroscópica  
 transp.= transparente

Es un hecho conocido que, en general, cuando se pretende preparar mezclas de dos o más polímeros mutuamente - inmiscibles, resultan muestras más o menos opacas y quebradizas (2). En este sentido, atendiendo al aspecto que mostró cada uno de los especímenes preparados, se puede efectuar una burda clasificación, como primera aproximación al problema de la miscibilidad entre los polímeros que se usaron en este trabajo; así, se pueden ver claramente tres - grupos: en el primer grupo estaría el PVF que práctica---mente no muestra miscibilidad con el PEOP, al menos en el rango de composición considerado; un segundo grupo estaría formado por los polímeros PS, PMMA, PVB, Kodar-PETG y PVC, - los cuales muestran ligera opacidad cuando el porcentaje de PEOP en la mezcla es de 25%, y ésto permite suponer que habría cierta posibilidad de que dichos polímeros fueran parcialmente miscibles con más bajos porcentajes de PEOP; el tercer grupo tendría un solo miembro (el PVAc) cuyas - mezclas con el PEOP resultaron totalmente transparentes, pese a la marcada diferencia de índices de refracción del PEOP y del PVAc que, casualmente, es la más alta de todos los sistemas estudiados (Tabla VII). Estas observaciones - permiten suponer que el sistema PEOP/PVAc podría ser miscible en todo intervalo de composición, y para poner a prueba esta suposición se recurrió al uso de la calorimetría diferencial de barrido que es muy útil, como se menciona - en el capítulo II de este trabajo, para el estudio de la compatibilidad entre polímeros.

Por lo que respecta al PS, PMMA y PVC, la observa---ción de los resultados de la tabla VI y el hecho de que - otras mezclas preparadas posteriormente, conteniendo 5, 10 y 15 % de PEOP, resultaron menos opacas que la de 25 %, - permite tener alguna esperanza de que estos polímeros sean compatibles, al menos en algún grado, con el PEOP; conse---cuentemente, es necesario aplicar alguna técnica, como la calorimetría diferencial de barrido, para caracterizar con más precisión estos sistemas.

TABLA VII. COMPARACION DE INDICE DE REFRACCION, n, Y PARAMETRO DE SOLUBILIDAD,  $\delta$ .

POLIMEROS	$n_{\text{exp.}}$ (48)	$n_{\text{calc.}}$	$\Delta n =$ $n_{\text{PEOP}} - n_i$	$\delta \text{ (j/cm}^3 \text{)}^{1/2}$ calc. (5)	$\delta_{\text{exp.}}$	$\Delta \delta = \delta_{\text{PEOP}} - \delta_i$
PEOP	1.522	1.574	-----	25.4	-----	---
PMMMA	1.490	1.485	0.089	19.0	18.6-26.2	6.4
PVC	1.539	1.543	0.031	19.7	19.2-22.1	5.7
PVAc	1.467	1.475	0.099	19.6	19.1-22.6	5.8
PS	1.591	1,600	0.026	19.1	17.4-19.0	6.3

Notas: a) Para calcular n se usó la ecuación de Gladstone y Dale, ref. 49,p.216; b)  $\delta$  se calculó por contribución de grupos de Small (ref.49,p.134) y  $\delta$  experimental se tomó de la ref.49,pp.136,143.

### 3. Análisis preliminar por Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC.

En base al aspecto de las películas preparadas con cada mezcla, se seleccionaron las que contenían PS, PMMA, PVC y PVAc para ser estudiadas por calorimetría.

La temperatura de transición vítrea  $T_g$ , del PEOP(1) en los termogramas fué de  $8^{\circ}\text{C}$ ; mientras que para el PEOP - (2), de mayor peso molecular, resultó de  $17^{\circ}\text{C}$ , igual al in formado por Lewis(48).

Los termogramas típicos obtenidos para las mezclas de PVAc/PEOP (figura 3) muestran que hay variación de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$  (medida como se indica en la figura) dependiendo de la composición; lo cual - permite suponer que son miscibles, al menos en alguna proporción, ambos polímeros.

Por otro lado, en los termogramas de cada mezcla - de PEOP con PS, PMMA y PVC, respectivamente, se midieron - dos temperaturas de transición vítrea; una de ellas localizada en el rango de 25 a 35°C, que podría corresponder a la del PEOP puro, desplazada hacia valores más altos (compárese con la tabla VII), mientras que la otra aparece a - temperatura igual o superior a 60°C; ésta segunda Tg puede suponerse que corresponde a la del polímero puro (PS, PMMA o PVC) pero abatida hacia menor temperatura (Tabla VII).

Este efecto puede presentarse porque el polímero de Tg menor (PEOP en este caso) plastifique, en algún grado, al polímero con mayor Tg, al estar mezclados los dos; sin embargo, este abatimiento de la Tg, aparentemente, no tiene correlación con el porcentaje de PEOP contenido en cada muestra, y podría deberse a la presencia de disolvente residual usado en la preparación de la mezcla: porque el - tiempo de calentamiento al vacío no haya sido suficiente o porque el espesor de las películas no haya sido lo suficientemente reducido para que permitiese la casi total eliminación del disolvente residual.

Estos resultados no permiten concluir categórica---mente que el PEOP sea o no sea el causante de la aparente plastificación de los polímeros mencionados; por lo tanto, es necesario efectuar más experimentación, teniendo en - cuenta los resultados logrados en este trabajo, para clarificar los efectos involucrados en el presente fenómeno observado.

TABLA VIII. ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS  
 USADOS: PARAMETRO DE SOLUBILIDAD,  $\delta$  ; INDICE DE REFRACCION,  
 $n$ ; TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA,  $T_g$ ; DENSIDAD,  $\rho$ ;  
 (ref. 48)

POLIMERO	$\delta$ $(\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$	$n_D^{20}$	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )
PEOP	—	1.522	17	1.338
PVAc	9.35	1.467	37	1.191
PVC	9.48	1.539	85	1.381
PMMA	9.08	1.490	114	1.195
PS	8.56	1.591	100	1.057

## B. ANALISIS DE LAS MEZCLAS DE PEOP/PVAc.

Debido a que, en los resultados preliminares discutidos en la parte A de este capítulo, el par polimérico - PEOP/PVAc pareció presentar una miscibilidad total, se seleccionó para ser estudiado más detenidamente. En la actualidad se conocen muchos pares poliméricos parcialmente miscibles, pero el número de los que muestran una total miscibilidad, en todo rango de composición es relativamente reducido(2,5).

1. Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC.

Los termogramas obtenidos de las mezclas PEOP/PVAc, cuyo contenido del primero se hizo variar desde 0 hasta 100 %, mostraron la presencia de una sola temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , dependiente de la composición de la mezcla; tanto en el caso del PEOP de bajo peso molecular como en el PEOP de alto peso molecular (figura 4). Esto indica que el sistema PEOP/PVAc es totalmente miscible en todo el rango de composiciones .

En general, los sistemas que son totalmente miscibles, como el PEOP/PVAc, muestran una  $T_g$  dependiente de la composición, cuyo valor es intermedio entre los valores de las  $T_g$ 's de los polímeros puros. Sin embargo, en la figura 4, se nota claramente que las mezclas que contenían 85,90 y 95 % de PEOP mostraron  $T_g$ 's inferiores hasta en  $7^{\circ}\text{C}$  respecto de la  $T_g$  más baja (del PEOP); y se descartó la posibilidad de que este efecto fuera causado por disolvente residual, puesto que los dos últimos termogramas de una muestra coincidían casi completamente, y ésto no se hubiera logrado si hubiese estado presente alguna cantidad de disolvente que se eliminaría gradualmente en pequeñas proporciones, por

los calentamientos sucesivos a que fue sometida una misma muestra, durante el proceso de obtención de cada uno de los termogramas.

Por otro lado, Conix y Van Kerpel(51) han concluido que la mayor facilidad de cristalización del poli(tereftalato de etileno) comparada con la del poli(isoftalato de etileno) se debe a que las unidades repetitivas del primero tienen mayor planaridad; en este sentido se podría suponer que la casi total ausencia de cristalización del poli(orto-ftalato de etileno) se debe a que presenta menor planaridad que los dos polímeros mencionados; sin embargo, razonablemente se puede esperar que la presencia del PVAc, con el cual es miscible el PEOP, conlleve un ordenamiento de corto alcance en el seno de las mezclas de alto contenido de PEOP, provocando, a su vez, un abatimiento de la Tg de la mezcla por debajo de la del PEOP puro. Para comprobar la veracidad del razonamiento anterior, evidentemente es necesario el diseño de otros experimentos, expofeso, que generarían un mayor conocimiento del problema apenas bosquejado en este trabajo.

## 2. Predicción de la Tg de mezclas PEOP/PVAc.

La predicción de la temperatura de transición vítreas de mezclas compatibles, a partir de propiedades de los componentes puros, es un problema de interés científico y tecnológico. Sin embargo, la variación de la Tg de mezclas se ha discutido en términos de ecuaciones empíricas:

$$\text{(Fox)} \quad 1/Tg = (w_1/Tg_1) + (w_2/Tg_2) \quad (65)$$

$$\text{(Gordon-Taylor)} \quad Tg = \frac{w_1 Tg_1 + k(1-w_1)Tg_2}{w_1 + k(1-w_1)} \quad (66)$$

$$\text{(Kelley-Buche)} \quad Tg = \frac{\phi_1 Tg_1 + k(1-\phi_1) Tg_2}{\phi_1 + k(1-\phi_1)} \quad (67)$$

donde  $Tg_1$  y  $Tg_2$  son la temperatura de transición vítrea de los polímeros puros,  $w_1$  y  $w_2$ ,  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , son fracciones en peso y en volumen, respectivamente, de sendos componentes de la mezcla;  $k = \frac{\Delta\alpha_2}{\Delta\alpha_1}$ , con  $\Delta\alpha_i = \alpha_{li} - \alpha_{gi}$  (diferencia de los coeficientes de expansión térmica de un polímero sólido amorfo y en estado líquido).

Estas ecuaciones se han aplicado con éxito en algunos sistemas miscibles, pero en otros sistemas se presentan desviaciones significativas, aparentemente causadas por la existencia de fuertes interacciones entre los polímeros mezclados(2).

Por otro lado, dentro del marco de la termodinámica clásica y a partir de la expresión de la entropía total  $S$  de un sistema binario, con entropías  $S_1$  y  $S_2$  de los componentes y una entropía de mezclado,  $S = xS_1 + xS_2 + \Delta S_m$ , Couchman (52) ha derivado una ecuación para predecir la  $Tg$  de una mezcla polimérica en términos de propiedades tales como el cambio del calor específico en la  $Tg$ ,  $\Delta C_{p_i}$ , de cada componente puro, las  $tg$ 's respectivas y las fracciones en peso,  $w_i$ , de cada componente en la mezcla:

$$\ln Tg = \frac{w_1 \Delta C_{p1} \ln Tg_1 + w_2 \Delta C_{p2} \ln Tg_2}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad (68)$$

Las ecuaciones (65-67) se pueden obtener como casos particulares de la ecuación (68).

Usando la ecuación de Couchman y los datos obtenidos por DSC,  $\Delta C_p$ 's y  $Tg$ 's de polímeros puros, no se obtiene una curva similar a la obtenida (figura 4)

experimentalmente para este sistema; el origen de esta desviación puede, tal vez, fundamentarse en que al derivar su ecuación, despreciando el término  $\Delta S_m$  para mezclas poliméricas, Couchman no toma en cuenta interacciones específicas que pudieran existir entre las unidades repetitivas de cada par de polímeros (53) íntimamente mezclados, y que reducirían el valor de la entropía de exceso,  $\Delta S^E$ , de la mezcla (54). El hecho de que el sistema PEOP/PVAc muestre mezclas con Tg inferiores a cualesquiera de los polímeros puros (figura 4) apoya la idea de que existen fuertes interacciones específicas entre cadenas de los polímeros. La consideración de una  $\Delta S^E$  en el tratamiento de Couchman, mediante la inclusión de un término adicional de tipo van Laar,  $Kw_1 w_2$ , generaría la siguiente expresión:

$$\ln Tg = \frac{w_1 \Delta C_{p1} \ln Tg_1 + w_2 \Delta C_{p2} \ln Tg_2 - K w_1 w_2}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad (69)$$

Aplicando la ecuación (69) al sistema PEOP/PVAc se obtienen curvas con Tg inferiores a cualesquiera de los polímeros puros (figura 5) modelando así el comportamiento experimental del sistema PEOP/PVAc de la figura 4.

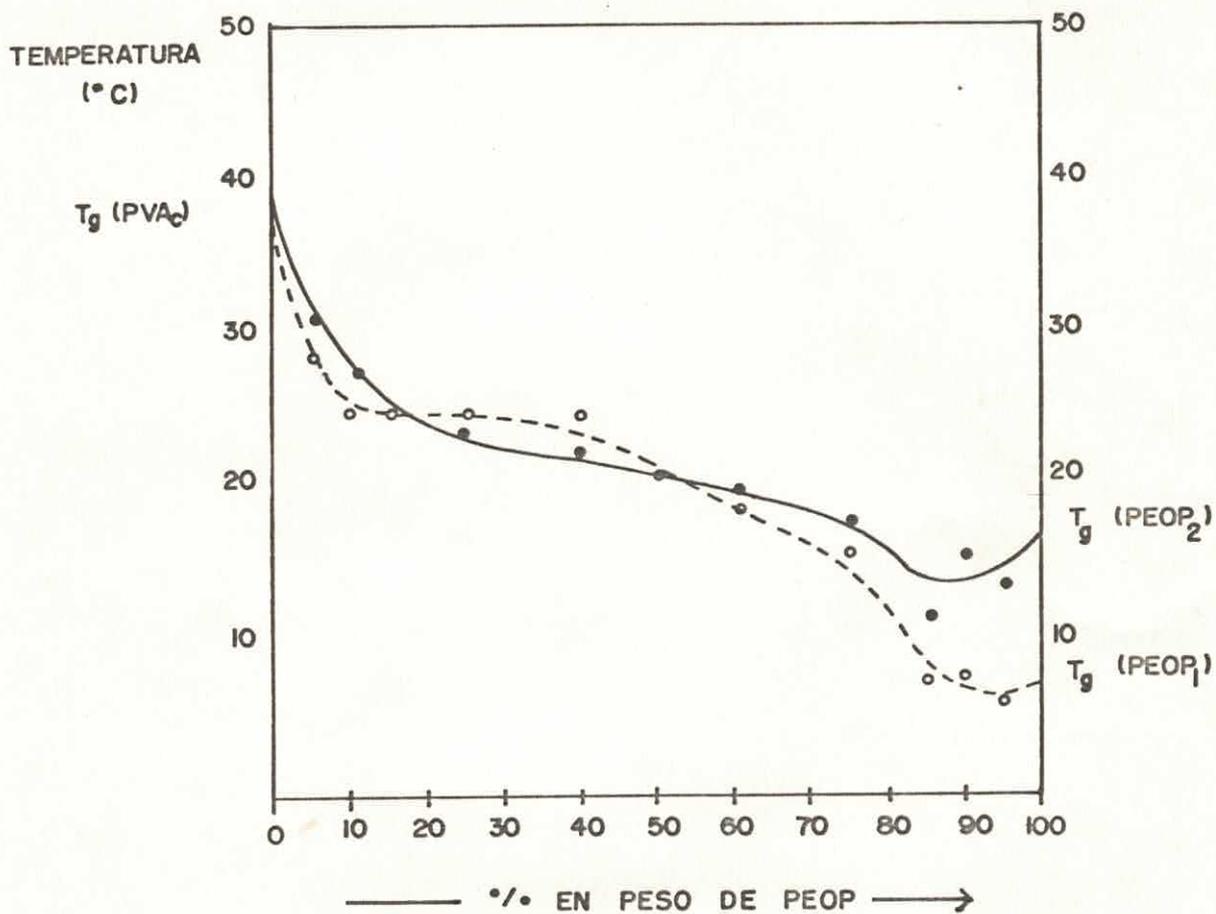


Figura 4. Temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ , de mezclas de PEOP con PVAc. --- PEOP(1) de bajo peso molecular; — PEOP(2), de alto peso molecular.

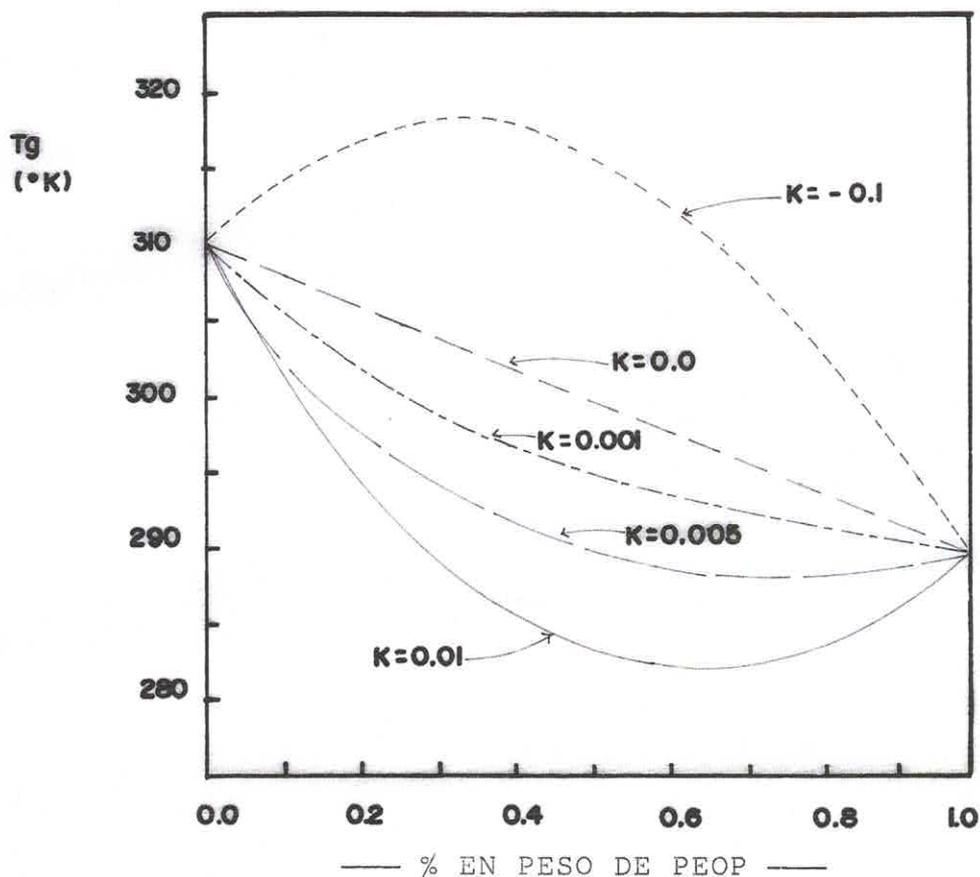


Figura 5. Curvas de  $T_g$  vs. composición obtenidas con la ecuación 69 (ecuación de Couchman modificada por inclusión del término  $\Delta S_m = kw_1 w_2$ ). Los parámetros  $\Delta C_{p1} = 0.05 \text{ cal/g}^\circ\text{K}$ ,  $T_{g1} = 290^\circ\text{K}$  del PEOP,  $\Delta C_{p2} = 0.06 \text{ cal/g}^\circ\text{K}$ ,  $T_{g2} = 310^\circ\text{K}$  del PVAc, se midieron en los termogramas obtenidos por DSC.

En esta figura se puede observar que la curva cuyo valor de  $K$  es 0.01 es muy similar a las curvas de  $T_g$  de las mezclas de PEOP/PVAc (figura 4) obtenidas experimentalmente; ésto no significa que el problema de dicha desviación, observada experimentalmente, se haya resuelto con inclusión del término  $K w_1 w_2$ , pero sí se logra destacar

la necesidad de tomar en cuenta otros factores, además de los considerados por Couchman en su ecuación, (68),- para obtener ecuaciones que logren predecir mejor el comportamiento de la Tg de sistemas como el PVAc/PEOP.

### 3. Densidad

Los resultados de la medición de densidades se tienen en la tabla IX y la figura 6, donde se observa que las mezclas que contienen 70,75 y 85 % de PEOP muestran una densidad mayor al promedio de sus fracciones componentes.

TABLA IX. DETERMINACION DE DENSIDADES,  $\rho$ , DE MEZCLAS PEOP/PVAc DE DIVERSAS COMPOSICIONES.

% EN PESO DE PEOP	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>
0 (PVAc puro)	1.194
15	1.216
25	1.220
50	1.330
60	1.332
70	1.530
75	1.520
85	1.351
100 (PEOP puro)	1.338

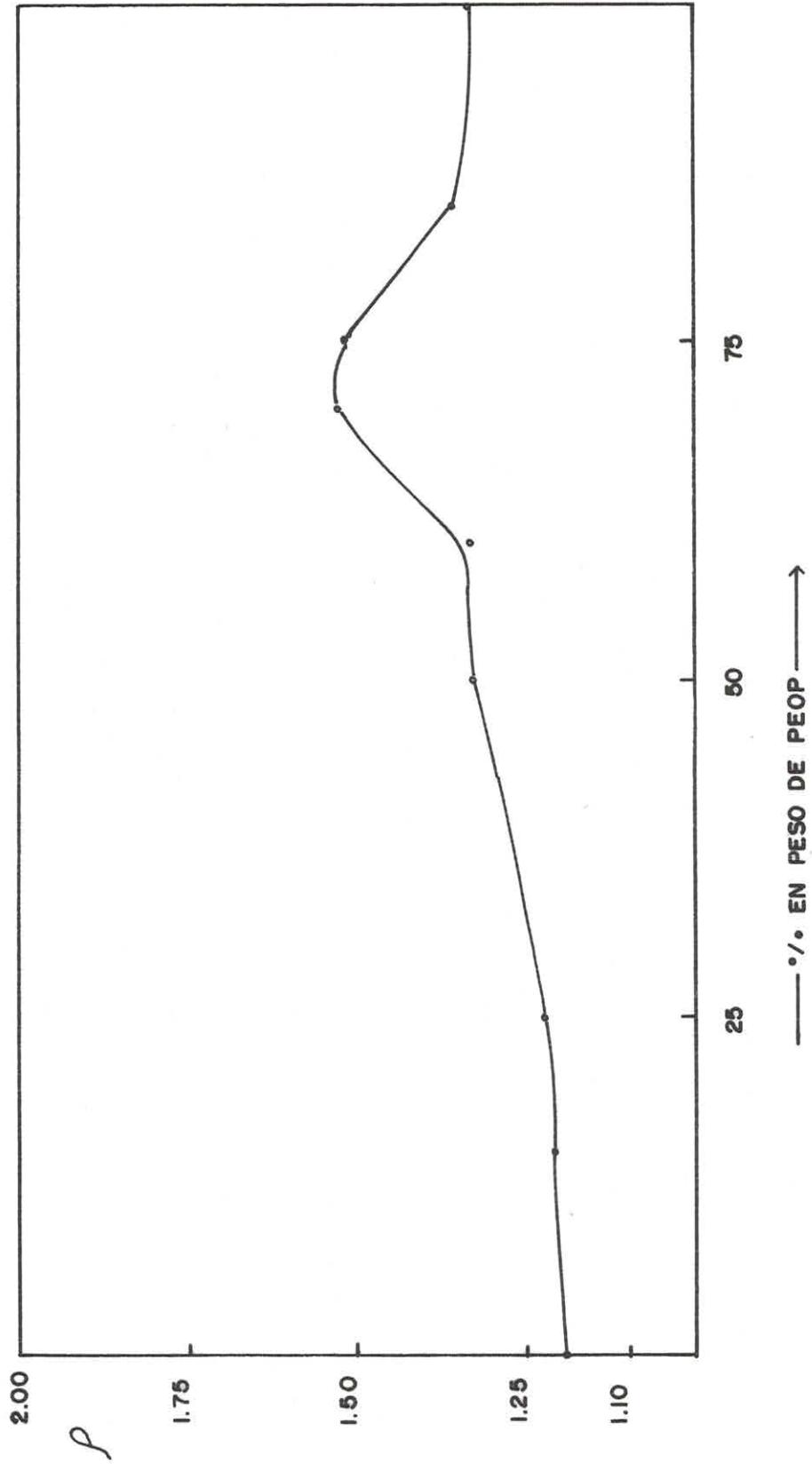


Figura 6. Variación de la densidad,  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>), de mezclas PEOP(2)/PVAc con la composición.

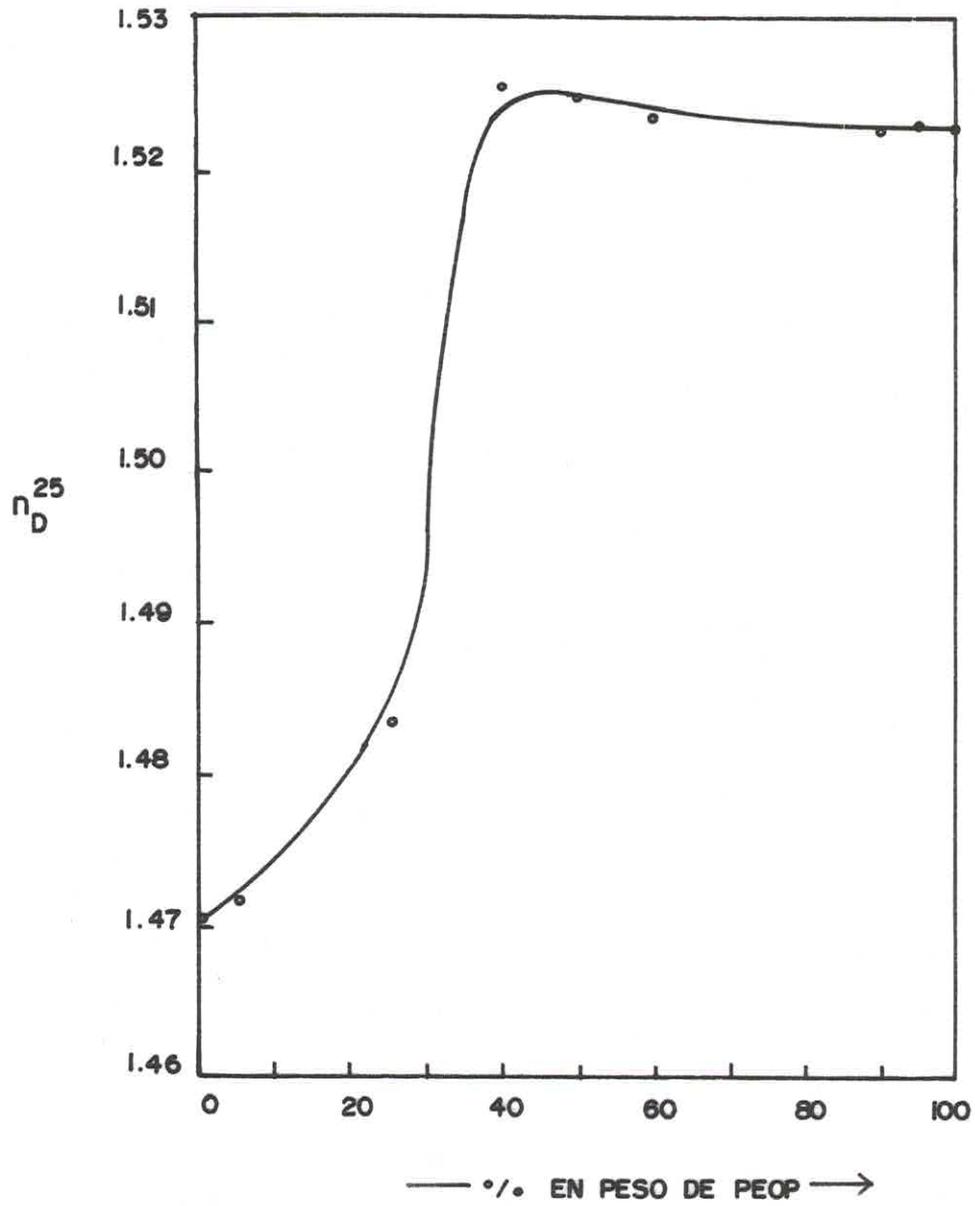


Figura 7. Indices de refracción de diversas mezclas de PEOP(2)/PVAc.

Para explicar esta desviación, respecto de la sencilla regla de aditividad de propiedades de los componentes - en una mezcla, es necesario suponer la existencia de interacciones entre las cadenas de los polímeros mezclados, favoreciendo de esta forma un relativo ordenamiento de las cadenas y, consecuentemente, haciendo que éstas ocupen un volumen menor del que ocuparían ambos polímeros puros por separado; de hecho, esta disminución del volumen de la mezcla es muy conocida en sistemas de compuestos con peso molecular bajo (39,40) y podría esperarse un comportamiento similar en polímeros - cuya miscibilidad es total, aunque en menor grado debido a que de por sí ya es menor la densidad de un polímero que la del monómero usado en su preparación.

#### 4. Indice de refracción.

Los índices de refracción obtenidos para las diferentes mezclas PEO/PVAc se muestran en la figura 7, donde se observa claramente que el comportamiento del índice de refracción con la composición, en este sistema, no es lineal; por lo cual no puede ser representado por una expresión de aditividad como la siguiente:

$$n = w_1 n_1 + w_2 n_2 \quad (70)$$

en la que  $n$  es índice de refracción y de la mezcla,  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $n_1$  y  $n_2$ , son las fracciones en peso e índices de refracción, respectivamente, de los componentes 1, 2. Sin embargo, si se considera la existencia de fuertes interacciones entre cadenas de los polímeros, mediante la inclusión en la ecuación (70) de un término que dependa de la composición de la mezcla, se tiene:

$$n = w_1 n_1 + w_2 n_2 + \xi w_1 w_2 \quad (71)$$

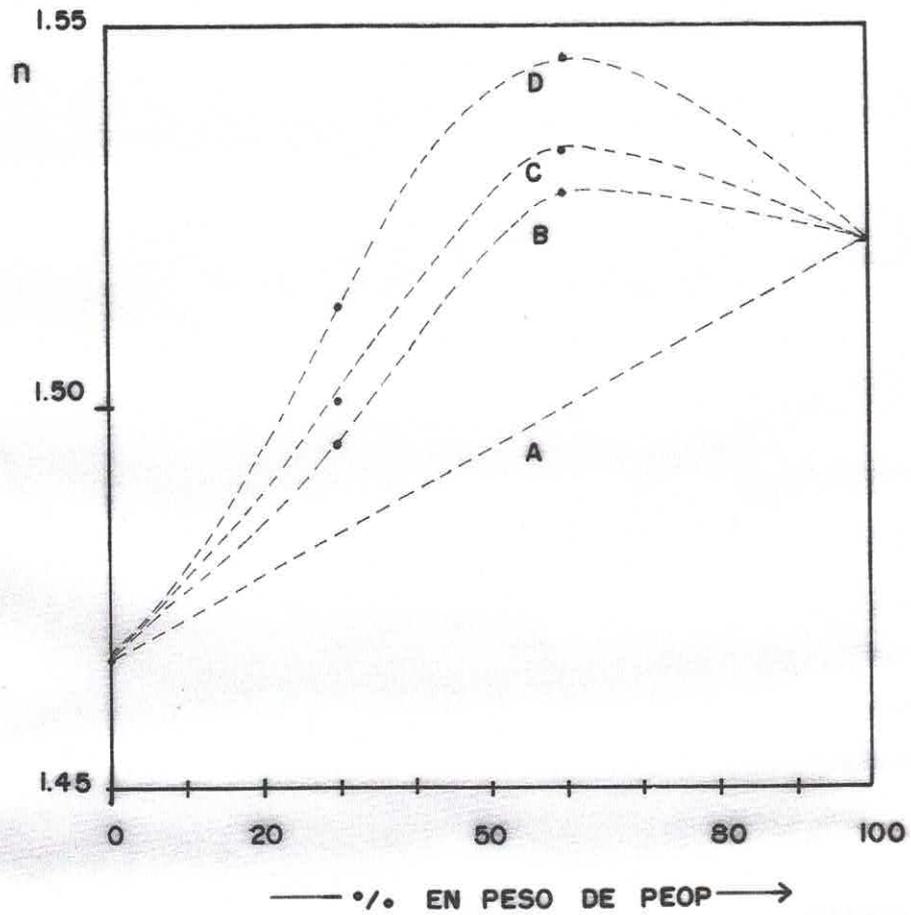


Figura 8. Indices de refracción de mezclas PEOP/PVAc calculados con la ecuación (71). A,  $\xi=0.0$ ; B  $\xi=0.025$ ; C,  $\xi=0.05$ ; D,  $\xi=0.1$ .

Aplicando esta ecuación al sistema PEOP/PVAc se obtienen curvas similares (figura 8) a la obtenida experimentalmente para este sistema; la que más parecido tiene es la curva generada cuando se asigna un valor de 0.025 al parámetro  $\xi$ , con lo cual se refuerza la idea de que pueden existir interacciones significativas en el sistema estudiado.

La relación entre el índice de refracción  $n$  de un material y su densidad  $\rho$ , se expresa en la ecuación de Lorenz-Lorentz (55)

$$(n-1)\frac{(n+1)}{(n^2+2)} = \text{constante} \times \rho \quad (72)$$

y las medidas de densidades e índices de refracción de este sistema muestran una relación, entre sí, cualitativamente similar a la expresada por la ecuación (72), como se puede observar al comparar las figuras 7 y 8. Estos resultados serían razonablemente esperados si se considera la existencia de fuerzas de interacción significativas, en el sistema estudiado, que necesariamente se reflejarían en la modificación de la densidad y el índice de refracción del mismo; en este sentido, es claro que la determinación del índice de refracción, y de la densidad, son dos caminos alternativos para lograr un acercamiento mayor al problema del estudio de interacción entre polímeros mencionado anteriormente.

##### 5. Espectroscopía de infrarrojo.

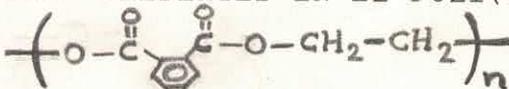
Entre otras técnicas, la espectroscopía de infrarrojo se usa, tanto en la dilucidación de estructuras moleculares de compuestos desconocidos, como recurso confirmatorio rápido y sencillo de identificación de compuestos puros.

El espectro infrarrojo obtenido para el PVAc (figura 9) es casi idéntico al espectro IR registrado con el número 733, para ese mismo polímero, en el volumen I del "Atlas of Polymer and Plastics Analysis" (editado por D.O. Hummel, Carl Hanser Verlag, Munich, 1978, p.245); mientras que el del PEOP (figura 10) no muestra bandas extrañas si se compara con espectros de poliésteres de estructura similar (56), y la asignación de las principales bandas presentes en este espectro concuerda claramente con su estructura química.

En las tablas X y XI se muestra la asignación de bandas a los correspondientes grupos funcionales del PVAc y del PEOP.

Por otro lado, y tomando en cuenta que el sistema PVAc/PEOP es miscible, según los resultados obtenidos por DSC, y que sus cadenas pudieran interactuar fuertemente entre sí, provocando alguna modificación en la magnitud de los momentos dipolo de los grupos funcionales interactuantes, se obtuvieron los espectros IR de muestras de diferente composición para ver si las supuestas interacciones moleculares se reflejaban en la modificación de los espectros IR, comparados con los de los polímeros puros, ya fuera por desplazamiento de bandas a otras frecuencias o por modificación de la anchura media de bandas importantes. En este sentido, no se encontró ninguna diferencia significativa (figura 11) que pudiera correlacionarse con interacciones de algunos grupos, únicamente aparece la suma de los espectros IR de los componentes puros, cuyas bandas mostraban mayor o menor intensidad dependiendo de la composición de la mezcla.

TABLA X. ASIGNACION DE BANDAS DE ABSORCION INFRARROJA A GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN EL POLI(ORTO-FTALATO DE ETILENO), PEOP.



Banda de absorción, $\text{cm}^{-1}$	Asignación
3450	C-O, sobretono
2940	$\text{CH}_2$ , vibr. as.
2880	$\text{CH}_2$ , vibr. sim.
1720	C=O, vibr. de tensión.
1590	Ar; vibr. esq. de anillo
1560	aromático
1475	vibr. "bending" de $\text{CH}_2$
1440	
1390	vibr.
1360	"wagging" de $\text{CH}_2$
1330	
1120	vibr de C-O
1070	
1035	
740	vibr. de C-H aromático fuera del plano.

Notas: vibr.= vibración, sim.= asimétrica, esq.= esqueleto  
Ar.= aromático.

TABLA XI. ASIGNACION DE BANDAS DE ABSORCION INFRARROJA A GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN EL POLI(ACETATO DE VINILO), PVAc.

Banda de absorción, $\text{cm}^{-1}$	Asignación
2960	vibr. as.
2945	y sim. de $\text{CH}_2$
1740	C=O, vibración de tensión
1425	vibr. "bending", "gauche"
1365	y trans de $\text{CH}_2$
1240	vibr. as. y sim. de
1125	tensión de C-O (acetato)

Notas: las abreviaturas de esta tabla tienen el mismo significado que las de la tabla X.

En vista de los resultados anteriores, es necesario usar técnicas más refinadas, como la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para lograr resultados concluyentes respecto a la presencia o ausencia de interacciones moleculares, así como la intensidad de las mismas, cuando éstas existan, en el seno de una solución polimérica como la que se ha estudiado en el presente trabajo.

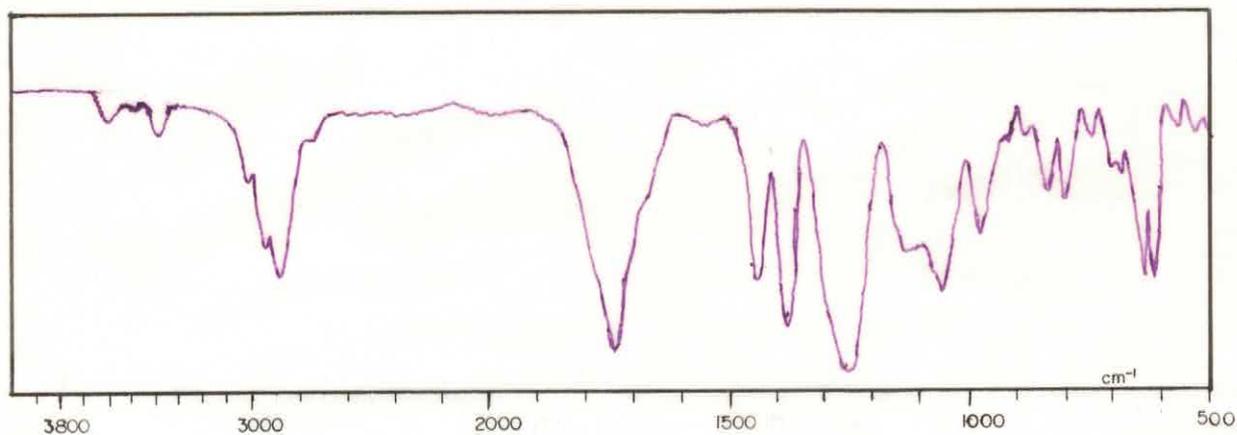


Figura 9. Espectro de infrarrojo del PVAc puro.

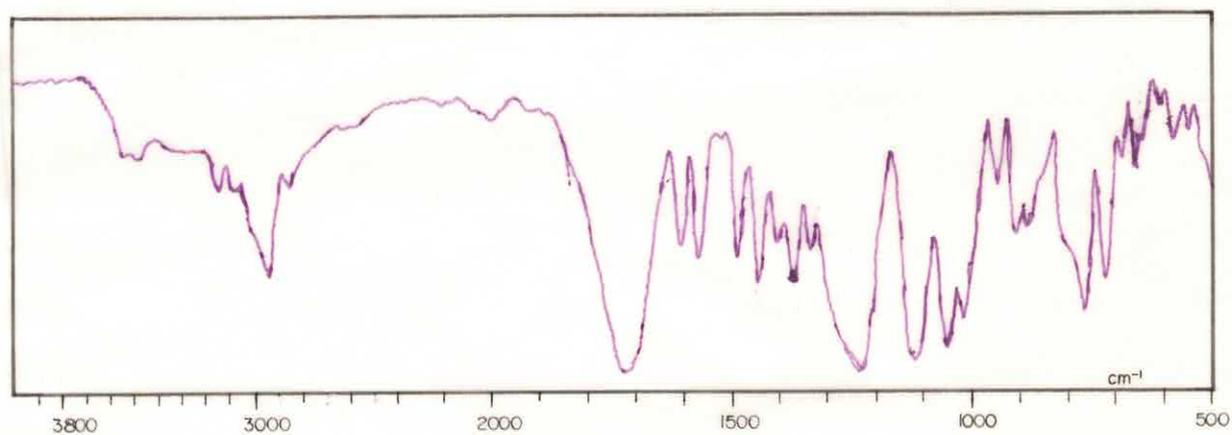


Figura 10. Espectro de infrarrojo del PEOP puro.

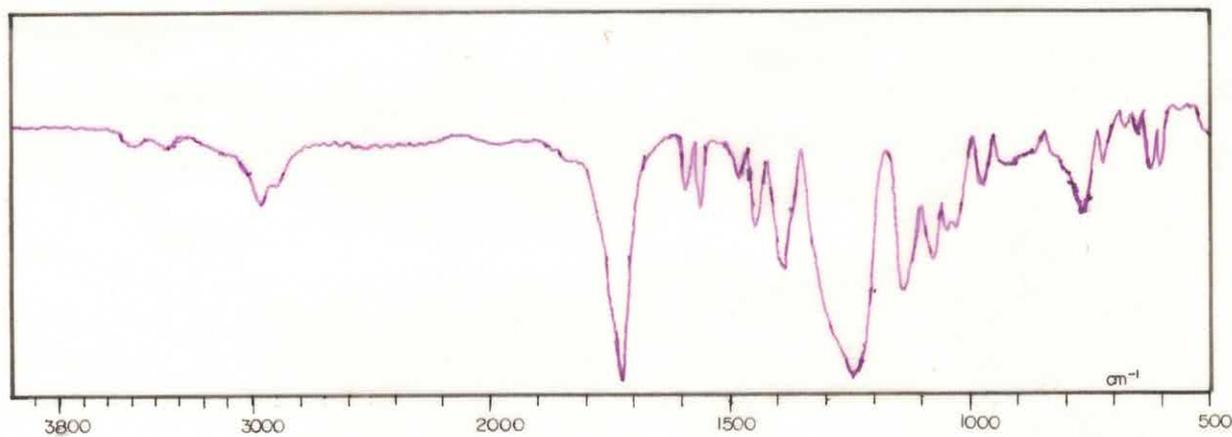


Figura 11. Espectro de infrarrojo de la mezcla PEOP/PVAc (50:50).

## 6. Separación de fases inducida por la temperatura.

Cada una de las mezclas de PEOP(2) ( $\bar{M}_n=9,540$ ) con PVAc ( $\bar{M}_n=75,800$ ) mostró separación de fases (figura 12) cuando fueron sometidas a calentamiento gradual, desde 25 hasta 240°C, presentando una Temperatura Crítica Inferior de Solución, TCIS, que en Inglés se denomina "Lower Critical Solution Temperature" (LCST), mientras que las mezclas de PEOP(1) de bajo peso molecular ( $\bar{M}_n=5,125$ ) con PVAc, no presentaron separación de fases inducida por la temperatura, a pesar de haber sido calentadas desde 25 hasta 300°C; este hecho es explicable a partir de consideraciones termodinámicas y tomando en cuenta la diferencia de pesos moleculares de ambas muestras de PEOP que fueron usadas (8,57). En este contexto, usando el modelo estadístico de ecuación de estado de Flory, McMaster(8) calculó el grado en que diversos factores determinan la separación de fases, inducida por la temperatura, en un sistema polimérico binario, encontrando que los factores que más influyen en la TCIS o en la TCSS (temperatura crítica superior de solución) son el parámetro de interacción de la mezcla, el coeficiente de expansión térmica, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de los polímeros; el aumento del peso molecular o de la polidispersidad de uno (o ambos) polímeros hace que la separación de fases ocurra a temperaturas cada vez menores. Desde un punto de vista cualitativo, si estos resultados se aplican al sistema PVAc/PEOP, se podría esperar que el sistema que contiene PEOP de bajo peso molecular también mostrara una TCIS, pero ésta probablemente sería superior a la temperatura de descomposición de los polímeros usados, siendo imposible su observación experimental.

La opacidad o punto de nube (54) que apareció en

las muestras al ser calentadas, se tomó como indicio de que la separación de fases empezaba a ocurrir; además, el hecho de que al ser enfriadas las muestras se tornaron nuevamente transparentes, y el fenómeno se repetía sí éstas se calentaban una vez más, confirma los resultados obtenidos por DSC: el par polimérico PVAc/PEOP es totalmente miscible.

El comportamiento de este sistema es análogo al que presentan otros que también son miscibles: poli(vinil metil éter) con poli(estireno), (57,58) poli(fluoruro de vinilideno) con poli(metacrilato de etilo) isotáctico, (59), poli(carbonato) con poli(caprolactona), (60), y otros que se mencionan en la referencia 2 (capítulo 5).

Finalmente, en la figura 12 se observa que la separación de fases ocurre a temperaturas más bajas en mezclas más ricas en PEOP; en cambio, esta temperatura tiene valores mayores cuando las mezclas son más ricas en PVAc. Esta asimetría de la curva de separación de fases, se debe también a la diferencia de pesos moleculares de ambos polímeros (8) y se ha observado en otros sistemas poliméricos miscibles (59,61) de pesos moleculares diferentes, cuyas curvas muestran, invariablemente, el brazo menos elevado en la región rica en el componente de más bajo peso molecular, con la TCIS desplazada del centro de la curva hacia dicha región.

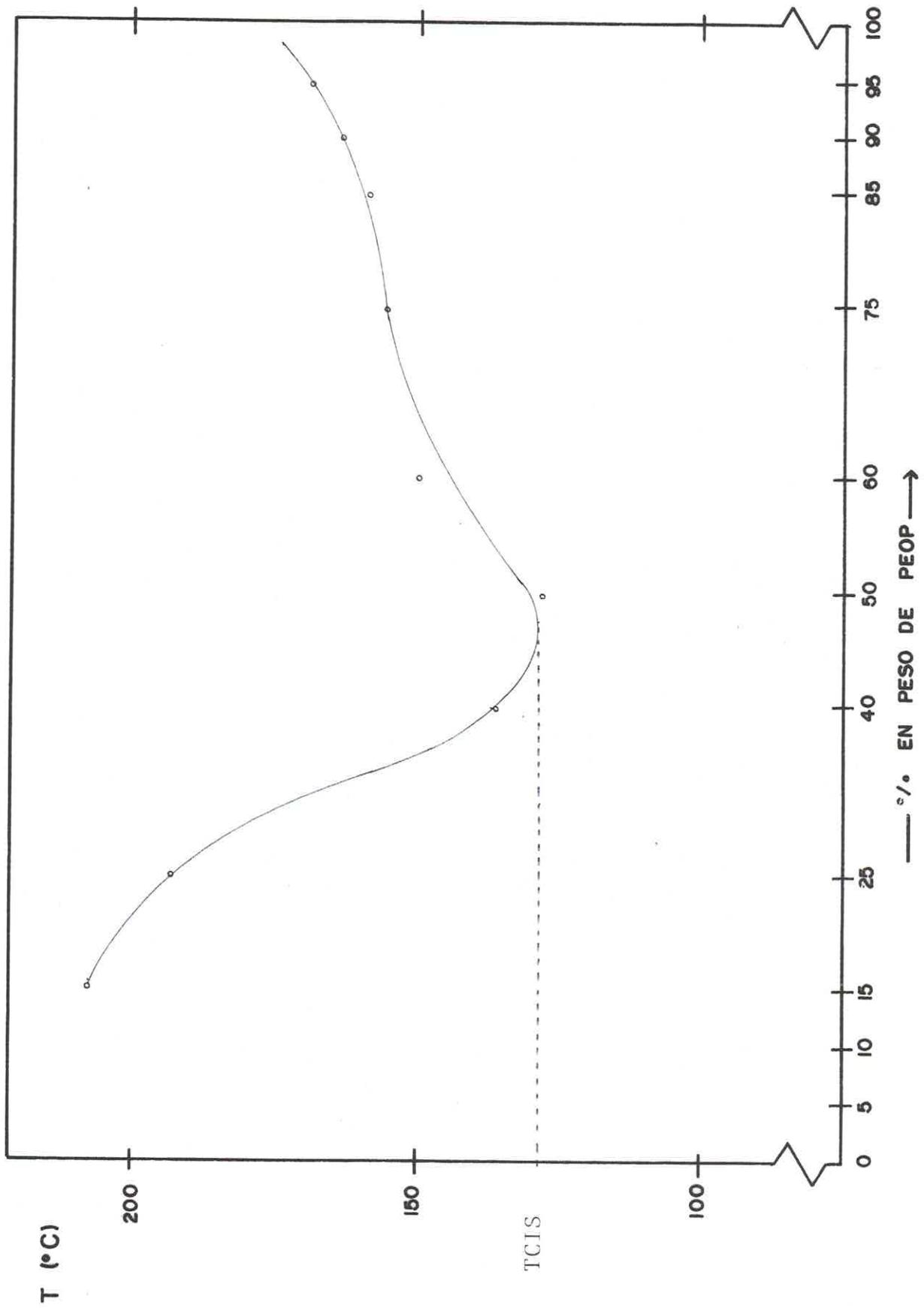


Figura 12. Curva de separación de fases, de mezclas PEOP(2)/PVAc, inducida por la temperatura.

## CAPITULO VI

### PREDICCIÓN DE LA MISCIBILIDAD POLIMERO-POLIMERO

En este capítulo se aplican algunos criterios, derivados de los modelos teóricos descritos en el capítulo III para predecir el grado de miscibilidad que dos polímeros - pudieran presentar. Los resultados se comparan entre sí, para cada par PEOP/polímero, haciendo énfasis en el sistema miscible PVAc/PEOP.

#### 1. MODELO SIMPLE DE FLORY-HUGGINS.

La ecuación (9) fue expresada, en términos del volumen  $V$  total de los dos polímeros, por Scott (42).

$$\Delta G_m = (RTV/V_r) \left[ (\phi_1/\alpha_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/\alpha_2) \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right] \quad (73)$$

donde  $V_r$  es el volumen de referencia, tomado lo más cerca- namente posible al valor del volumen molar de la unidad - repetitiva más pequeña,  $\alpha$  es el grado de polimerización y los demás parámetros tienen los significados usuales.

Las condiciones críticas del sistema, se encuentran aplicando a la ecuación (73), las siguientes igualdades - (a  $T$  y  $P$  constantes).

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} = \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \phi_1^3} = 0 \quad (74)$$

Las condiciones críticas obtenidas son:

$$(\chi_{12})_{\text{crít.}} = \frac{1}{2} \left[ 1/\sqrt{\alpha_1} + 1/\sqrt{\alpha_2} \right]^2 \quad (75a)$$

$$(\phi_1)_{\text{crít.}} = \frac{\sqrt{\chi_2}}{\sqrt{\chi_1} + \sqrt{\chi_2}} \quad (75b)$$

$$(\phi_2)_{\text{crít.}} = \frac{\sqrt{\chi_1}}{\sqrt{\chi_1} + \sqrt{\chi_2}} \quad (75c)$$

Estas ecuaciones muestran que los polímeros son incompatibles cuando los grados de polimerización son muy grandes, con  $(\chi_{12})_{\text{crít.}}$  muy pequeña, para valores positivos del calor de mezclado.

La espinodal del sistema ( a T y P constantes) se calcula a partir de:  $\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_1^2} = 0$ , y está expresada por la

siguiente ecuación:

$$(\chi_{12})_{\text{esp.}} = \frac{1}{2} \left[ 1/\chi_1 (\phi_1)_{\text{esp}} + 1/\chi_2 (\phi_2)_{\text{esp}} \right] \quad (76)$$

La binodal se calcula igualando los potenciales químicos de ambos polímeros en las dos fases coexistentes, monopríma y dipríma:

$$\ln \phi_1 + (1-x_1/x_2) \phi_2' + x_1 \chi_{12} (\phi_2')^2 = \ln \phi_1'' + (1-x_1/x_2) \phi_2'' + x_1 \chi_{12} (\phi_2'')^2 \quad (77a)$$

$$\ln \phi_2' + (1-x_2/x_1) \phi_1' + x_2 \chi_{12} (\phi_1')^2 = \ln \phi_2'' + (1-x_2/x_1) \phi_1'' + x_2 \chi_{12} (\phi_1'')^2 \quad (77b)$$

En principio, solamente se necesita conocer dos parámetros para calcular la compatibilidad de un par polimérico: Los parámetros de solubilidad y los pesos moleculares de ambos polímeros. El parámetro de solubilidad de un polímero se mide generalmente con dos métodos: a) Midiendo el grado de hinchamiento de una muestra de polímero entrecruzado con solventes; el parámetro de solubilidad del polímero  $\delta$ , es el del solvente donde aparece mayor hinchamiento; y, b) midiendo la viscosidad intrínseca de una

muestra de polímero soluble, asignándole el parámetro de solubilidad que corresponde al solvente en que dicha viscosidad resulte de mayor valor. Sin embargo, frecuentemente se obtienen valores diferentes, para un mismo polímero, dependiendo del método experimental usado. Krause (5) ha encontrado que es más conveniente usar los parámetros de solubilidad calculados, basándose en tablas de contribución de grupos químicos. Esto, en última instancia, se debe a que los efectos de polaridad, fuerzas intermoleculares, etc., están relacionadas con la densidad,  $\rho$ , del compuesto involucrado, de acuerdo con la fórmula usada para dichos cálculos del parámetro de solubilidad,  $\delta$ :

$$\delta = \rho \sum F_i / M \quad (78)$$

donde  $\sum F_i$  es la suma de todas las atracciones molares, de todos los grupos químicos, y  $M$  es el peso molecular de la unidad repetitiva.

A continuación se resume el procedimiento que sugiere Krause (5) para predecir la compatibilidad entre dos polímeros, usando el modelo de Flory-Huggins.

- a) Se calcula el parámetro de solubilidad de cada polímero. para ésto se usa la ecuación (78) y las tablas de  $F_i$  (ref. 5), ambas densidades se deben conocer a la temperatura de interés.
- b) Se calcula el parámetro de interacción de Flory-Huggins

Esto se consigue con la ecuación.

$$\chi_{12} = (V_r / RT) (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (79)$$

- c) Sí ambos polímeros son totalmente compatibles, se calcula el parámetro crítico de interacción,  $(\chi)_{crit.}$ , usando la ecuación (75a); el grado de polimerización  $x_1$  del -

polímero se calcula a partir de  $V$  (volumen molar) y  $V_r$  (volumen de referencia) con la ecuación:  $x_A = (\bar{V}/V_r)x$ , donde  $x$  es el grado de polimerización verdadero (experimental).

d) Se compara  $(\chi_{12})_{crit.}$ , obtenida en el inciso c, con  $\chi_{12}$  obtenida en b. Si  $\chi_{12} > (\chi_{12})_{crit.}$ , los dos polímeros serán incompatibles en alguna composición. En cuanto mayor sea la diferencia, más estrecho será el rango de composición en que sean compatibles.

e) Si se desea conocer solamente la compatibilidad de dos polímeros en una cierta composición, se usa la ecuación (76) para calcular  $(\chi_{12})_{esp.}$ ; si  $\chi_{12} \geq (\chi_{12})_{esp.}$ , probablemente pueda ocurrir una separación de fases en el sistema de la composición elegida. La ecuación (26) está en términos de fracción volumen, pero se pueden usar las fracciones en peso de cada polímero.

Estos cálculos son aproximados, por lo cual no siempre proporcionan resultados que concuerden con los experimentos. En general, esta aproximación es menos efectiva cuando se presentan interacciones fuertemente polares, o puentes de hidrógeno, entre las macromoléculas de ambos polímeros.

En la tabla XII se anotan los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Flory-Huggins a cada par PEOP/polímero.

TABLA XII. PARAMETROS DE INTERACCION DEL PEOP CON OTROS POLIMEROS.

PEOP	$\chi_{12}$	$(\chi_{12})_{crit.}$	$\Delta\chi = \chi_{12} - (\chi_{12})_{crit.}$
PVC	0.373	0.007	0.366
PS	0.493	0.092	0.400
PVAc	0.612	0.015	0.597
PMMA	0.612	0.006	0.604

De acuerdo con los resultados de la tabla XII, el PEOP es más incompatible con el PMMA y menos con el PVC; - el PVAc ocupa el tercer lugar en el orden de incompatibilidad, en algún grado. Sin embargo, los experimentos muestran que el sistema PVAc/PEOP es totalmente miscible. Esto permite afirmar que el modelo simple de Flory-Huggins no es aplicable en la predicción de la compatibilidad de los polímeros usados aquí; lo cual implica que pueden existir fuertes interacciones, entre los polímeros, no considerados en este modelo.

## 2. MODELO DE FLORY (ECUACION DE ESTADO).

En la teoría de Flory, cada componente de una mezcla está caracterizada por una ecuación de estado de tres parámetros característicos: la temperatura  $T^*$ , la presión  $p^*$ , y un volumen específico  $v_{\text{esp}}^*$ . El cálculo de estos parámetros característicos se efectuó usando las ecuaciones correspondientes, expresadas en el capítulo III de este trabajo, y siguiendo la secuencia bosquejada en el apéndice B. En este cálculo se requiere el uso de algunos parámetros experimentales; tales como el coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ , el volumen específico  $v_{\text{esp}}$ , el coeficiente de compresibilidad isotérmica  $\beta$ ; sin embargo, los datos experimentales son escasos (en el caso de  $\beta$ ) o presentan un rango apreciablemente amplio de valores (en el caso de  $\alpha$ ) de tal manera que no pueden ser usados para poner a prueba una teoría como la de Flory. Debido a ésto se estimaron los parámetros necesarios como se describe en el apéndice B.

La estimación de parámetros es una alternativa que, al ser aplicada con un mismo criterio para todos los polímeros, tiene la ventaja de generar valores comparables entre sí y de mayor confiabilidad, en ausencia de datos experimentales más uniformes.

En las tablas siguientes aparecen los valores de los parámetros calculados, para cada uno de los polímeros puros, que son necesarios en la aplicación del esquema predictivo de compatibilidad basado en la teoría de Flory.

TABLA XIII. PARAMETROS DEL PEOB CALCULADOS

$T, ^\circ\text{K}$	$v_{\text{esp}}^*, \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$\tilde{U}$ , adimensional	$T^*, ^\circ\text{K}$	$\beta, \text{bar}^{-1}$ ( $10^{-4}$ )	$p^*, \text{bar}$
300	0.6686	1.1727	6803	0.589	4566
350	0.6751	1.1975	7187	0.756	4328
400	0.681	1.2214	7574	0.970	4008
450	0.689	1.2444	7966	1.246	3646
500	0.696	1.2665	8360	1.599	3269

TABLA XIV. PARAMETROS DEL PMMA CALCULADOS.

$T, ^\circ\text{K}$	$v_{\text{esp}}^*, \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$U$ , adimensional	$T^*, ^\circ\text{K}$	$\beta, \text{bar}^{-1}$ ( $10^{-4}$ )	$p^*, \text{bar}$
300	0.763	1.174	6748	0.278	9814
350	0.770	1.200	7132	0.389	8533
400	0.778	1.223	7520	0.544	7257
450	0.787	1.247	7912	0.762	6049
500	0.794	1.269	8307	1.066	4983

TABLA XV. PARAMETROS DEL PS CALCULADOS

$T, ^\circ\text{K}$	$v_{\text{esp}}^*, \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$\tilde{v}, \text{adimensional}$	$T^*, ^\circ\text{K}$	$\beta, \text{bar}^{-1}$ ( $10^{-4}$ )	$p^*, \text{bar}$
300	0.827	1.168	6931	0.410	6340
350	0.835	1.192	7314	0.503	6254
400	0.843	1.216	7701	0.619	6056
450	0.852	1.239	8091	0.761	5747
500	0.862	1.260	8486	0.937	5376

TABLA XVI. PARAMETROS DEL PVAc CALCULADOS.

$T, ^\circ\text{K}$	$v_{\text{esp}}^*, \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$\tilde{v}, \text{adimensional}$	$T^*, ^\circ\text{K}$	$\beta, \text{bar}^{-1}$ ( $10^{-4}$ )	$p^*, \text{bar}$
300	0.7297	1.168	6931	0.514	5049
350	0.7371	1.192	7314	0.610	5170
400	0.7448	1.216	7701	0.724	5176
450	0.7528	1.239	8091	0.860	5090
500	0.7609	1.260	8486	1.020	4933

TABLA XVII. PARAMETROS DEL PVC CALCULADOS.

$T, ^\circ\text{K}$	$U_{\text{esp}}^*, \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$\tilde{U}$ , adimensional	$T^*, ^\circ\text{K}$	$\beta, \text{bar}^{-1}$ ( $10^{-4}$ )	$p^*$ , bar
300	0.6391	1.171	6845	0.296	8990
350	0.6454	1.196	7228	0.392	8244
400	0.6520	1.220	7616	0.520	7377
450	0.6588	1.242	8007	0.690	6497
500	0.6658	1.264	8401	0.914	5644

TABLA XVIII. COMPARACION POR DIFERENCIA DE PRESIONES CARACTERISTICAS  $/p_{\text{PEOP}}^* - p_{\text{polímero}}^*/$  DESDE 300 A 500  $^\circ\text{K}$ .

Polímero	Temperatura, $^\circ\text{K}$ .				
	300	350	400	450	500
PVAc	482	843	1169	1445	1664
PVC	4423	3917	3370	2851	2375
PMMA	5248	4206	3249	2404	1714
PS	1774	1927	2048	2102	2106

TABLA XIX: COMPARACION POR COCIENTE DE PRESIONES CARACTERISTICAS  $p_{PEOP}^*/p_{polímero}^*$  DESDE 300 a 500°K.

Polímero	Temperatura, °K				
	300	350	400	450	500
PVAc	0.90	0.83	0.77	0.71	0.66
PVC	0.50	0.52	0.54	0.56	0.58
PMMA	0.46	0.50	0.55	0.60	0.65
PS	0.72	0.69	0.66	0.63	0.60

TABLA XX. COMPARACION POR DIFERENCIA DE LAS TEMPERATURAS CARACTERISTICAS,  $/T_{PEOP}^* - T_{polímero}^*/$ , PARA TEMPERATURAS DESDE 300 a 500° K.

Polímero	Temperatura, °K				
	300	350	400	450	500
PVAc	128	127	127	125	126
PVC	41	41	41	41	41
PMMA	55	54	53	53	53
PS	128	128	127	126	125

TABLA XXI. COMPARACION POR COCIENTE DE LAS TEMPERATURAS CARACTERISTICOS,  $T_{PEOP}^* / T_{polímero}^*$  PARA TEMPERATURAS DESDE 300 a 500°K.

Polímero	Temperaturas. °K.				
	300	350	400	450	500
	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
PVAc	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
PVC	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
PMMA	1.007	1.007	1.007	1.007	1.006
PS	0.98	0.98	0.98	0.98	0.99

El criterio para predecir la miscibilidad entre polímeros, usando una ecuación de estado, es que cuanto mayor parecido tengan las ecuaciones de estado de compuestos distintos, más similares serán sus propiedades y, consecuentemente, mayor miscibilidad presentarán los compuestos en cuestión. La similitud de las ecuaciones de estado se analiza a través de la comparación de sus respectivos parámetros característicos, particularmente  $T^*$  y  $p^*$ ; sin embargo, las condiciones exactas de semejanza de dichos parámetros aún no se han determinado.

De acuerdo con resultados encontrados por McMaster (8) basado en la ecuación de estado de Flory, el criterio para predecir el grado de miscibilidad de mezclas de polímeros es el siguiente:

- a) Los valores negativos o pequeños valores positivos del parámetro de interacción  $\chi_{12}$  favorecen la miscibilidad. En el segundo caso, la mezcla miscible presentaría una curva de separación de fases, cóncava hacia arriba, con una temperatura crítica inferior de solución.

(similar a la del sistema PVAc/PEOP, figura 12).

- b) Los bajos pesos moleculares, de uno o de ambos polímeros, favorecen la mutua miscibilidad.
- c) La similitud de los coeficientes de expansión térmica,  $\alpha$ , o de sus temperaturas características, de ambos polímeros, favorece su miscibilidad. Así, cuando  $\chi_{12}=0$  se requiere que las respectivas  $\alpha$ 's no difieran más del 4 % ( $\Delta T^* < 200^\circ\text{K}$ ) para que se logre una miscibilidad significativa (8).
- d) Sí  $\alpha_1 < \alpha_2$ , o equivalente  $T_1^* > T_2^*$ , es necesario que  $P_1^* > P_2^*$  para que se presente algún grado de miscibilidad.

En general, para polímeros no-polares,  $\chi_{12} \geq 0$ , las condiciones que favorecen la miscibilidad son bajos pesos moleculares y temperaturas características similares. La combinación  $T_1^* > T_2^*$  y  $p_1^* > p_2^*$  es muy favorable, mientras que la combinación  $T_1^* > T_2^*$  y  $p_1^* < p_2^*$  es muy desfavorable. El efecto que el cociente  $s_1/s_2$  ejerce sobre la miscibilidad polimérica, no ha sido estudiado sistemáticamente; puesto que el número de sitios de contacto  $s_1$  y  $s_2$  de cada segmento de los polímeros aislados, o mezclados, está relacionado con la energía de interacción, no se cuenta con criterios bien determinados para predecir el comportamiento de la miscibilidad entre polímeros muy polares o que pudieran sufrir interacciones específicas.

De acuerdo con el criterio anterior (8) y que ha sido usado por Somani y Shaw (35), comparando los resultados de la tabla XX, los polímeros PVAc, PS, PVC y PMMA serían miscibles con el PEOP, cada uno por separado; pero en la tabla XXI se ve que el par PEOP/PMMA cumple la combinación desfavorable  $T_{\text{PEOP}}^*/T_{\text{PMMA}}^* > 1$  y  $P_{\text{PEOP}}^*/P_{\text{PMMA}}^* < 1$ . En resumen, aplicando la teoría de Flory, todos los polímeros probados, excepto el PMMA, tienen muchas posibilidades de ser miscibles con el PEOP,

siguiendo el orden:  $PVC > PVAc \approx PS$ , en el rango de temperaturas de 300 a 500°K.

Los resultados experimentales muestran que no se cumple el orden de miscibilidad predicho por la teoría de Flory, posiblemente debido a que se usaron valores de parámetros estimados; sin embargo, sí se predice que el sistema PVAc/PEOP sería, al menos, parcialmente miscible. Es muy probable que el modelo de Flory pueda predecir una miscibilidad total de este sistema, mediante la consideración del comportamiento del parámetro de interacción y su dependencia, tanto de la concentración como de la temperatura, e incluso de las posibles interacciones específicas que parecen existir en muchos sistemas poliméricos miscibles (2,4,62,63). Los esfuerzos que se han hecho en este sentido (8,64) generan ecuaciones complicadas debido a que los parámetros involucrados se interrelacionan, entre sí, de diversas formas y, consecuentemente, se requiere de numerosos cálculos.

Es deseable que existan valores experimentales, más uniformes y confiables, de los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $U$  específico, de mayor número de polímeros; pero, a pesar de esta carencia, usando los parámetros estimados, se puede lograr una apreciación cualitativa, muy útil, del grado de miscibilidad que dos polímeros pudieran manifestar; lo cual favorece el diseño de experimentos, más sistemáticos y eficaces, que proporcionen un conocimiento más profundo y preciso de los factores que determinan este fenómeno.

### 3) MODELO DE SANCHEZ-LACOMBE (ECUACION DE ESTADO).

Para el cálculo de los parámetros críticos de este modelo, se usaron los mismos valores de  $\alpha$ ,  $U$  específica y  $\beta$ , estimados para la aplicación del modelo de Flory. La secuencia de cálculos efectuados se incluye

en el apéndice B, y los valores obtenidos se encuentran en las tablas XXII-XXIX.

El criterio que se usó para predecir el grado de miscibilidad, basado en el modelo de Sanchez, es el siguiente (10):

Se calcula el cociente de temperaturas características,  $\tau$ , de ambos polímeros, de tal forma que resulte  $\tau > 1$ ; y si se observa el valor de  $\nu$ , se pueden tener dos casos:

a) Cuando se cumple que  $\tau > 1$  y  $\nu < 1$  simultáneamente, es muy desfavorecida la miscibilidad (el valor  $\nu < 1$  está asociado con  $\Delta H_m$  positivos).

b) Cuando  $\tau > 1$  y  $\nu > 1$ , el parámetro  $\zeta = \frac{\epsilon_{12}^*}{(\epsilon_{11}^* \epsilon_{22}^*)^{1/2}}$

debe cumplir las condiciones siguientes:

$$0.95 < \zeta < 1.0 \quad (80)$$

$$\text{y } \zeta > \zeta_{\min} = (3 + \tau) / 4 \tau^{1/2} \quad (81)$$

luego se asigna un valor que cumpla con las anteriores condiciones (80) y (81) y se calcula  $\nu_{\min}$  con la siguiente relación:

$$\nu_{\min} = 2(1 - \zeta \tau^{1/2}) / (3 + \tau - 4\zeta \tau^{1/2}) \quad (82)$$

finalmente, si el valor de  $\nu_{\text{calc}} = \frac{\nu_1^*}{\nu_2^*}$  es mayor que

$\nu_{\min}$ , la miscibilidad se favorece; y si  $\nu_{\text{calc}} < \nu_{\min}$ , la miscibilidad entre ambos polímeros es muy poco probable.

En la tabla XXX se anotan los resultados obtenidos mediante la aplicación del criterio anterior para predecir la miscibilidad entre polímeros, a 300 y 450°K respectivamente.

TABLA XXII. ESTIMACION DE LOS VALORES DE  $\bar{U}$  USANDO EL PRODUCTO  $T\alpha$  Y SU CORRELACION LINEAL DE ACUERDO CON LA TABLA I DE LA REF. 10, PAG. 124.

PEOP	PVAC		PVC		PMMA		PS		
	$\bar{U}$	$T\alpha$	$\bar{U}$	$T\alpha$	$\bar{U}$	$T\alpha$	$\bar{U}$	$T\alpha$	
0.1956	1.0779	0.1902	1.0749	0.1938	1.0769	0.1980	1.0792	0.1902	1.0749
0.2282	1.0957	0.2219	1.0923	0.2261	1.0946	0.2310	1.0972	0.2219	1.0923
0.2608	1.1136	0.2536	1.1096	0.2584	1.1122	0.2640	1.1153	0.2536	1.1096
0.2934	1.1314	0.2853	1.1270	0.2907	1.1299	0.2970	1.1334	0.2853	1.1270
0.3260	1.1493	0.3170	1.1443	0.3230	1.1476	0.3300	1.1515	0.3170	1.1443

TABLA XXIII. PARAMETROS CARACTERISTICOS DE LA TEORIA DE SANCHEZ PARA EL PEOP.

$T, ^\circ K$	$T^*, ^\circ K$	$U_{esp}$ $cm^3 g^{-1}$	$U_{esp}^*$ $cm^3 g^{-1}$	$\beta, bar^{-1}$ ( $10^{-5}$ )	$p^*, bar$	$V^*$ $cm^3/mol$	$r$
300	608.1	.784	.727	5.89	3858.1	13.106	527
350	669.0	.809	.738	7.56	3622.8	15.353	459
400	723.1	.833	.748	9.70	3331.4	18.046	396
450	771.6	.858	.758	12.46	3013.7	21.287	339
500	815.5	.882	.767	16.00	2692.0	25.188	290

TABLA XXIV. PARAMETROS CARACTERISTICOS DE LA TEORIA DE SANCHEZ PARA EL PVAc.

$T, ^\circ K$	$T^*, ^\circ K$	$U_{esp}$ $cm^3 g^{-1}$	$U_{esp}^*$ $cm^3 g^{-1}$	$\beta, bar^{-1}$ ( $10^{-5}$ )	$p^*, bar$	$V^*$ $cm^3/mol$	$r$
300	614.4	.853	.793	5.14	4272.6	11.956	5027
350	676.5	.879	.805	6.10	4336.5	12.970	4701
400	731.8	.906	.816	7.24	4308.7	14.122	4384
450	781.7	.933	.827	8.60	4212.9	15.427	4067
500	826.6	.959	.838	10.02	4065.8	16.903	3759

TABLA XXV. PARAMETROS CARACTERISTICOS DE LA TEORIA DE SANCHEZ PARA EL PVC.

T, °K	T*, °K	$U_{\text{esp}}$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$U_{\text{esp}}^*$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$\beta, \text{bar}^{-1}$ ( $10^{-5}$ )	$p^*, \text{bar}$	$V^*$ $\text{cm}^3/\text{mol}$	r
300	610.3	.748	.695	2.96	7599.6	6.677	6796
350	671.4	.772	.705	3.92	6906.4	8.083	5698
400	726.0	.795	.715	5.20	6144.2	9.824	5757
450	774.9	.818	.724	6.90	5379.2	11.978	3952
500	819.1	.842	.733	9.15	4649.3	14.649	3273

TABLA XXVI. PARAMETROS CARACTERISTICOS DE LA TEORIA DE SANCHEZ PARA EL PMMA.

T, °K	T*, °K	$U_{\text{esp}}$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$U_{\text{esp}}^*$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$\beta, \text{bar}^{-1}$ ( $10^{-5}$ )	$p^*, \text{bar}$	$V^*$ $\text{cm}^3/\text{mol}$	r
300	605.4	.897	.831	2.78	8285.5	6.076	4315
350	665.7	.925	.843	3.89	7141.0	7.750	3429
400	719.3	.953	.854	5.45	6027.1	9.923	2717
450	767.3	.981	.865	7.62	5005.1	12.746	2143
500	810.6	1.009	.876	10.67	4103.4	16.425	1683

TABLA XXVII. PARAMETROS CARACTERISTICOS DE LA TEORIA DE SANCHEZ PARA EL PS.

$T, ^\circ K$	$T^*, ^\circ K$	$v_{esp}$ $cm^3 g^{-1}$	$v_{esp}^*$ $cm^3 g^{-1}$	$\beta, bar^{-1}$ ( $10^{-5}$ )	$p^*, bar$	$V^*$ $cm^3/mol$	$r$
300	614.4	.966	.899	4.10	5365.8	9.520	8246
350	676.5	.996	.912	5.03	5256.2	10.700	7440
400	731.8	1.026	.925	6.20	5040.4	12.071	6694
450	781.7	1.057	.938	7.62	4756.6	14.663	5989
500	826.6	1.087	.950	9.37	4430.6	15.512	5343

TABLA XXVIII. DIFERENCIA Y COCIENTE DE TEMPERATURAS CARACTERISTICAS  $T^*$  DESDE  $300^{\circ}$  K HASTA  $500^{\circ}$  K, PARA CADA PAR PEOP-POLIMERO.

	$T = T_{PEOP}^* - T_{polimero}^*$					$T_{PEOP}^* / T_{polimero}^*$				
Polimero	300	350	400	450	500	300	350	400	450	500
PVAc	6	7	8	10	10	0.990	0.990	0.990	0.990	0.990
PVC	2	2	3	3	3	0.997	0.997	0.996	0.996	0.996
PMMA	3	4	4	4	6	1.006	1.005	1.005	1.005	1.007
PS	6	7	8	10	10	0.990	0.990	0.990	0.990	0.990

TABLA XXIX: DIFERENCIA Y COCIENTE DE PRESIONES CARACTERISTICA.  $p^*$ , DESDE 300 HASTA 500° K, PARA CADA PAR PEOP-POLIMERO.

Polímero	$P = / P_{PEOP}^* - P_{polímero}^*$					$P_{PEOP}^* / P_{polímero}^*$				
	300	350	400	450	500	300	350	400	450	500
PVAc	441	714	977	1199	1374	0.90	0.83	0.77	0.71	0.66
PVC	3741	3284	2813	2366	1957	0.50	0.52	0.54	0.56	0.58
PMMA	4427	3518	2696	1991	1411	0.47	0.50	0.55	0.60	0.65
PS	1508	1633	1709	1724	1739	0.71	0.68	0.66	0.63	0.60

TABLA XXX. COMPARACION DE PARAMETROS CARACTERISTICOS DE LA TEORIA DE SANCHEZ-LACOMBE,  $\tau = T_1^*/T_2^*$ ,  $\nu = \nu_1^*/\nu_2^*$ , Y UN PARAMETRO ADIMENSIONAL  $\zeta = \epsilon_{12}^* / (\epsilon_{11}^* \epsilon_{22}^*)^{1/2}$ .

PAR	$\tau$	$\zeta_{\text{min.}}$	$\zeta_{\text{supuesta}}$	$\nu_{\text{min.}}$	$\nu_{\text{calc.}}$	$\nu_{\text{min}} - \nu_{\text{calc.}}$
(300°K)						
PVAC/PEOP	1.010	<sup>350°K</sup> (0.997)	(0.999)	(3.050)	0.913 (1.090)	
PVC/PEOP	1.013				0.509	
PEOP/PMMA	1.004	0.999	0.9995	1.506	2.157 (0.875)	-0.651
PS/PEOP	1.010				0.726 (1.237)	
(450°K)						
PVAC/PEOP*	1.013				0.724	
PVC/PEOP	1.004				0.562	
PEOP/PMMA	1.006	0.998	0.999	2.022	1.670	0.352
PS/PEOP	1.013				0.641	

En general las temperaturas características, obtenidas con la teoría de Sanchez, son ligeramente inferiores ( $\sim 25^{\circ}\text{K}$ ) a los valores informados en la literatura (10,35), excepto para el PVAc, cuya  $T^*$  obtenida es mayor en  $50^{\circ}\text{K}$ ; en el caso de las presiones características, los valores obtenidos son superiores hasta en  $600^{\circ}\text{K}$  a los informados (10). Estas discrepancias se pueden atribuir a que no se han usado los mismos valores, de los parámetros necesarios, para el cálculo de los parámetros característicos. No se dispone de parámetros característicos del PEOP en la literatura, por lo que no es posible efectuar ninguna comparación al respecto.

Un análisis de la tabla XXX muestra que los polímeros PVAc, PVC, PS, de acuerdo con la teoría de Sanchez, no pueden presentar miscibilidad entre sí; en cambio, el par PMMA/PEOP sí mostraría miscibilidad en algún grado a bajas temperaturas, pero no a temperaturas de  $400^{\circ}\text{K}$ , aproximadamente.

Por otro lado, los resultados experimentales obtenidos en la parte central de esta investigación muestran que el sistema PVAc/PEOP es miscible en todo el rango de composiciones; contradiciendo la esperada inmiscibilidad de este par, si se consideran los resultados de la teoría de Sanchez (tabla XXX). El hecho de que el sistema PVAc/PEOP presente separación de fases inducida por la temperatura, con una temperatura crítica inferior de solución, TCIS, haría que se clasificara dentro del tipo de sistemas poliméricos que tendrían una entalpía de mezclado negativa (10).

#### 4) COMPARACION DE LAS PREDICCIONES TEORICAS.

##### a) Teoría de Flory-Huggins.

Con esta teoría se predice que todos los polímeros usados presentarán inmiscibilidad, en alguna compo-

sición, con el PEOP; el par que menor inmiscibilidad presentaría, de acuerdo con este modelo, sería el PEOP/PVC; pero su aplicación es poco útil, puesto que no se conoce con exactitud la disminución del valor del parámetro de solubilidad respecto de la temperatura; además de otras razones ya mencionadas.

b) Teorías de Flory y de Sanchez.

La temperatura característica,  $T^*$ , calculada con el modelo de Flory, aumenta aproximadamente en 70 grados por cada  $10^{\circ}\text{K}$  de aumento en  $T$ ; mientras que la presión característica disminuye ligeramente. Cuando se aplicó el criterio de predicción de Flory (descrito en este mismo capítulo) se encontró que el par PEOP/PMMA debería ser inmisible; y, al contrario de esta predicción, dentro del modelo de Sanchez este sistema es el único que podría ser miscible en algún grado.

Respecto a los demás sistemas, estudiados en este trabajo, el modelo de Flory concuerda más con los resultados experimentales; puesto que predice un cierto grado de miscibilidad en sistemas, como el PEOP/PVC, que aparentemente presentaron tal comportamiento, al menos con cantidades muy pequeñas de PEOP; además de predecir, cualitativamente, la miscibilidad del par PVAc/PEOP; lo cual definitivamente se contradice con las predicciones derivadas del modelo de Sanchez.

Somani y Shaw (35) aplicaron las teorías de Flory y de Sanchez para predecir el grado de miscibilidad de seis polímeros con el poliestireno. Así, mientras que la teoría de Flory desfavorecía solamente a uno de los pares (PS/PMMA), la teoría de Sanchez predecía inmiscibilidad de todos los pares poliméricos estudiados. En este sentido, los resultados obtenidos para el PEOP con otros polímeros, son similares a los mencionados (35), ya que la teoría de Sanchez predice alguna misci-

bilidad para un par (PEOP/PMMA), mientras que la Flory solamente señala como inmiscible un par que es, casualmente, el PEOP/PMMA.

Si se pretendiera comparar más rigurosamente el poder predictivo de las teorías de Flory y de Sanchez, se debería disponer de valores experimentales más confiables de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\nu$  específico; y de esta forma conocer con mayor precisión, no solamente cuál de ellas es más útil, sino también sus limitaciones y alcances que ambas tengan en el estudio de conocidas mezclas poliméricas, cuya miscibilidad se atribuye a la presencia de interacciones específicas entre grupos polares presentes en una y otra cadena, respectivamente, de los componentes diferentes (4,5,62).

En este mismo contexto, se sabe que la presencia de un grupo carbonilo en una cadena, y de un grupo fenileno en la de otro polímero, favorece la miscibilidad de ambos, posiblemente por interacción del carbonilo con la nube electrónica  $\pi$  del fenileno (7). Dicha interacción ha sido probada mediante métodos cuánticos (63) usando compuestos sencillos como modelo. Tomando en cuenta estos resultados, se podría argumentar que la miscibilidad entre el PEOP y PVAc es causada por una interacción de tipo carbonilo-fenileno (las estructuras químicas correspondientes están en la tabla I); sin embargo, este mismo argumento no es válido en el caso del PMMA, pues el grupo carbonilo de éste se encuentra estéricamente impedido. El PVC es miscible con varios poliésteres (65) como la poli(caprolactona) y el poli(hexametileno-sebacato), y es susceptible de formar puentes de hidrógeno con el carbonilo de éstos (2); por lo cual se podría esperar cierto grado de miscibilidad con el PEOP.

En el caso del PS, también se podría esperar una interacción del fenilo con los carbonilos del PEOP, favoreciéndose la miscibilidad. Todas estas posibilidades

deben considerarse conjuntamente con otros factores, - como la conformación de la cadena y su influencia en la mayor o menor interacción de una cadena con otra en una mezcla polimérica (66).

Finalmente, el uso de los modelos de Flory y de Sanchez en la predicción del grado de miscibilidad entre polímeros, debe ser acompañado de un análisis más detenido de los factores que se han mencionado, para lograr resultados más satisfactorios en el campo de mezclas poliméricas.

## CAPITULO VII

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Durante el desarrollo de la presente investigación se realizaron, principalmente, tres actividades: 1) exploración de la compatibilidad del poli(orto-ftalato de etileno) con diversos polímeros vinílicos de importancia industrial, 2) estudio de la mezcla polimérica PEOP/PVAc que - mostró miscibilidad en todo el rango de composición, y - 3) aplicación de los modelos de Flory-Huggins, de Flory y de Sanchez, en la predicción del grado de miscibilidad de los polímeros estudiados. En base a los resultados logrados en los tres aspectos de este trabajo, se obtuvieron - las siguientes conclusiones:

1. El poli(orto-ftalato de etileno) obtenido tiene un peso molecular elevado.
2. Los polímeros: PMMA, PS y PVC, pese a no ser miscibles - en rigor con el PEOP, lo retienen y son moderadamente plastificados por éste, por lo que estructuras químicas poliméricas similares pueden mejorar y acentuar la miscibilidad.
3. El poli(orto-ftalato de etileno), de alto y bajo peso - molecular, es miscible con el poli(acetato de vinilo) en todo el rango de composiciones, acompañado de una - densificación que se intensifica en la región 70-80 % de PEOP.
4. El sistema PVAc/PEOP de alto peso molecular presenta el fenómeno de separación de fases inducida por la temperatura, mostrando una temperatura crítica inferior de solución.

5. Parece probable que el sistema PVAc/PEOP sea miscible debido a posibles interacciones específicas de grupos polares presentes en ambos polímeros, a pesar de que éstas no parecen reflejarse en los espectros de infrarrojo de las mezclas.
6. La nueva ecuación de estado de Flory predice mejor, desde un punto de vista cualitativo, el comportamiento de la miscibilidad en los polímeros estudiados, comparada con la teoría de Flory-Huggins y la de Sanchez.

En base a los resultados logrados en este trabajo y considerando las conclusiones anteriores, para la continuación de investigaciones subsecuentes en esta misma dirección, se recomienda lo siguiente:

1. Efectuar estudios más detallados de mezclas de PS, PMMA y PVC, respectivamente, con PEOP para investigar más precisamente el grado de plastificación que éste último le cause a los primeros, usando técnicas como DSC y otras.
2. Extender el estudio de polímeros con estructura química similar a la del PEOP para diseñar productos más compatibles y plastificantes del PVC.
3. Realizar estudios de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), análisis dinámico mecánico (DMA) y microscopía electrónica con tinción de fases para caracterizar, de forma más precisa, el sistema PVAc/PEOP.
4. Determinar, experimentalmente y en condiciones similares, los parámetros necesarios para efectuar los cálculos.

los de acuerdo a ambos modelos (de Flory y de Sanchez) e, incluso, comparar sus resultados con los que se puedan obtener usando otras ecuaciones de estado, como la de Simha, que pueden extenderse a la región vítrea (67).

5. La aplicación industrial del PEOP, utilizado como plastificante del PVAc, debe ser seriamente considerada, - pues los plastificantes compatibles con éste, y que actualmente se usan, son relativamente escasos.

APENDICE A

FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS

1. Soluciones Ideales, (39,40)

Cualquier cantidad molar parcial  $\bar{X}_i$  para una solución, se define como (41):

$$\bar{X}_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad j \neq i \quad (\text{A.1})$$

Donde  $n_i, n_j \dots$  representan el número total de moles de cada componente de la solución, y X es una propiedad total de la misma.

La energía libre de Gibbs para una solución se expresa como función de la presión p, de la temperatura T y de la composición de la misma solución:

$$G = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_j) \quad (\text{A.2})$$

La diferencial total de la ecuación (A.2) es:

$$dG(\text{solución}) = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_j} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_j} dP + \sum_{i=1}^j \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} dn_i, \quad i \neq j \quad (\text{A.3})$$

De acuerdo con la definición expresada por la ecuación (A.1), se tiene:

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \mu_i \quad (\text{A.4})$$

Esta cantidad molar parcial es el potencial químico  $\mu_i$ , del  $i$ -ésimo componente de la solución. Substituyendo la ecuación (A.4) en (A.3) y usando las equivalencias de las derivadas parciales,  $(-\frac{\partial G}{\partial T})_P = -S$  y  $(\frac{\partial G}{\partial P})_T = V$ , tenemos:

$$dG = -Sdt + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (A.5)$$

Otras cantidades molares parciales se definen, a composición constante, como:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_i \quad (A.6)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_i \quad (A.7)$$

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (A.8)$$

Una solución ideal es aquella en que la actividad  $a_i$  de cualquier componente  $i$  es igual a su fracción mol  $x_i$ , en todo el rango de composición y cualquier presión y temperatura arriba de cero.

$$a_i = x_i \quad (0 \leq x_i \leq 1) \quad (A.9)$$

Por otro lado, la fugacidad,  $f$ , de un componente de una solución ideal, es proporcional a su fracción mol, en las mismas condiciones en que se cumple la igualdad (A.9):

$$f_i = f_i^0 x_i \quad (A.10)$$

donde  $f_i$  es constante para temperatura y presión dadas. La fugacidad, expresada en términos de la energía libre molar parcial es:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln f_i = RT d \ln x_i \quad (A.11)$$

integrando la ecuación (A.11) entre dos composiciones se tiene:

$$\bar{G}_i'' - \bar{G}_i' = RT \ln \frac{x_i''}{x_i'} \quad (\text{A.12})$$

Si una de estas composiciones es el componente puro con  $x_i=1$  y energía libre  $G_i^0$ , se tiene:

$$\bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln x_i \quad (\text{A.13})$$

Puesto que la idealidad de la solución se cumple a cualesquiera presión y temperatura, al derivar la ecuación (A.13) respecto de la presión o de la temperatura, y usando las ecuaciones (A.6) y (A.7), se tiene, respectivamente:

$$\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} - \frac{\partial G_i}{\partial P} = \bar{V}_i - V^0 = 0 \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} - \frac{\partial G_i}{\partial T} = -\bar{S}_i + S_i - R \ln x_i \quad (\text{A.15})$$

y combinando estos resultados con la ecuación (A.13) se obtiene:

$$\bar{H}_i - H_i = (\bar{G}_i - G_i) + T(\bar{S}_i - S_i) = 0 \quad (\text{A.16})$$

En la ecuación (A.14) se ve que el volumen molar parcial es igual al volumen molar del componente puro; y puesto que esto se cumple para todos los componentes de la solución ideal, no hay ningún cambio de volumen de los componentes al mezclarse para formar la disolución. En la ecuación (A.16) se expresa que el calor de mezclado es cero.

Finalmente para la entropía de una mol de una solución ideal binaria (por ejemplo) es mayor que la de sus

componentes puros, en la cantidad expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta S = x_1 (\bar{S}_1 - S_1) + x_2 (\bar{S}_2 - S_2) = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (\text{A.17})$$

El comportamiento termodinámico de las soluciones de macromoléculas presenta grandes desviaciones respecto del modelo de Soluciones ideales, por lo que es necesario definir las propiedades de exceso,  $\Delta X_m$ , en la mezcla. En términos generales, estas propiedades se definen como:

$$X \equiv \sum_i n_i X_i^o + \Delta X_m \quad (\text{A.18})$$

Donde  $X_i$  es la propiedad del componente puro  $i$ . De la ecuación (A.3) se obtiene la cantidad molar parcial que se requiera aplicando la definición dada por la ecuación (A.1):

$$X_i = X_i^o + \left( \frac{\partial \Delta X_m}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad j \neq i \quad (\text{A.19})$$

El potencial químico,  $\mu_i$ , del componente  $i$ , se obtiene a partir de la ecuación (A.19).

$$\mu_i = \mu_i^o + \left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad j \neq i \quad (\text{A.20})$$

Donde  $\mu_i$  es el potencial químico estándar del componente  $i$ , y  $\Delta G_m$  es la energía libre de Gibbs de mezclado de la solución. A partir de la relación de  $G$  con la entalpía total  $H$ , la entropía total  $S$ , y la temperatura absoluta  $T$  de la solución, se tiene:

$$\begin{aligned} G &= \sum_i n_i G_i^o + \Delta G_m \\ &= \sum_i n_i \bar{H}_i^o - T \sum_i n_i \bar{S}_i^o + \Delta H_m - T \Delta S_m \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Para soluciones ideales, los primeros dos términos del miembro derecho de la ecuación (A.21) son su correspondiente energía libre de solución ideal:  $G^0 = \sum_i n_i \bar{G}_i^0$ ; mientras que los dos términos restantes constituyen la energía libre de mezclado:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (\text{A.22})$$

La miscibilidad espontánea ocurre cuando:

$$\Delta G_m < 0 \quad (\text{A.23})$$

$$\text{y} \quad \left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right) > 0 \quad (\text{A.24})$$

Si se trata de una solución de dos componentes,  $\phi_2$  es la fracción de volumen del componente 2. Las ecuaciones (A.23) y (A.24) son condiciones necesarias y suficientes - que debe cumplir un sistema binario para formar una solución homogénea.

En la fig. A.1. se ilustran las condiciones (A.23) y (A.24), donde la curva A representa cualquier sistema inmiscible, B y C representan sistemas miscibles; sin embargo en la región C hallamos una curvatura negativa, es decir que no se cumple la ecuación (A.24); aquí el sistema se encuentra en un estado inestable y posiblemente puede evolucionar hacia valores de  $\Delta G_m$  más negativos, separándose en dos fases, (1).

La ecuación (A.22) implica grandes problemas en la evaluación de los términos entálpicos y entrópicos; esto ha provocado el desarrollo de diversos modelos que preten-

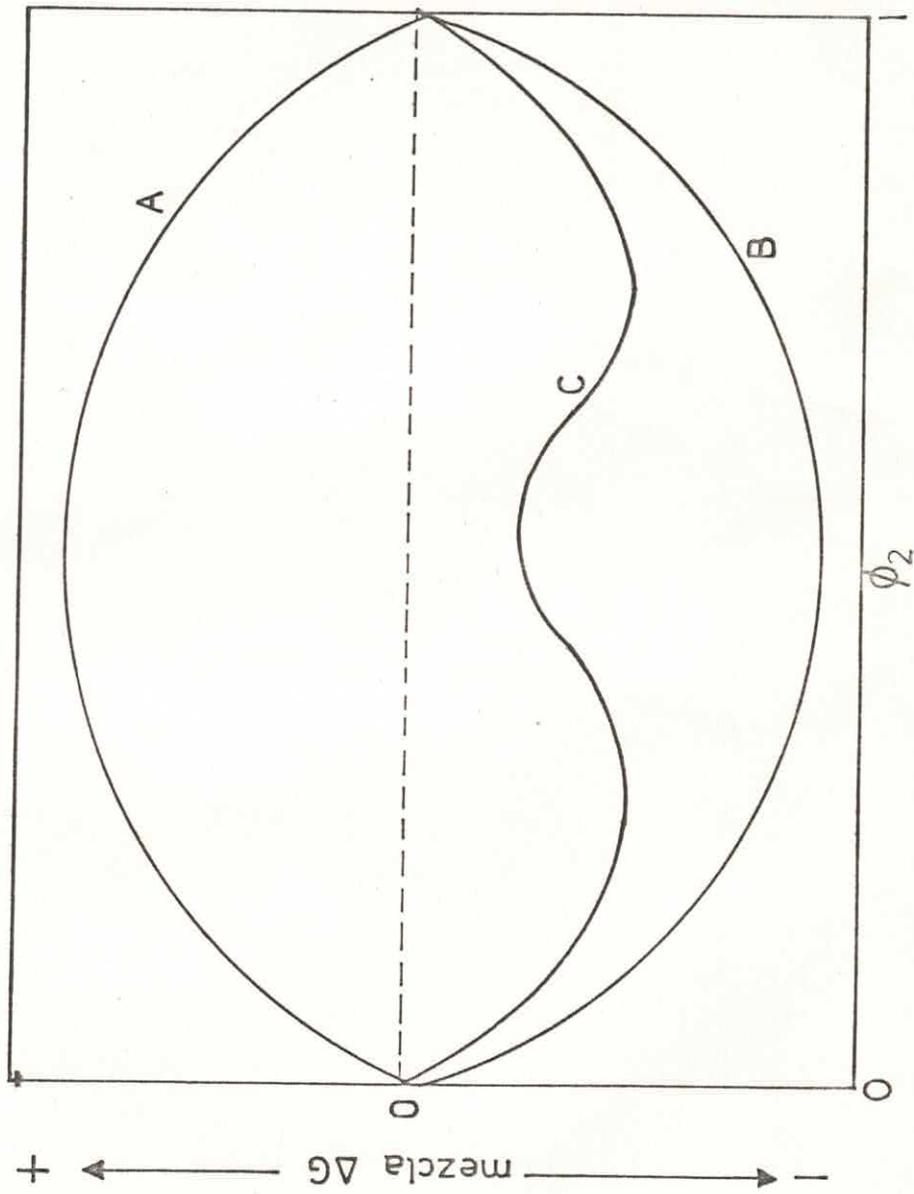


FIG.A.1. ENERGIA LIBRE DE MEZCLADO PARA DIFERENTES TIPOS DE SISTEMAS.

den resolver el problema para ciertos tipos de soluciones

En la tabla A.1. se enlistan las expresiones para la entalpía y la entropía derivadas de algunos modelos. - propuestos (39).

TABLA: A.1. ENTALPIAS Y ENTROPIAS PARA DIVERSOS TIPOS DE SOLUCIONES.

Tipo de solución	$\bar{H}_1 - H_1^O$	$\bar{S}_1 - S_1^O$	Observación
Ideal	0	$-R \ln x_1$	$\left\{ \begin{array}{l} a_1 = x_1 \\ v_1 \approx v_2 \end{array} \right\}$
Regular	+	$-R \ln x_1$	$\left\{ \begin{array}{l} a_1 > x_1 \\ v_1 \approx v_2 \end{array} \right\}$
Atérmica, no ideal	0	$> -R \ln x_1$	$\left\{ \begin{array}{l} a_1 < x_1 \\ v_2 \gg v_1 \end{array} \right\}$
Asociada (1 componente)	+	$> -R \ln x_1$	$a_1 > x_1$
Solvatada	-	$< -R \ln x_1$	$a_1 < x_1$

Dentro del modelo de Soluciones Regulares se ha originado el concepto de parámetro de solubilidad, cuya aplicación se ha extendido a soluciones poliméricas, y debido a ésto se comenta brevemente.

## 2. Teoría de Soluciones Regulares.

Esta teoría, desarrollada principalmente por Scatchard-Hildebrand (39,40) para compuestos de moléculas pequeñas, considera que:

- a) No hay cambio de la entropía cuando se transfiere, a la solución, una pequeña cantidad de uno de sus componentes a partir de una solución ideal de la misma composición, y,
- b) El volumen total de la solución no cambia.

La contribución entálpica de mezclado se define como:

$$\Delta H_m = RTn_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{A.25})$$

Donde R es la constante universal de los gases,  $n_1$  es número de moles del componente 1,  $\phi_2$  la fracción volumen del componente 2,  $\delta_1$  y  $\delta_2$  parámetros de solubilidad de los dos componentes, respectivamente.

La contribución entrópica combinatoria de mezclado se expresa como:

$$\Delta S_m^{\text{ideal}} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (\text{A.26})$$

En esta teoría solamente se requiere determinar un parámetro experimental; es decir, el parámetro de solubilidad  $\delta_i$  para cada componente i, cuya definición es:

$$\delta_i = (-E/V_i)^{1/2} \quad (\text{A.27})$$

Donde  $V_i$  es el volumen molar del líquido, y  $-E$  es la energía necesaria para evaporar el líquido a presión cero, (40). Este parámetro  $\delta_i$ , representa la densidad de energía cohesiva del componente  $i$  puro.

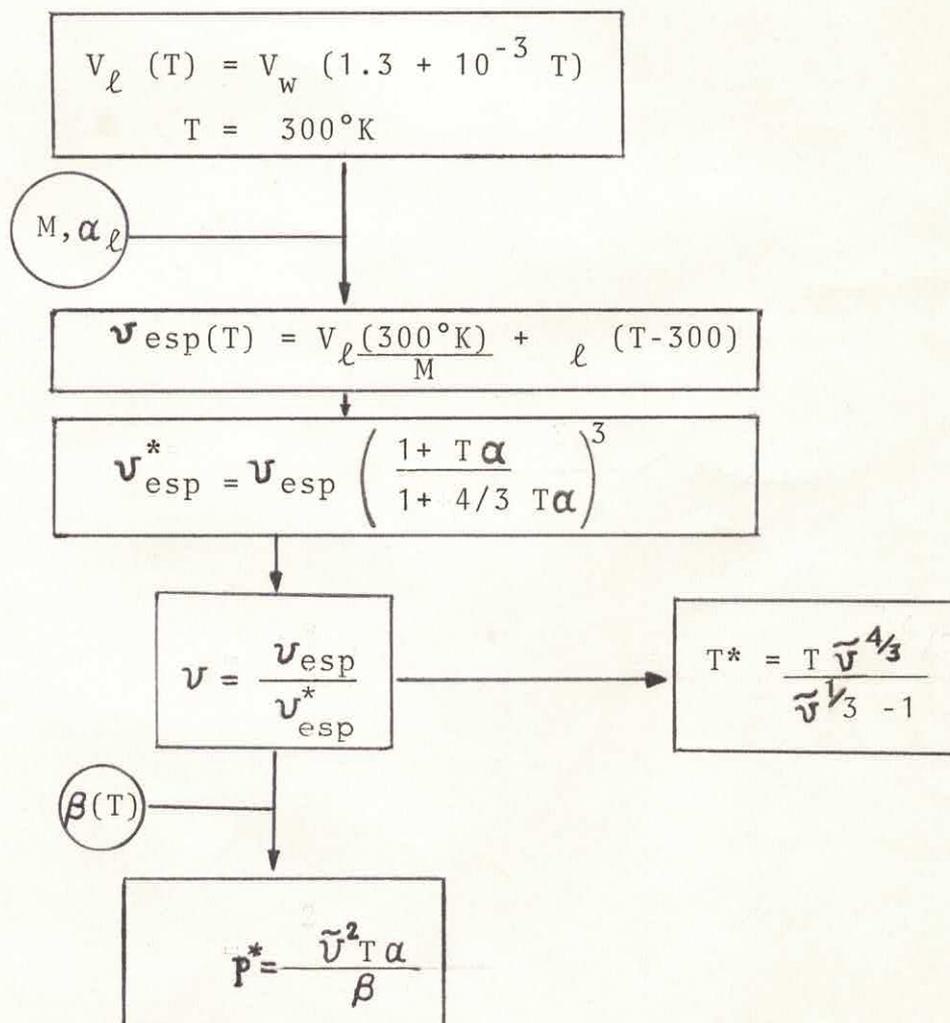
El esquema teórico anterior ha sido muy útil para soluciones cuyos componentes son de moléculas pequeñas; (39), pero tiene muchas limitaciones que evitan su generalización a todo tipo de componentes, a saber: a) las mezclas de componentes polares se comportan generalmente en forma no predicha por esta teoría; b) las grandes diferencias de tamaño en moléculas de los componentes provocan desviaciones respecto de lo predicho por la expresión de  $\Delta S_m^{\text{ideal}}$ ; y c) generalmente el volumen de una solución polimérica es menor que la suma de los volúmenes de los componentes puros. Estas tres circunstancias hacen que la teoría de Soluciones Regulares tenga muy poca aplicabilidad sobre los sistemas poliméricos en general.

## APENDICE B

CALCULO DE PARAMETROS CARACTERISTICOS (MODELOS DE FLORY Y SANCHEZ) Y ESTIMACION DE OTROS PARAMETROS NECESARIOS.

I.-SECUENCIA DE CALCULOS DE PARAMETROS CARACTERISTICOS PARA LOS POLIMEROS PEOP, PVAc, PVC, PMMA y PS.

1.- Modelo estadístico (ecuación de estado) de Flory.  
 Los parámetros característicos de cada polímero se calcularon usando las ecuaciones 21, 22 y 23, según la siguiente secuencia:



La primera ecuación del esquema anterior (pag.75, ref.49) usada para calcular el volumen molar del polímero líquido,  $V_\ell(T)$ , se deriva de la gráfica que modela la expansión térmica de los polímeros (figura B.1) y de las ecuaciones  $V_c(0) = 1.3V_w$  y  $E_\ell = 10 \times 10^{-4} V_w$  (pag. 69, ref. 49); donde  $V_w$  y  $V_c(0)$  son el volumen de Van der Waals y el del polímero totalmente cristalino a  $0^\circ\text{K}$ , respectivamente, y  $E_\ell$  es la expansividad térmica molar del polímero.

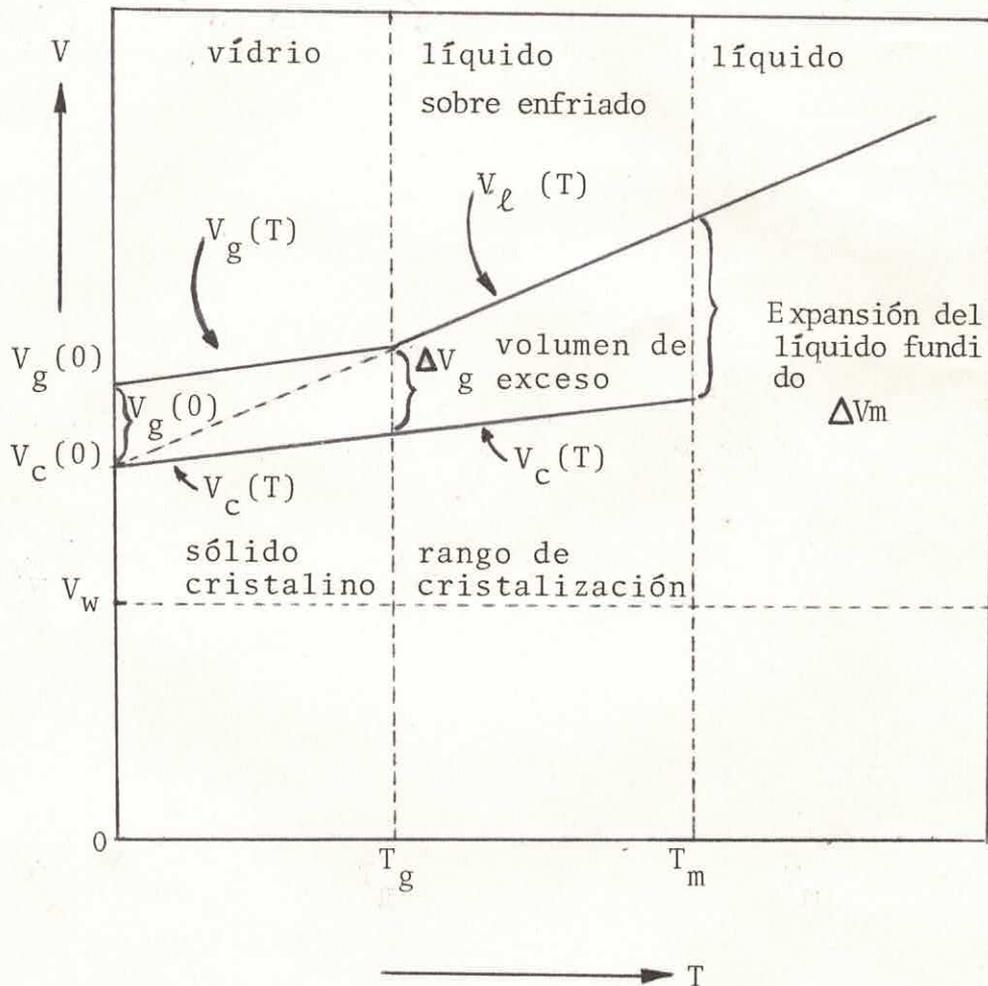


Figura B.1.- Modelo de la expansión térmica de polímeros  
(Fig. 4.4, pág. 69, ref. 49 )

El cálculo de  $V_\ell$  con la ecuación mencionada implica - que el volumen del polímero líquido se sigue contrayendo -- gradualmente con la disminución de la temperatura, incluso por debajo de su  $T_g$ ; ésto no ocurre realmente (vea Fig. B1) pero permite el cálculo de los parámetros característicos - con las ecuaciones de Flory y de Sanchez, aplicables única- mente a fluidos, en temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, y así se pueden comparar éstos parámetros de dos - polímeros miscibles en temperaturas ligeramente superiores a la  $T_g$  de sus mezclas, pero inferiores a la del polímero - de  $T_g$  mayor.

Los valores de  $V_w$  se tomaron de la Tabla 4.11 (ref.49) Luego se calculó el volumen específico con la ecuación -  $v_{\text{esp}}(T) = \frac{V_\ell (300 \text{ }^\circ\text{K})}{M} + \alpha_\ell (T-300)$ , donde  $M$  es el peso - molecular de la unidad repetitiva del polímero.

El coeficiente de expansión térmica se calculó con la ecuación  $\alpha_\ell = \frac{e_\ell}{v_{\text{esp}}(300)}$ , y se supuso independiente de la - temperatura;  $e_\ell$  es la expansividad térmica específica (Ta- bla 4.11, ref. 49).

El coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $\beta$ , se calculó con la ecuación siguiente:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{\frac{C}{b_1} \exp(b_2 t)}{\left[ 1 + \frac{p}{b_1} \exp(b_2 t) \right] \left[ C \ln \left( 1 + \frac{p}{b_1} \exp(b_2 t) \right) - 1 \right]} \quad (\text{B.1})$$

Donde  $V$  y  $p$  son volumen y presión, respectivamente, y las constantes  $C, b_1, b_2$  tienen un valor para cada polímero (Tabla B.1),  $t$  es la temperatura en grados celsius. La ecuación B.1 se obtuvo derivando, con respecto a  $p$ , la ecuación de Tait (pag.77, ref. 49) siguiente:

$$\frac{V(\mathbf{p}=1) - V(\mathbf{P})}{V(\mathbf{P}=1)} = C \ln \left[ 1 + \frac{\mathbf{P}}{b_1} \exp(b_2 T) \right] \quad (\text{B.2})$$

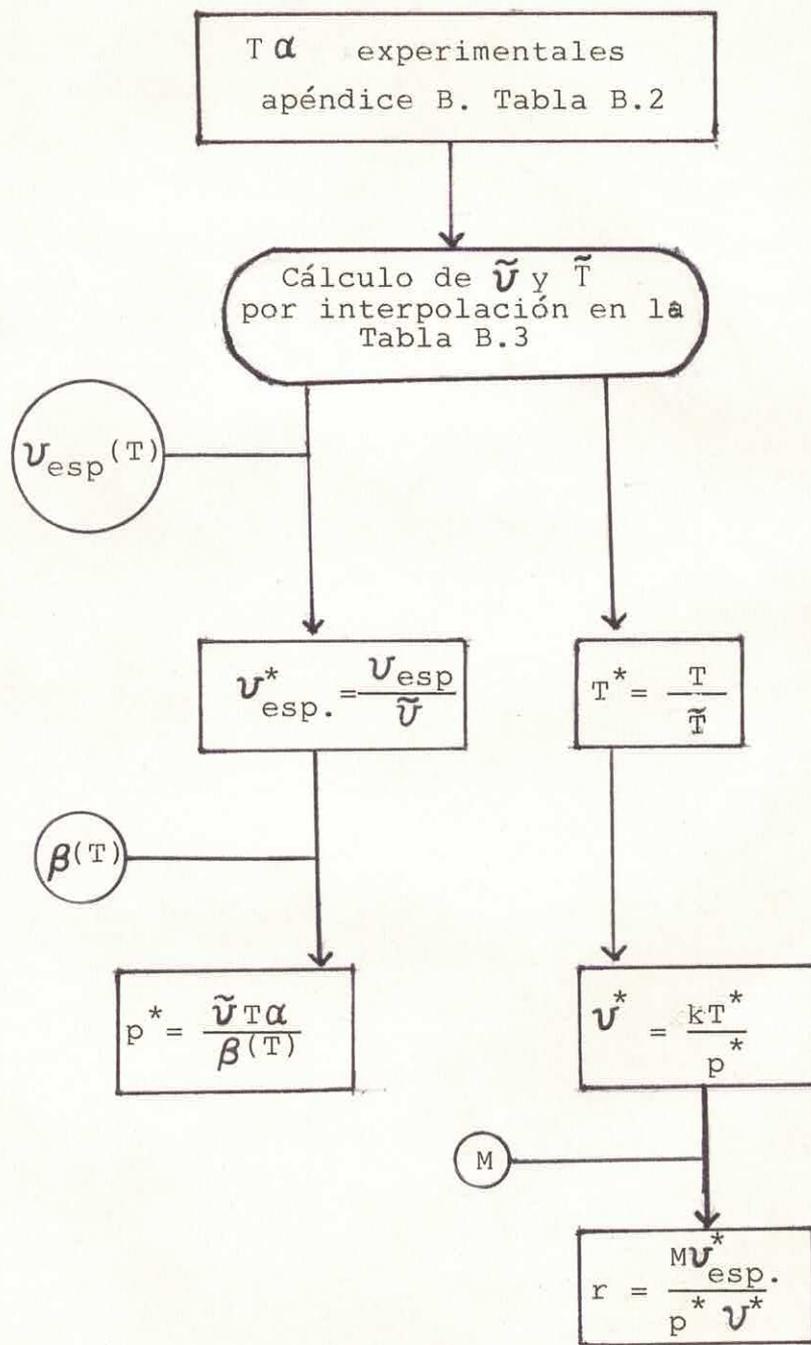
Tabla B.1 CONSTANTES DE LA ECUACION DE TAIT (B.2) PARA POLI-  
MEROS FUNDIDOS (Pag. 77, ref. 49).

POLIMERO	$C \times 10^2$	$b_1$ ( $10^3 \text{ bar}$ )	$b_2$ ( $10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )
P E O P	8.94	1.74(*)	5.00
P V A c	10.46	2.23	3.43
P V C	8.94	3.52	5.65
P M M A	8.94	3.85	6.72
P S	8.94	2.44	4.14

(\*) El valor de  $b_1$  se estimó a partir del módulo volumétrico  $B$  y la aproximación  $b_1 \approx 0.06B$ ; y el módulo volumétrico, a su vez, se calculó usando la función de Rao (Pag. 267, ref. 49)

## 2.- Modelo estadístico (ecuación de estado) de Sanchez-Lacombe.

El cálculo de los parámetros característicos de cada polímero se efectuó de acuerdo con la secuencia siguiente:



En el esquema anterior  $v_{\text{esp}}(T)$ ,  $\beta(T)$  y  $M$  tienen el mismo significado del esquema donde se usa el modelo de Flory.

TABLA B.2. VALORES TEORICOS DEL PRODUCTO  $T\alpha$  A PRESION ATMOSFERICA PARA VARIAS TEMPERATURAS REDUCIDAS (\*).

$\tilde{T}$	$\tilde{v}$	$T\alpha$
0.35	1.025	0.0831
0.40	1.039	0.1163
0.45	1.056	0.1534
0.50	1.075	0.1944
0.55	1.098	0.2388
0.60	1.123	0.2872
0.65	1.151	0.3396
0.70	1.183	0.3964
0.75	1.218	0.4581
0.80	1.258	0.5249
0.85	1.301	0.5976
0.90	1.349	0.6772

(\*) Esta Tabla se usa para determinar  $T^*$ ,  $\rho^*$  y  $v^*_{\text{esp}}$  para polímeros líquidos si se dispone de los valores experimentales de  $\rho$ ,  $\alpha$ , y  $\beta$  (o  $\gamma$ ), (pág.124, ref. 10).

## APENDICE C

### OTROS RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apéndice se describen algunos resultados interesantes que, a pesar de estar relacionados con los polímeros usados, no forman parte del texto central de la discusión de resultados de este trabajo.

- 1.- Mezclas binarias de PEOP(1) y PEOP(2), respectivamente, con estireno y polimerización "in situ".

El porcentaje de PEOP en el monómero fué de 50, 30, 20 y 10. En general, el PEOP no se disolvió completamente en el estireno, siendo más notoria esta insolubilidad para el PEOP(2) con peso molecular más alto; sin embargo la muestra que contenía 10% de PEOP(1), de bajo peso molecular, mostró una total solubilidad.

Después de la polimerización, las muestras de PEOP(2) mostraron dos fases transparentes, separadas por una interfase muy opaca de espesor apreciable.

Tomando en cuenta la diferencia de densidades de ambos polímeros, la fase inferior correspondería al PEOP Y la superior al PS formado; mientras que en la interfase, muy probablemente existen ambos polímeros formando una mezcla incompatible.

En el caso del PEOP(1) se observaron dos fase: una transparente (PEOP) y otra opaca (PS); y la muestra que contenía 10% de PEOP(1) solamente mostró una fase de ligera opacidad.

Estos resultados indican, grosso modo, que al polimerizar el estireno aparece un cierto grado de incompatibilidad entre el PEOP y el PS formado, la cual se hace más patente cuando el PEOP es de mayor peso molecular.

- 2.- Mezclas binarias de PEOP(1) y PEOP(2), respectivamente, con metacrilato de metilo y polimerización "in situ".

El PEOP, bajo y alto peso molecular, se disolvieron completamente en metacrilato de etilo, y después de la polimerización se obtuvieron muestras que, a simple vista parecen constituidas por una sola fase, aunque con opacidad que se intensifica a medida que aumenta el contenido de PEOP. Es notorio que la muestra que contenía - 10% de PEOP(1) mostrara una ligera opacidad y que, en general, todas las muestras PEOP/PMMA (polimerizado) - presentaron una gran resistencia al impacto al ser golpeadas con un martillo.

Estos resultados, a pesar de ser incompletos y de que - no provengan de mediciones bien controladas y precisas, alientan la posibilidad de obtener mezclas PEOP/PMMA mediante la técnica de disolución de PEOP con metacrilato de metilo y polimerización posterior, cuyas propiedades podrían ser dignas de estudiarse.

- 3.- Comportamiento de una muestra con 25% de PEOP(1), 25% de PEOP(2) y 50% de PVAc.

Cuando se calentó esta muestra para inducir la separación de fases, se observó esta separación en los 180°C; pero en calentamientos sucesivos la separación de fases ocurrió entre 145 y 155°C.

La primera separación de fases ocurrió en una temperatura cercana a la observada para muestras de 25% de PEOP(2) con 75% de PVAc; pero la segunda sucedió en una temperatura superior en 20°C, aproximadamente, a la TCIS - (figura 12) que corresponde a la composición de 50% de PEOP(2) con 50% PVAc; ésto es explicable si se toma en cuenta que la temperatura de separación de fases depende inversamente con el peso molecular de los polímeros,

y en el caso de esta mezcla (25:25:50) disminuyó el peso molecular del PEOP total, acompañado de un aumento en su polidispersidad. Este mismo efecto se ha observado - en otros sistemas miscibles (8,57).

#### 4.- Mezclas de PEOP(3) con PVAc.

Estas mezclas fueron sometidas a calentamiento hasta -  $300^{\circ}\text{C}$ , pero no se observó ninguna separación de fases. No se consideraron relevantes, para este trabajo, los - resultados que se pudieran obtener para este sistema, - puesto que el PEOP(3) era muy similar, a simple vista, al PEOP(1) que se estudió más detenidamente.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) P.J. Fory, "Principles of Polymer Chemistry"  
Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- 2) O. Olabisi, L.M. Robeson y M.T. Shaw, "Polymer Polymer Miscibility", Academic Press, N.Y. 1979.
- 3) C.F. Hammer, Macromolecules, 4, 69 (1971)
- 4) C.A. Cruz R., Ph.D. Dissertation, The University of Texas Austin, 1978.
- 5) S. Krause en "Polymer Blends".  
D.R. Paul y S. Newman (Eds.) Academic Press,  
N.Y., 1978, Vol. I, Cap.2.
- 6) E.L. McCaffery, "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", McGraw Hill, N.Y., 1970, pp. 57-67.
- 7) C.A. Cruz, et al., Macromolecules, 12, 726 (1979)
- 8) L.P. McMaster, Macromolecules, 6, 760 (1973)
- 9) P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 87 (9), 1833 (1965)
- 10) I.C. Sanchez en "Polymer Blends", D.R. Paul y S. Newman (Eds.) Academic Press, N.Y., 1978, Vol. I, Cap.3
- 11) D.R. Paul en "Polymer Blends", D.R. Paul y S. Newman (Eds.) Academic Press, N.Y., 1978, Vol.1, Cap.1.
- 12) H.A.J. Battaerd, J. Polym. Sci. : Symposium No.49, 149-157 (1975).

- 13) C. Vasile y I. A. Schneider, Europ. Polym J., 9 1063 (1973)
- 14) C. Sadron, Pure Appl. Chem., 4, 347 (1962)
- 15) L.H. Sperling, Polym. Preprints, 14 (2), 958 (1973)
- 16) H.C. Frish, et al., Polym. Sci, B1, 775 (1969).
- 17) D.R. Paul y J.W. Barlow, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C18, 109 (1980)
- 18) J.W. Barlow, D.R.Paul, Polym. Eng. Sci. 21 (15), 985 (1981).
- 19) A.R. Shultsz y B.M. Beach, Macromolecules 7, 902 (1974)
- 20) T. Murayama, J. Appl. Polym. Sci., 20, 2593-2596 (1976)
- 21) P.A. Marsh, et al., Rubber Chem. Technol. 41, 344(1968)
- 22) T. Inoue, et al., Polym Prepr., Am.Chem.Soc., Div. Polym Chem. 10, 538 (1969).
- 23) C. Vasile y L. A. Schneider, Europ. Polym. J. 7, 1205 (1965).
- 24) M.H. Walters y D.N. Keyte, Rubber Chem. Technol., 38 62 (1965).
- 25) M. Matsuo, C. Nozaki y Y. Jyo, Polym. Eng. Sci. 9, 197 (1969).
- 26) E. L. Thomas y Y. Talmon, Polymer 19, 225 (1978).

- 27) T.K. Kwe, T. Nishi y R.F. Roberts, Macromolecules 7, 667 (1974).
- 28) G.E. Maciel, N.M. Szeverenyi, T.A. Early y G.E. Myers, Macromolecules, 16 (4), 598-607 (1983).
- 29) D.F. Varnell, J.P. Runt y M.M. Coleman, Macromolecules, 14, 1359 (1981).
- 30) D.J. Blundell, et al., Polymer 15, 33 (1974).
- 31) W.A. Kruse, et al., Makromol. Chem. 177, 1145 (1976).
- 32) R. Hammel, W.J. Macknigth y F.E. Karasi, J. Appl. Phys. 46, 4199 (1975).
- 33) W. Wenig; F.E. Karasz y W.J. Macnight, J. Appl. Phys. 46, 4194 (1975).
- 34) P.K.C. Pilla; , B.K. Gupta y M. Goel, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 19, 1461 (1981)
- 35) R.H. Somani y M.T. Shaw, Macromolecules, 14, 1549 (1981).
- 36) C.P. Doubé y D.J. Walsh, Europ. Polym. J. 17, 63 (1981).
- 37) P.J.Flory y W.R. Krigbaum, J.Chem. Phys. 18, 1086 (1950).
- 38) Ver las citas correspondientes en el cap. 2 de la ref. 2.
- 39) J.H. Hildebrand y R.L. Scott. "The solubility of Nonelectrolytes". 3rd Ed., Dover Publications, Inc. New York, 1964, Cap. 2.

- 40) J.H. Hildebrand, J.M. Prausnitz y R.L. Scott, "Regular and Related Solutions". Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1970. Cap. 2.
- 41) Ver por ejemplo: K.S. Pitzer y L. Brewer (revisión de Lewis y Randall), "Thermodynamics", McGraw-Hill, New York, 1961. Cap. 17.
- 42) R.L. Scott, J. Chem. Phys. 17, 279 (1949).
- 43) I. Prigogine, "The molecular theory of Solutions", North-Holland Publ., Amsterdam, 1957. Cap. XVI.
- 44) P.J. Flory, B.E. Eichinger, y R.A. Orwoll, Macromolecules 1, 287 (1968).
- 45) I.C. Sanchez y R.H. Lacombe, J. Phys. Chem., 80 (21) 2351-62 (1976).
- 46) R.H. Lacombe y I.C. Sanchez, J. Phys. Chem., 80 (23) 2569-80 (1976).
- 47) R.J. Samuels, J. Appl. Polym. Sci., 26, 1383-1412 (1981)
- 48) O.G. Lewis, "Physical Constants of Linear Homopolymers", Springer-Verlag, New York, 1968.
- 49) D.W. Vankrevelen y P.J. Hoftyzer, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1976.
- 50) R.F. Fisher, J. Polym. Sci., 44, 155 (1960).
- 51) A. Conix y R. Van Kerpel, J. Polym. Sci. 40, 521 (1959).

- 52) P.R. Couchman, Macromolecules, 11, (6), 1156-61 (1978).
- 53) J.W. Schurer, A. de Boer, y G. Challa, Polymer, 16, 201 (1975).
- 54) R.E. Bernstein, C.A. Cruz, D.R. Paul, y J.W. Barlow, Macromolecules, 10, 68 (1977).
- 55) F.A. Jenkins y H.E. White, "Fundamentals of Optics", Mc Graw-Hill, 3rd ed., Tokyo, 1957. p. 258.
- 56) I. Ouchi, M. Hosoi, y S. Shimotsuma, J. of Appl. Polym. Sci. 21, 3445-56 (1977).
- 57) T. Nishi y T.K. Kwei, Polymer, 16, 285 (1976).
- 58) T. Nishi; T.T. Wang, y T.K. Kwei, Macromolecules, 8, 227 (1975).
- 59) G. Te Brinke, et al., Macromolecules, 14, (3), 867-70, (1981).
- 60) C.A. Cruz, D.R. Paul y J.W. Barlow, J. Appl. Polym. Sci., 23, 589-600 (1979).
- 61) L.P. McMaster y O. Olabisi, Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plas. Chem., Pap. 35, 322 (1975).
- 62) J.W. Barlow y D.R. Paul, Polym. Eng. Sci., 21, (15), 985(1981).
- 63) M.A. Mora, Tesis de M. en C., UAM-Iztapalapa, México, D.F., 1982.

- 64) R. Koningsveld y L.A. Kleintjens, Pure Appl. Chem.,  
Macromol. Suppl. 8, 197 (1973).
- 65) J.J. Ziska, J.W. Barlow, y D.R. Paul, Polymer, 22, 918  
(1981)
- 66) M. Tovar y J.L. Koenig, Memorias del Primer Congreso  
Nacional de Polímeros, 14-16 de Abril, UAM-Iztapalapa,  
México, D.F. México, 1982.
- 67) R.K. Jain y R. Simha, J. Polym. Sci.: Polym. Phys.  
Edition, 20, 1399-1408 (1982).