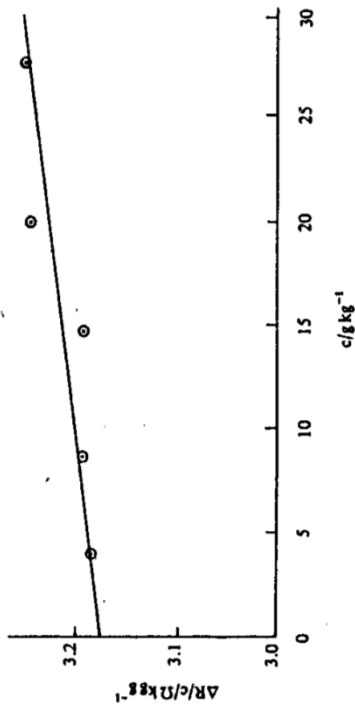
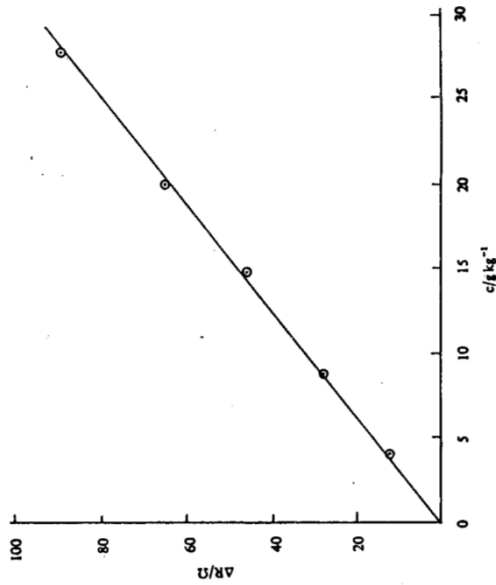


Fig. 4.1. Schematic representation of the essential features of a typical hanging drop vapour pressure osmometer. The solvent reservoir and porous wick serve to maintain saturation vapour pressure of pure solvent in the cell. The two thermistors are connected as arms of a Wheatstone bridge, whose off-balance voltage is measured by a meter and can be nulled by the variable resistor R.

$$\frac{\Delta R}{C_w} = \frac{K}{M_n} \left( 1 + \Gamma_2 C_w + \Gamma_3 C_w^2 + \dots \right)$$



Typical vapour pressure osmometer data for a polymer. The plot of  $\Delta R$  against  $c$  shows no zero-error and almost undetectable curvature. The plot of  $\Delta R/c$  against  $c$  shows that there is a small second virial coefficient contribution and the linearity of this plot confirms the absence of a systematic zero-error.



$$\frac{\Delta R}{C_w} = \frac{K}{M_w} \left( 1 + \Gamma_2 C_w + \Gamma_3 C_w^2 + \dots \right)$$

## Estimacion de peso molecular por viscosidad

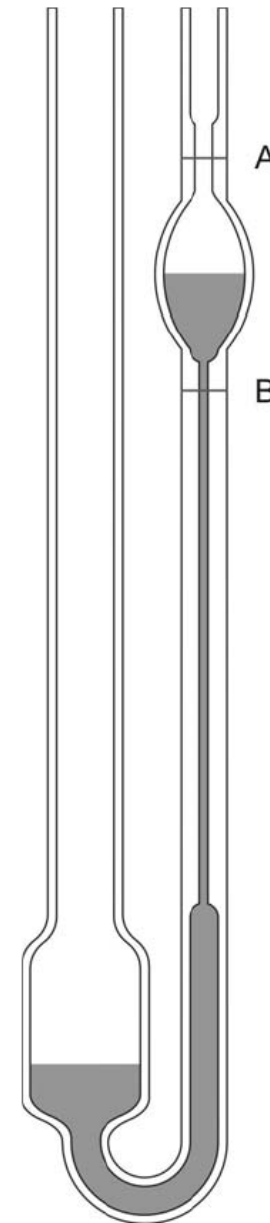
El método más sencillo para medir viscosidades es mediante un viscosímetro de Ostwald (vease figura). En este tipo de viscosímetros, se determina la viscosidad de un líquido midiendo el tiempo de flujo de un volumen dado  $V$  del líquido en un tubo capilar bajo la influencia de la gravedad. Para un fluido virtualmente incompresible, como un líquido, este flujo está gobernado por la ley de Poiseuille de la forma:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{\pi \cdot r^4 (p_1 - p_2)}{8 \cdot \eta \cdot L}$$

donde  $dV/dt$  es la velocidad de flujo del líquido a lo largo de un tubo cilíndrico de radio  $r$  y de longitud  $L$ , y  $(p_1 - p_2)$  es la diferencia de presiones entre los dos extremos del tubo. Dado que  $(p_1 - p_2)$  es proporcional a la densidad del líquido en estudio, se puede demostrar que para un volumen total dado de un líquido:

$$\frac{\eta}{\rho} = K \cdot t$$

donde  $t$  es el tiempo en que el menisco superior cae de la marca superior del viscosímetro a la inferior (de A a B) y  $K$  es una constante del aparato que debe determinarse por calibración con un líquido de viscosidad conocida (por ejemplo, agua).



## Viscosidad relativa

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}$$

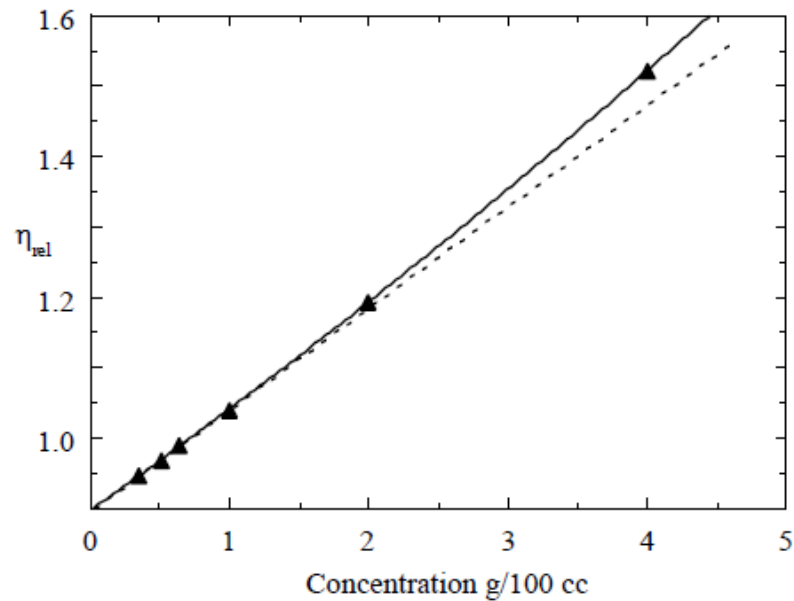
tiempo que toma la solución para pasar un volumen V

tiempo que toma el solvent para pasar un volumen V

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [\eta] c + k c^2 + \dots$$

Viscosidad intrínseca

Se puede desarrollar la viscosidad relativa en función de la concentración de la solución (como con la presión osmótica)



Plot of  $\eta_{\text{rel}}$  versus  $c$  for PMMA in chloroform.  
Plotted from the data of G. V. Schultz and F. Blaschke.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [\eta] c + k c^2 + \dots \implies \left( \frac{\eta_{rel} - 1}{c} \right) = \frac{1}{c} (\eta - \eta_0) = [\eta] + k c$$

Se define la viscosidad específica  $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$

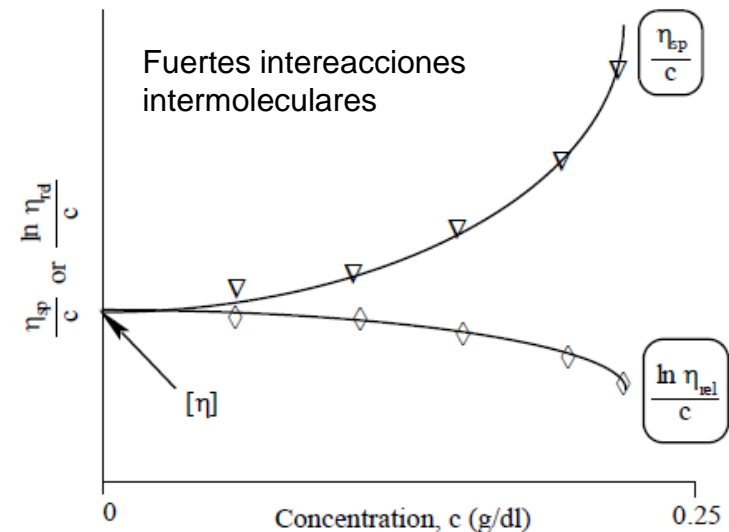
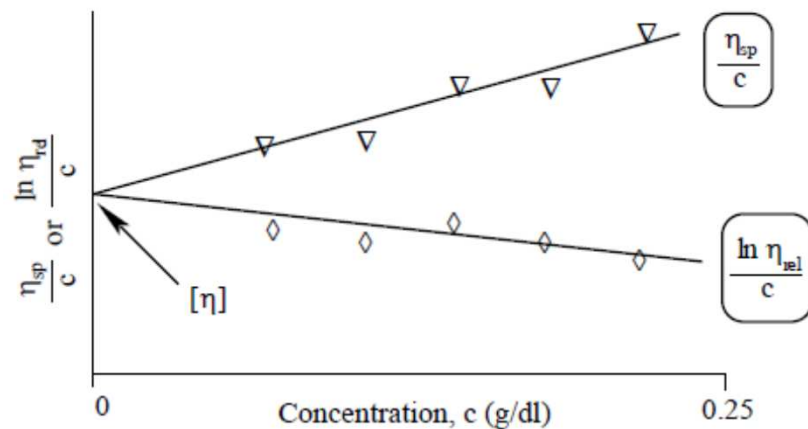
En el límite de dilución infinita ( $c \rightarrow 0$ ) se puede obtener la viscosidad intrínseca

$$[\eta] = \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

Se suelen utilizar dos ecuaciones semi-empíricas propuestas por Huggins y Kraemer

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] + k'' [\eta]^2 c$$



$$[\eta] = \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

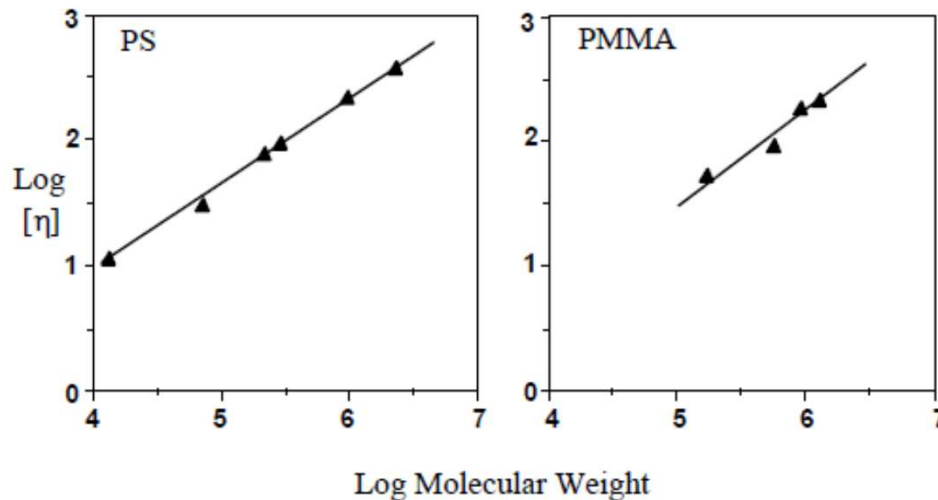
La viscosidad intrínseca es inversamente proporcional a la concentración

$$[\eta] \approx 1/c \approx V/M \approx R^3/M \quad R \text{ se asocia al radio de la cadena (como ovillo)}$$

Debido al carácter fractal de la cadena polimérica, su masa molar y su tamaño se relacionan por la ley  $M \sim R^D$



$$[\eta] = KM^a$$



Plots of the log  $[\eta]$  versus log  $M$  for PS and PMMA.  
Replotted from the data of Z. Grubisic, P. Rempp and H. Benoit

### Ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

$K$  y  $a$  no son constantes universales, varían con el tipo de solvente, polímero y temperatura.

$$0.5 \leq a \leq 1.5$$

Para muestras polidispersas se puede introducir un

Peso molecular medio de viscosidad

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{(a+1)}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}$$