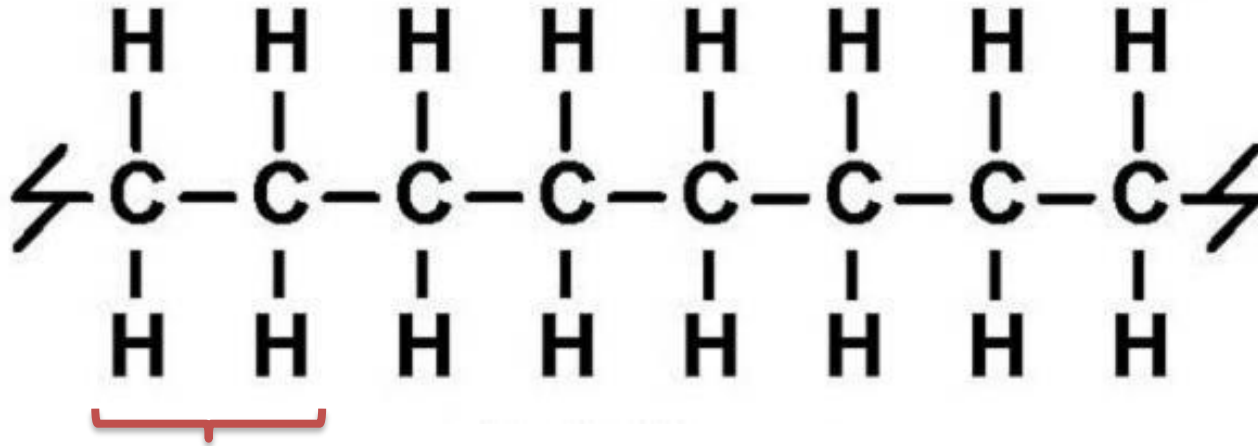


MATERIALES COMPUESTOS NANO Y BIO MATERIALES

1er. CUATRIMESTRE 2022
CATEDRA GOYANES

GUIA 1: Polímeros. Definición y
Generalidades

¿Qué tamaño tiene una molécula polimérica?



Cada enlace ocupa aprox 1.5 Å



$$n = 100$$

$$n = 1000$$

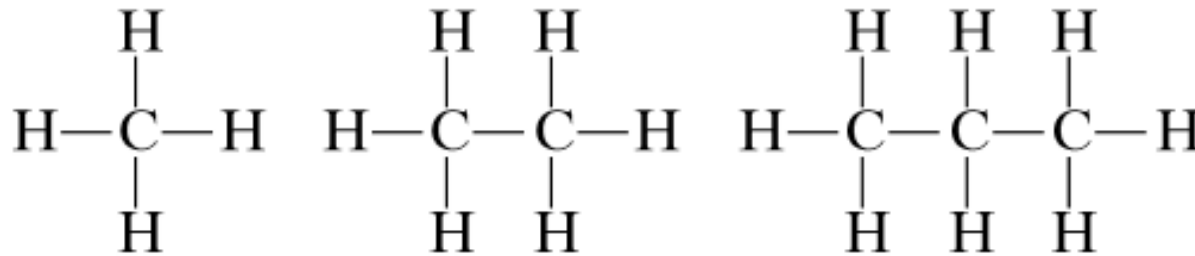
$$150 \text{ \AA} = 0,015 \text{ \mu m}$$

$$1500 \text{ \AA} = 0,15 \text{ \mu m}$$

Pero ojo! En general las cadenas no estan extendidas!

PESO MOLECULAR

El comportamiento de los polímeros representa una continuación del comportamiento de moléculas más pequeñas en el límite de peso molecular muy alto.



METANO

ETANO


PROPANO

Hidrocarburos
Alcanos



PESO MOLECULAR

Number of Carbons in Chain	State and Properties of Material	Applications
1-4	Simple gas	Bottled gas for cooking
5-11	Simple liquid	Gasoline
9-16	Medium-viscosity liquid	Kerosene
16-25	High-viscosity liquid	Oil and grease
25-50	Crystalline solid	Paraffin wax candles
50-1000	Semicrystalline solid	Milk carton adhesives and coatings
1000-5000	Tough plastic solid	Polyethylene bottles and containers
$3-6 \times 10^5$	Fibers	Surgical gloves, bullet-proof vests



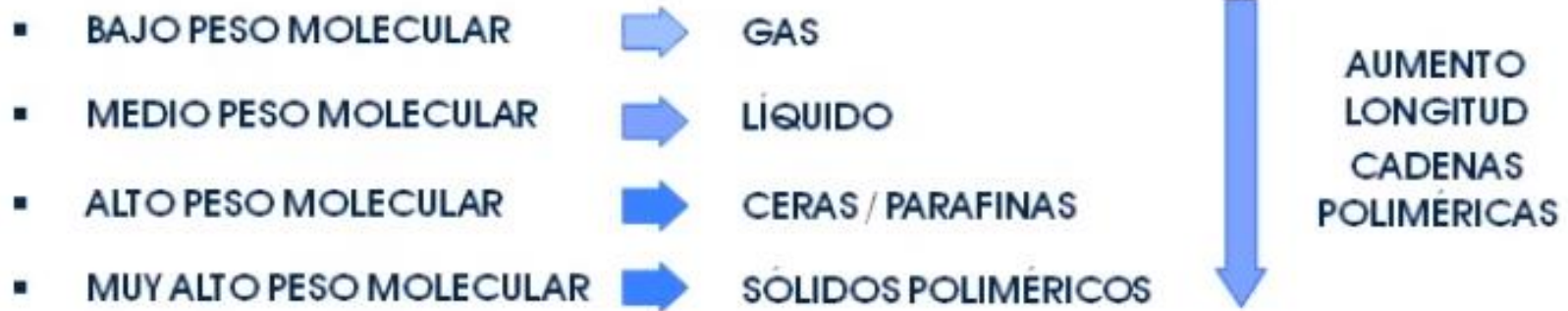
A medida que aumenta el peso molecular de la serie, aumenta la viscosidad de los miembros

PROBLEMA 17

Los polímeros son obviamente diferentes de las moléculas pequeñas. ¿Cómo difiere el polietileno del aceite, grasa y cera, siendo todos estos materiales esencialmente a base CH_2 ?

PESO MOLECULAR

- Materiales poliméricos basados en **MACROMOLÉCULAS** o **CADENAS POLIMÉRICAS**



- Alta dependencia de las **PROPIEDADES** con la longitud de las **CADENAS POLIMÉRICAS** o **MACROMOLÉCULAS**
- Necesidad de estimar la **LONGITUD** promedio de las **CADENAS POLIMÉRICAS**

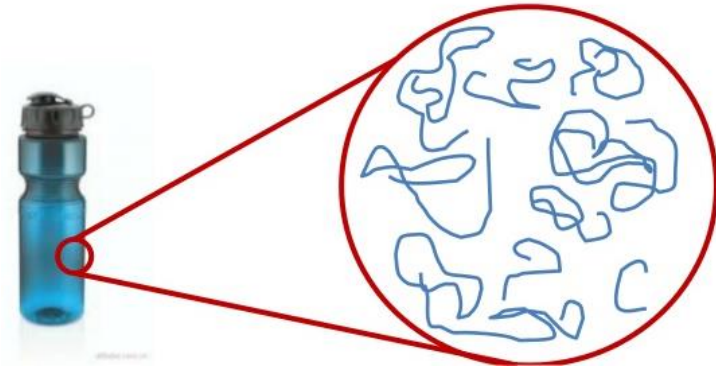
GRADO DE POLIMERIZACIÓN



PESO MOLECULAR

PESO MOLECULAR

Los polímeros están constituidos por un **grupo** de **cadenas**, cada una con un **peso molecular diferente**.



Para obtener el peso molecular del polímero se debe **calcular** el **peso** de **cada una** de las cadenas presentes

Grado de polimerización: número de monómeros por cadena

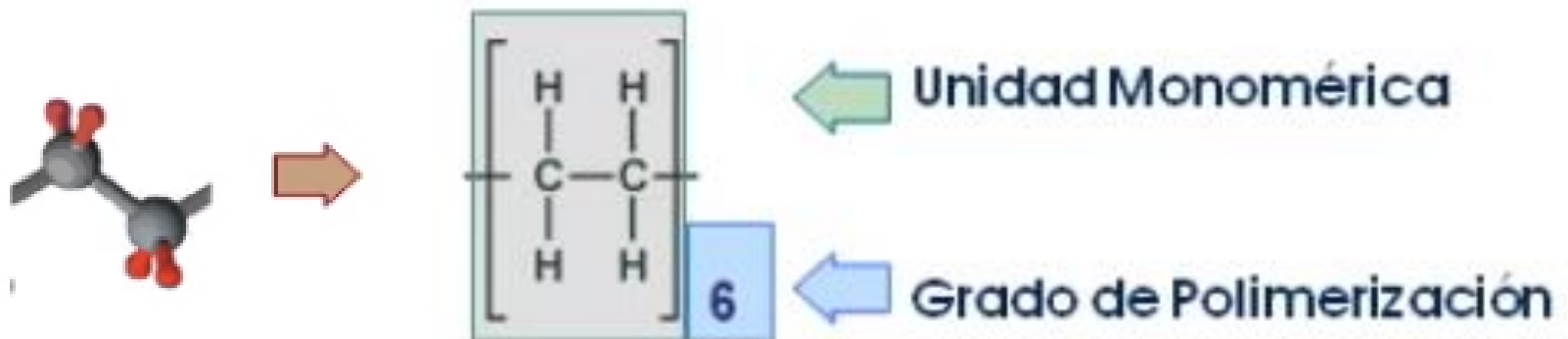
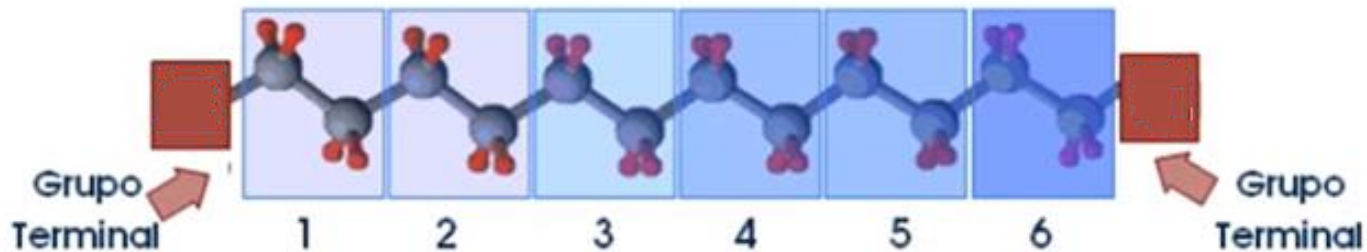
Para una cadena →

$$M = X_n \times M_o$$

Donde **M_o** corresponde al **peso** molecular de la **unidad repetitiva**.

PESO MOLECULAR

- El GRADO DE POLIMERIZACIÓN es una medida de la EXTENSIÓN de las REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN
- Está directamente relacionado con la LONGITUD de las CADENAS POLIMÉRICAS O MACROMOLÉCULAS
- Se define como el número de MONÓMEROS promedio que se repiten en la CADENA POLIMÉRICA



PESO MOLECULAR

- Debido a la naturaleza de los MATERIALES POLIMÉRICOS, el GRADO DE POLIMERIZACIÓN no queda definido por un único NÚMERO, sino que sigue una DISTRIBUCIÓN ESTADÍSTICA



- Para simplificar, se suele emplear el VALOR MEDIO, teniendo en cuenta las limitaciones que ello implica



PESO MOLECULAR

Ejemplo:



Donde:

- $n = X_n$ se conoce como el *grado de polimerización*
- La estructura química dentro de corchetes se conoce como *unidad repetitiva* o *UR*

$$(Mo)_{PE} = PM \text{ de 2 Carbonos} + PM \text{ de 4 Hidrógenos} = 2.(12) + 4.(1) = 28 \text{ g/mol}$$

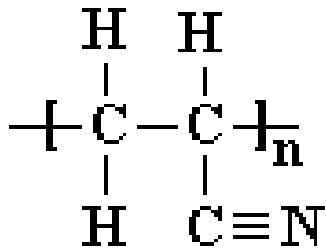
Si $X_n = 1000$ entonces,

$$M = 1000 \times 28 \text{ g/mol} = 28000 \text{ g/mol}$$

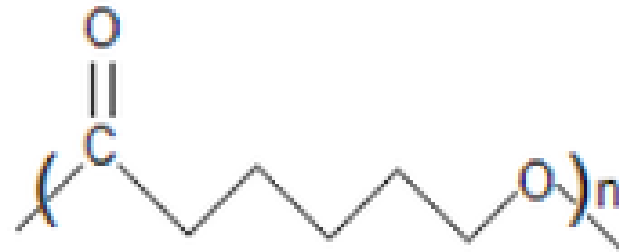
PROBLEMA 19

¿Cuál es el grado de polimerización de cada uno de los siguientes polímeros con masa molar 100.000 g / mol? (a) poliacrilonitrilo (b) policaprolactona.

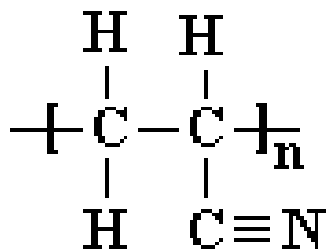
$$M = X_n \times M_o$$



poliacrilonitrilo



Policaprolactona



poliacrilonitrilo

3 hidrógenos: $3 \times 1 = 3$

3 carbonos: $3 \times 12 = 36$

1 nitrógeno: $1 \times 14 = 14$

Mo = $3+36+14 = 53$

$$\text{Mo} = 3+36+14 = 53$$

$$100.000 = \text{X}_n \times 53$$

$$\text{X}_n = 1887$$



Policaprolactona

10 hidrógenos: $10 \times 1 = 10$

6 carbonos: $6 \times 12 = 72$

2 oxígenos: $2 \times 16 = 32$

$M_o = 10 + 72 + 32 = 114$

$$M_o = 10 + 72 + 16 = 114$$

$$100.000 = X_n \times 114$$

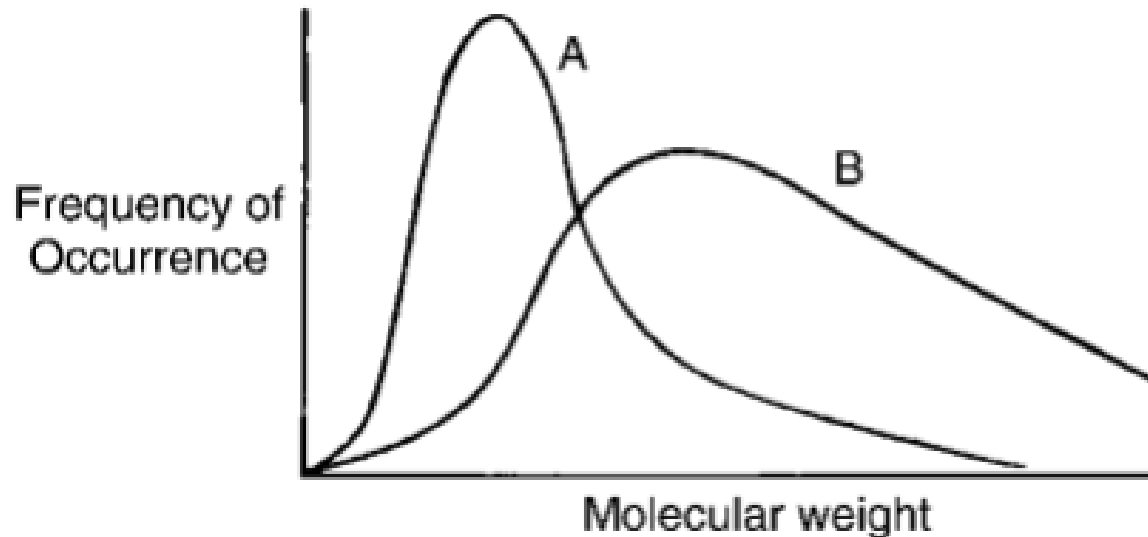
$$X_n = 877$$

PESO MOLECULAR

Una muestra de polimero no suele tener solo un tamaño de moléculas (peso molecular)

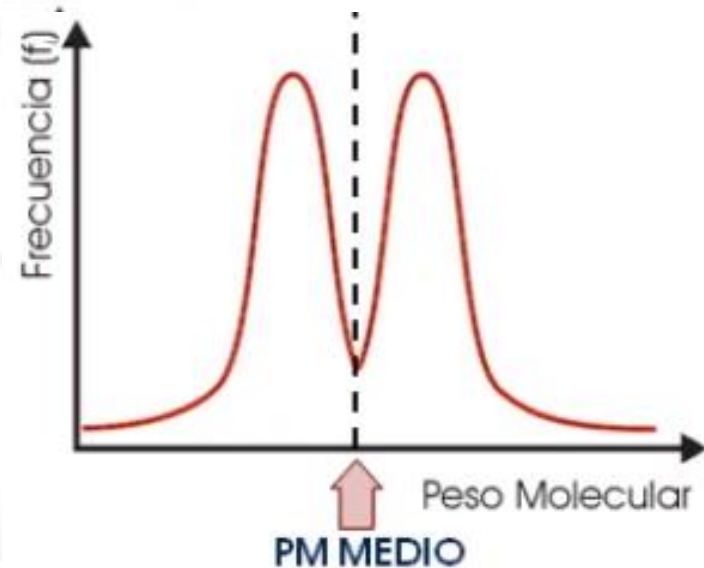
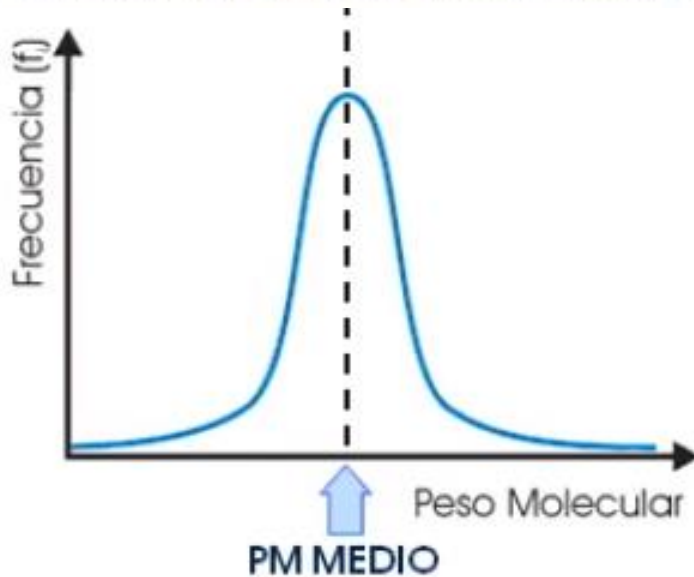


DISTRIBUCIÓN EN PESOS MOLECULARES



PESO MOLECULAR

El PESO MOLECULAR sigue una distribución estadística al igual que el GRADO DE POLIMERIZACIÓN, aunque habitualmente se emplea el valor PROMEDIO para representar el PESO MOLECULAR, con las LIMITACIONES que ello supone.



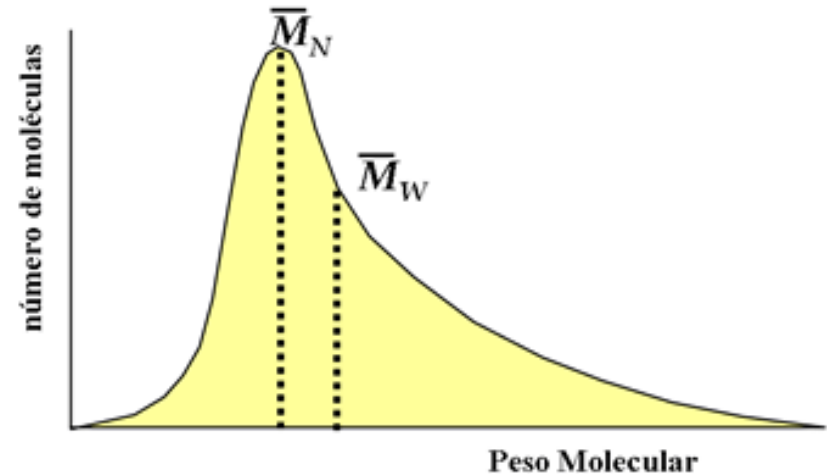
PESO MOLECULAR

Peso molecular promedio **en número**

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Peso molecular promedio **en peso**

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$



$$P = M_w / M_n$$

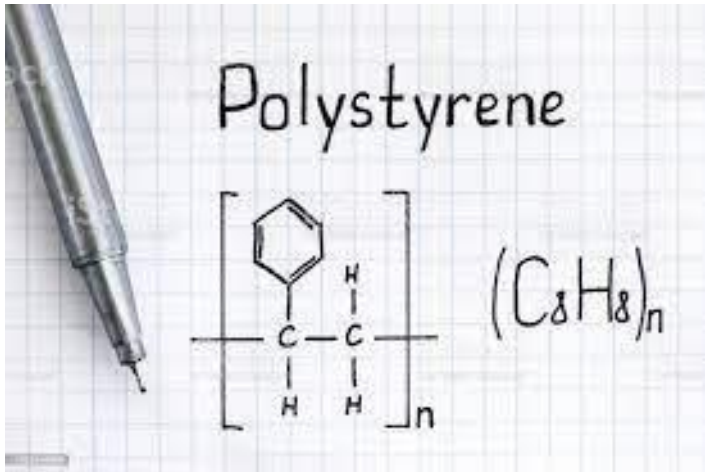
$$M_w > M_n$$

Índice de polidispersidad: proporciona una definición simple de la distribución del peso molecular

PROBLEMA 20

Determinar el peso molecular de la unidad monomérica del poliestireno. El peso molecular medio numérico del poliestireno es 500000 g/mol. Calcular el grado de polimerización medio numérico. Calcular el peso molecular medio numérico de un poliestireno cuyo grado de polimerización medio numérico es de 25000. Estime la longitud de una cadena promedio.

PROBLEMA 20



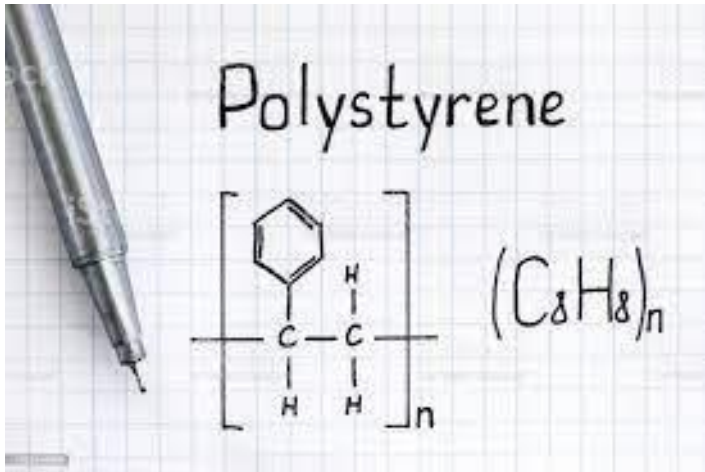
el peso molecular de la unidad monomérica
el grado de polimerización medio numérico

el peso molecular medio numérico de un
poliestireno cuyo grado de polimerización
medio numérico es de 25000

la longitud de una cadena promedio.

El peso molecular medio
numérico del poliestireno es
500000 g/mol

PROBLEMA 20



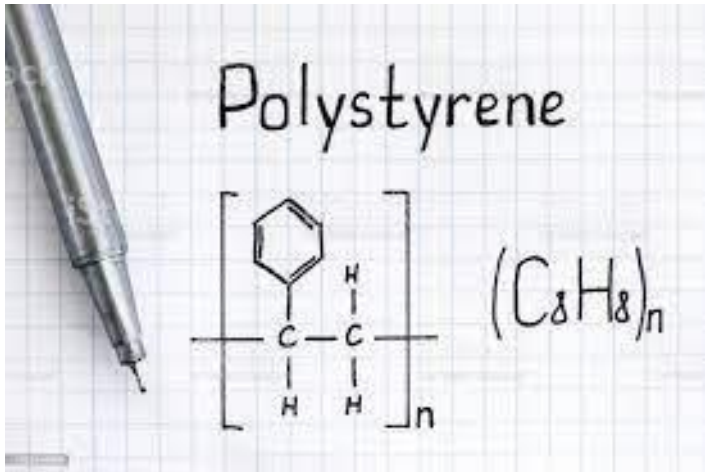
el peso molecular de la unidad monomérica

$$8 \times 12 + 8 \times 1 = 104$$

$$104 \text{ g/mol}$$

El peso molecular medio
numérico del poliestireno es
500000 g/mol

PROBLEMA 20



El peso molecular medio numérico del poliestireno es 500000 g/mol

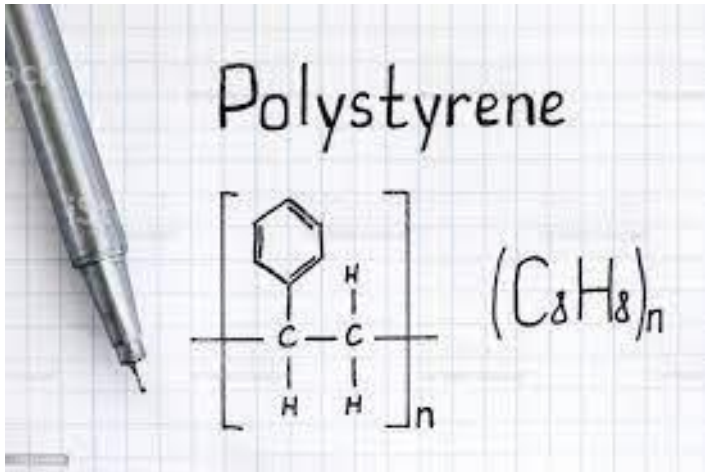
el grado de polimerización medio numérico

$$(\text{Mo}) \times n = M_N$$

$$104 \text{ g/mol} \times n = 500.000 \text{ g/mol}$$

$$n = 4.808$$

PROBLEMA 20



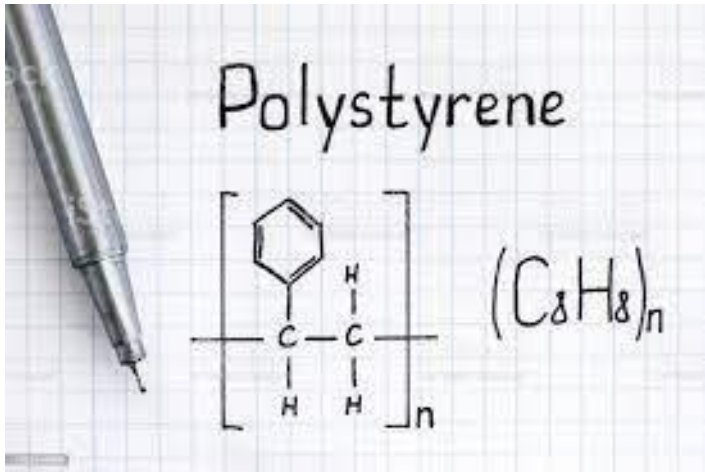
el peso molecular medio numérico de un poliestireno cuyo grado de polimerización medio numérico es de 25000

$$(M_0) \times n = M_N$$

$$104 \text{ g/mol} \times 25.000 = 2.600.000 \text{ g/mol}$$

El peso molecular medio numérico del poliestireno es 500000 g/mol

PROBLEMA 20



El peso molecular medio numérico del poliestireno es 500000 g/mol

la longitud de una cadena promedio.

$$\text{Longitud} = n \times 1,5 \text{ \AA}$$

$$n = 4.808$$

$$L = 4.808 \times 1,5 \text{ \AA} = 7.212 \text{ \AA} = 721 \text{ nm} = 0,7 \text{ \mu m}$$

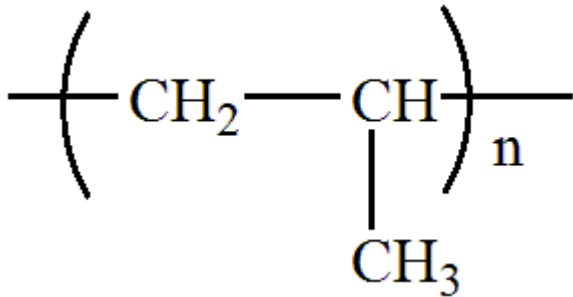
$$n = 25.000$$

$$L = 25.000 \times 1,5 \text{ \AA} = 37.500 \text{ \AA} = 3.750 \text{ nm} = 3,75 \text{ \mu m}$$

PROBLEMA 21

Calcular el peso molecular de la unidad monomérica del polipropileno. Calcular el peso molecular medio másico de un polipropileno cuyo grado de polimerización medio másico es 15000. El peso molecular medio numérico de un polipropileno es de 1000000 g/mol. Determinar el grado de polimerización medio numérico.

PROBLEMA 21

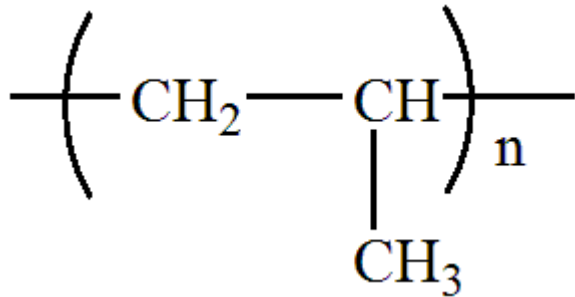


peso molecular de la unidad monomérica

peso molecular medio másico de un polipropileno cuyo grado de polimerización medio másico es 15000

peso molecular medio numérico de un polipropileno es de 1000000 g/mol. Determinar el grado de polimerización medio numérico

PROBLEMA 21

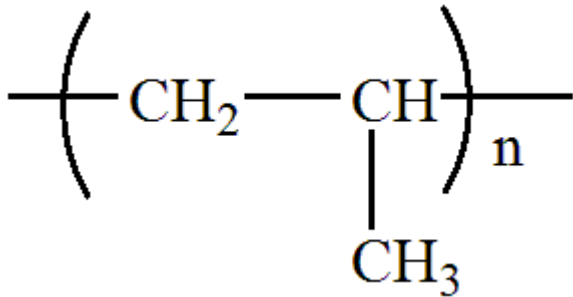


peso molecular de la unidad monomérica

$$3 \times 12 + 6 \times 1 = 42$$

$$42 \text{ g/mol}$$

PROBLEMA 21



peso molecular medio másico de un polipropileno cuyo grado de polimerización medio másico es 15000

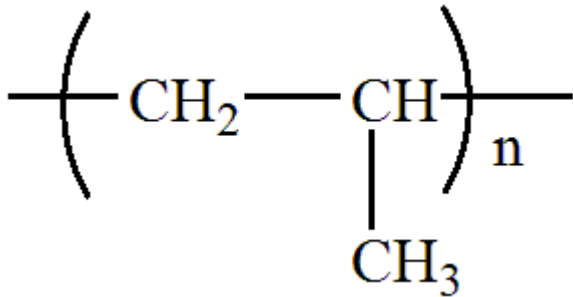
$$n = 15.000$$

$$M_w = M_o \times n$$

$$M_w = 42 \times 15.000$$

$$M_w = 630.000 \text{ g/mol}$$

PROBLEMA 21



peso molecular medio numérico de un polipropileno es de 1000000 g/mol. Determinar el grado de polimerización medio numérico

$$M_n = 1.000.000 \text{ g/mol}$$

$$M_n = n \times M_o$$

$$1.000.000 = n \times 42$$

$$N = 23.810$$

PROBLEMA 22

Una muestra consiste en una mezcla de tres variedades mono-dispersas del mismo polímero con masas molares 250.000, 300.000 y 350.000 g/mol en la relación 1:2:1 en número de cadenas.

Calcular M_n ; M_w y M_w/M_n

Si ahora se añaden fracciones mono-dispersas de masas molares 200.000 y 400.000 g/mol de modo que las relaciones de los números de cadenas, en orden de aumento de M , se convierten en 0,5:1:2:1:0,5. Calcular las masas molares promedio en número y en peso del polímero resultante y por lo tanto mostrar que el índice de polidispersidad ha aumentado.

PROBLEMA 22

masas molares : 250.000, 300.000 y 350.000 g/mol en la relación 1:2:1

Calcular Mn; Mw y Mw/Mn

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$M_n = (250.000 + 2 \times 300.000 + 350.000) / 4$$

$$M_n = 300.000 \text{ g/mol}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$M_w = \frac{((250.000)^2 + 2 \times (300.000)^2 + (350.000)^2)}{(250.000 + 2 \times 300.000 + 350.000)}$$

$$M_w = \frac{365.000.000.000}{1.200.000}$$

$$M_n = 304.167 \text{ g/mol}$$

PROBLEMA 22

masas molares : 250.000, 300.000 y 350.000 g/mol en la relación 1:2:1

Calcular Mn; Mw y Mw/Mn

$$P = M_w/M_n$$

$$P = \frac{304.167}{300.000} = 1,014$$

PROBLEMA 22

Si ahora se añaden fracciones mono-dispersas de masas molares 200.000 y 400.000 g/mol de modo que las relaciones de los números de cadenas, en orden de aumento de M, se convierten en 0,5:1:2:1:0,5. Calcular las masas molares promedio en número y en peso del polímero resultante y por lo tanto mostrar que el índice de polidispersidad ha aumentado.

200.000, 250.000, 300.000, 350.000, 400.000 g/mol
en la relación 0,5:1:2:1:0,5

$$M_n = (0,5 \times 200.000 + 250.000 + 2 \times 300.000 + 350.000 + 0,5 \times 400.000) / 5$$

$$M_n = 300.000 \text{ g/mol}$$

$$M_w = \frac{(0,5 \times (200.000)^2 + (250.000)^2 + 2 \times (300.000)^2 + (350.000)^2 + 0,5 \times (400.000)^2)}{(0,5 \times 200.000 + 250.000 + 2 \times 300.000 + 350.000 + 0,5 \times 400.000)}$$

$$M_w = \frac{465.000.000.000}{1.500.000}$$

$$M_w = 310.000 \text{ g/mol}$$

$$P = M_w / M_n$$

$$P = \frac{310.000}{300.000} = 1,033$$

PESO MOLECULAR DE POLIMEROS

Son muy altos (entre 25.000 y 1.000.000 g/mol) o más

Varían mucho dependiendo de la técnica de fabricación y suelen ser muy polidispersos

La mayoría de los métodos para determinar el peso molecular y el tamaño de los polímeros dependen de la disolución del polímero en un disolvente apropiado y de la medición de las propiedades requeridas en solución diluida.

INTERVALO

PESO MOLECULAR Y ESTRUCTURA

Los polímeros lineales tienen unidades repetidas unidas entre sí en una longitud continua. En una polimerización lineal, la unidad repetitiva sólo se relaciona con otras dos .



(a) Linear

PESO MOLECULAR Y ESTRUCTURA

Cuando ramas sobresalen de la cadena polimérica principal a intervalos irregulares, el polímero se denomina polímero ramificado.

Las ramas pueden ser cortas, formar una estructura parecida a una comitiva o pueden ser largas y divergentes. Por lo tanto, los polímeros ramificados son aquellos en los que las unidades repetitivas no están unidas únicamente de manera lineal.



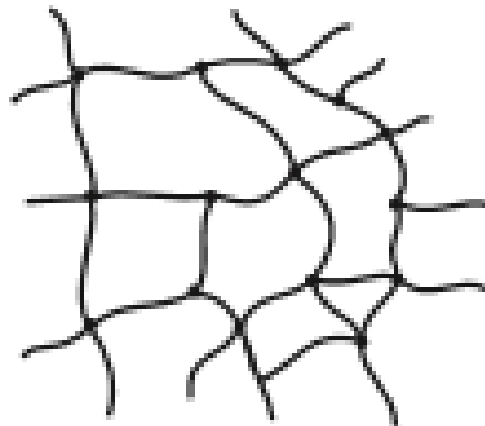
(b) Short branched



(c) Long branched

PESO MOLECULAR Y ESTRUCTURA

Un polímero de red se puede describir como un polímero ramificado interconectado, donde todas las cadenas de polímero están unidas para formar una molécula gigante y el peso molecular es "infinito" en el sentido de que es demasiado alto para ser medido por técnicas estándar. Estos no pueden disolverse y no pueden fundirse por calor; el calentamiento fuerte sólo provoca la descomposición.



(d) Cross-linked

MÉTODOS PARA DETERMINAR EL PESO MOLECULAR

MÉTODOS ABSOLUTOS



dan valores que proporcionan una estimación directa del peso molecular

MÉTODOS SECUNDARIOS



producen comparaciones entre los pesos moleculares de diferentes polímeros y deben ser calibrados con un peso molecular de referencia que ha sido estudiado por uno de los métodos absolutos

METODOS ABSOLUTOS

- BASADOS EN PROPIEDADES **COLIGATIVAS**: propiedades **proporcionales al número de moléculas** de soluto disueltas que no dependen de la naturaleza del mismo, y están relacionadas con las fuerzas de interacción o cohesión entre moléculas dependiendo de la cantidad de soluto presente.

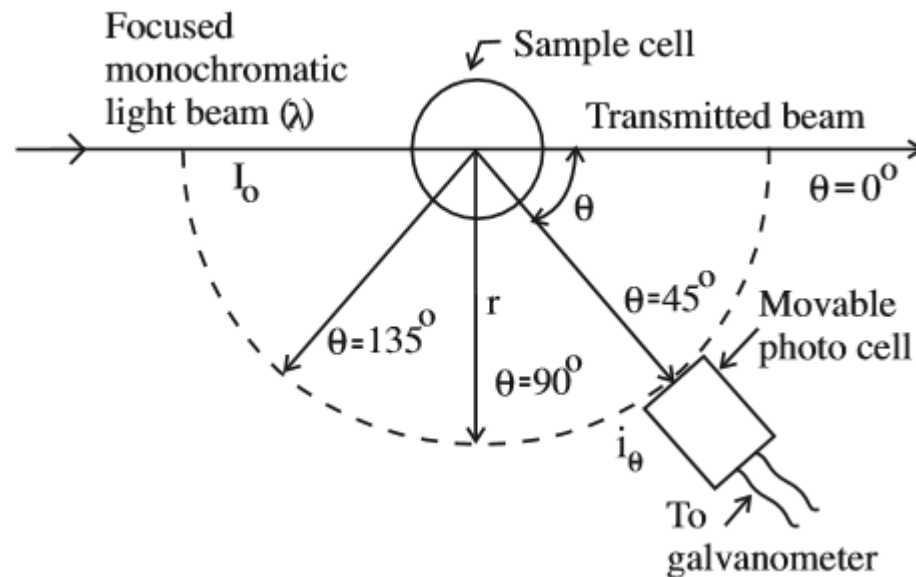
presión osmótica

elevación del punto de ebullición

depresión del punto de congelación

METODOS ABSOLUTOS

- **BASADOS EN LA DISPERSION DE LA LUZ:** usa la teoria de Rayleigh para relacionar las intensidades incidente y dispersada de luz por una muestra de polímero diluido con su peso molecular.



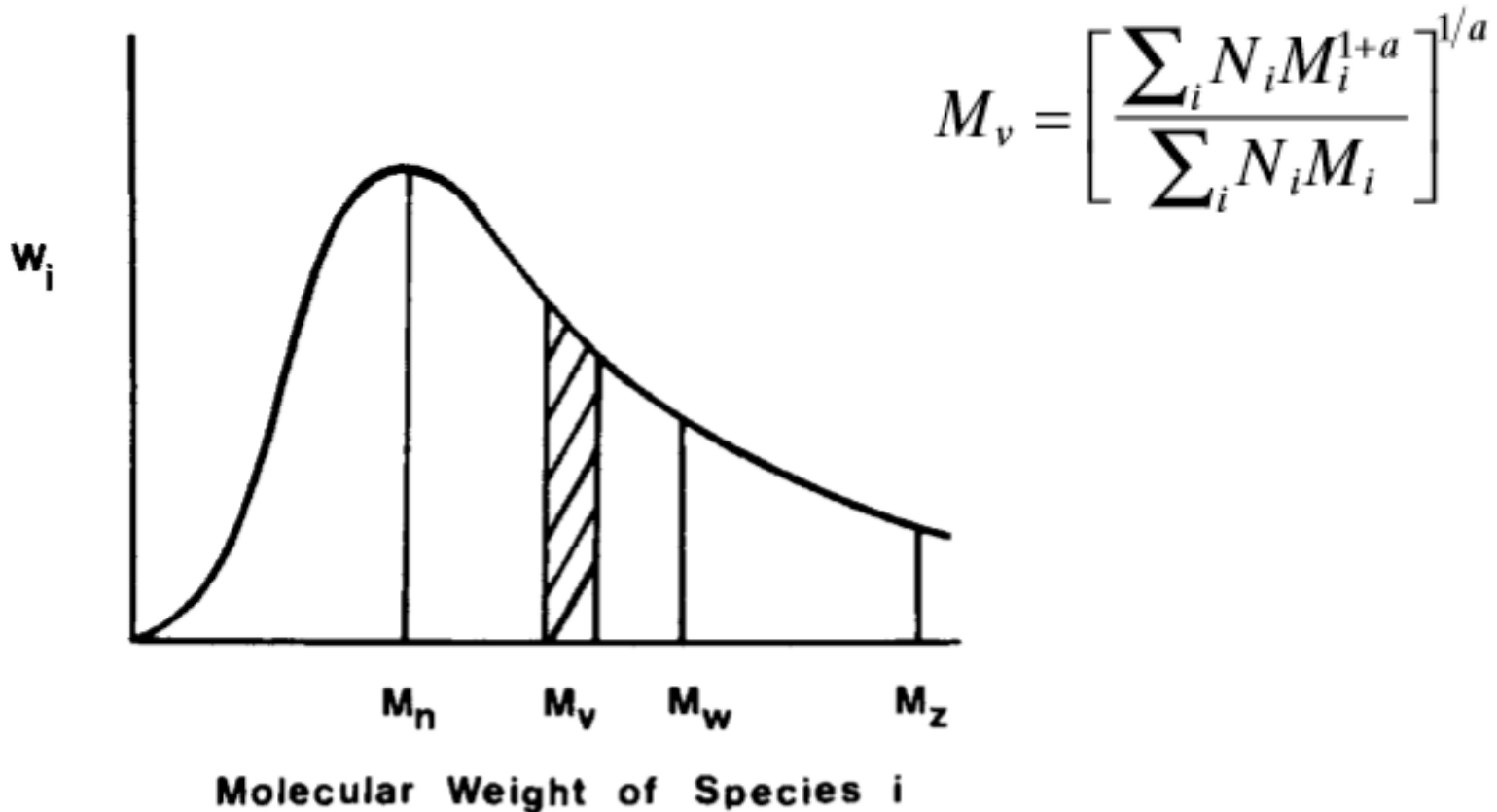
METODOS ABSOLUTOS

Dan lugar a pesos moleculares absolutos, es decir, el peso molecular se puede calcular directamente a partir de los primeros principios basados en la teoría.

Frecuentemente estos métodos son **lentos** y a veces **costosos**. Para manejar un gran número de muestras, especialmente sobre una base rutinaria, se requieren métodos rápidos y económicos.

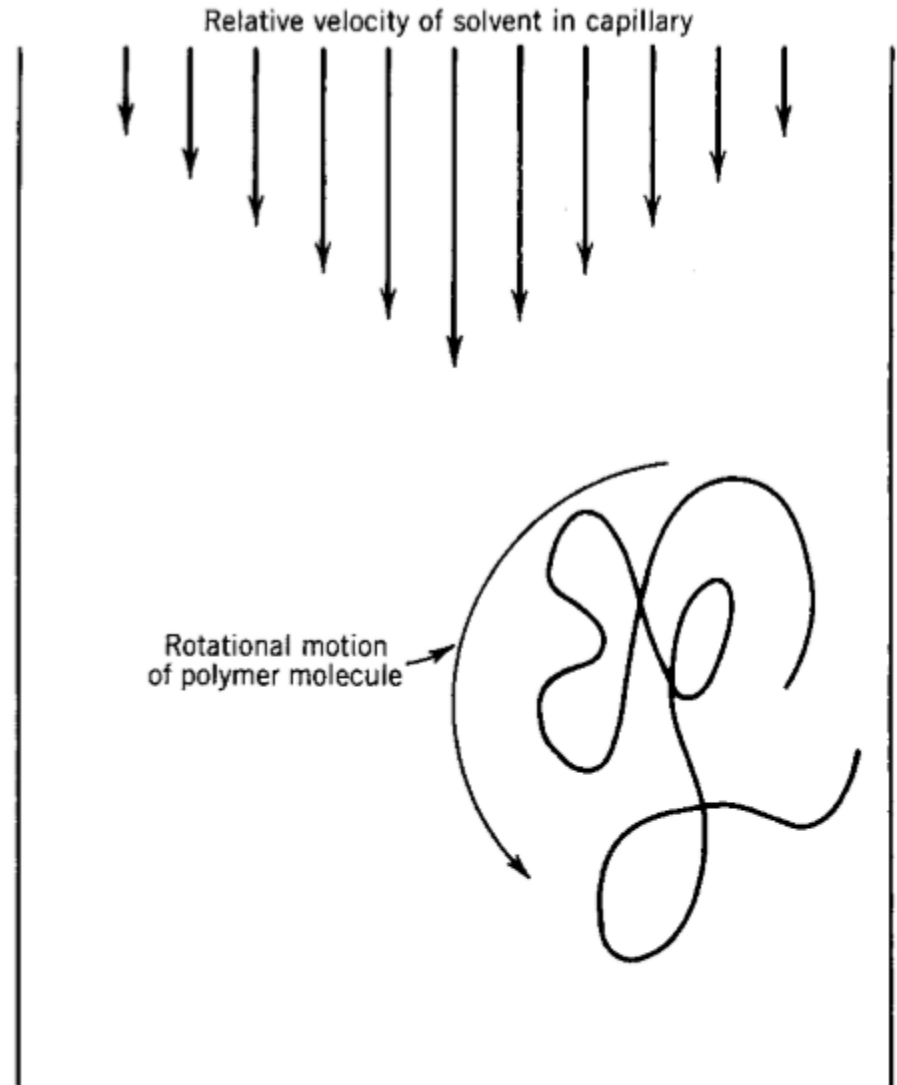
METODOS SECUNDARIOS

- **VISCOSIDAD INTRINSECA:** Se llevan a cabo en solución diluida y dan como resultado el peso molecular medio viscoso.



METODOS SECUNDARIOS

Solución diluida que fluye por un tubo capilar. La velocidad de flujo es diferente dependiendo de la distancia desde el borde del capilar. La molécula de polímero "ve" una velocidad de cizallamiento diferente en diferentes partes de su cadena, dando lugar a un aumento de la resistencia de fricción y de las fuerzas de rotación sobre la molécula, produciendo el mecanismo de incremento de la viscosidad.



METODOS SECUNDARIOS

¿QUE ES LA VISCOSIDAD?

- × Es la magnitud física que mide la resistencia interna al flujo de un fluido.
- × La resistencia es producto de las fuerzas de interacción de las moléculas que se deslizan unas contra otras.

METODOS SECUNDARIOS

- MÉTODO basado en el INCREMENTO de VISCOSIDAD que produce la disolución de una cantidad de polímero conocida en un disolvente
- Relación directa entre VISCOSIDAD y PESO MOLECULAR (Ec. MARK-HOWINK)

$$[\eta] = k \cdot M^a$$

[η] VISCOSIDAD INTRÍNSECA
 k, a CONSTANTES POLÍMERO-
 DISOLVENTE
 M PESO MOLECULAR MEDIO

Polímero	Disolvente	Temp (°C)	K · 10 ⁵ (dl/g)	a
Poliestireno	Benceno	25	9,18	0,743
	Ciclohexano	35	76,0	0,500
	Tolueno	30	11,0	0,725
Polietileno	Decalín	135	62,0	0,700
		70	38,7	0,738
Polisiobutileno	Ciclohexano	30	27,6	0,690

METODOS SECUNDARIOS

Mediante el empleo de VISCOSÍMETROS CAPILARES es posible estimar la VISCOSIDAD INTRÍNSECA de una disolución con un polímero disuelto o

VISC. RELATIVA

$$[\eta]_{REL} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

Viscosidad de la solución sobre viscosidad del solvente

VISC. ESPECÍFICA

$$[\eta]_{SP} = [\eta]_{REL} - 1 = \frac{t}{t_0} - 1$$

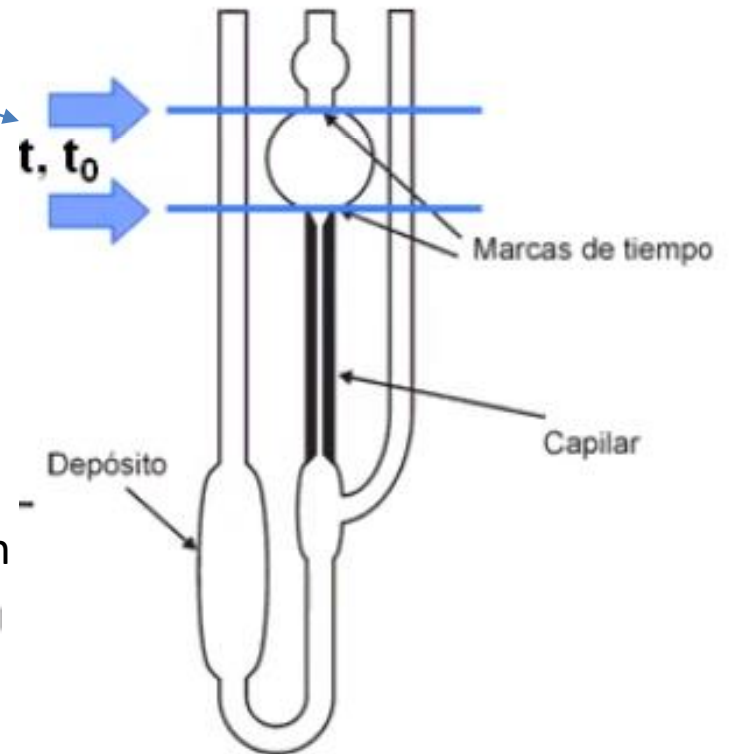
VISC. REDUCIDA

$$[\eta]_{RED} = \frac{[\eta]_{SP}}{c}$$

Donde c es la concentración del polímero en la solución

VISC. INTRÍNSECA

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [\eta]_{RED} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{[\eta]_{SP}}{c}$$



EC. MARK-HOWINK

$$[\eta] = k \cdot M^a$$

METODOS SECUNDARIOS

Polymer	Solvent	$T(^{\circ}\text{C})$	$\mathbf{K} \times 10^{3a}$	a^b
<i>cis</i> -Polybutadiene	Benzene	30	33.7	0.715
<i>it</i> -Polypropylene	1-Chloronaphthalene	139	21.5	0.67
Poly(ethyl acrylate)	Acetone	25	51	0.59
Poly(methyl methacrylate)	Acetone	20	5.5	0.73
Poly(vinyl acetate)	Benzene	30	22	0.65
Polystyrene	Butanone	25	39	0.58
Polystyrene	Cyclohexane (θ -solvent)	34.5	84.6	0.50
Polytetrahydrofuran	Toluene	28	25.1	0.78
Polytetrahydrofuran	Ethyl acetate hexane (θ -solvent)	31.8	206	0.49
Cellulose trinitrate	Acetone	25	6.93	0.91

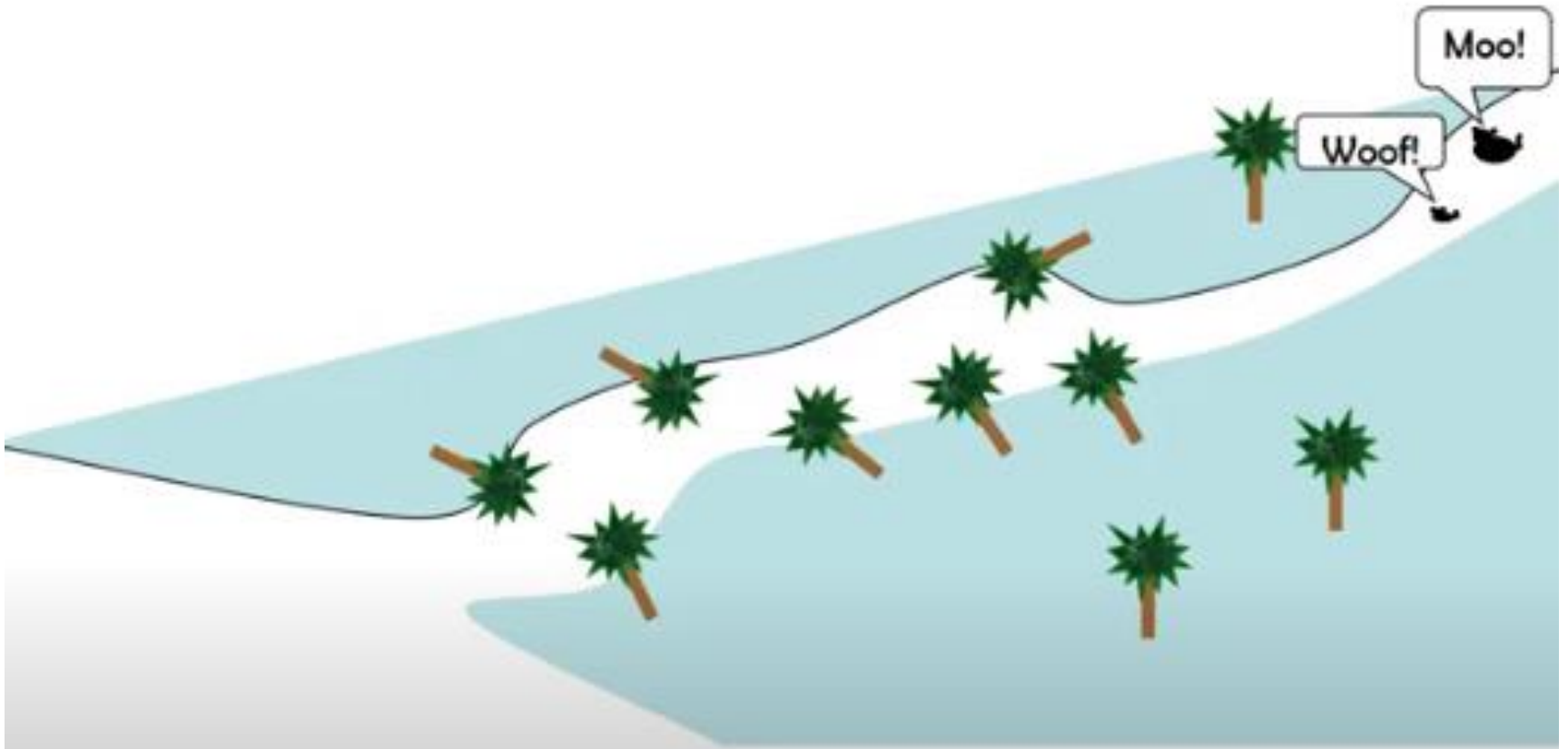
Source: J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., *Polymer Handbook*, 2nd ed., Wiley, New York, 1975, sec. IV.

^aEuropean units, concentrations in g/ml. Units do not vary with a . Units of \mathbf{K} are $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{1/2} / \text{g}^{3/2}$.

^bThe quantity a , last column, is the exponent in equation (3.97).

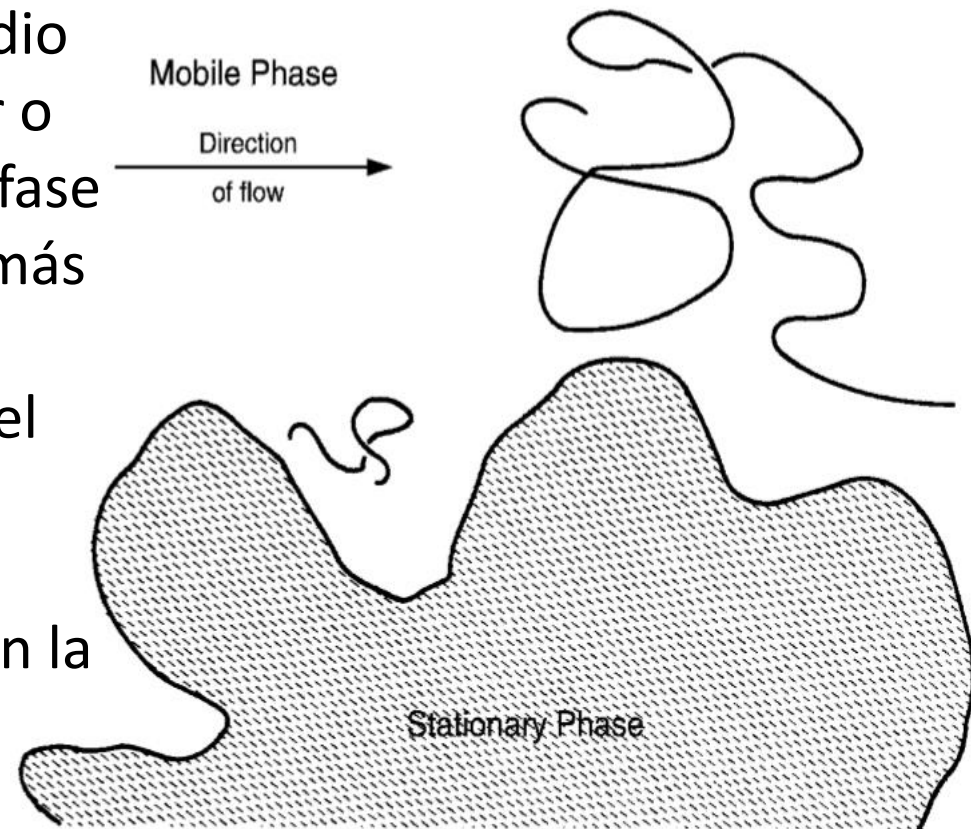
METODOS SECUNDARIOS

- **CROMATOGRAFIA DE PERMEACION DE GEL (GPC):**



METODOS SECUNDARIOS

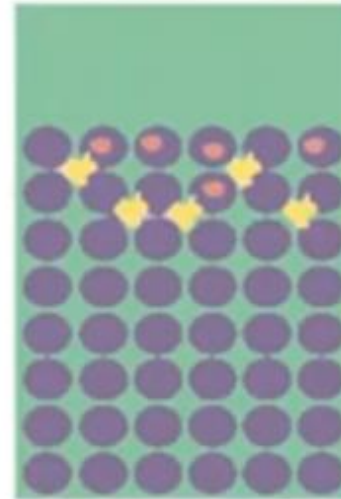
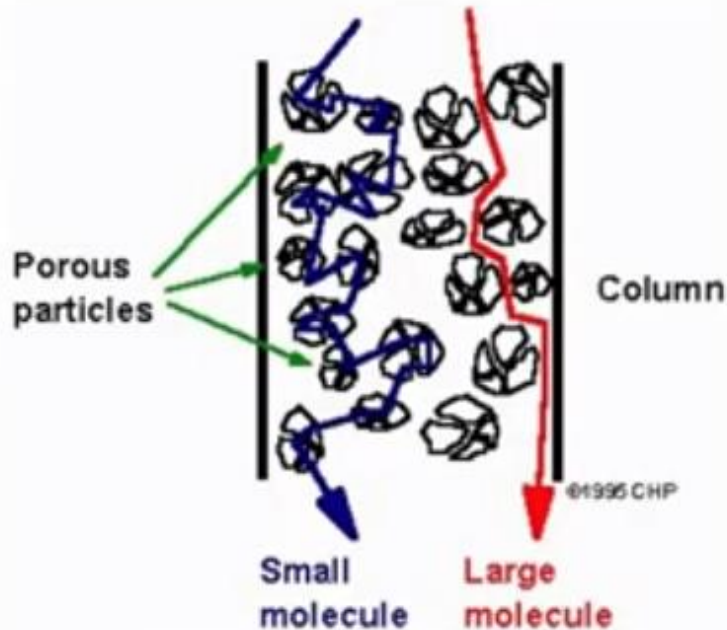
- **CROMATOGRAFIA DE PERMEACION DE GEL (GPC):** utiliza el principio de exclusión de tamaño. El tamaño de la molécula, definido por su radio hidrodinámico, puede entrar o no en poros pequeños de la fase estacionaria. Las moléculas más pequeñas difunden dentro y fuera de los poros a través del movimiento browniano y se retrasan. Las moléculas más grandes pasan y continúan en la fase móvil.



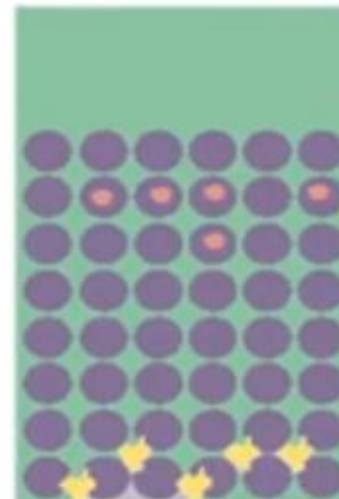
METODOS SECUNDARIOS



A gel filtration column has beads with channels running through them.

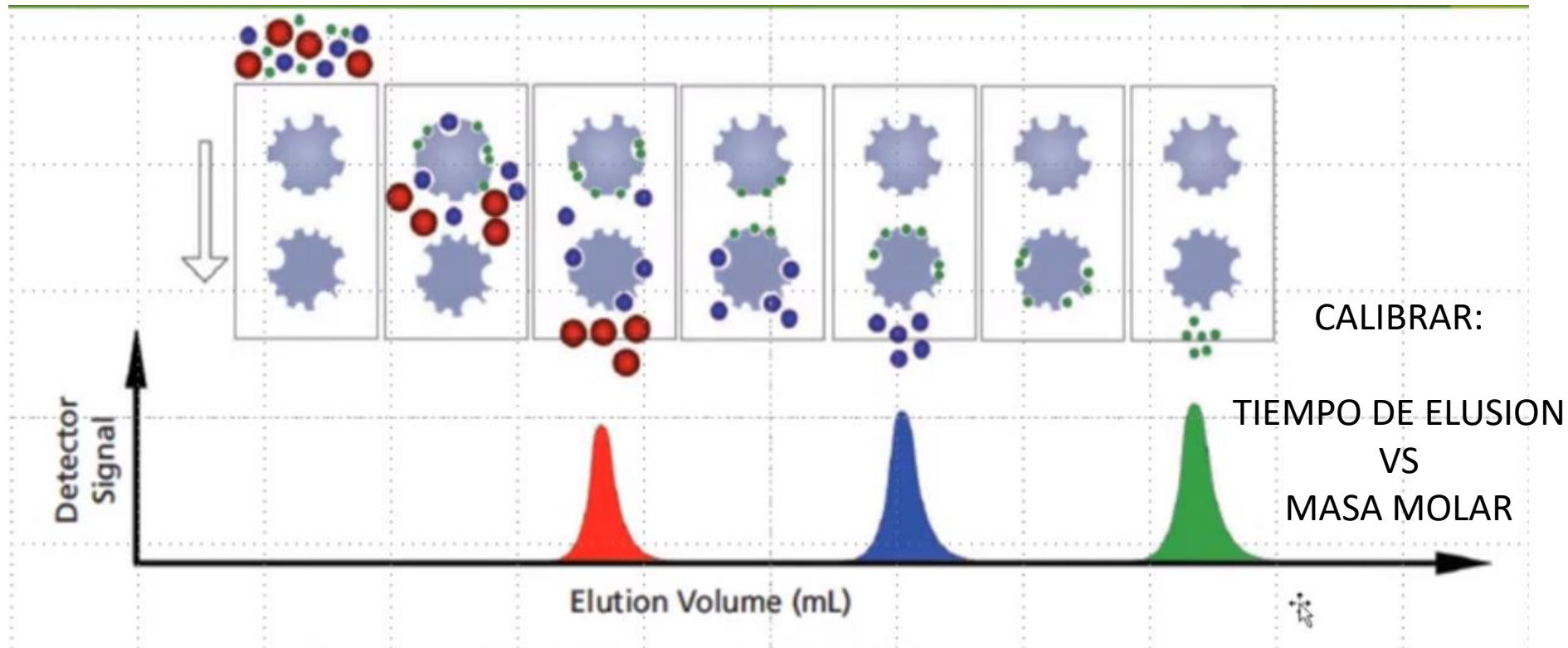


Smaller molecules enter the channels in the beads and have to travel farther.



Larger molecules travel between beads and elute first.

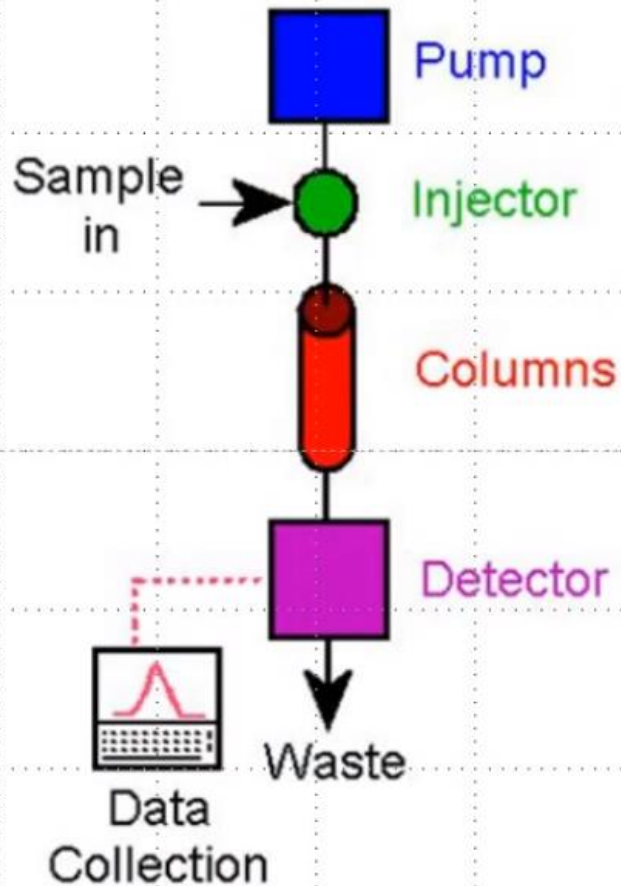
METODOS SECUNDARIOS



Polímeros de mayor tamaño saldrán mas rápido que aquellos mas pequeños.

La separación no se basa en interacciones físicas ni químicas.

METODOS SECUNDARIOS



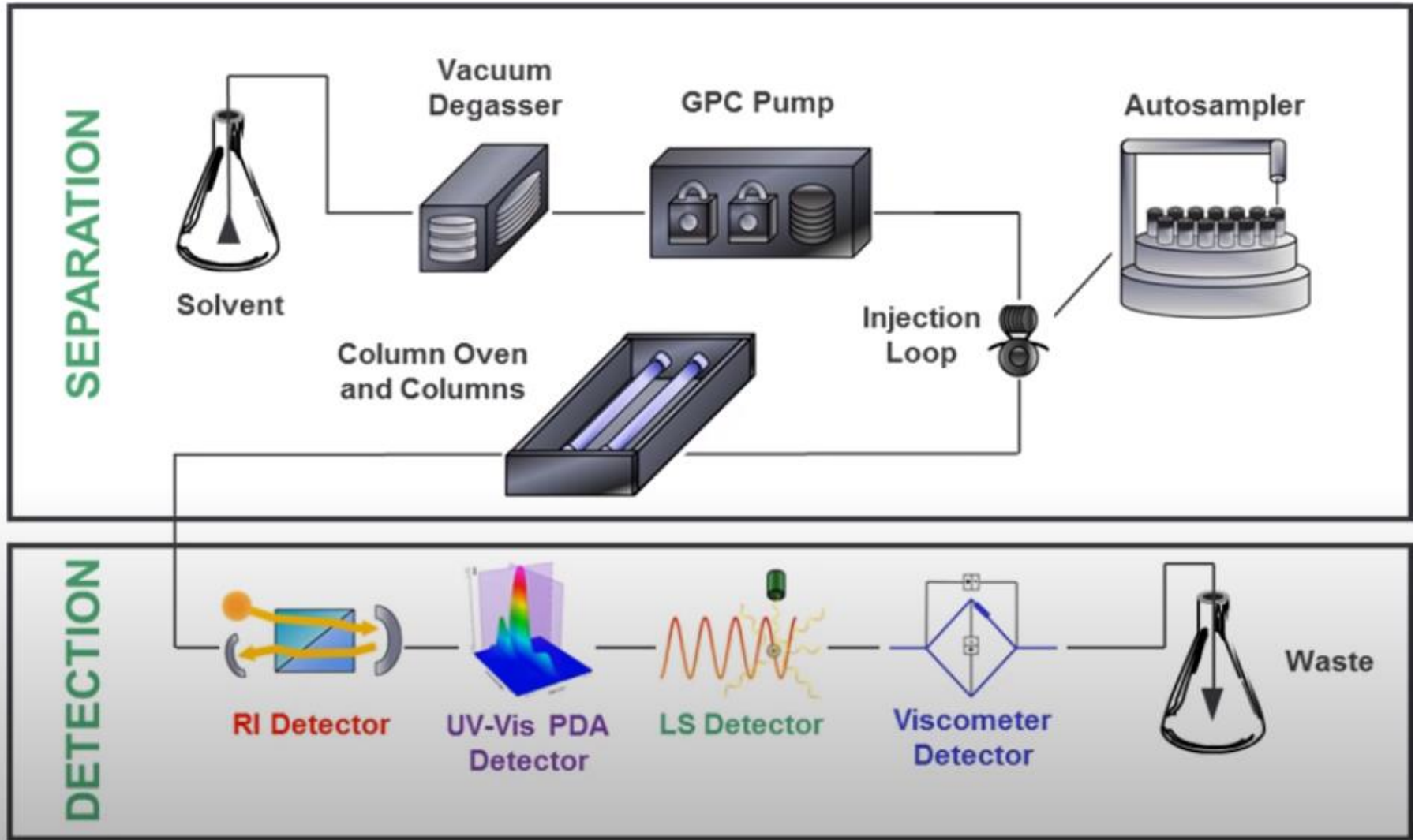
Constantemente bombea solvente (fase móvil) a través del sistema

Se inyecta la muestra

Se efectúa la separación

Detecta las muestras a medida que salen de la columna

METODOS SECUNDARIOS



METODOS SECUNDARIOS

FASE ESTACIONARIA

GELES BLANDOS

Material	Nombre Comercial	Rango de Pesos Moleculares
Dextranos	Sephadex TSK Tipo H	100 - 600.000 (Proteínas) 100 - 200.000 (Polisacáridos)
Poliacrilamida	Bio-Gel P	100 - 400.000 (Proteínas)
Agarosa	Bio-Gel A Sepharose	$10^4 - 10^7$ (Proteínas) $10^4 - 10^7$ (Polisacáridos)
Dextrano- Acrilamida	Sephacril	5000- 10^6 (Proteínas)
Agarosa Entrecruzada	Sepharose CL	$10^4 - 10^6$ (Proteínas) $10^4 - 10^6$ (Polisacáridos)

BIOPOLIMEROS

BAJO GRADO DE ENTRECruzAMIENTO

METODOS SECUNDARIOS

FASE ESTACIONARIA

GELES BI

Material	Nombre Comercial
Dextranos	Sephadex TSK Tipo H
Poliacrilamida	Bio-Gel P
Agarosa	Bio-Gel A Sepharse
Dextrano- Acrilamida	Sephacril
Agarosa Entrecruzada	Sepharse CL

BIOPOLIMEROS

BAJO GRADO DE ENTRE

FASE ESTACIONARIA

GELES SEMIRIGIDOS

ESTIRENO-DIVINILBENCENO ALTAMENTE ENTRECruzADO

Material	Nombre Comercial	Rango de Pesos Moleculares
Poliestireno	μ Styragel TSK Tipo H Shodex HSG	100 - 10^6 (Poliestireno)
Copolímero de poliéter hidroxilado	TSK Gel PW Bio Gel TSK Spherogel PW Micropak TSK PW	1000 - 10^6 (Polisacáridos) 100 - 10^6 (PEGs)
Poli-2- hidroxietyl- metacrilato	Spheron	20000 - 10^6 (Polisacáridos)
Poliestireno sulfonado hidroxilado	Shodex Ion-pak	< $5 \cdot 10^6$ (Polisacáridos)

METODOS SECUNDARIOS

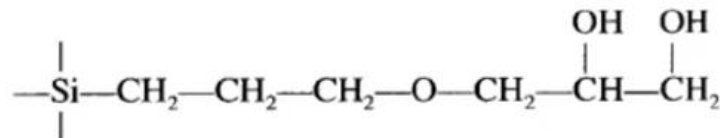
FASE ESTACIONARIA

RIGIDOS

VIDRIO Y SILICE POROSO

Materia
Dextran
Poliacri
Agaros
Dextran
Acrilan
Agaros
Entrecr

Material	Nombre Comercial	Rango de Pesos Moleculares	
Sílica Porosa	LiChrospher Fractosil Porasil Spherosil Zorbax	100 - 10 ⁶	
Vidrios Porosos	CPG	100 - 10 ⁶ 1000 - 10 ⁶ 3000 - 10 ⁶	(poliestireno) (polisacáridos) (proteínas)



A

ADO

culares
stireno)
icáridos)
)
icáridos)
icáridos)

METODOS SECUNDARIOS

FASE MOVIL

LA RESOLUCION ES INDEPENDIENTE DE LA FASE MOVIL

DEBE SER UN BUEN SOLVENTE PARA LA MOLECULA

NO SER DEMASIADO VISCOSA

EVITAR FENOMENOS DE RETENCION SECUNDARIA

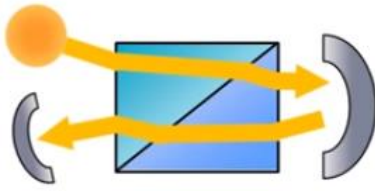
COMPATIBLE CON EL MATERIAL DE RELLENO

METODOS SECUNDARIOS

ELUYENTE	USO	TEMPERATURA
THF	General Varios polímeros y oligómeros	Ambiente a 40°C
o-Diclorobenceno	Poliiolefinas	130 - 150°C
1,2,4, triclorobenceno	Poliiolefinas	130 - 150°C
Tolueno	Cauchos y elastómeros	Ambiente a 90°C
m-cresol	Poliamidas Poliésteres	100°C
Cloroformo	Siliconas, resinas epoxi	Ambiente
Dimetilformamida	Poliuretanos, acrilonitrilo	Ambiente a 100°C
Trifluoroetanol	Poliamidas	Ambiente a 40°C
Agua	Polímeros biológicos CMC, gelatina, poliacrilatos polidextranos, poliglicoles poliacrilamida, pulpa de papel, polisacáridos	Ambiente a 90°C

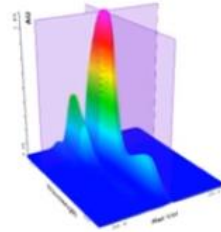
Tabla 8.V. Eluyentes más comunes en cromatografía de exclusión

METODOS SECUNDARIOS



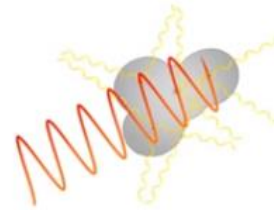
Refractive index

Concentration



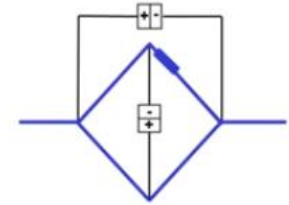
UV/Vis-PDA

Concentration
& Absorption



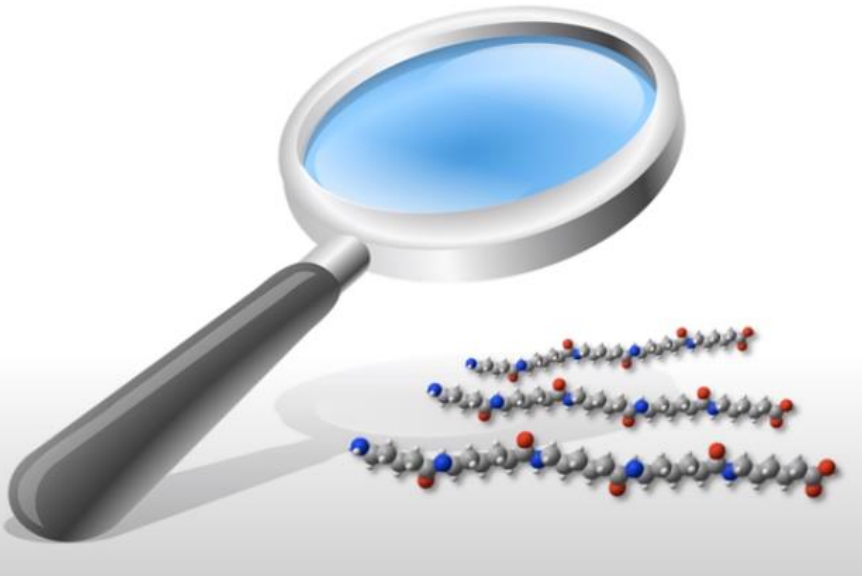
Light scattering

Molecular Weight



Viscometer

Intrinsic Viscosity



Pueden combinarse distintos sensores.

Cuanto mas tengamos, mayor información obtendremos

METODOS SECUNDARIOS

LA LUZ VIAJA DE MANERA DIFERENTE EN DISTINTOS MEDIOS



Refractive index detector

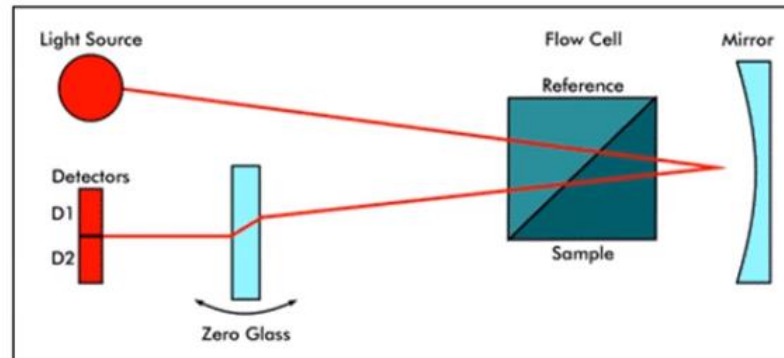
$$RI_i = \frac{K}{n_0} \cdot \frac{dn}{dc} \cdot C_i$$

K = instrument constant

$\frac{dn}{dc}$ = refractive index increment

C = concentration (g/L)

n_0 = refractive index of solvent

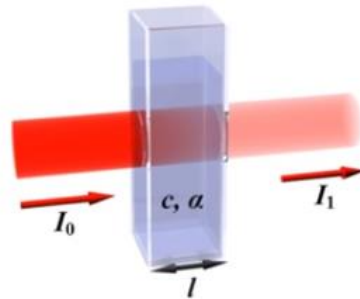


- > Standard differential refractive index detector
- > RI signal is determined by a differential in refractive index (either positive or negative) between the reference cell and sample cell
- > dn/dc is the most important parameter in this equation

METODOS SECUNDARIOS

UV-Vis absorption detector

- › One of the most widely used analytical techniques
- › Proteins, polymers – anything with a chromophore!
- › Beer's Law (Concentration Detector)



$$A = \epsilon / c$$

$$dA/dc = \frac{\epsilon}{Mw}$$

A = absorbance (abs.)

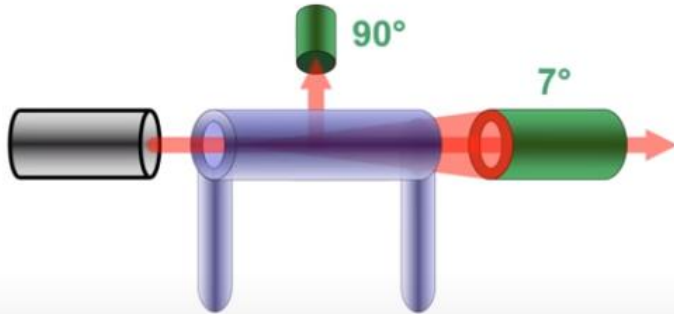
ε = molar extinction coefficient

l = cell path length

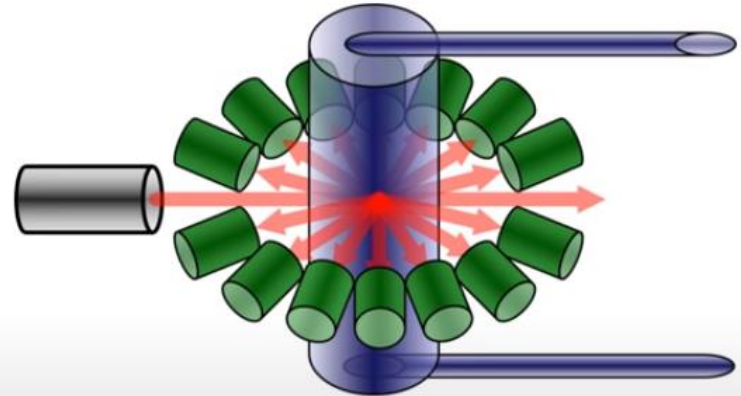
c = concentration

- › Typical UV-Vis detectors contain single wavelength detectors
- › Photodiode array (PDA) detectors measure all wavelengths simultaneously
- › Note: **dA/dc** is the absorption equivalent to dn/dc

METODOS SECUNDARIOS



Right angle + Low angle
light scattering detector



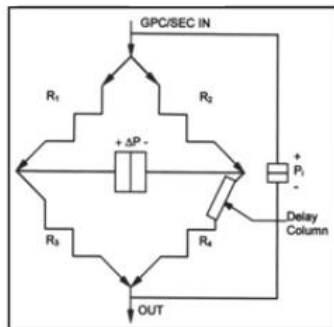
Multi-angle light
scattering detector

METODOS SECUNDARIOS



Four-capillary viscometer

- › The viscosity measured by an online chromatographic viscometer is specific viscosity (η_{sp}). Intrinsic viscosity ($[\eta]$) is the ratio of specific viscosity to concentration, taken in the limit of infinite dilution.

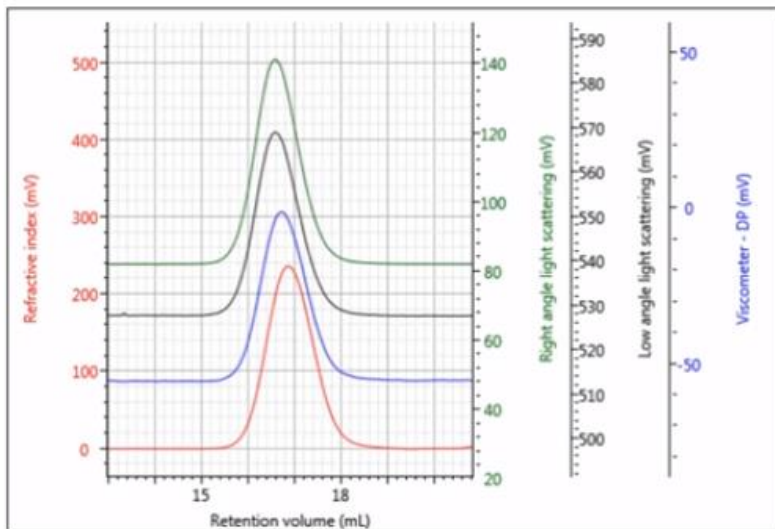


$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{4\Delta P}{P_i - 2\Delta P} \quad [\eta] = IV = \left. \frac{\eta_{sp}}{C} \right|_{C \rightarrow 0}$$

The relationship between viscosity and molecular shape and size is well established for macromolecules in solution.¹ Therefore, online viscometry in combination with size exclusion chromatography can determine changes in:

- Conformation – Folding
- Chain Length
- Chain Flexibility
- Chain Branching
- Structure
- Protein Conformation - Folding
- Protein Shape – Tertiary Structure
- Oligomer Shape – Quaternary Structure
- Protein Flexibility
- Aggregation

METODOS SECUNDARIOS



Raw data



Results by sample and peak.	
Parameter	Inj. 1 Dextran70k 8/3/201...
	Peak 1
Mz (g/mol)	90,960
Mw (g/mol)	63,230
Mn (g/mol)	36,800
Mw/Mn	1.718
IVw (dL/g)	0.2416
Rh(η)w (nm)	6.02
Rgw (nm)	N/C
Calc. dn/dc (mL/g)	N/C
Recovery (%)	96.99
Frac. of sample (%)	100

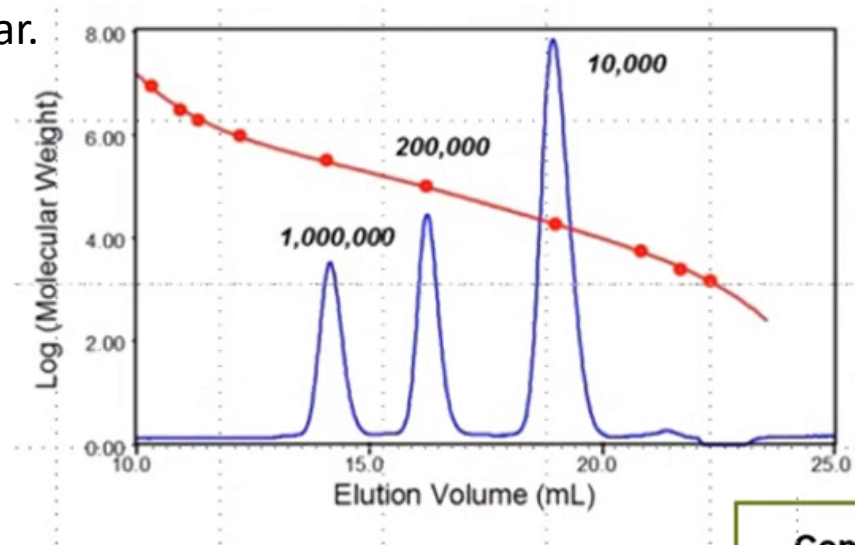
Sample Info	
Parameter	Dextran70k Injection 1
Sample name	Dextran70k
Injection No.	1
Sample type name	Dextran in aqueous

Results

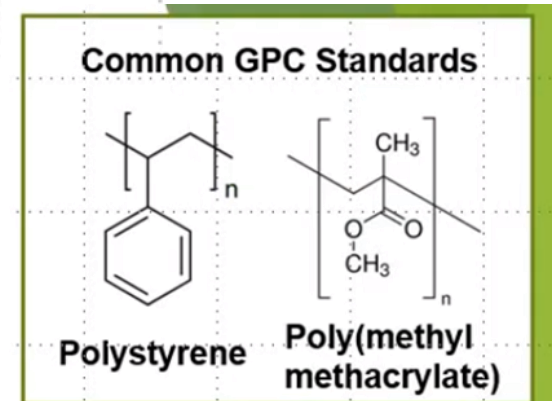
METODOS SECUNDARIOS

Como se determina el peso molecular?

CALIBRACION GENERAL: Sistemas con detectores IR o UV usan una calibración general usando standards con pesos moleculares conocidos. La calibración relaciona tiempo de retención con peso molecular.



DESVENTAJA: La información es relativa a un standard de calibración



METODOS SECUNDARIOS

Conventional calibration

Results by sample and peak.	
Parameter	Inj. 1 Dextran70k 8/3/201...
	Peak 1
Mz (g/mol)	90,960
Mw (g/mol)	63,230
Mn (g/mol)	36,800
Mw/Mn	1.718
Frac. of sample (%)	100

Sample Info	
Parameter	Dextran70k Injection 1
Sample name	Dextran70k
Injection No.	1
Sample type name	Dextran in aqueous

- Molecular weight values obtained are **relative** to the standards used
- Every GPC system (columns, mobile phase, flow rate, temperature) has its own calibration curve
- Every polymer type has its own calibration line based on unique molecular shape
- Accuracy of data depends on how similar the molecular structure of the sample is to the standards
- Data is limited to molecular weight; no viscosity, size, or structural information available

PROBLEMA 23

"¡Pero yo sé que es un copolímero de bloque, formado por PolyA y polyB !", Exclamó su técnico. Usted no está tan seguro. La síntesis podría haber tomado otra ruta, terminando en una mezcla de los dos Polímeros. Se sabe que el peso molecular inicial de poliA es de 100.000 g / mol y se estima que el polyB es de alrededor de 15.000 g / mol. Desarrolle un experimento GPC para su técnico, que distinguirá (a) el copolímero de bloques al 100% de (b) un bloque al 50% y una mezcla al 50%, de (c) una mezcla simple. Ilustre los probables cromatogramas GPC resultantes.

OJO SOLVENTES

PROBLEMA 24

Explique las ventajas que presentan los metodos absolutos y los metodos secundarios.

Si tiene que realizar control de calidad en una planta y necesita realizar mediciones de 5 muestras todos los dias, ¿que tipo de metodología elegiría?

CASOS DE LA LITERATURA

- Precise Control of Both Dispersity and Molecular Weight Distribution Shape by Polymer Blending
- Tailoring the molecular weight of polymer additives for organic semiconductors
- Facile Access to Polar-Functionalized Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene at Ambient Conditions
- Improving the strength of polyethylene solids by simple controlling of the molecular weight distribution
- Effect of multi-functional epoxy chain extender on the weatheringresistance performance of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)