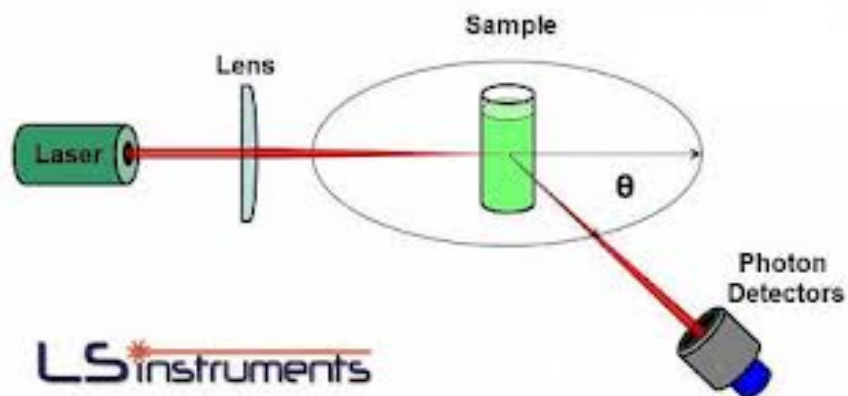


19) MEDICIÓN DEL PESO MOLECULAR MEDIO EN PESO POR FOTOMETRÍA DE DISPERSIÓN DE LUZ



Revisión sobre Pesos Moleculares Medios, Distribuciones y Técnicas de Caracterización

Recordemos que las DPMs son distribuciones discretas, que pueden estar expresadas en base:

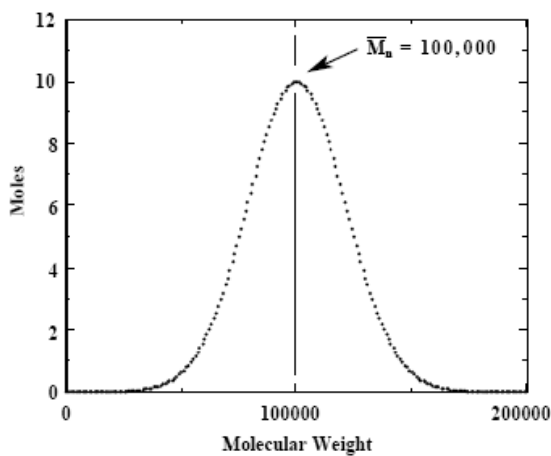
- i) **al número** (donde se grafica el número de moléculas, N_i ; o el número de moles, n_i ; o la fracción molar, x_i ; o la concentración molar de polímero $[P_i]$ en función del peso molecular de polímero, M_i); y
- ii) **al peso** (donde se grafica la masa, g_i ; o la fracción másica, ω_i ; o la concentración másica de polímero $[c_i]$ en función del peso molecular de polímero, M_i);

(Recordar que en cualquier “distribución de ...”, la variable distribuida se coloca en abscisas: en este caso, los pesos moleculares M_i).

Distribuciones diferenciales (*angostas y discretas*) de pesos moleculares de un homopolímero

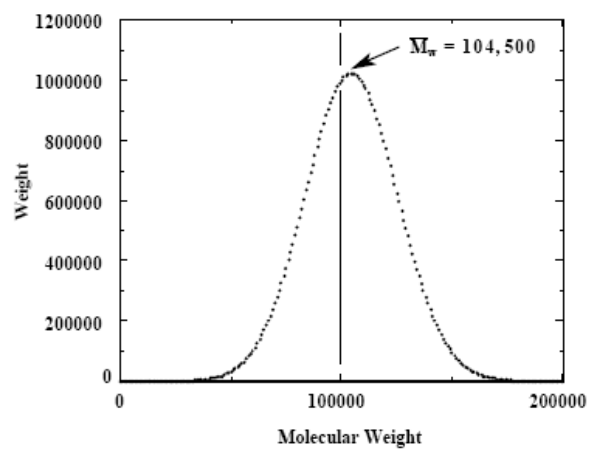
- Distribución de Pesos Moleculares en base al Número

- En ordenadas representamos: N_i, n_i, x_i , ó $[P_i]$



- Distribución de Pesos Moleculares en base al Peso

- En ordenadas representamos: $g_i = n_i \times M_i$; $\omega_i = g_i / \sum g_i$; ó $c_i = g_i / V$



- En abscisas representamos la variable distribuida: pesos moleculares M_i
- El paso de distribuciones en número a distribuciones en peso implica una transformación no lineal del eje de ordenadas.

Una de las características de las DPMs es la tendencia central, promedio o media. Entre los promedios, la *media aritmética* es la más utilizada. Los pesos moleculares medios más utilizados son:

- Peso molecular promedio en base al **número**: \bar{M}_n
- Peso molecular promedio en base al **peso**: \bar{M}_w
- Peso molecular promedio **z**: \bar{M}_z
- Peso molecular promedio de **viscosidad**: \bar{M}_v

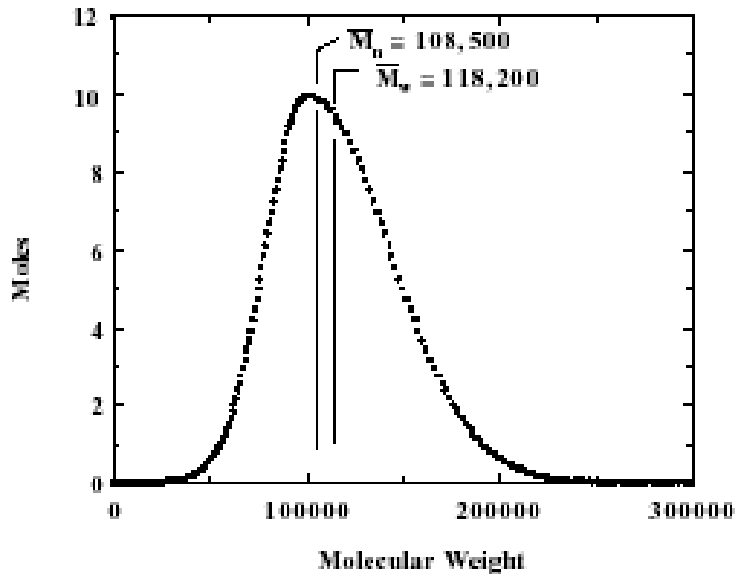


Fig. Distribución de Pesos Moleculares en Base al Número y Pesos Moleculares Medios en Número y en Peso.

Cálculo de los Pesos Moleculares Medios

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i = \frac{g}{n^\circ \text{ moles}} = \frac{\sum g_i}{\sum \frac{g_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{\omega_i}{M_i}}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum g_i M_i}{\sum g_i} = \sum \omega_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

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

$$\bar{M}_v = \sum (w_i M_i^a)^{1/a}; \text{ con } (0,5 < a < 1)$$

Nótese que el exponente “a” (de la Ec. de Mark-Houwink-Sakurada) depende de la temperatura, de la naturaleza del polímero y del solvente.

Se puede probar que los pesos moleculares medios se relacionan a través de la siguiente desigualdad:

$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_w \leq \bar{M}_z$$

Técnicas de Medición

- \overline{M}_n : Métodos basados en *propiedades coligativas*, que dependen del número de moléculas de soluto y no de su masa o tamaño (presión osmótica, descenso de la presión de vapor, elevación del punto de ebullición, disminución del punto de congelación)
 - Osmometría de Membrana;
 - Osmometría de Presión de Vapor.
 (El análisis de grupos terminales también permite determinar \overline{M}_n).
- \overline{M}_w : **Técnica basada en la medición de la luz dispersada por una solución polimérica diluida (*light scattering*).**
- \overline{M}_z : Técnica de *ultracentrifugación*. Se suele utilizar para polímeros biológicos. (La conformación tipo “random coil” de la mayor parte de los polímeros sintéticos en sus solventes, hace difícil la interpretación de los resultados obtenidos por esta técnica).
- \overline{M}_v : Técnica de *viscometría*. Se determina la viscosidad intrínseca, que se suele medir en viscosímetros capilares y que se relaciona con el peso molecular medio de viscosidad a través de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada: $[\eta] = K \overline{M}_v^a$.
- DPM: Técnicas de *fraccionamiento* de la muestra polimérica con detección en línea:
 - Cromatografía líquida de exclusión: SEC/GPC (ó GPC);
 - Espectroscopía de masa laser de desorción/ionización asistida por matriz: espectroscopía de masa MALDI (ó MALDI).

A B S O L U T E	END GROUP ANALYSIS	\overline{M}_n
	OSMOTIC PRESSURE	\overline{M}_n
	OTHER COLLIGATIVE PROPERTY MEASUREMENTS	\overline{M}_n
	LIGHT SCATTERING	\overline{M}_w
	ULTRA - CENTRIFUGATION	$\overline{M}_w, \overline{M}_z$
R E L A T I V E	SOLUTION VISCOSITY	$\overline{M}_v \sim \overline{M}_w$
	GPC	Complete distribution

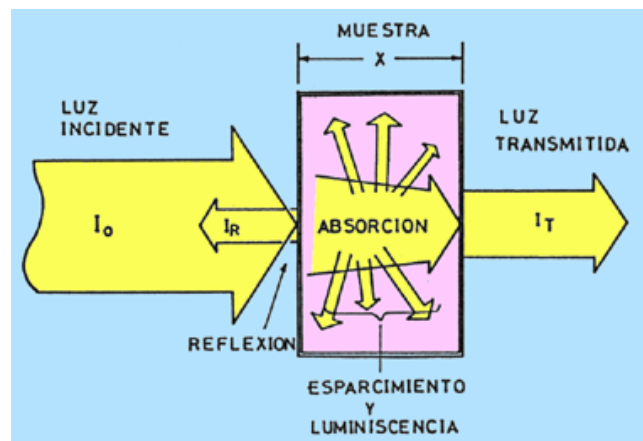
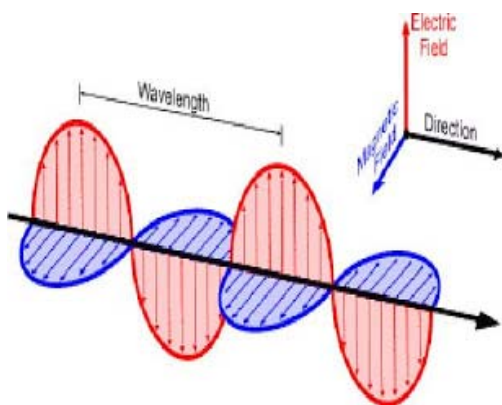
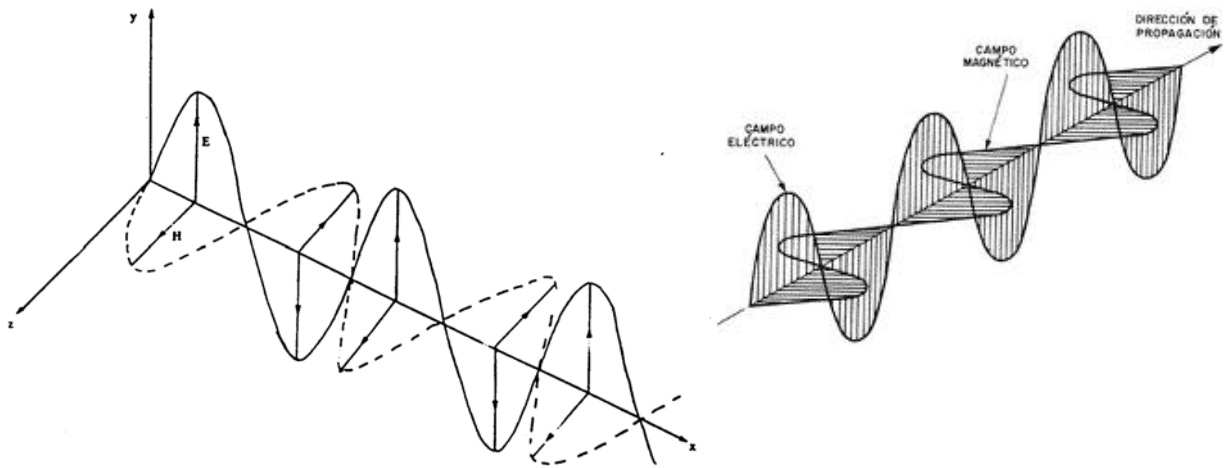
Resumen

A partir de mediciones de dispersión de luz (*laser*) se puede obtener información acerca de:

- el **peso molecular medio en peso** de los polímeros;
- el **tamaño y forma** de las macromoléculas en solución;
- ciertos **parámetros de interacción** solvente-moléculas de polímero.

Introducción

Un haz de radiación electromagnética se puede visualizar como un campo eléctrico y un campo magnético oscilando en forma sinusoidal con el tiempo (ambos en fase); uno perpendicular al otro y ambos perpendiculares a la dirección de propagación.



E: vector campo eléctrico; **H:** vector campo magnético

En condiciones normales **E** puede adoptar cualquier posición en el espacio. En este caso el haz de luz es **no polarizado**. Si **E** varía en un sólo plano, el haz está **polarizado en el plano** (caso de la Figura anterior).

Si la radiación atraviesa un medio, puede interactuar con el mismo a través de **E**, **H** o ambos. En ausencia de un campo magnético externo, la interacción dominante ocurre entre **E** y los electrones moleculares, de dos formas posibles:

1) **Absorción** (fenómeno cuántico que involucra saltos entre dos niveles energéticos). Es la base de las técnicas espectroscópicas.

2) **Dispersión** ("scattering"). Ocurre porque **E** induce la polarización de los electrones de las moléculas, generando momentos dipolares instantáneos. Los dipolos oscilan en fase con E y emiten radiación en todas direcciones.

La radiación dispersada puede ser:

- a) **Elástica**: Tiene la misma long. de onda (λ) que la luz incidente (es decir igual energía);
- b) **Cuasi-Elástica**: Se produce un desplazamiento leve de λ . Si los centros de dispersión se mueven en forma relativa a la fuente de luz, la frecuencia de la luz dispersada se desplaza respecto de la frecuencia de la luz incidente. Dichos desplazamientos leves no son detectables con los equipos de dispersión de luz convencionales y son la base de la **Dispersión de Luz Dinámica**.
- c) **Inelástica**: Se produce un cambio de energía entre la radiación incidente y las moléculas. Es la base de, por ejemplo, la Espectroscopía Raman.

La velocidad de flujo de energía por unidad de área es proporcional al producto vectorial de **E** y **H**. Dado que dichos vectores son perpendiculares, están en fase y son proporcionales entre si, el flujo de energía depende del cuadrado de la magnitud de **E**. En principio nos interesan los flujos promediados en el tiempo, las intensidades de luz, que son proporcionales a la magnitud de **E** al cuadrado.

Teorías de Dispersión de Luz Elástica

Dispersión de Luz

Elástica

- **Rayleigh**

- Dimensiones "partículas" $< \lambda / 20$

- índice refracción del polímero $\mu \cong$ índ. ref. medio μ_0

- **Debye**

- Dimensiones "partículas" $\cong \lambda$

- $\mu \cong \mu_0$

- **Mie**

- Dimensiones "partículas" $> \lambda$

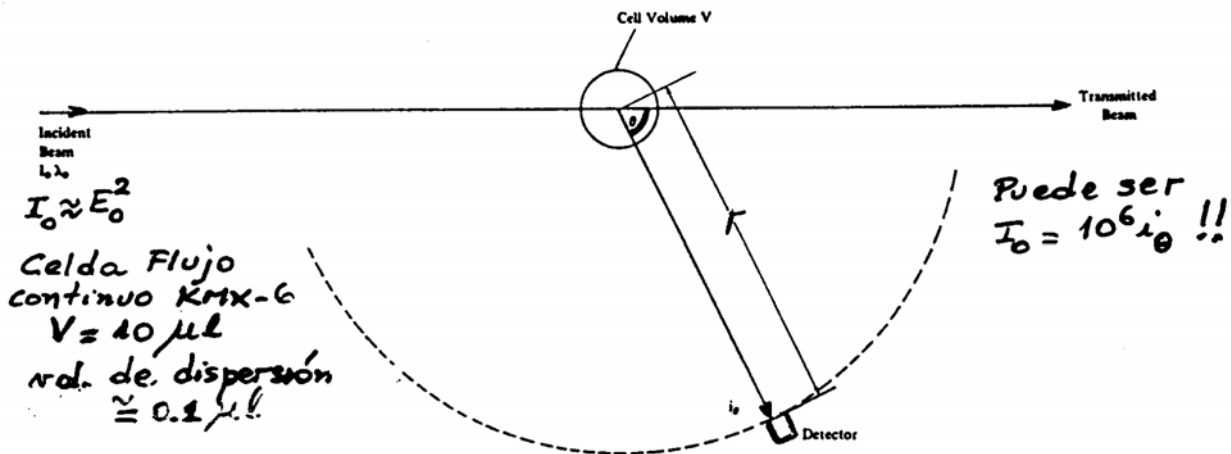
- $\mu \neq \mu_0$

La nomenclatura más comúnmente usada para los índices de refracción es n

Dispersión de Luz de Moléculas Pequeñas

Supongamos que las moléculas son pequeñas con respecto a λ (centros puntuales de dispersión, con dimensiones moleculares $\ll \lambda/20$). Por ej: $\lambda = 632.8$ nm (laser de He - Ne) \Rightarrow dimensión $\ll 30$ nm. En macromoléculas tendremos en muchos casos dimensiones > 30 nm.

En la siguiente Figura se muestra un diagrama esquemático de un experimento típico de dispersión de luz, con sus características esenciales:



i_θ : intensidad de la luz dispersada a una distancia r y a un ángulo θ

Si las moléculas son pequeñas, pueden considerarse como fuentes individuales de luz dispersada, y **la intensidad dispersada** depende de tres factores:

- 1) el número de centros de dispersión n en la celda;
- 2) la polarizabilidad α de las moléculas, que determina la habilidad de las mismas para dispersar luz (momento dipolar $M_d = \alpha E$);
- 3) la interferencia externa (proveniente de centros de dispersión diferentes) de los rayos dispersados. Dicha interferencia depende del grado de ordenamiento de los centros de dispersión. Dos casos extremos son:
 - Gas Ideal (moléculas en estado de movimiento continuo al azar). La interferencia externa es nula.
 - Cristal (moléculas ordenadas en un arreglo regular). La interferencia es muy grande, la dispersión extremadamente débil y la medición muy difícil, a menos que se usen λ comparables con el espaciado entre moléculas (rayos X, con $\lambda < 10$ nm), de modo de producir difracción coherente.

La situación en los líquidos es intermedia y hay siempre una reducción de la intensidad dispersada por interferencia.

Nosotros estudiaremos la dispersión de luz en soluciones diluídas de polímeros (se elimina la interferencia externa trabajando en el límite de la dilución infinita, es decir para $c \rightarrow 0$).

Dispersión de Luz por un Gas Ideal

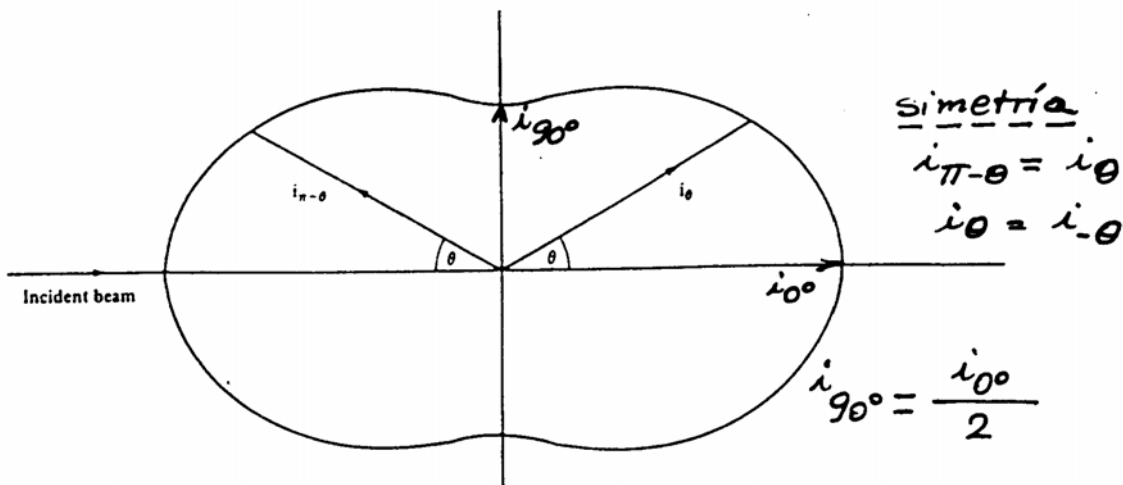
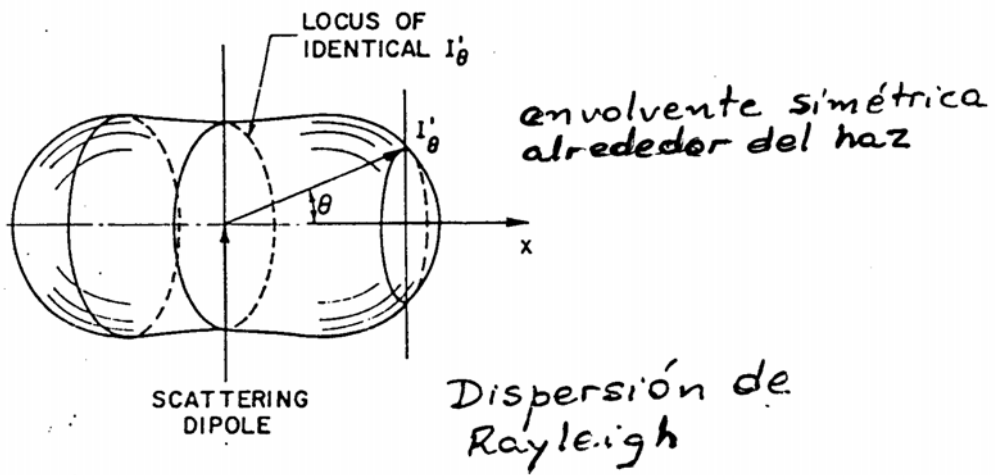
La intensidad de luz dispersada por un gas ideal, de un haz de luz no polarizada viene dada por (Rayleigh, 1871):

$$i_{\theta} = \frac{I_0 n}{r^2} * \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta)$$

donde α es la polarizabilidad de las moléculas dispersoras.

La intensidad dispersada es proporcional a λ^{-4} , es decir que las longitudes de onda más cortas se dispersan más intensamente que las más largas. Por eso el cielo es azul.

En las Figuras se muestra un diagrama polar de la intensidad dispersada por un centro isotrópico iluminado con luz no polarizada, en función del ángulo



Hay simetría alrededor del plano $\theta = \pi / 2$ y alrededor del haz incidente.

A efectos de **eliminar** parámetros que dependen del experimento particular, se define la intensidad de dispersión reducida R_θ para un haz no polarizado según:

$$: \quad R_\theta \equiv \frac{i_\theta r^2}{I_0 V (1 + \cos^2 \theta)} = \frac{8\pi^4 \alpha^2 n}{\lambda^4 V}$$

donde V es el volúmen en el que están contenidos los n centros de dispersión.

Obsérvese que $R_\theta \neq f(I_0, r, \theta!)$; es decir que podría medirse a cualquier θ .

Dispersión de Luz en Soluciones Diluidas

El modelo más sencillo de dispersión en soluciones diluidas es considerar a las moléculas del soluto como centros puntuales de dispersión Rayleigh (se considera a la solución como *un gas ideal de moléculas de soluto* dispersadas en el solvente).

Si se tiene en cuenta la relación de la polarizabilidad α con los índices de refracción de la solución $\underline{\mu}$ y del medio $\underline{\mu}_0$, con la concentración másica de soluto por unidad de volúmen \underline{c} y con el peso molecular del soluto \underline{M} (supuesto monodisperso), resulta:

$$K \bar{c}/R_\theta = 1/M$$

con K constante óptica definida como

$$K = \frac{2\pi^2 \mu_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^2$$

y donde N_A es la constante de Avogadro, $\lambda = \lambda_0/\mu_0$ es la longitud de onda en el medio y $\frac{\partial \mu}{\partial c}$ es el incremento de índice de refracción específico de la solución. Nótese que el R_θ definido para soluciones corresponde a un valor en exceso (R_θ de la solución menos R_θ del solvente) y se lo suele indicar con una barra superior.

Obsérvese que la sensibilidad de la técnica aumenta con M ($a > M$ se obtiene $> R_\theta$). También se obtiene mayor sensibilidad ($> K$) trabajando a menores λ . Además K es función de $\frac{\partial \mu}{\partial c}$, que a su vez depende de la diferencia de índices de refracción entre el soluto y el solvente ($\mu_s - \mu_0$).

A las ecuaciones anteriores se puede arribar a partir de las siguientes consideraciones. Para soluciones diluidas, el número de centros de dispersión y la polarizabilidad se relacionan con la concentración y con los índices de refracción de acuerdo a las ecns. (2) y (4) respectivamente.

$$\bar{R}_\theta = \frac{8\pi^4 \alpha^2 n}{\lambda^4 V} \quad (1)$$

$$n = \frac{N_A c V}{M} \quad (2)$$

$$K = \frac{2\pi^2 \mu_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^2 \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{c \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right) \mu_0}{2\pi n} \quad (4)$$

Luego, si se considera $V = 1$ (1 μ l), y se introducen las ecns. (4) y (2) en la definición de R_θ dada en la página anterior, y extendida para soluciones a través de la ecn. (1), resulta:

$$\bar{R}_\theta = \frac{8\pi^4 c^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^2 \mu_0^2}{4\pi^2 n^2} \frac{n}{\lambda^4} = \frac{2\pi^2 \mu_0^2}{\lambda^4} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^2 \left(\frac{M}{c N_A} \right) c^2 \quad (5)$$

$$\bar{R}_\theta = \frac{2\pi^2 \mu_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^2 M c \quad (6)$$

Finalmente, si se incluye la definición de K de la ecn. (3), se obtiene:

$$\bar{R}_\theta = K M c \quad (7)$$

$$\frac{K c}{\bar{R}_\theta} = \frac{1}{M} \quad (8)$$

Por provenir de la extensión de la teoría de gases ideales a soluciones, la ecn. anterior es estrictamente válida para $c = 0$.

Einstein y Debye realizaron tratamientos más generales de la dispersión de luz en líquidos y en soluciones. Para el caso de soluciones diluidas, Debye consideró que la dispersión total en una solución se debía:

- a) a fluctuaciones locales de la densidad; y
- b) a fluctuaciones locales de la concentración de soluto.

Si las fluctuaciones locales de la densidad se debieran al solvente puro, entonces **la dispersión en exceso** de la solución se debería totalmente a **fluctuaciones de la concentración**.

La energía libre requerida para generar un *gradiente de concentración* en la solución está relacionada con la presión osmótica de la misma, π . Debye propuso:

$$\frac{K c}{\bar{R}_\theta} = \frac{1}{R T} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right) \quad (9)$$

Para un polímero monodisperso:

$$\pi = \frac{R T c}{M} + B c^2 + C c^3 + \dots \quad (10)$$

Introduciendo la ecn. (10) en la (9), se obtiene la siguiente expresión propuesta por Debye:

$$\frac{K c}{\bar{R}_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{2Bc}{RT} + \dots \quad (11)$$

donde B representa el segundo coeficiente virial. Dicha ecuación se reduce a la del "gas ideal" para dilución infinita ($c = 0$), demostrando que la interferencia externa es nula en el caso de soluciones infinitamente diluidas.

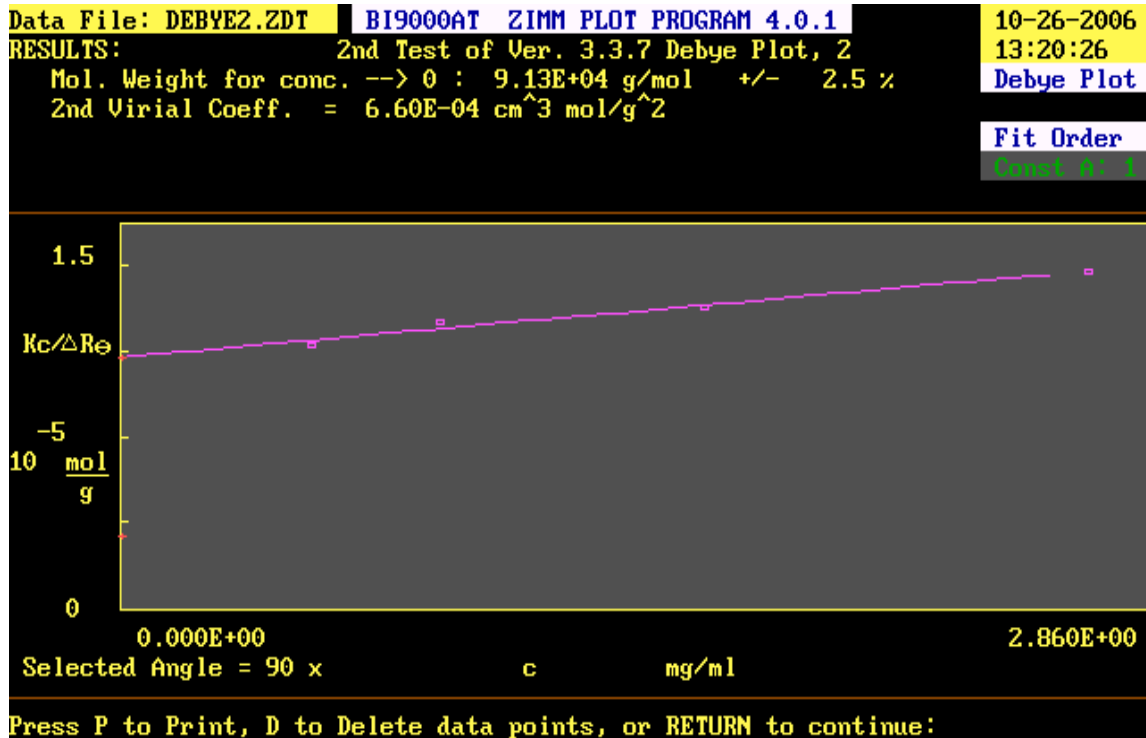
La definición de los coeficientes de virial proviene de la mecánica clásica y se ha utilizado para mostrar las interacciones moleculares en el caso de gases reales (respecto de los ideales). En el caso de soluciones poliméricas, son indicativos de la interacción polímero-solvente.

Cuando $B=0$ (ó $\chi_{12}=0.5$) se facilita la interpretación de las mediciones (no se requiere extrapolación). Esta es una condición "ideal" y define la condición θ ($T = \theta$).

- $B > 0$ y $\chi_{12} < 0,5$ cuando $T > \theta$ (caso de un buen solvente); y
- $B < 0$ y $\chi_{12} > 0,5$ cuando $T < \theta$ (caso de un solvente pobre):

La ecn. (11) permite, a partir de mediciones de \bar{R}_θ (en exceso) vs. c , a un sólo ángulo (en principio cualquiera) determinar **M y B** a través del denominado **Gráfico de Debye**, según:

Gráfico de Debye



De la ordenada al origen y pendiente de la recta, se determinan **M** y **B**, respectivamente.

Solutos Polidispersos

Para un soluto polidisperso la intensidad de dispersión reducida R_θ a dilución infinita ($c = 0$) se expresa como suma de de las correspondientes R_i de cada una de las i especies de peso molecular M_i y concentración i según:

$$(\overline{R_\theta})_{c=0} = \sum \overline{R_i} = K \sum c_i M_i \quad (12)$$

$$c = \sum c_i ; \quad K c = K \sum c_i \quad (13)$$

Si se divide a la ecn. (13) por la (12), resulta:

$$\frac{K c}{\overline{R_\theta}|_{c=0}} = \frac{K \sum c_i}{K \sum c_i M_i} = \frac{\sum c_i}{\sum c_i M_i} = \frac{1}{\overline{M_w}} = \frac{\sum g_i}{\sum g_i M_i} \quad (14)$$

donde g_i representa fracciones másicas. Esto prueba que la **técnica de fotometría de dispersión de luz permite estimar el peso molecular medio en base al peso**.

Para el caso de soluciones diluidas (con $c \neq 0$), también es posible plantear una ecuación como la propuesta por Debye (11) para el caso de muestras polidispersas.

Dispersión de Luz de Moléculas Grandes

Las expresiones anteriores son válidas en el caso en que las moléculas son suficientemente pequeñas ($\ll \lambda/20$) y por lo tanto actúan como centros puntuales de dispersión. Esa suposición es válida para $M < 30000$ g/mol. Sin embargo la mayor parte de los polímeros tienen dimensiones en el rango:

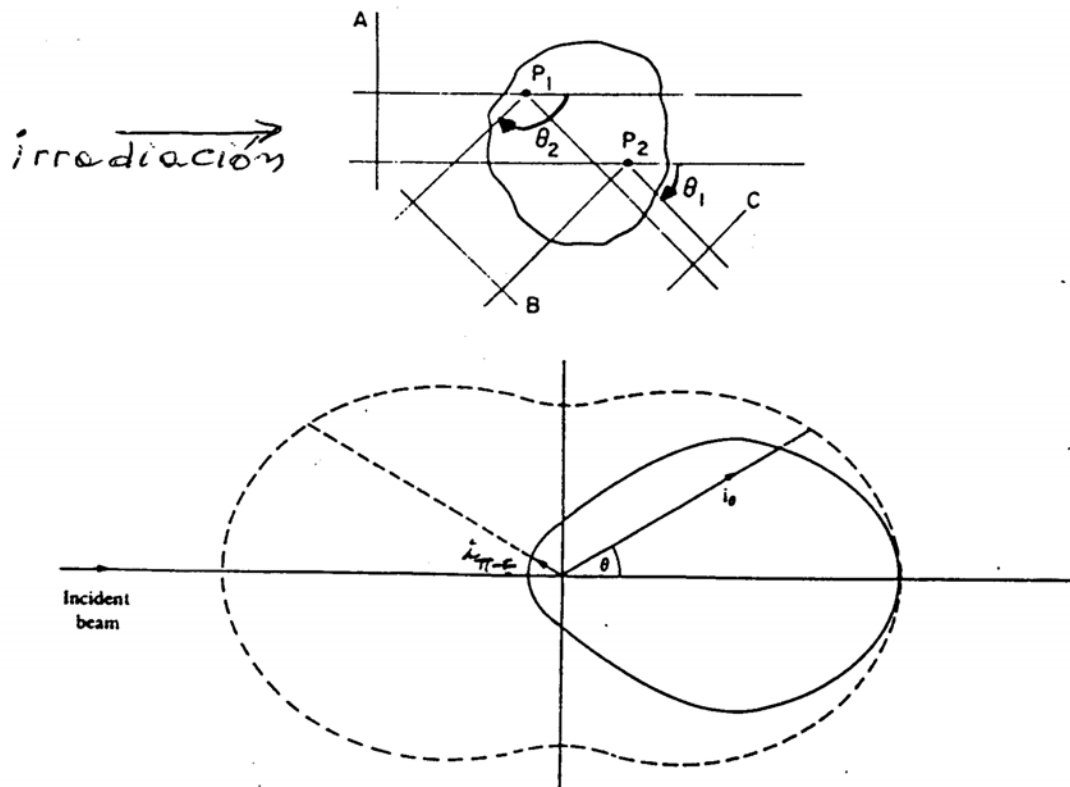
$$\lambda/20 < M < \lambda/2$$

En tal caso, las moléculas no pueden considerarse como centros puntuales de dispersión (y la turbidez de la solución se reduce por las interferencias de las ondas provenientes de distintas partes de la misma "partícula" o macromolécula).

- Interferencia interna

En general depende del **tamaño** y **forma** del centro de dispersión, y del **ángulo** de observación.

En la Figura se muestra un centro de dispersión con dimensiones cercanas a λ , y dos puntos diferentes de dispersión en dicho centro (P_1 y P_2).



En el plano **A** toda la luz incidente está en fase. **B** y **C** son dos planos de observación diferentes.

Punto de observación a un ángulo θ_2 : La distancia $AP_1B < AP_2B$, por lo tanto la luz que estaba en fase en A y fue dispersada en los dipolos P_1 y P_2 estará fuera de fase en **B**. Tal diferencia de fase causa una **interferencia** (destruktiva) y una **reducción de la intensidad** en el punto de observación.

Punto de observación a un ángulo θ_1 (más pequeño): La diferencia ($AP_1C - AP_2C$) es menor que ($AP_1B - AP_2B$). **El efecto de interferencia interna será mayor a mayores ángulos de observación** y el "radiation envelope" no será simétrico; este efecto se llama **disimetría** (o asimetría en el diagrama polar).

Nótese que los efectos de **interferencia se reducen** a medida que el **ángulo de observación se aproxima a cero**, es decir que:

$$\overline{R_\theta} : \text{es ahora función de } \theta$$

El grado de asimetría se puede determinar a través de la **relación de asimetría** Z_θ , definida según:

$$Z_\theta = \frac{i_\theta}{i_{\pi-\theta}} = \frac{\overline{R_\theta}}{\overline{R_{\pi-\theta}}}$$

La interferencia interna reduce la intensidad dispersada a todo θ , **salvo a $\theta = 0$** ; por lo tanto, el efecto de interferencia interna puede eliminarse extrapolando varias mediciones efectuadas a ángulos pequeños a $\theta \rightarrow 0$.

La asimetría generada por cualquier “partícula (o macromolécula) grande” puede describirse mediante el factor de dispersión de partículas P_θ , definido como:

$$P_\theta = R_\theta/R_0 \quad (\text{ángulo } \theta \text{ respecto de ángulo cero})$$

La dispersión de las soluciones de polímero es débil y por ello se requiere una fuente de luz muy intensa. La mayor parte de la luz es transmitida a través de la solución y en consecuencia las mediciones de R_θ a $\theta=0$ son imposibles.

Suele utilizarse entonces la extrapolación a ángulo cero, de manera que:

$$P_\theta = \frac{\overline{R_\theta}(\text{exp})}{\overline{R_\theta}(\text{sin int})}$$

$$P_\theta \begin{cases} = 1 & \theta = 0 \\ < 1 & \theta \neq 0 \end{cases}$$

Además del factor P_θ para un dado ángulo, suele definirse la función de dispersión de partícula $P(\theta)$, que depende de la forma de la molécula en solución. Se puede probar que:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} P(\theta)^{-1} = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \text{sen}^2 \frac{\theta}{2}$$

donde $\langle s^2 \rangle$ es el radio de giro medio cuadrático de la molécula. Es decir que la función de dispersión a ángulos bajos depende del radio de giro de la molécula (es independiente de la forma de la macromolécula en solución). Además:

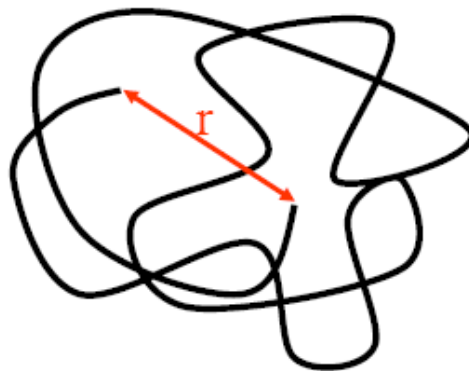
$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \theta \rightarrow 0}} \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \text{sen}^2 \frac{\theta}{2} \right) \quad (15)$$

La ecn. anterior indica que, independientemente de la forma, un gráfico de Kc/R_θ (extrapolado a concentración cero) vs. $\text{sen}^2 \frac{\theta}{2}$ se aproxima asintóticamente a ángulos bajos a una recta de ordenada al origen $1/M$ y pendiente $\frac{16\pi^2}{3\lambda^2 M} \langle s^2 \rangle$.

A concentraciones finitas, la ecuación anterior debería incluir un término de dependencia con la concentración a través del 2do. coeficiente de virial, según:

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \theta \rightarrow 0}} \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \text{sen}^2 \frac{\theta}{2} \right) + Bc + \dots \quad (16)$$

Recordemos el concepto de **radio de giro medio cuadrático**. La distancia extremo a extremo, r , definida en la siguiente figura, sólo tiene sentido en un instante de tiempo. Debido al “movimiento térmico” la distancia r va variando y también se modifica la conformación de la macromolécula.



Random coil (2-D)
r: distancia extremo-a-extremo

Por la razón arriba indicada, resulta útil definir el promedio temporal. Así se definen:

- **Longitud de desplazamiento:** $\langle r^2 \rangle^{1/2}$
- **Radio de giro medio cuadrático:** $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ (también indicado como R_g)

donde el radio de giro medio cuadrático está definido como la distancia, medida desde el centro de masa de la molécula, a la que se podría concentrar su masa sin variar el momento de inercia de la molécula respecto de un eje que pasa por el centro de masa. (Esta definición tiene sentido tanto para polímeros lineales como ramificados, mientras que la longitud de desplazamiento se define para lineales).

a) Efecto de la polidispersidad

Si se tiene en cuenta el efecto de que las moléculas no son monodispersas, entonces:

$$R_{\theta} = K \sum M_i P_{\theta i} C_i$$

En este caso, puede demostrarse que (a bajos ángulos)

$$M \rightarrow \bar{M}_w$$

$$\langle s^2 \rangle \rightarrow \langle s^2 \rangle_z = \frac{\sum N_i M_i^2 \langle s_i^2 \rangle}{\sum N_i M_i^2}$$

En consecuencia, a partir de mediciones de dispersión de luz, es posible hallar \bar{M}_w , y $\langle s^2 \rangle_z$ sin imponer restricciones sobre la forma de la molécula.

En general, $P(\theta) = f(\text{forma, tamaño, polidispersión})$. Mientras la determinación de las dimensiones moleculares y de la forma es relativamente directa para moléculas monodispersas, en el caso de moléculas polidispersas los efectos de polidispersidad y forma no pueden separarse fácilmente, entonces la determinación de la forma se torna muy compleja.

b) Efecto de la agregación

Un problema importante en las mediciones de dispersión de luz, es la presencia de agregados macromoleculares que producen “altos \bar{M}_w ” y fuerte interferencia interna. Ej: i) soluciones de **PVC en THF** seco muestran un comportamiento normal respecto de la dispersión de luz, pero si el THF contiene 1 % de agua se producen agregados que distorsionan la medición; ii) presencia de microgeles en soluciones de cauchos (PB, SBR) en THF o tolueno. Es fundamental la elección de un buen solvente.

En resumen:

- **Moléculas pequeñas** (dimensiones $\ll \lambda/20$)

Rayleigh $\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \Rightarrow$ válido en soluciones para $c = 0$ (polím. monod.)
 (Gases Ideales)

Debye $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \Rightarrow$ Para macromol. polidisp.

$$M = \bar{M}_w$$

A_2 : no es coef. virial

(Gráfico de Debye para el tratamiento de datos)

- **Moléculas Grandes**

$$c = 0 \quad \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} \Rightarrow c \neq 0 \quad \lim_{c \rightarrow 0} \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots$$

(Macromoléculas mondispersas)

$$c = 0 \quad \lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \text{sen}^2 \frac{\theta}{2} \right)$$

$$\theta \rightarrow 0$$

$$c \rightarrow 0 \quad \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \theta \rightarrow 0}} \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \text{sen}^2 \frac{\theta}{2} \right) + A_2 c + A_3 c^2 + \dots$$

$$\theta \rightarrow 0$$

↓ Para Macromoléculas Polidispersas

$$M = \bar{M}_w$$

$$\langle s^2 \rangle = \langle s^2 \rangle_z$$

A_2 : no es coef. virial

(Gráfico de Zimm para el tratamiento de datos)

Tratamiento de Datos: Gráfico de Zimm

La dispersión de Rayleigh de una solución diluída de polímeros se modifica por:

- **interferencia externa** (puede eliminarse con $c \rightarrow 0$)
- **interferencia interna** (puede eliminarse con $\theta \rightarrow 0$)

Un experimento completo de dispersión de luz consiste de una serie de mediciones de intensidades dispersadas, efectuadas en función del ángulo de dispersión para varias concentraciones de polímero.

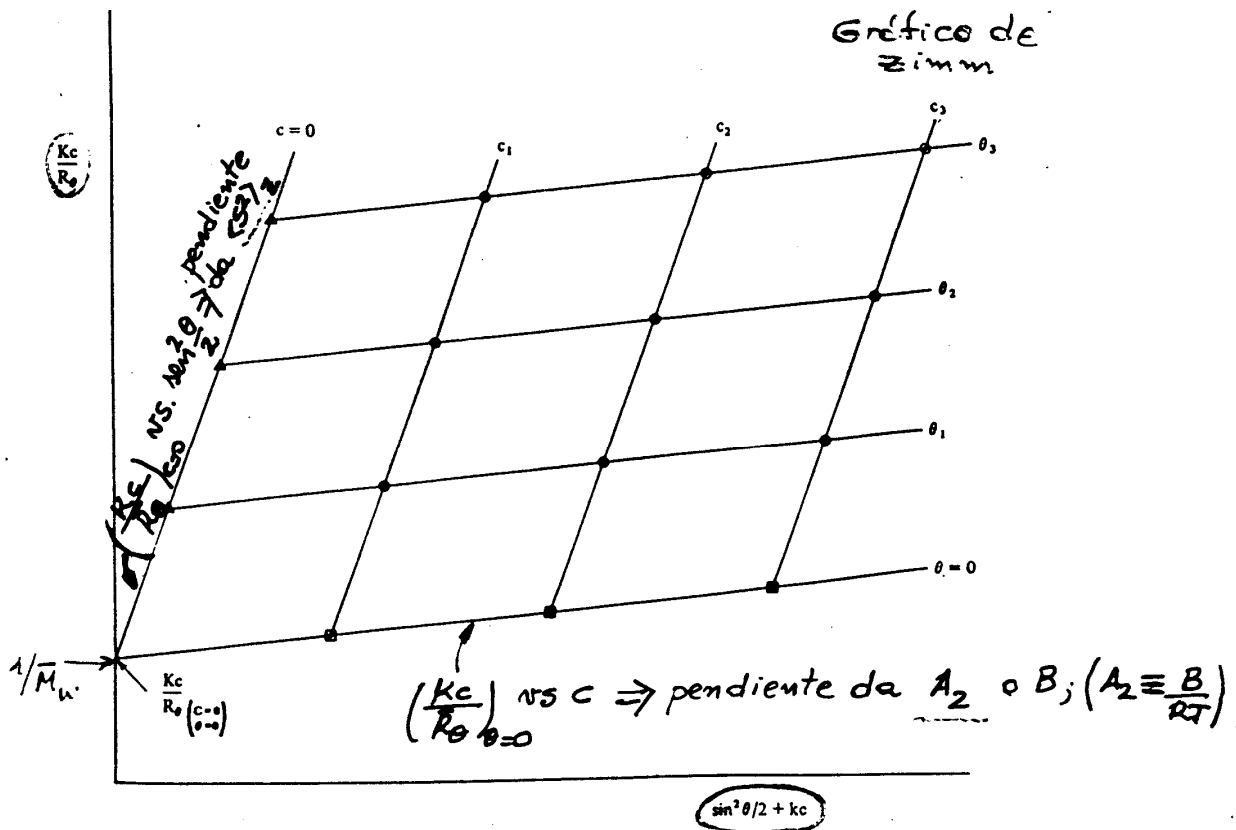
El análisis de datos requiere:

- 1) la conversión de intensidades observadas en intensidades reducidas \bar{R}_θ (a la intensidad total dispersada se le debe restar la correspondiente al solvente puro, de manera de tener en cuenta sólo la **intensidad "en exceso"**);
- 2) la extrapolación a ángulos (θ) y concentraciones (c) tendientes a cero;
- 3) la medición (en un experimento separado) o la estimación del incremento de índice de refracción $\frac{\partial \mu}{\partial c}$.

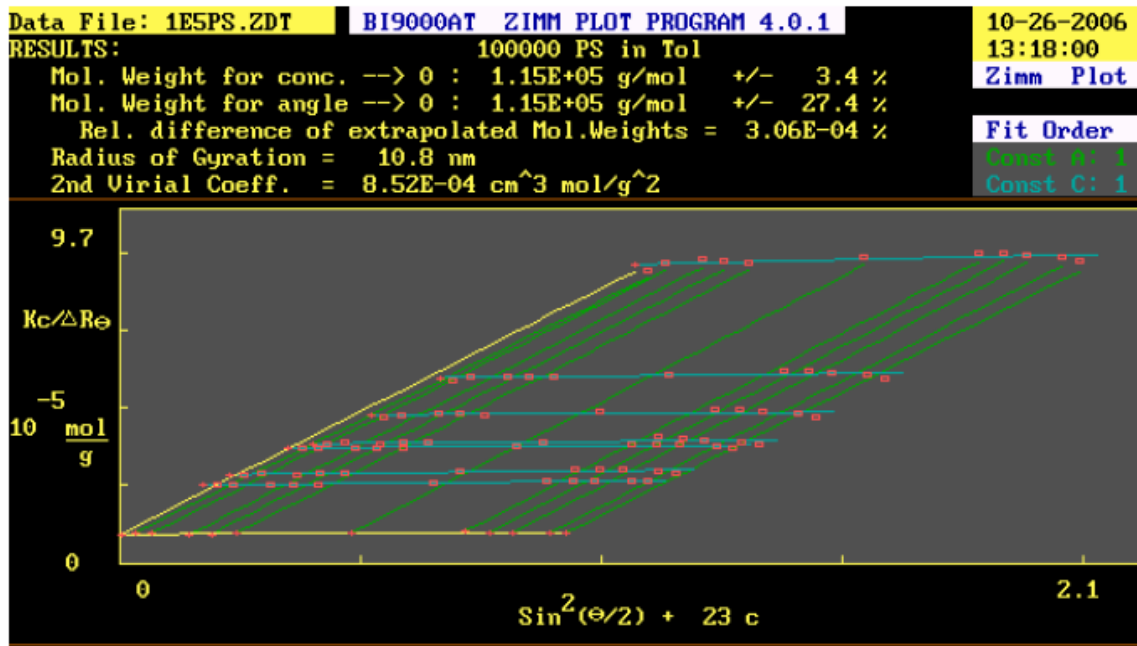
De esa forma pueden determinarse a través del gráfico de Zimm:

$$\bar{M}_w, \langle s^2 \rangle_z, \text{ 2º coeficiente virial}$$

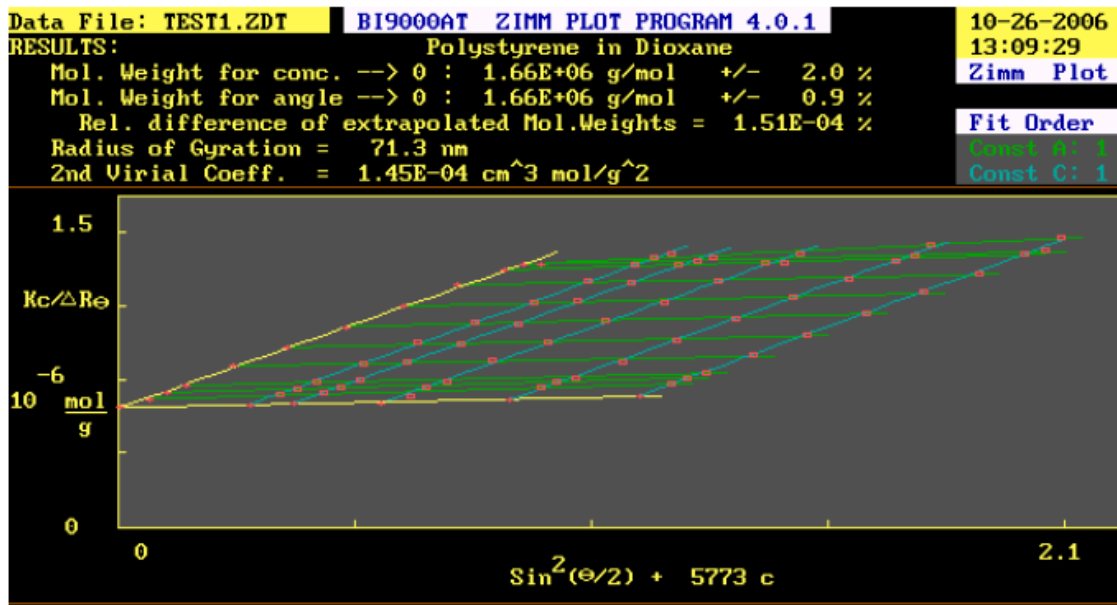
$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle_z \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) + 2A_2 c$$



PS (M = 100000) en Tolueno



PS en Dioxano



Debe notarse que k en las abscisas del gráfico de Zimm es una constante arbitraria, que se elige de manera de obtener una dispersión razonable de los puntos. Por ejemplo se busca que $k c \cong$ máximo valor $[\text{sen}^2(\frac{\theta}{2})]$.

Por razones de claridad, el primer gráfico se ha dibujado con líneas rectas. En la práctica esto sólo ocurre si se trabaja tanto a concentraciones bajas, como a ángulos pequeños.

La presencia de polvo y/o de grandes “entidades poliméricas” (moléculas grandes, o agregados de moléculas pequeñas) en cantidades apreciables, hace que las líneas del gráfico de Zimm se transformen en curvas en “forma de banana”, curvándose a pequeños valores del $\text{sen}^2(\theta/2)$. Por ello, es necesario filtrar cuidadosamente el solvente y las soluciones (se utilizan filtros con diámetro de poros entre 0.2 y 0.5 μ)

Otra forma de efectuar el tratamiento de datos es utilizar la ecuación anterior (o su equivalente cuando se incluye el 3er coef. virial)

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle_z \text{sen}^2 \frac{\theta}{2} \right) + 2A_2 c + 3A_3 c^2$$

y efectuar un ajuste simultáneo por mínimos cuadrados de la curva polinómica, de manera de obtener \bar{M}_w , $\langle s^2 \rangle_z$, A_2 y A_3 .

El método más general probablemente sería utilizar la forma más completa de la ecuación antedicha, expresada como:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w P(\theta)} + 2A_2 c + 3A_3 c^2$$

en la que aparece la forma de las moléculas en solución como parámetro de ajuste, a través de la función $P(\theta)$.

Dispersión de Luz en Polímeros Ramificados y Copolímeros

a) Polímeros Ramificados

La presencia de ramificaciones (cortas y largas) en los polímeros tienen un efecto significativo sobre las propiedades físicas del mismo. Desafortunadamente no existe ningún método satisfactorio para caracterizar las ramificaciones en todos los tipos de polímeros. Tal vez el enfoque más cercano para la caracterización de **ramificaciones largas** sea la investigación de las formas moleculares en solución por *dispersión de luz*.

El efecto de las ramificaciones largas es la reducción del radio de giro de la molécula de polímero en solución, respecto del que se obtendría para una molécula lineal del mismo peso molecular. Es decir que

$$\langle s^2 \rangle_r < \langle s^2 \rangle_l \quad \text{para } M_r = M_l$$

Se define el **factor de ramificación g** como:

$$g \equiv \frac{\langle s^2 \rangle_r}{\langle s^2 \rangle_l} \quad 0 < g < 1$$

Se puede demostrar que para:

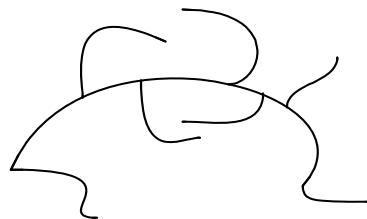
- **polímero estrella** monodisperso con **p** ramas/molécula (Stockmayer y Fixman, 1953):

$$g = \frac{(3p - 2)}{p^2}$$



- **polímero** monodisperso con **m puntos de ramificación trifuncionales** distribuidos al azar a lo largo de la cadena (Zimm y Kilb, 1959):

$$g = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{1/2} + \left(\frac{4m}{9\pi} \right) \right]^{-1/4}$$



El grado de ramificación podría entonces determinarse a través de g en base a mediciones de $\langle s^2 \rangle$ si se cumplen las siguientes condiciones:

- 1) El polímero es prácticamente **monodisperso** o se ha separado en **fracciones casi monodispersas**.
- 2) Se dispone de un **polímero lineal equivalente** (del mismo peso molecular) que permite determinar $\langle s^2 \rangle_l$.

Los dos requerimientos antedichos *limitan claramente* el estudio de los polímeros ramificados por dispersión de luz.

Otra cuestión a tener en cuenta debido a las ramificaciones largas, es que por efecto de las mismas la función $P(\theta)$ se parece más al caso de las esferas rígidas, que al de los "random coils". Lamentablemente, el efecto de la polidispersión es opuesto al de la ramificación, con lo cual los dos efectos se compensan parcialmente.

- La SEC con detección en línea de LS permite resolver en parte este problema.

En definitiva se puede afirmar que, en manos de especialistas, la dispersión de luz puede dar resultados útiles para ciertas estructuras ramificadas, pero **no puede verse como una técnica de rutina para el análisis de un polímero cualquiera**.

b) Copolímeros

Para un homopolímero:

$$\bar{R}_\theta \Big|_{\substack{c=0 \\ \theta \rightarrow 0}} = f\left(M, \frac{\partial \mu}{\partial c}\right)$$

donde $\frac{\partial \mu}{\partial c}$ es **constante** para una dada combinación polímero/solvente

En el caso de un copolímero: se tiene no sólo polidispersidad de pesos moleculares, sino también *heterogeneidad de composiciones*.

Las soluciones de copolímeros heterogéneos (en composición) son sistemas multicomponentes.

- $\frac{\partial \mu}{\partial c} \neq \text{cte.}$ para un dado M (**depende de la composición del copolímero**)
- Como $\frac{\partial \mu_A}{\partial c} \neq \frac{\partial \mu_B}{\partial c}$, $\therefore i(\theta)$ **depende de la distribución de composición química**

Consideremos la dispersión de una solución de copolímero donde los efectos de interferencia han sido eliminados por extrapolación a ángulo y a concentración cero. En este caso:

$$\bar{R}_\theta = K c M \quad (\text{caso monodisperso})$$

donde ahora es conveniente separar la “constante óptica K” en dos componentes según:

$$K = \underbrace{\frac{2\pi^2 \mu_0^2}{N_A \lambda^4}}_{K^*} \underbrace{\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)^2}_{v^2} \quad (\text{ya no es constante})$$

Si, en el caso polidisperso, c_i es la concentración másica de moléculas con masa molar M_i , composición arbitraria e incremento del índice de refracción v_i , entonces suponiendo aditividad de dispersión de las distintas moléculas, resulta:

$$\bar{R}_\theta = K^* \sum c_i M_i v_i^2$$

$$c = \sum c_i$$

Se define el peso molecular aparente M^* , tal que:

$$\bar{R}_\theta = K^* v^2 c M^*$$

$$M^* = \frac{1}{v^2} \sum \frac{c_i}{\sum c_i} M_i v_i^2$$

donde M^* depende del incremento del índice de refracción y por lo tanto del solvente utilizado en la medición.

El problema del efecto del solvente en los copolímeros (que surge de la existencia de distribuciones de composiciones químicas, más que de la presencia de dos unidades repetitivas), desaparece:

- si son **homogéneos desde el punto de vista de su composición** (composición uniforme); y/o
- si ambos homopolímeros tienen el **mismo incremento de índice de refracción**, es decir $v_A = v_B$ ($\frac{\partial \mu_A}{\partial c} = \frac{\partial \mu_B}{\partial c}$).

En ese caso $M^* = \bar{M}_w$

¿Como estimar v_i ?

$$\hat{v}_i = w_i v_A + (1 - w_i) v_B \quad ?$$

donde w_i es la fracción másica de A en el copolímero.

La ecuación anterior es válida para el caso de mezclas de homopolímeros y para copolímeros en bloque y de injerto. Su aplicación, en cambio, no necesariamente provee buenos resultados en el caso de copolímeros "random", sobre todo cuando las secuencias de A y B son cortas.

Se propone la siguiente relación entre el peso molecular aparente, el M_w y los incrementos de índices de refracción:

$$M^* = \overline{M}_w + 2P \left(\frac{v_A - v_B}{v} \right) + Q \left(\frac{v_A - v_B}{v} \right)^2$$

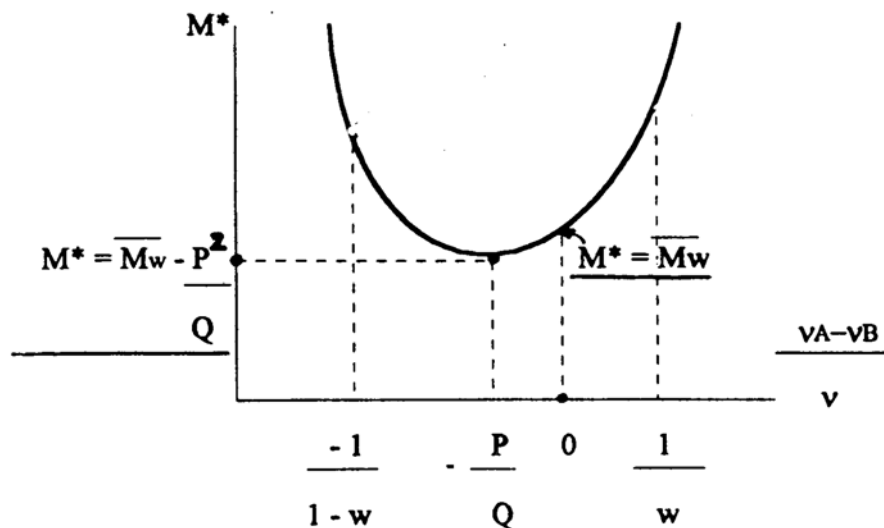
donde P y Q son parámetros característicos de la distribución de composiciones del copolímero (es decir, *relacionados a la heterogeneidad de composiciones químicas del copolímero*), que están definidos como:

$$P = \sum \frac{c_i}{\sum c_i} M_i (w_i - w)$$

$$Q = \sum \frac{c_i}{\sum c_i} M_i (w_i - w)^2$$

donde $(w_i - w)$ es la desviación de la composición de una molécula i respecto de la composición global media w (hallada espectrofotométricamente).

Existe entonces una relación parabólica entre M^* y $(v_A - v_B)/v$



El peso molecular del copolímero (de A y B) puede determinarse, en principio, efectuando mediciones de dispersión de luz con al menos tres solventes que presenten distintos índices de refracción. Se determina M^* en cada solvente, se obtiene la parábola y con ella M_w , P y Q .

Para copolímeros de composición uniforme $w_i = w$ y por lo tanto $M^* = M_w$

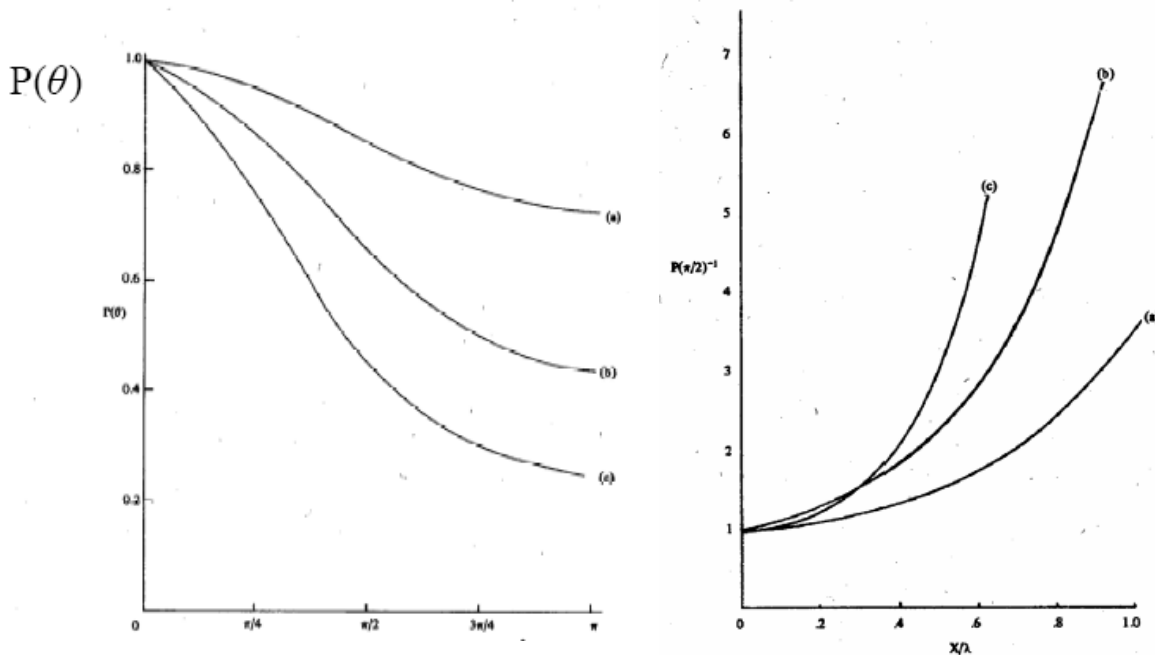
Dispersión de Luz y Formas de Moléculas en Solución

a) Función de dispersión para random coils

En general, la función de dispersión depende de la forma de la molécula. Para el caso de "gaussian coils" (sólo válido para polímeros monodispersos no ramificados a la temperatura theta), P adopta la variación con el ángulo mostrada en la Fig. 5.6, observándose una menor variación con el ángulo para moléculas de menor tamaño y notándose que P adopta valores cercanos a 1 para los menores ángulos.

b) Función de dispersión para moléculas con otras formas

A pesar que el modelo de "Gaussian coils" es útil para el análisis de la mayor parte de los polímeros sintéticos en "solventes pobres", hay muchos casos (particularmente de macromoléculas biológicas) donde se requieren otros modelos. El efecto del tamaño sobre P a un ángulo de 90° se muestra en la Fig. 5.8 para tres formas predefinidas diferentes. En este caso las curvas son idénticas para pequeñas "partículas" que no exhiben disimetría y en cambio se observan considerables diferencias para dispersores grandes. Para tamaños suficientemente grandes, la comparación de los valores medidos con los predichos de P es útil para ayudar a **predecir forma y tamaño**.



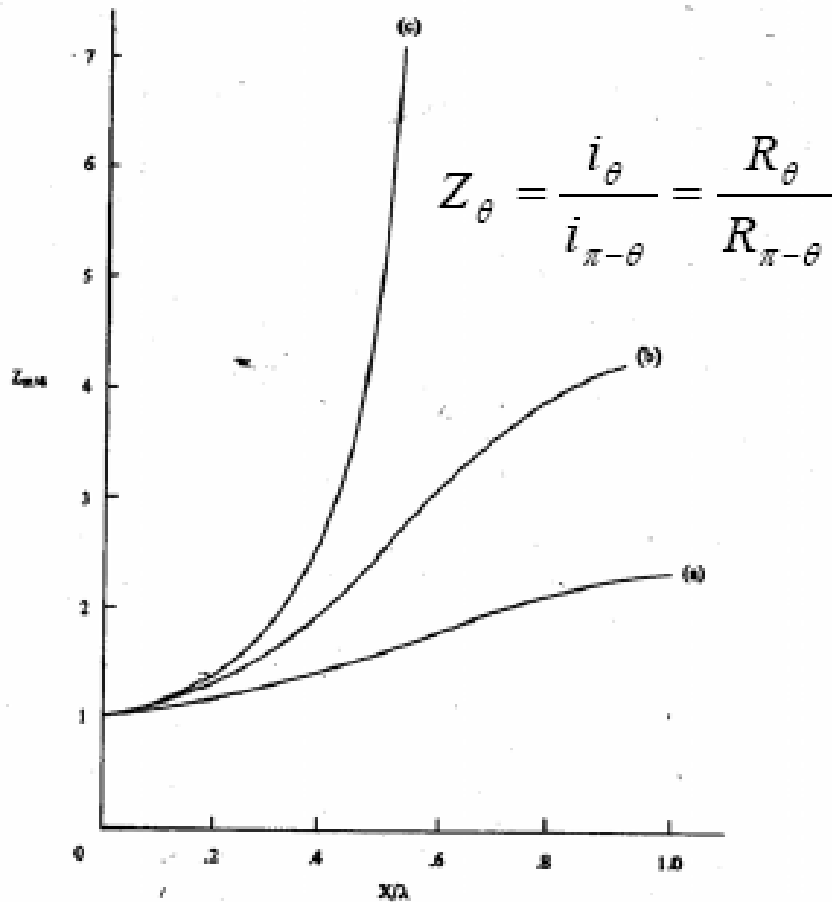
Función de dispersión (Fig. 5.6)

Factor de dispersión ($\theta = \pi / 2$) (Fig. 5.8)

Fig. 5.6. Particle scattering function for monodisperse Gaussian coils. (a) $\langle r^2 \rangle^{1/2} / \lambda = 0.2$ (b) $\langle r^2 \rangle^{1/2} / \lambda = 0.3$ (c) $\langle r^2 \rangle^{1/2} / \lambda = 0.5$.

Fig. 5.8. Variation of $P(\pi/2)^{-1}$ with X/λ for models of monodisperse polymers. (a) rigid rod; $X = \text{length}$, (b) random coil, $X = \langle r^2 \rangle^{1/2}$, (c) sphere, $X = \text{radius}$.

En la siguiente figura se muestra el factor de disimetría (o relación de asimetría) correspondiente a dispersores de 3 formas diferentes para $\theta = 45^\circ$.



Coefficiente de Disimetría (Fig. 5.9)

Fig. 5.9. Variation of the dissymmetry coefficient Z_{90} with X/λ for models of polymer molecules. (a) monodisperse rigid rods, $X = \text{length}$, (b) monodisperse random coils, $X = (r^2)^{1/2}$, (c) monodisperse spheres, $X = \text{radius}$.

De lo antedicho, resulta que la evaluación de dimensiones moleculares y forma a partir de mediciones de LS es relativamente directa para **polímeros monodispersos**. En cambio, esto no es posible para polímeros polidispersos porque **P** (o **Z**) dependen del tamaño, la forma y la polidispersidad (y tales efectos no pueden separarse).

Cuando el tamaño de las “partículas” supera el límite de $\lambda/2$, $P(\theta)$ ya no es “suave” sino que se transforma en una función oscilante; y la intensidad de luz dispersada pasa a través de una serie de máximos y mínimos cuando se varía el ángulo de observación. Este tipo de comportamiento no es común en soluciones poliméricas, pero si en dispersiones coloidales de partículas. Cuando ello ocurre, se aplica la Teoría de Mie. Este fenómeno se analizará en el Capítulo de caracterización de coloides poliméricos particulados.

Problemas de Medición

a) Preparación de la Muestra

Vol. muestra < 1 ml

Una buena medición requiere:

- Minimizar las partículas de polvo tanto en la solución como en el solvente (son mucho más grandes que las moléculas de polímero y tienen incrementos de índices de refracción mucho mayores).

El polvo en el solvente o en la solución → $\left\{ \begin{array}{l} \bar{R}_v \text{ incrementados} \\ \Downarrow \\ \bar{M}_w: \text{ sobreestimado} \end{array} \right.$

Se requiere la limpieza de celdas y la clarificación solventes y soluciones.

↳ destilación; centrifug. de alta velocidad; ultrafiltración

Métodos de purificación $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ centrifugación de solv. y muestra} \\ \bullet \text{ filtración en lazo cerrado.} \end{array} \right.$

filtros de celulosa de 0.1 - 0.25 μ

↳ problema: retención de especies de alto M en el filtro.

¿Degradación de polímeros de alto peso molecular durante la filtración?

¿Presencia de macrogeles y microgeles?

- Eliminar las burbujas atrapadas en la celda.

b) Medición de Refractometría Diferencial

Para transformar los datos de dispersión de luz (LS) en pesos moleculares, es necesario conocer la constante K para el sistema en estudio.

Para determinar K se deben medir:

- El índice de refracción del solvente μ_0 (que puede medirse con cierta precisión utilizando un refractómetro de laboratorio simple, tipo Abbé).
- El incremento de índice de refracción de la solución con la concentración, $\frac{\partial\mu}{\partial c}$, que debe determinarse a dilución infinita (aunque hay muy poca dependencia con c en el rango de concentraciones utilizadas en LS). Esta cantidad es muy pequeña y requiere mayor precisión que la que se obtiene con una medición convencional de índice de refracción.

Se requiere de un instrumento (**refractómetro diferencial**) que sea capaz de medir con alta precisión la diferencia de índices de refracción entre la solución y el solvente puro. Además, la medición de $\frac{\partial\mu}{\partial c}$ debe hacerse a la misma longitud de onda (λ) y temperatura (T) que la medición de LS; y con el mismo polímero que se desea analizar (u homólogo de similar peso molecular).

El índice de refracción de la solución se puede escribir en función de los del solvente puro y del polímero, según:

$$\mu = \mu_0 (1 - \phi_p) + \mu_p \phi_p = \mu_0 + (\mu_p - \mu_0) \phi_p ; \text{ con } \phi_p = c v_p$$

donde μ_p : índice de refracción del polímero;

ϕ_p : fracción volumétrica del polímero;

v_p : volumen específico parcial del polímero

Introduciendo la relación de ϕ_p con c en la ecuación anterior, resulta:

$$\mu = \mu_0 + (\mu_p - \mu_0) c v_p \Rightarrow \frac{d\mu}{dc} = v_p (\mu_p - \mu_0) \quad (\text{Gladstone-Dale})$$

Normalmente, es posible obtener información de μ_0 , pero se desconoce μ_p y también v_p (ó hay muy pocos datos sobre ellos). Para el caso de una solución ideal, se sabe que $v_p = 1/\rho_p$.

Equipos para la Medición de Dispersión de Luz

En un experimento típico de dispersión de luz que involucra una solución diluida de polímero, la relación entre la intensidad de luz incidente y la dispersada puede ser tan alta como 10^6 , así que se requiere una alta sensibilidad y estabilidad para que la medición sea útil. Además, como la *intensidad dispersada depende del índice de refracción, y de su incremento específico*, se requiere un buen control de temperatura.

El haz incidente debe ser **monocromático** (preferiblemente con facilidades para su polarización). El sistema óptico debe ser diseñado para permitir mediciones en un amplio rango de ángulos, fundamentalmente a ángulos bajos.

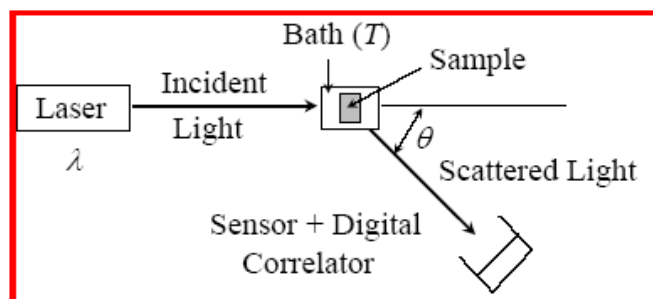
En lo que sigue, se muestra la evolución de los equipos de LS, a partir de la utilización de la tecnología laser.

- **1972: Mediciones a un único ángulo bajo.** Beckman Instruments presenta un equipo de **LALLS** (low angle laser light scattering) para la detección a un único ángulo. (El equipo fue luego comercializado por Chromatix y LDC/Milton-Roy, como KMX-6).
- **1984: Mediciones multiángulo.** Equipo de **MALLS** (multiple angle laser light scattering). El equipo de Wyatt Tech. permite realizar mediciones simultáneas.
- Existe también el equipo **SALLS** (single angle laser light scattering) para mediciones a 45° o 90° . En ellos no se puede extraer información sobre \overline{M}_w , a menos que las moléculas sean suficientemente pequeñas (gráfico de Debye). Se podría extraer información de tamaños en solución sólo si se conociera a priori las formas de las moléculas.

Algunos equipos comerciales

Phoenix; Aminco Instruments; Polymer Consultants; Fica; Shimadzu; **Chromatix**; **Dawn DSP** (Wyatt Technology); Malvern; Amtec.

Brookhaven (equipo de propósito general: permite hacer mediciones estáticas y cuasi-elásticas); Coulter N4-plus (equipo de DLS).



Fotómetro de Dispersión de Luz Laser
(Brookhaven – GPRP INTEC)

Algunos Datos Adicionales

- Valores Típicos: $\mu_0 = 1.3 - 1.6$ $\frac{\partial\mu}{\partial c} = 0.05 - 0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$
 $c = 0.01 - 10 \text{ g/dm}^3$ (la $< c$ se usa para los M altos $> 10^6$)
(la $> c$ se usa para los M bajos $< 10^5$)

- Longitudes de Onda: Laser He-Ne $\lambda = 632.8 \text{ nm}$
Ga-As $\lambda = 658 \text{ nm}$
Ar $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ (verde); $\lambda = 488 \text{ nm}$ (azul)
Líneas Hg $\lambda = 436 \text{ nm}$ y $\lambda = 546 \text{ nm}$

- Potencia Laser: Brookhaven: 35 mW
KMX-6 : 5 mW
DAWN-DSP = 5 mW

- Polarización Típica: Laser verticalmente polarizado

- 2do. Coef. Virial $A_2 = 0 - 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol/ g}^2$

Nótese que la precisión en las medidas de dispersión de luz se ve favorecida cuando se elige adecuadamente el solvente. Así la diferencia entre el índice de refracción del polímero y del solvente debe ser lo mayor posible para incrementar $\frac{\partial\mu}{\partial c}$ y el valor de K. Además, el disolvente debe producir por sí mismo una dispersión relativamente baja y el sistema polímero-solvente no debe poseer un 2do. coeficiente de virial demasiado elevado (para reducir incertidumbres en la extrapolación a $c=0$). Por último, se deben evitar disolventes mixtos, a menos que ambos tengan el mismo índice de refracción.

- Los términos $3 A_3 c^2 + \dots$ que hemos despreciado pueden ser importantes:

a concentraciones altas;

para sistemas con mayor interacción (*polielectrolitos*);

para polímeros ramificados.

En esos casos las líneas del **ZIMM PLOT** muestran cierta curvatura (no se trata de un conjunto simple de líneas rectas). Para evitar se suele utilizar el **BERRY PLOT**. En el, se grafican:

$$\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)^{1/2} \quad \text{vs.} \quad \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + kc$$

- Efecto sobre $\frac{\partial \mu}{\partial c}$ de las siguientes variables:

- a) *Concentracion:* No se observan variaciones para $c < 20 - 50$ g/l.
- b) *Longitud de onda:* Disminuye al aumentar λ (entre 436 y 546 nm varia 1 – 3%)
- c) *Peso Molecular:* Aumenta con M (para $M < 1000$ varia considerablemente; hasta $M = 30000$ aumenta levemente; para $M > 30000$ es constante)
- d) *Temperatura:* Aumenta $1 - 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g K}$.

En definitiva, para determinar el M_w de un dado polímero se requiere conocer $\frac{\partial \mu}{\partial c}$ de ese polímero en el solvente utilizado, a la longitud de onda y a la temperatura a la que se hizo la medición.

- Valores típicos de índices de refracción y de sus variaciones con la concentración

Chemical	Refractive Index (n)	PS in Solvent dn/dc at 633 nm
Polystyrene (PS)	1,59	XXX
Toluene	1,497	0,11
THF	1,407	0,185
Trichlorobenzene	1,572	?

a) Efecto de la Longitud de Onda

Wavelength (nm)	dn/dc values* (mL/g)		
	488	633	690
Chemical in Solvent			
PS in Toluene	0,117	0,110	0,106
PS in THF	0,205	0,185	0,180
NaCl in Water	0,181	0,174	0,172

b) Efecto de la Masa Molar

EXAMPLE: dn/dc PEG in Water

<u>MM (g/mol)</u>	<u>dn/dc (mL/g)</u>
62	0.093
282	0.130
810	0.136
<u>1,200</u>	<u>0.139</u>
3,000	0.141
10,000	0.142

Conclusiones

La fotometría de dispersión es una buena técnica para hallar el peso molecular, las dimensiones de moléculas de polímeros en solución, y los coeficientes de virial (para sistemas monodispersos).

a) En homopolímeros polidispersos, \overline{M}_w y $\langle s^2 \rangle_z$ se pueden hallar rutinariamente.

b) En copolímeros, para hallar \overline{M}_w hay que realizar experimentos en varios solventes (de distinto v), e interpolar a $v_A - v_B = 0$. Se obtiene además alguna información sobre la distribución de composiciones (a través de **P** y **Q**).

Rango de medición:

$$\left(\begin{array}{c} \text{límite determinado} \\ \text{por la medición de} \\ \frac{\partial \mu}{\partial c} \end{array} \right) \quad 30000 \text{ g/mol} \leq \overline{M}_w \leq 10^7 (*) \quad \left(\begin{array}{c} \text{es el unico metodo viable} \\ \text{para altos } \overline{M} \end{array} \right)$$

$$10 \text{ nm} \leq \langle s^2 \rangle_z \leq 1000 \text{ nm}$$

Otras potencialidades son i) estimaciones de grados de ramificación, ii) detección de agregación (p. ej., en proteínas), iii) detección de microgel, etc.

En el caso de copolímeros polidispersos en peso molecular y composición química, la técnica de dispersión de luz no se puede usar rutinariamente para medir el $\langle s^2 \rangle_z$.

(*) Para el caso de biopolímeros, F. Billmeyer destaca que la dispersión de luz es apropiada para medir pesos moleculares tan bajos como el de la sacarosa y tan elevados como el de algunas proteínas.

Bibliografía

- 1) N.C. Billingham, "Molar Mass Measurements in Polymer Science", J. Wiley & Sons, N. York, 1977.
- 2) A. Rudin, "The Elements of Polymer Science and Engineering. An Introductory Text for Engineers and Chemist", Academic Press, Inc., Londres, 1982, 2012.
- 3) E. Schröder, G. Müller and K.F. Arndt, "Polymer Characterization", Hanser Publishers, Berlín, 1989.
- 4) I.A. Katime y J.R. Quintana, "Scattering Properties: Light and X-Rays", en "Comprehensive Polymer Science", ed. por S.G. Allen y J.C. Bevington, Vol. 1, Cap. 35, p.103, Pergamon Press, Oxford, 1989.
- 5) F.W. Billmeyer Jr., "Textbook of Polymer Science", J. Wiley & Sons, N. York, 1971, 1984.
- 6) E.A. Collins, J. Bares y F.W. Billmeyer Jr., "Experiments in Polymer Science", J. Wiley & Sons, N. York, 1973.
- 7) P.C. Painter, M.C. Coleman, "Fundamentals of Polymer Science. An Introductory Text", Technomic Publishing AG, Basel, Switzerland, 2nd Ed., 1997.
- 8) D.W. Van Krevelen, P.J. Hoftyzer, "Properties of Polymers. Their Estimation and Correlation with Chemical Structure", Elsevier, N. York, 1976, 2009.
- 9) I. Teraoka, "Polymer Solutions. An Introduction to Physical Properties", J. Wiley & Sons, N. York, 2002.