

## CP-II-1

### TERMODINAMICA DE SISTEMAS TERNARIOS POLIMERO/POLIMERO/ DISOLVENTE: APLICACIÓN A CROMATOGRAFÍA SEC

Juan E. Figueruelo Alejano\*, Agustín Campos Muñoz y Rosa García Lopera

Departamento de Química Física, Institut de Ciència dels Material, Universitat de  
València

Avda. Dr. Moliner, 50. 46100 BURJASSOT (Valencia). España.

[Juan.Figueruelo@uv.es](mailto:Juan.Figueruelo@uv.es)

#### Introducción

Las columnas TSK-Gel (Tosohaas <sup>1</sup>) y  $\mu$ -styrigel (Waters <sup>2</sup>) de PS-DVB entrecruzado son columnas de alta eficacia para la caracterización de polímeros por GPC/SEC, con excelente compatibilidad, según los fabricantes, en eluyentes con polaridades muy diversas y alta eficacia en un amplio intervalo de pesos moleculares. En estudios previos, se compararon columnas TSK-Gel H<sub>HR</sub> and  $\mu$ -styrigel <sup>3</sup>, por una parte, y TSK-Gel H<sub>HR</sub> y TSK-Gel H<sub>XL</sub> por otra <sup>4</sup>, encontrándose que el grado de entrecruzamiento es un parámetro crucial para una alta eficacia de separación en SEC, aunque puede llevar a efectos secundarios indeseables, como mayor adsorción del soluto en la fase polimérica. En este trabajo se emplean datos de la fracción en volumen de gel en el estado hinchado,  $\phi_3$ , del coeficiente  $K_p$ , de parámetros fractales y de coeficientes de solvatación preferencial <sup>5</sup> para comparar el comportamiento cromatográfico de los tres juegos de columnas anteriores en cinco sistemas eluyente/soluto polimérico: THF/PBD, Bz/PBD, Diox/PBD, Bz/PDMS y Tol/PDMS, expresándose el comportamiento de elución como “calibrado universal” a través de representaciones volumen hidrodinámico-volumen de elución,  $\log([\eta]M)-V_e$ .

#### Materiales y métodos

Se han empleado muestras patrones de polibutadieno (PBD) de  $M_w$  entre 920 y 360000 dalton e índices de polidispersidad  $I=1,03-1,05$  de Pressure Chemical, Polymer Laboratories y Polymer Source Inc., patrones de polidimetilsiloxano (PDMS) de masas moleculares entre 8100 y 681600 de Polymer Laboratories con  $I=1,10-1,40$  y como eluyentes tetrahidrofurano (THF), benceno (Bz), tolueno (Tol) y 1-4 dioxano (Diox) de calidad cromatográfica de Scharlau. Las medidas de viscosidad se realizaron en un viscosímetro automático tipo Ubbelohde AVS 440 de Schott Geräte a  $25.0 \pm 0.1$  °C y las de cromatografía en un equipo Waters con detector de índice de refracción, empleando un juego de tres columnas en serie de las diferentes marcas. Los  $V_e$  se han determinando a concentración de soluto cero, para eliminar efectos de concentración.

#### Teoría

En el sistema ternario disolvente(1)/polímero(2) (soluto)/polímero(3) (gel), a  $\phi_2 \rightarrow 0$ , la densidad de cadenas o grado de entrecruzamiento  $v/N_A V_0$  por mol de gel y el grado de hinchamiento vienen dados <sup>3</sup>

respectivamente por  $\frac{v}{N_A V_0} = \phi_3^{5/3} \frac{\frac{1}{2} - \chi_{13}}{V_1}$  y por  $\phi_3^{-1} = \frac{V}{V_0} = \left[ \frac{N_A V_0}{v} \frac{\frac{1}{2} - \chi_{13}}{V_1} \right]^{3/5}$ , siendo  $v$  el

número medio de cadenas en la red,  $N_A$  el número de Avogadro,  $V_i$  el volumen molar del componente  $i$ ,  $V$  el volumen del gel hinchado,  $V_0$  el del gel seco,  $\chi_{13}$  el parámetro de interacción entre el disolvente y el polímero del gel y  $\phi_3 = V_0/V$  la fracción en volumen de polímero gel en el estado hinchado. Por otra parte, se ha sugerido que los materiales porosos empleados en SEC son superficies fractales <sup>6</sup> y la adsorción de macromoléculas sobre la superficie del gel es también un proceso sensible a la dimensión fractal  $D_f$ . Las magnitudes importantes en la teoría fractal aplicada a SEC son  $K_D$  y  $R$ , el coeficiente de distribución total y radio hidrodinámico de un soluto polimérico, relacionados respectivamente con el volumen de elución y

el volumen hidrodinámico mediante  $K_D = \frac{V_e - V_0'}{V_p} = \frac{V_e - V_0'}{V_T - V_0'}$  y  $R^3 = \frac{30M[\eta]0^{22}}{\pi N_A}$ , estando a su vez

$K_D$  relacionado con la dimensión fractal  $D_f$  a través de  $K_D = 1 - (R/L)^{3-D_f}$  donde  $V_p$ ,  $V_0'$  y  $V_T$  son los volúmenes de poros, intersticial y total del juego de columnas y  $L$  el tamaño medio de poros. De la última ecuación se deduce que una representación  $\ln R - \ln (1-K_D)$  permite determinar la magnitud fractal  $D_f$ .

## Resultados

En presencia de efectos secundarios, el volumen de elución se relaciona con el coeficiente de distribución  $K_p$  a través de  $V_e = V_0' + K_D V_p = V_0' + K_{SEC} K_p V_p$ . De los estudios de elución en un sistema ideal (ausencia de efectos secundarios) se han determinado  $K_{SEC}$  de los diversos juegos de columnas para diferentes volúmenes hidrodinámicos, que junto con los valores de  $V_0'$  y  $V_p$ , permiten deducir para los diversos sistemas los valores de  $K_p$ , valores todos ellos que se muestran en la tabla adjunta. En general, los menores valores de  $K_p$  se obtienen con el gel TSK-H<sub>HR</sub>. Esta evidencia puede atribuirse a diferente densidad o grado de entrecruzamiento en los tres geles, por lo que para confirmar esta hipótesis se procedió al cálculo de estos parámetros termodinámicamente ya que  $K_p$  está relacionado con el grado de hinchamiento a través de las funciones de interacción binarias y ternaria<sup>5</sup>:

$\ln K_p = -\frac{V_2}{V_1} (1 - g_{12} - g_{13} + g_{23} + g_T) \phi_3$ . El grado de entrecruzamiento obtenido variaba en el orden

TSK-Gel H<sub>XL</sub> >  $\mu$ -styrigel > TSK-Gel H<sub>HR</sub>, de acuerdo con el orden en los valores de  $K_p$ . Asimismo, como regla general, los cálculos fractales apoyan las predicciones termodinámicas ya que tanto la dimensión fractal como el tamaño de poro se ordenan en el orden anterior TSK-Gel H<sub>XL</sub> >  $\mu$ -styrigel > TSK-Gel H<sub>HR</sub>, pudiendo las excepciones explicarse por fuerte solvatación preferencial.

**Tabla 1.- Características de elución y fractales de diversos juegos de columnas SEC**

Columnas	$V_0'$ , mL	$V_p$ , mL	$K_{SEC}$ a $V_h =$			Sistema	$K_p$ a $V_h =$			$D_f$	$L$ , Å	$\bar{r}$ , Å
			$10^6$	$10^7$	$10^8$		$10^6$	$10^7$	$10^8$			
TSK-H <sub>HR</sub>	16,40	21,00	0,251	0,403	0,267	THF/PBD	0,981	0,966	0,935	2,86	446	197
						Bz/PBD	1,205	1,160	1,038	2,84	507	183
						Bz/PDMS	1,246	1,244	1,243	2,81	430	181
						Tol/PDMS	1,097	1,095	1,103	2,84	455	188
$\mu$ -styrigel	17,70	18,10	0,170	0,272	0,152	THF/PBD	1,006	0,992	0,958	2,73	403	170
						Bz/PBD	1,293	1,298	1,325	2,63	428	180
						Bz/PDMS	1,077	1,043	0,962	2,66	317	136
						Tol/PDMS	1,061	1,089	1,181	2,71	400	168
TSK-H <sub>XL</sub>	17,07	16,63	0,088	0,140	0,037	THF/PBD	1,307	1,515	3,013	2,78	402	153
						Bz/PBD	1,873	2,466	6,727	2,72	686	234
						Bz/PDMS	1,557	1,886	4,257	2,70	355	123
						Tol/PDMS	0,999	1,000	1,001	2,71	265	93

## Referencias

- <sup>1</sup> Catal. Teknokroma 1999-2000
- <sup>2</sup> Catal. Millipore-Waters 1999-2000
- <sup>3</sup> R. García, I.B. Recalde, J.E. Figueruelo y A. Campos, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3352-3362 (2001)
- <sup>4</sup> C.M. Gómez, R. García, R., C. Abad, y A. Campos, *Polymer* (en prensa, 2002)
- <sup>5</sup> R. García, C.M. Gómez, J.E. Figueruelo y A. Campos, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1889-1902 (2001)
- <sup>6</sup> F. Brochard, *J. Phys.*, **46**, 2117-2123 (1985)