

## **COMPORTAMIENTO DE DERIVADOS MONOSUSTITUIDOS DE ALQUILO DEL ÁCIDO ITACÓNICO. 1. DIFUSIÓN DE LUZ Y REFRACTOMETRÍA DIFERENCIAL**

**Issa Katime<sup>1</sup> y Julen Malaina<sup>2</sup>**

- 1) Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia molecular. Avda Basagoiti, 8-1°C. 48992 Algorta. Vizcaya. España. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es  
2) PAMAS Hispania. Zubilleta 13 1ºB. 48991 Algorta. Vizcaya. España. Correo electrónico: julian.malaina@pamas.de

*Recibido: Octubre de 2018; Aceptado: Diciembre de 2018*

### **RESUMEN**

Se han obtenido los siguientes derivados mono sustituidos del ácido itacónico por esterificación del ácido itacónico: metilo, etilo, propilo y butilo, los cuales se han polimerizado en bloque, utilizando AIBN, a 80°C. Se ha caracterizado y estudiado su comportamiento en disolución por refractometría diferencial, difusión de luz a laser y cromatografía de exclusión diferencial (SEC). Se ha comprobado la validez de los modelos de *Lorentz–Lorenz*, *Gladstone–Dale* y *Vogel*, encontrando que los dos primeros son los que mejor concuerdan con los índices de refracción teóricos, aunque el modelo de *Vogel* también predice valores muy aproximados. Se ha determinado el comportamiento de los índices de refracción de los poli(monoitaconatos de n-alquilo) con el peso molecular, así como la de los parámetros de interacción polímero-disolvente,  $\chi$ , y del segundo coeficiente del virial,  $A_2$ .

### **Palabras claves:**

### **ABSTRACT**

We have obtained the following monosubstituted derivatives of itaconic acid by esterification of itaconic acid: methyl, ethyl, propyl, and butyl, which have been polymerized in block, using AIBN, at 80°C. It has been characterized and studied their behavior in solution by differential refractometry, laser light scattering and differential exclusion chromatography (SEC). It has been proven the validity of the *Lorentz–Lorenz*, *Gladstone–Dale* and *Vogel* models, finding that the first two are those who best match the theoretical refractive indexes, although *Vogel* model also predicts very approximate values. Found the behaviour of the refractive index of the poly(n–alquil monoitaconates) with the molar mass, as well as the polymer-solvent interaction parameter,  $\chi$ , and the second virial coefficient,  $A_2$ .

### **INTRODUCCIÓN**

La mayor parte de los polímeros que se sintetizan en la actualidad tienen su origen en monómeros derivados del petróleo. Resulta interesante, desde el punto de vista práctico, el desarrollo de polímeros cuyas materias primas no dependan de los recursos petrolíferos sino de otras fuentes alternativas como pueden ser los derivados de productos agrícolas. El ácido itacónico (ácido metilenbutanodioico), monómero de origen no fósil, es la materia principal en la síntesis de los poliitaconatos, se conoce desde 1837 cuando se aisló como un subproducto de la pirolisis del ácido cítrico [1]. Sin embargo, no fue hasta mediados del siglo XX cuando se descubrió que los hongos *Aspergillus itaconicus* y *Aspergillus terreus* producían ácido itacónico mediante procesos de fermentación de melazas [2]. La esterificación del ácido itacónico fue descrita por primera vez en 1873 [3], si bien no fue hasta 1952 cuando *Baker y colaboradores* [4], propusieron un método para la síntesis específica de monoésteres. La polimerización de estos compuestos no apareció publicada

hasta 1967 [5]. La estructura química del ácido itacónico puede ser comparada con los de los ácidos acrílicos y metacrílico, y del mismo modo los ésteres del ácido itacónico presentan una estructura similar a la de los acrilatos y metacrilatos. El origen no fósil de estas sustancias y la similitud estructural con los derivados acrílicos y metacrílicos, les hace sumamente interesantes desde el punto de vista práctico, como una posible alternativa a ciertos monómeros de uso frecuente en la industria.

En este trabajo se han sintetizado y polimerizado diversos mono esteres del ácido itacónico: metilo, etilo, propilo y butilo. Asimismo, se ha estudiado el comportamiento, en disolución diluida, del poli(monoitaconato de metilo) (PMMI) en metanol y en la mezcla binaria metanol/THF al 50% en volumen, del poli(monoitaconato de etilo) (PMEI) en metanol y DMF y THF, del poli(monoitaconato de propilo) (PMPrI) en metanol, en el intervalo de temperaturas 25,0–45,0°C, mediante viscosimetría, refractometría diferencial, difusión de luz a laser y cromatografía de exclusión molecular (SEC).

## PARTE EXPERIMENTAL

Tanto los monoitaconatos de metilo, etilo, propilo y butilo se han preparado por esterificación del ácido itacónico. Todos los polímeros utilizados en este trabajo se polimerizaron en bloque por vía radical con AIBN durante tres horas en atmósfera inerte a 80,0°C y se fraccionaron por precipitación usando la mezcla binaria metanol/CCl<sub>4</sub>, para el PMMI y metanol/n-hexano para los demás.

Para la determinación del peso molecular se empleó un fotogonioidifusómetro *FICA* 42000 en el que se ha sustituido el sistema óptico incidente por un laser He–Ne de *Spectra Physics* de 5 mW de potencia y la posibilidad de poder trabajar a diversas longitudes de onda. La sustitución de la lámpara de mercurio ha permitido mejorar la calidad de los resultados debido a la gran estabilidad y monocromaticidad del rayo incidente.

Las medidas del índice de refracción del disolvente se realizaron con un refractómetro *Abbé*. Para medir el dn/dc se empleó un refractómetro diferencial *Brice–Phoenix* modelo BP–2000V cuya lámpara de mercurio se reemplazó por un laser *Spectra Physics* de 1 mW de potencia y longitud de onda variable. El haz de luz laser es dirigido hacia la célula de cuarzo (R–101 *Virtis Brice–Phoenix*) mediante una fibra óptica, que a su vez actúa como difusor. La termostatización de la célula de medida se efectuó mediante la circulación de agua proveniente de un termostato. En la Figura 1 puede verse el montaje del refractómetro diferencial con las dos fuentes ópticas.

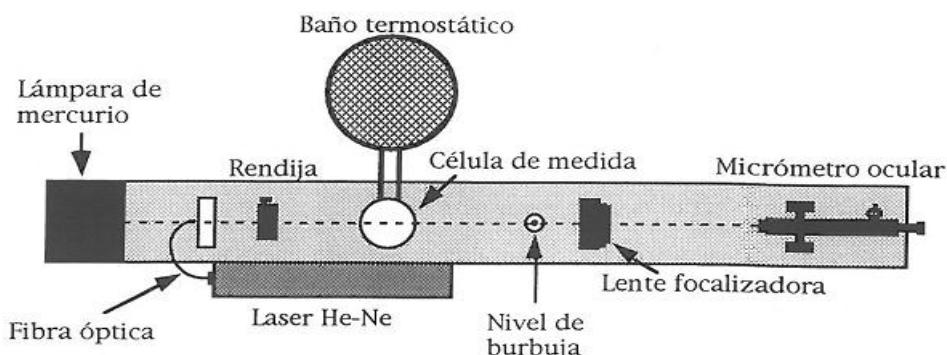


Figura 1. Esquema del refractómetro diferencial *Brice-Phoenix* modelo BP-2000.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

**Refractometría diferencial.** El valor de la variación del índice de refracción con la concentración,  $dn/dc$ , se obtiene de la representación de la variación de la diferencia del disolvente puro y la disolución,  $\Delta d$ , en función de la concentración del polímero. En la Tabla 1 se muestran los valores del índice de refracción y del  $dn/dc$  obtenidos para el PMMI en diferentes disolventes.

Tabla 1. Valores del  $dn/dc$  para el PMMI, a 25,0°C, en diferentes disolventes.

| Disolvente   | $n_0$  | $dn/dc$<br>$mL \cdot g^{-1}$ |
|--------------|--------|------------------------------|
| Metanol      | 1,3266 | 0,144                        |
| Etilenglicol | 1,4314 | 0,059                        |
| DMF          | 1,4269 | 0,062                        |
| Metanol/THF  | 1,3653 | 0,119                        |

Los elevados valores del  $dn/dc$  para el PMMI en metanol y en la mezcla binaria metanol/THF son lógicos debido a la gran diferencia que existe entre el índice de refracción del PMMI y los de estos disolventes. El  $dn/dc$  juega un papel muy importante en las medidas del peso molecular obtenido por difusión de luz laser, ya que cuanto más alto sean éstos, mayor es la precisión que se obtienen de los valores del peso molecular, radio de giro y segundo coeficiente del virial del polímero. A partir de la dependencia del  $dn/dc$  con el índice de refracción de los diferentes líquidos empleados se puede determinar el índice de refracción del polímero. En este caso hemos obtenido que:

$$\frac{dn}{dc} = 1,2517 - 0,8329 n \quad (1)$$

donde para  $dn/dc = 0$  se obtiene el valor del índice de refracción del PMMI es de  $n_0$  (PMMI) = 1,5028. Este valor se puede también calcular teóricamente empleando diversos modelos teóricos

como, por ejemplo, los de *Lorentz-Lorenz* [6,7], *Gladstone-Dale* [8], y *Vogel* [9]. Las expresiones finales de estos modelos son las siguientes:

$$R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{(n^2 - 1)}{n^2 + 2} \cdot V \quad (2)$$

$$R_{GD} = (n - 1) \cdot \frac{M}{\rho} = (n - 1) \cdot V \quad (3)$$

$$R_V = n \cdot M \quad (4)$$

Los modelos de *Gladstone-Dale* y *Vogel* son empíricos mientras que el de *Lorentz-Lorenz* es un modelo teórico basado en la teoría electromagnética de la luz.

A partir de las ecuaciones (2), (3), y (4) se puede despejar el valor del índice de refracción. Las expresiones que se obtienen son las siguientes:

$$n = \left[ \frac{1 + 2 \cdot \frac{R_{LL}}{V}}{1 - \frac{R_{LL}}{V}} \right] \quad (5)$$

$$n = 1 + \frac{R_{GD}}{V} \quad (6)$$

$$n = \frac{R_V}{M} \quad (7)$$

Por lo tanto, para determinar el índice de refracción del polímero es necesario conocer previamente, para cada modelo, los valores de las refractividades molares. Estas refractividades molares se determinan mediante la suma de las aportaciones de cada grupo constituyente de la unidad monomérica. Para los derivados mono sustituidos del ácido itacónico la contribución de los diferentes grupos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Contribución de grupo a la refracción molar para los diferentes modelos.

| Grupo              | R <sub>LL</sub> | R <sub>GD</sub> | R <sub>V</sub> |
|--------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| -CH <sub>2</sub> - | 4,649           | 7,831           | 20,64          |
| =C=                | 2,580           | 5,72            | 26,37          |
| -COO-              | 6,237           | 10,76           | 65,32          |
| -COOH              | 7,212           | 11,99           | 64,36          |
| -CH <sub>3</sub>   | 5,649           | 8,82            | 17,66          |

Así, por ejemplo, para calcular los diferentes valores de  $R_{LL}$ ,  $R_{GD}$ , y  $R_V$ , del monoitaconato de metilo, es necesario tomar dos grupos de  $-CH_2-$  y un grupo  $=C=$ ,  $-COO-$ ,  $COOH$ , y  $-CH_3$ . En la Tabla 3 pueden verse los resultados obtenidos para el PMMI estudiado en este artículo.

Si comparamos los valores obtenidos con estos tres modelos y el calculado experimentalmente vemos que en el peor de los casos la desviación es menor que 2%. En general, para el monoitaconato de metilo todos los modelos dan valores muy parecidos al calculado experimentalmente.

Tabla 3. Valores de la refracción molar y el índice de refracción del PMMI calculados para los distintos modelos.

|                                 | <i>Refracción molar</i> | <i>Índice de refracción teórico</i> |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Modelo de <i>Lorentz-Lorenz</i> | 30,971                  | 1,5141                              |
| Modelo de <i>Gladstone-Dale</i> | 52,952                  | 1,5148                              |
| Modelo de <i>Vogel</i>          | 214,89                  | 1,4923                              |

Tabla 4. Valores del dn/dc para el PMEI, a 25,0°C, en diferentes disolventes.

| <i>Disolvente</i> | <i>n<sub>0</sub></i> | <i>dn/dc mL·g<sup>-1</sup></i> |
|-------------------|----------------------|--------------------------------|
| Metanol           | 1,3266               | 0,134                          |
| DMF               | 1,4269               | 0,074                          |
| Metanol/DMF       | 1,3768               | 0,098                          |

Para el poli(mono itaconato de etilo) (PMEI) hemos realizado un cálculo análogo al anterior y hemos obtenido que su dn/dc es de 1,5470.

Tabla 5. Valores de la refracción molar y el índice de refracción del poli(monoitaconato de etilo) (PMEI) calculados para los distintos modelos.

|                                 | <i>Refracción molar</i> | <i>Índice de refracción teórico</i> |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Modelo de <i>Lorentz-Lorenz</i> | 35,620                  | 1,5115                              |
| Modelo de <i>Gladstone-Dale</i> | 60,783                  | 1,5116                              |
| Modelo de <i>Vogel</i>          | 235,530                 | 1,4907                              |

Como puede verse en la Tabla 5, los modelos de *Lorentz–Lorenz* y *Gladstone–Dale* son los que dan valores más próximos a los determinados experimentalmente (1,54470). Incluso con el modelo de *Vogel* se obtiene diferencias muy pequeñas entre los valores calculados y el experimental, menores que 3,5%. Para el poli(monoitaconato de propilo) se han realizado cálculos similares obteniéndose que  $n_0$  (PMPrI) = 1,5400. En la Tabla 6 se muestran los valores de  $n_0$  y  $dn/dc$  para el PMMI, a 25,0°C, en diferentes disolventes.

Tabla 6. Valores del  $dn/dc$  para el PMMI, a 25,0°C, en diferentes disolventes.

| <i>Disolvente</i> | <i>n<sub>0</sub></i> | <i>dn/dc<br/>mLg<sup>-1</sup></i> |
|-------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Metanol           | 1,3266               | 0,138                             |
| THF               | 1,4040               | 0,090                             |
| DMF               | 1,4269               | 0,073                             |
| Etanol            | 1,3594               | 0,125                             |

El cálculo teórico, utilizando los tres modelos anteriores dan el resultado que se muestra en la Tabla 7, y como puede verse, los modelos de *Lorentz–Lorenz* y *Gladstone–Dale* son los que más se aproximan a los valores experimentales. La desviación entre estos valores es del orden del 3%.

Tabla 7. Valores de la refracción molar y el índice de refracción del poli(monoitaconato de propilo) (PMIPr) calculados para los distintos modelos.

|                                 | <i>Refracción<br/>molar</i> | <i>Índice de<br/>refracción teórico</i> |
|---------------------------------|-----------------------------|---|
| Modelo de <i>Lorentz–Lorenz</i> | 40,260                      | 1,5065                                  |
| Modelo de <i>Gladstone–Dale</i> | 68,614                      | 1,5068                                  |
| Modelo de <i>Vogel</i>          | 256,17                      | 1,4894                                  |

Finalmente, para el poli(monoitaconato de butilo) (PMBI), se ha obtenido que su índice de refracción es 1,5370 y que su  $dn/dc$ , en diferentes disolventes, a 25,0°C, pueden verse en la Tabla 8. En general, el índice de refracción de cualquier familia de compuestos disminuye a medida que aumenta su peso molecular. En el caso de la familia de los poli(monoitaconatos de alquilo) que hemos estudiado en este trabajo se obtiene este tipo de comportamiento, excepto para el primer miembro de la serie que tiene un comportamiento anómalo dando, como puede verse en la Tabla 9, un valor de su índice de refracción menor que lo esperado.

Tabla 8. Valores del dn/dc para el PMMI, a 25,0°C, en diferentes disolventes.

| Disolvente | $n_o$  | $dn/dc$<br>$mL\cdot g^{-1}$ |
|------------|--------|-----------------------------|
| Metanol    | 1,3266 | 0,141                       |
| THF        | 1,4040 | 0,090                       |
| DMF        | 1,4269 | 0,075                       |

Tabla 9. Valores del dn/dc y del índice de refracción para los diferentes poli(monoitaconatos de alquilo) estudiados.

| Polímero                       | $dn/dc$<br>$mL\cdot g^{-1}$ | Índice de refracción |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Poli(monoitaconato de metilo)  | 0,144                       | 1,5028               |
| Poli(monoitaconato de etilo)   | 0,134                       | 1,5470               |
| Poli(monoitaconato de propilo) | 0,138                       | 1,5400               |
| Poli(monoitaconato de butilo)  | 0,141                       | 1,5370               |

Este comportamiento era de esperar a la vista de los resultados obtenidos al determinar el dn/dc en un mismo disolvente. En esa misma tabla se dan también los valores del dn/dc de los diferentes poli(monoitaconatos de alquilo) estudiados en metanol y a 25,0°C. En la Figura 2 puede verse que el comportamiento es similar, aunque de forma inversa.

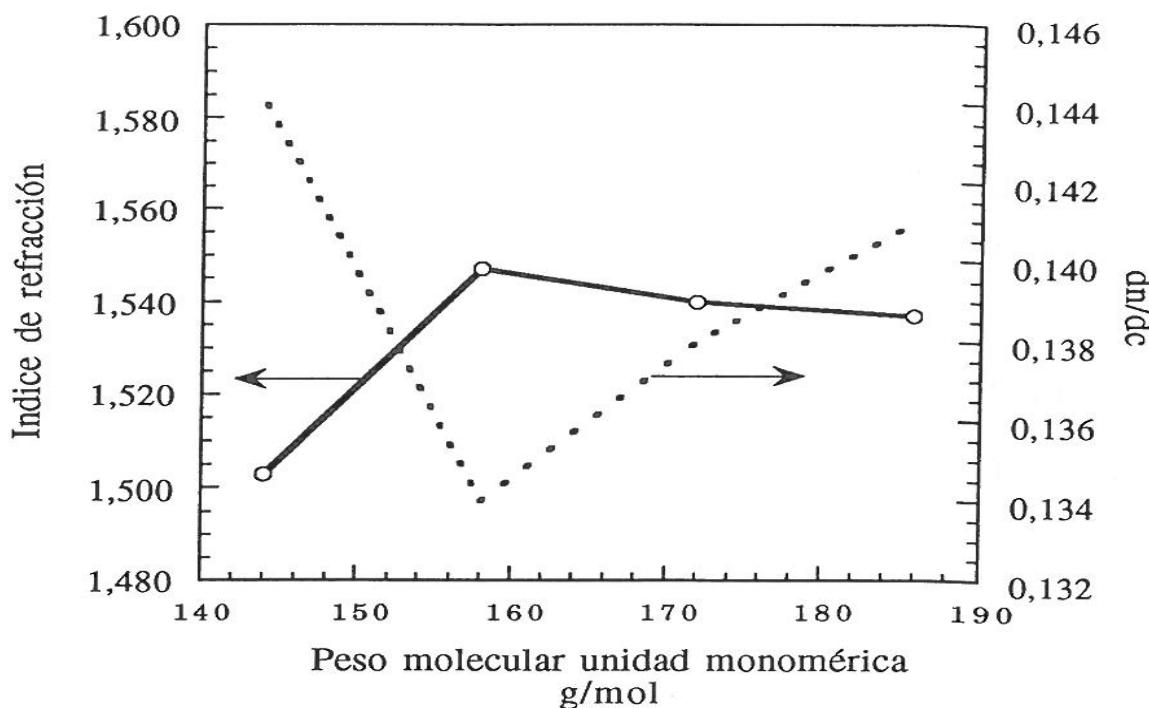


Figura 2. Variación del índice de refracción y del dn/dc en función del peso molecular de la unidad monomérica para diferentes poli(monoitaconatos de alquilo).

**Difusión de luz a laser y cromatografía de exclusión molecular (SEC).** En la Tabla 10 se muestran los pesos moleculares promedio en peso obtenidos en metanol, a 25,0°C, empleando la difusión de luz a laser y la cromatografía de exclusión molecular para los diferentes poli(monoitaconatos de alquilo): PMMI, PMEI, PMPRI y PMBI. Por otra parte, en las Figuras 3 a 6 se muestran algunos diagramas de Zimm obtenidos por difusión de luz para varios de los derivados monosustituidos del ácido itacónico. En la Figura 7 también, a modo de ejemplo, presentamos un cromatograma para varias fracciones de poli(monoitaconato de butilo) obtenidos en THF, empleando un difusor de luz a bajo ángulo.

Tabla 10. Pesos moleculares promedio en peso de diferentes fracciones de poli(monoitaconatos de alquilo) calculadas por difusión de luz a laser (en metanol), a 25,0°C.

| Polímero | $M_w \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$<br>Fracción 1 | $M_w \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$<br>Fracción 2 | $M_w \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$<br>Fracción 3 | $M_w \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$<br>Fracción 4 | $M_w \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$<br>Fracción 5 |
|----------|--|--|--|--|--|
| PMMI     | 830.000  | 267.000  | 169.000  | 82.000   | 68.000   |
| PMEI     | 370.000  | 250.000  | 180.000  | 110.000  | 65.000   |
| PMPRI    | 245.000  | 154.000  | 68.000   | 42.700   | —  |
| PMBI     | 692.600  | 402.800  | 172.500  | 92.750   | —  |

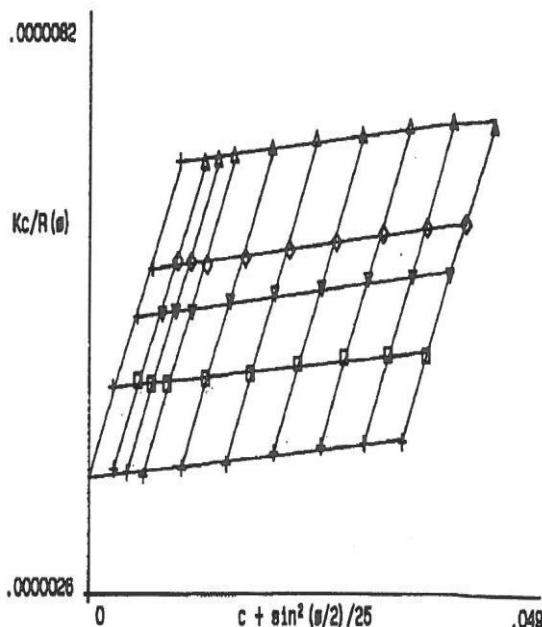


Figura 3. Diagrama de Zimm de la segunda fracción de PMMI en metanol, a 25,0°C.

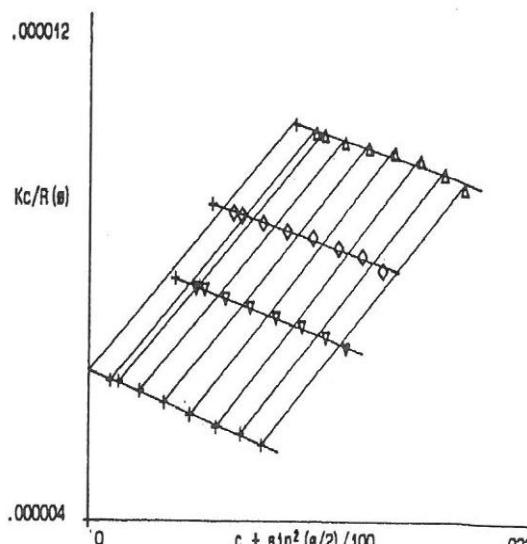


Figura 4. Diagrama de Zimm de la primera fracción de PMEI en metanol, a 25,0°C.

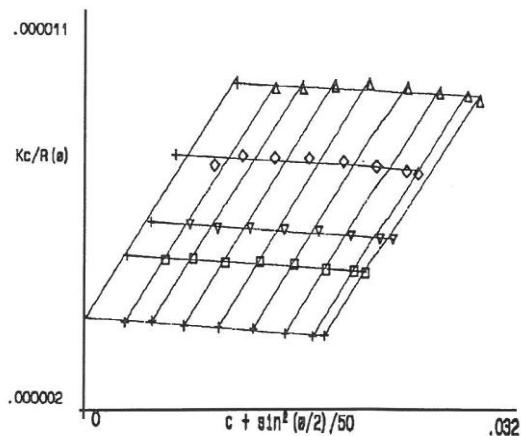


Figura 5. Diagrama de *Zimm* de la segunda fracción de PMPrI en metanol, a 25,0°C.

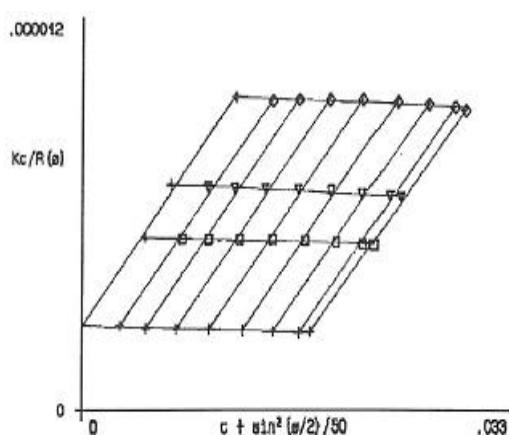


Figura 6. Diagrama de *Zimm* de la tercera fracción de PMBI en metanol, a 25,0°C.

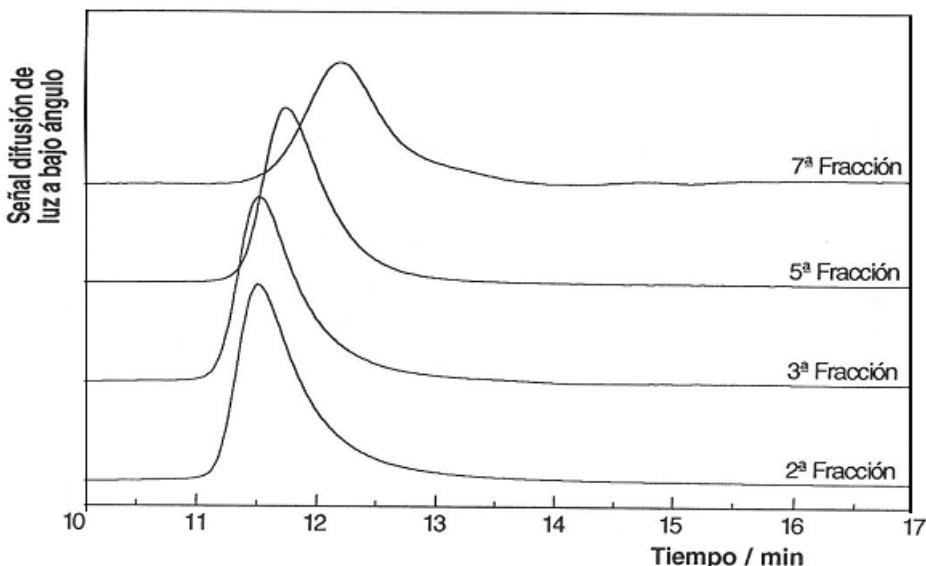


Figura 7. Variación de la señal del detector de difusión de luz a bajo ángulo en función del tiempo de elución para diferentes fracciones de poli(monoitaconato de butilo).

Como puede observarse en todos los casos, los diagramas de *Zimm* obtenidos son los que cabría esperar con esta técnica [10]. La pendiente de la recta extrapolada a concentración nula nos permite calcular el radio de giro medio del polímero mientras que la pendiente de la recta, obtenida por extrapolación a ángulo nulo, se obtiene el segundo coeficiente del virial,  $A_2$ . La ordenada en el origen de ambas rectas son inversamente proporcional al peso molecular del polímero. En la Tabla 11 se dan los valores del segundo coeficiente del virial,  $A_2$ , de las diferentes fracciones de PMMI, PMEI, PMPrI, y PMBI obtenidos por difusión de luz a laser utilizando metanol como disolvente, a 25,0°C.

Tabla 11. Segundo coeficiente del virial, A<sub>2</sub>, de las diferentes fracciones de PMMI, PMEI, PMPrI, y PMBI calculados por difusión de luz a laser en metanol, a 25,0°C.

| Polímero | A <sub>2</sub> ·10 <sup>4</sup> |            |            |            |            |
|----------|---------------------------------|------------|------------|------------|------------|
|          | Fracción 1                      | Fracción 2 | Fracción 3 | Fracción 4 | Fracción 5 |
| PMMI     | 1,20                            | 1,50       | 1,70       | 2,00       | 2,10       |
| PMEI     | 1,22                            | 1,45       | 1,56       | 1,74       | 1,95       |
| PMPrI    | 1,30                            | 1,50       | 1,76       | 1,92       | –          |
| PMBI     | 1,00                            | 1,12       | 1,35       | 1,54       | –          |

En las teorías termodinámicas se ha señalado que el segundo coeficiente del virial permite una evaluación de ciertas magnitudes termodinámicas del sistema como, por ejemplo, el parámetro de interacción polímero-disolvente,  $\chi$ , el parámetro entrópico,  $\psi_1$ , y la temperatura *theta*. Según las teorías, se encuentra para el segundo coeficiente del virial las expresiones [11]:

$$A_2 = \frac{1}{v_1 \cdot \rho_2^2} \cdot \left( \frac{1}{2} - \chi \right) = \frac{1}{v_1 \cdot \rho_2^2} \cdot \psi_1 \cdot \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad (8)$$

o bien,

$$A_2 = \frac{1}{v_1 \cdot \rho_2^2} \cdot \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \cdot F(X) = \frac{1}{v_1 \cdot \rho_2^2} \cdot \psi_1 \cdot \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) \cdot F(X) \quad (9)$$

donde la función F(X) viene definida por:

$$F(X) = \left( \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \right) \int_0^{\infty} \exp - \left[ Y^2 \cdot \exp(-Y^2) \right] \cdot Y^4 \cdot dY \quad (10)$$

siendo

$$X = 2\psi_1 \cdot \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right) \left( \frac{9}{2\pi\alpha^2 < r_0^2 >} \right)^{3/2} x^2 \left( \frac{V_s^2}{V_1} \right) \quad (11)$$

$$Y^2 = \frac{9a^2}{2\alpha^2 < r_0^2 >} \quad (12)$$

donde V es el volumen molar del disolvente y  $\rho_2$  la densidad del polímero.

La expresión analítica (10) no puede ser calculada y la Figura 8 da una evaluación obtenida por integración gráfica. Para un determinado sistema polímero disolvente, X depende de la

temperatura y del peso molecular del polímero. Para pequeños valores de X, se puede hacer un desarrollo en serie y una integración término a término, lo que conduce a:

$$F(X) = 1 - \frac{X}{2! \cdot 2^{3/2}!} + \frac{X}{3! \cdot 3^{3/2}!} \quad (13)$$

En las proximidades de la temperatura theta, el estudio de la función F(X) muestra que es sensiblemente igual a la unidad y la ecuación (9) queda de la forma dada por la ecuación (8). Como puede observarse en ambas ecuaciones el segundo coeficiente del virial está directamente relacionado con el coeficiente de interacción polímero-disolvente,  $\chi$ , del sistema. Este parámetro permite medir la calidad termodinámica de un disolvente puesto en contacto con un determinado polímero. Para un buen disolvente,  $\chi$ , es pequeño e incluso puede adoptar valores negativos, mientras que para malos disolventes su valor es superior a 0,50. El valor 0,50 corresponde al límite de precipitación de una macromolécula de grado de polimerización infinito [12]. Por lo tanto, se deduce que el segundo coeficiente del virial aumenta con la calidad del disolvente. Como consecuencia de esto, la extrapolación a concentración nula es más fácil con una pendiente pequeña, por lo que interesa emplear malos disolventes, aunque esto no es siempre posible.

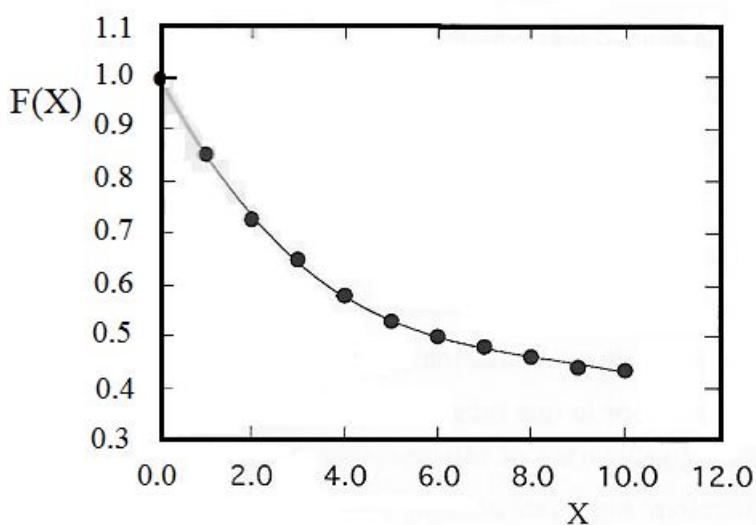


Tabla 8. Función F(X) obtenida por integración gráfica.

Aunque la expresión (8) no es muy exacta puede utilizarse para estimar el coeficiente de interacción  $\chi$ . En la Tabla 12 se muestran los valores obtenidos para las distintas fracciones de poli(monoitaconatos de n-alquilo) estudiadas en este trabajo. Como puede observarse en todos los casos el parámetro de interacción polímero-disolvente,  $\chi$ , es menor que 0,50, lo que indica claramente que estamos en condiciones no-ideales, lo cual era de esperar ya que las determinaciones se han realizado empleando metanol. Este disolvente interacciona, gracias al grupo hidroxilo que posee en su estructura, formando enlaces de hidrógeno, con el grupo carbonilo de los

derivados monosustituidos del ácido itacónico. Si comparamos los valores del parámetro de interacción polímero-disolvente, para pesos moleculares similares, se ve inmediatamente que a medida que aumenta el sustituyente lateral del polímero aumenta también el valor de  $\chi$ . Esto nos está indicando claramente el efecto de pantalla del grupo lateral y su influencia en la solubilización del polímero.

Tabla 12. Parámetro de interacción polímero-disolvente,  $\chi$ , en función del peso molecular de los diferentes polímeros estudiados.

| Polímero | Fracción 1 | Fracción 2 | Fracción 3 | Fracción 4 | Fracción 5 |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| PMMI     | 0,490      | 0,488      | 0,486      | 0,484      | 0,483      |
| PMEI     | 0,491      | 0,489      | 0,489      | 0,488      | 0,486      |
| PMPrI    | 0,492      | 0,490      | 0,489      | 0,487      | –          |
| PMBI     | 0,494      | 0,493      | 0,492      | 0,491      | –          |

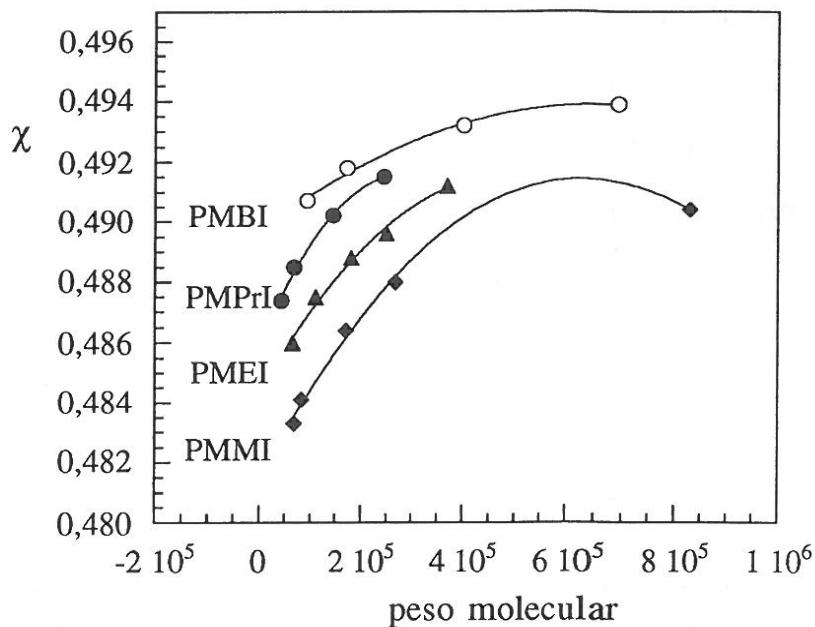


Figura 9. Variación del parámetro de interacción polímero-disolvente en función del peso molecular para los diferentes poli(monoitaconatos de alquilo): (◆) poli(monoitaconato de metilo), (▲) poli(monoitaconato de etilo, (●) poli(monoitaconato de propilo), y (O) poli(monoitaconato de butilo).

En la Figura 9 hemos representado la variación del parámetro de interacción polímero-disolvente,  $\chi$ , en función del peso molecular para los diferentes polímeros estudiados. Como puede verse, a medida que aumenta el peso molecular del polímero el valor de  $\chi$  aumenta, lo que indica que el sistema se va empobreciendo desde el punto de vista termodinámico. Por otra parte, si trazamos una vertical en cualquier punto de las abscisas, lo que equivale a mantener constante el peso molecular, vemos que  $\chi$  aumenta del PMMI al PMBI, esto equivale a decir, que nos vamos

acermando cada vez más a las condiciones *theta* del sistema y que la solubilidad de los polímeros se va haciendo mayor del PMMI al PMBI.

Una verificación de las teorías termodinámicas se efectúa con la ayuda de la dependencia de  $A_2$  con el peso molecular. Experimentalmente se encuentra una disminución del segundo coeficiente del virial a medida que aumenta el peso molecular del polímero. La dependencia de  $A_2$  con el peso molecular viene dada por la ecuación:

$$A_2 = c \cdot M^{-\kappa} \quad (14)$$

donde  $c$  y  $\kappa$  son dos constantes propias del sistema polímero/disolvente a cada temperatura. Los ajustes realizados para los diferentes poli(monoitaconatos de alquilo) estudiados en metanol, a 25,0°C, han dado el siguiente resultado:

$$A_2 = 2,55 \cdot 10^{-3} \cdot M^{-0,225} \quad \text{para el PMMI}$$

$$A_2 = 2,24 \cdot 10^{-3} \cdot M^{-0,220} \quad \text{para el PMEI}$$

$$A_2 = 1,99 \cdot 10^{-3} \cdot M^{-0,218} \quad \text{para el PMPri}$$

$$A_2 = 1,81 \cdot 10^{-3} \cdot M^{-0,216} \quad \text{para el PMBI}$$

En general, el exponente  $\kappa$  suele adoptar valores próximos a 0,23 (véase la Figura 10). Los valores encontrados son consistentes con los publicados por otros autores [12]. Es interesante observar que a medida que aumenta el sustituyente lateral de estos polímeros el exponente disminuye progresivamente, lo que equivaldría a una disminución de  $A_2$ , lo que equivaldría a una disminución de los contactos entre el polímero y el disolvente [13].

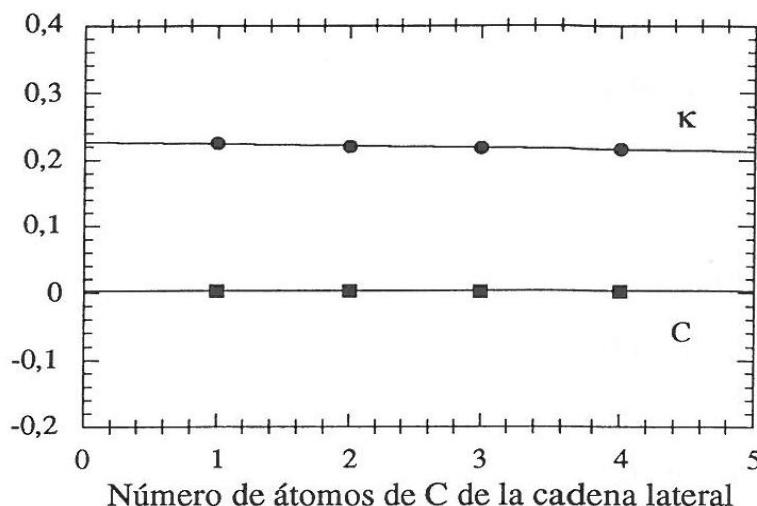


Figura 10. Variación del exponente  $\kappa$  y de la constante  $c$  con el número de átomos de la cadena lateral de los poli(monoitaconatos de n-alquilo).

La Tabla 11 muestra que, si mantenemos constante el peso molecular se produce siempre una disminución de  $A_2$ , lo que representa un empobrecimiento termodinámico del sistema. Este comportamiento es lógico sobre todo si se tiene en cuenta que los grupos responsables de estas interacciones son los grupos carbonilo de la macromolécula. A medida que aumenta el sustituyente lateral del polímero estos grupos solapan cada vez más eficazmente el grupo carbonilo, dificultando su interacción con las moléculas de disolvente. Si se representa la variación del exponente en función del número de átomos de carbono de la cadena lateral de los poli(monoitaconatos de alquilo) se ve, como se muestra en la Figura 10, que éste disminuye linealmente al aumentar el tamaño del sustituyente lateral del polímero.

## CONCLUSIONES

El objeto de este trabajo ha sido sintetizar y caracterizar diferentes derivados monosustituidos del ácido itacónico (metilo, etilo, propilo y butilo), para posteriormente estudiar su comportamiento de equilibrio (en este trabajo) e hidrodinámico (en un artículo posterior) en disolución diluida, en el intervalo de temperatura 25,0–45,0°C, en diferentes disolventes.

A la vista de los resultados experimentales obtenidos hemos llegado a las siguientes conclusiones: 1) Los índices de refracción de todos los poli(monoitaconatos de n-alquilo) obtenidos experimentalmente concuerdan muy bien con los valores teóricos calculados empleando los modelos de *Lorentz–Lorenz* y *Gladstone–Dale*. Incluso los valores obtenidos con el modelo de *Vogel* difieren sólo un 3,5% de los obtenidos experimentalmente, 2) Los índices de refracción de los polímeros disminuyen a medida que aumenta su peso molecular, excepto para el primer miembro de la serie que tiene un comportamiento anómalo debido a la presencia de enlaces de hidrógeno en el sistema, 3) El parámetro de interacción polímero–disolvente,  $\chi$ , disminuye a medida que aumenta el volumen molar del sustituyente lateral de los polímeros, 4) El empobrecimiento termodinámico del sistema que se produce al aumentar el volumen molar del sustituyente lateral, a peso molecular constante, es debido a que los responsables de las interacciones son los grupos carbonilo del polímero, y 5) El exponente  $\kappa$ , es similar al encontrado por otros investigadores para diferentes sistemas polímero–disolvente, disminuye linealmente al aumentar el sustituyente lateral, lo que significa también una disminución del segundo coeficiente del virial, o lo que es lo mismo a una disminución de los contactos entre el polímero y el disolvente.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Baup S, *Ann.*, **19**, 29 (1837)
2. Kinoshita H, *Acta Phytochem., Japan*, **5**, 272 (1931)
3. Swarts S, *Bull. Acad. Royal Belg.*, **36**, 64 (1873)
4. Baker BR, Scahub RE, Williams JH, *J. Org. Chem.*, **17**, 116 (1952)
5. Tate BE, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 214 (1967)

6. Lorentz HA, *Wied. Ann. Phys.*, **9**, 641 (1880)
7. Lorenz LV, *Wied. Ann. Phys.*, **11**, 70 (1980)
8. Gladstone JH, Dale TP, *Trans. Farad. Royal Soc. (London)*, **148**, 887 (1885)
9. Vogel A, *Chem. & Ind.*, 376 (1951); 514 (1952)
10. Katime I “*Dispersión de luz del PMMA en disolución*”. Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid 1971
11. Katime I “*Química Física Macromolecular*”. Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1994. ISBN 13: [978-84-7585-583-7](#)
12. Katime I, Quintana JR “*Scattering Properties: Light Scattering and X-Rays*” en *Comprehensive Polymer Science* (Bevington JC, Price C (Editores)). Volumen 1, capítulo 5
13. Katime I, Katime O, Katime D “*Introducción a la Ciencia de los materiales polímeros: Síntesis y caracterización*”. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 2010. [ISBN 978-84-9860-356-9](#)