

APLICACIONES DE LA FTIR AL ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES POLÍMERO-POLÍMERO

Luis Carlos Cesteros Iturbe

Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Departamento de Química Física. Facultad de Ciencia y Tecnología. Campus de Leioa. Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Vizcaya. España

El concepto de interacción específica es amplio pero de una forma general incluye a aquellas fuerzas que se encuentran en un estadio intermedio entre las fuerzas dispersivas de van der Waals y los enlaces químicos. Pueden destacarse entre ellas los enlaces de hidrógeno, las transferencias de carga y las interacciones ión-dipolo. Los enlaces de hidrógeno se encuentran entre las interacciones específicas más efectivas a la hora de proporcionar entalpías de mezcla negativas, son fácilmente identificables mediante espectroscopia infrarroja y me referiré a ellos en exclusiva en esta aportación.

Las interacciones específicas inter o intramoleculares juegan un papel muy importante en el comportamiento y propiedades de las macromoléculas. Quizás el campo donde más relevancia cobran estas interacciones es el de las macromoléculas biológicas, en las que sus conformaciones y actividad bioquímica vienen determinadas en su mayor parte por ellas. Pero en el caso de los polímeros sintéticos, este tipo de interacciones juegan igualmente un papel preponderante en el comportamiento mecánico, térmico, de solubilidad, reactividad, etc. En este campo, en las dos últimas décadas se ha producido un inusitado interés por mejorar las propiedades de los materiales de carácter polímero por mezclado mutuo, retomando el concepto metalúrgico de aleación. Pues bien, en este tipo de sistemas, las interacciones específicas intermoleculares (también las intramoleculares) juegan un papel decisivo. En efecto, la mayor parte de las mezclas miscibles de polímeros que se encuentran en la práctica corresponden a sistemas en los que las estructuras químicas de los componentes son complementarias. Es decir, permiten el establecimiento de interacciones específicas intermoleculares. Estas ideas constituyen lo que se ha denominado *principio de disimilitud complementaria*¹.

Existe una amplia literatura sobre las características y propiedades de los enlaces de hidrógeno²⁻⁵, por lo que me limitaré a señalar aquellas que van a resultar más relevantes en lo relacionado con los polímeros. Si bien no existe una definición universalmente aceptada para definir el enlace de hidrógeno, éste se produce por la interacción entre un átomo de hidrógeno

electrónicamente deficiente y átomos con una elevada densidad electrónica. El enlace de hidrógeno tiene un acusado carácter direccional y sus energías de enlace son relativamente bajas, del orden de las 12-17 kJ/mol. Por otro lado, la formación de enlaces de hidrógeno debe considerarse como un equilibrio dinámico en el que constantemente se están formando y rompiendo dichos enlaces. La temperatura del sistema juega un papel esencial en este equilibrio observándose, habitualmente, una disminución progresiva de enlaces de hidrógeno cuando ésta aumenta. Frecuentemente el equilibrio se restablece cuando se vuelve a bajar la temperatura del sistema.

Si bien es posible encontrar una amplia variedad de situaciones que conducen a la formación de enlaces de hidrógeno, usualmente ésta interacción implica al menos a dos grupos funcionales en la misma o en diferentes moléculas (enlaces intra o intermoleculares). Uno de estos grupos se va a comportar como un donador de protones (grupo ácido) y el otro como un donador de electrones (grupo básico). En la Tabla 1, se muestran los principales tipos de grupos donadores y aceptores que contribuyen a la formación de enlaces de hidrógeno. En la mayor parte de los casos el protón es donado por un grupo hidroxilo, carboxilo, amino o amida. También los protones cercanos a otros átomos electronegativos como halógenos, azufre (e incluso carbono) pueden dar lugar a enlaces de hidrógeno, aunque mucho más débiles que los anteriores. Normalmente los donadores de electrones suelen ser átomos de oxígeno situados sobre grupos carbonilo, éter e hidroxilo; átomos de nitrógeno sobre aminas y compuestos heterocíclicos y en algunos casos halógenos en entornos moleculares muy particulares.

Tabla 1. FORMACION DE ENLACES DE HIDROGENO

<i>Grupos donadores de protones</i>	<i>Grupos donadores de electrones</i>
hidroxilo	carbonilo
carboxilo	éter
amina	hidroxilo
amida	amina
protones cercanos a halógenos	heterociclos
protones cercanos a átomos de S	halógenos

Hemos visto previamente la importancia de las interacciones específicas en las aleaciones de polímeros. Cabe esperar que las mezclas formadas por polímeros en los que uno de los componentes contiene grupos donadores de protones y el otro aceptores para la formación de enlaces de hidrógeno resulten miscibles. Se conocen en la actualidad una amplia variedad de mezclas miscibles con estas características. Un buen ejemplo de esta situación lo encontramos en el polivinilfenol, polímero con una estructura muy parecida al poliestireno pero en el que cada anillo aromático de su unidad repetitiva tiene como sustituyente un grupo hidroxilo. Pues bien, el poli(vinil fenol) forma mezclas miscibles con una amplia variedad de polímeros que contienen grupos aceptores como el carbonilo, por ejemplo, con el poli(acetato de vinilo)⁶, diversos poliacrilatos^{7,8} y polimetacrilatos^{7,9}, poli(vinil metil cetona)¹⁰ poliésteres^{8,11}, poli(vinil pirrolidona)^{11,12}. Otro tanto ocurre con polímeros que contienen grupos amida como la poli(etil oxazolona)¹², poli(dimetil acrilamida)¹², o bien con otros aceptores como los poliéteres^{11,13,14} o las polivinilpiridinas^{15,16}. Por el contrario, el poliestireno resulta inmisible con todos ellos. Este es un excelente ejemplo de la importancia que tienen las interacciones específicas por enlaces de hidrógeno sobre la miscibilidad de mezclas de polímeros. De hecho una técnica que se ha empleado con éxito para conseguir la miscibilidad de parejas de polímeros inmiscibles es la de introducir una pequeña proporción de grupos químicos complementarios en cada polímero, o en uno de los componentes si el otro ya los posee, mediante copolimerización o modificación^{6,17-20}. La efectividad de esta estrategia puede resultar en ocasiones enormemente alta. Así, Pearce et al.¹⁸ reportan que la introducción de sólo un 2% de moles de unidades de un grupo fuertemente donador de protones (4-hidroxi-4,4-bis(trifluorometil)butil) sobre el poliestireno puede conseguir miscibilizarlo con el poli(etil metacrilato).

En ocasiones, cuando las interacciones entre los grupos donadores y aceptores de enlaces de hidrógeno son particularmente intensas y adquieren un carácter cooperativo, pueden llegar a formarse complejos polímero-polímero, también llamados interpolímeros^{21,22}. Este tipo de materiales se obtienen normalmente mezclando disoluciones de los homopolímeros. Suele formarse rápidamente un precipitado que frecuentemente resulta insoluble en la mayor parte de los disolventes comunes a ambos polímeros. Habitualmente los complejos polímero-polímero suele responder a composiciones que implican una relación sencilla (1:1, 1:2) de unidades repetitivas de los homopolímeros implicados. La complejación depende de factores tales como la temperatura, concentración o disolvente empleado. Ciertos disolventes compiten en la formación de enlaces de hidrógeno entre los polímeros e inhiben la formación del complejo. En estos casos resulta posible obtener mezclas de composición controlada por evaporación de disolvente. La mayor parte de los complejos polímero-polímero implican a poliácidos carboxílicos (u otros polímeros con fuerte carácter ácido como el poli(vinil fenol) y polímeros con un acusado carácter básico. Por ejemplo, han sido

ampliamente estudiados los complejos polímero-polímero entre los poliácidos carboxílicos y la poli(vinil pirrolidona)²³⁻²⁶, el poli(óxido de etileno)^{27,28}, poli(alcohol vinílico)^{29,30}, poliacrilamida³¹, etc.

Por otro lado, es que frecuente que los polímeros donadores o aceptores de enlaces de hidrógeno se encuentra fuertemente autoasociados (el poli(vinil fenol), poli(alcohol vinílico), las poliamidas, son excelentes ejemplos). La autoasociación puede primar sobre la interasociación con el segundo componente de la mezcla y conducir a sistemas inmiscibles aunque potencialmente exista la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno intermoleculares. Un buen ejemplo es la inmiscibilidad de la poly(4-vinil piridina) con el poli(alcohol vinílico), que sin embargo resulta parcialmente miscible con un copolímero acetato de vinilo-alcohol vinílico con un 3% de moles de unidades acetato de vinilo y totalmente miscible con copolímeros con mayor cantidad de unidades acetato, que rompen la autoasociación de las unidades alcohólicas³².

Un tercer factor a tener en cuenta es el hecho, ya mencionado, de que los enlaces de hidrógeno presentan un acusado carácter direccional. Debido a ello, resulta de gran importancia la disposición espacial de los grupos implicados en ambos polímeros y la presencia o ausencia de impedimentos de carácter estérico. Se ha comentado anteriormente la miscibilidad de la poli(4-vinilpiridina) con copolímeros acetato de vinilo-alcohol vinílico. Por el contrario la poli(2-vinilpiridina) resulta totalmente inmiscible con ellos³², igualmente esta forma isómera es inmiscible con el poli(enamino nitrilo)³³ mientras que la poli(4-vinilpiridina) resulta miscible con ella. Indudablemente, sin descartar otro tipo de efectos, la posición 2 del átomo de nitrógeno aceptor sobre el anillo piridínico está más impedida por la cadena principal para establecer enlaces de hidrógeno que la posición 4.

Detección y caracterización de enlaces de hidrógeno en polímeros. Las técnicas más empleadas en la caracterización y estudio de enlaces de hidrógeno en polímeros son las basadas en procedimientos espectroscópicos. Si bien se han realizado estudios mediante fluorescencia o resonancia magnética nuclear, sin lugar a dudas, la técnica espectral más ampliamente utilizada en el estudio de enlaces de hidrógeno, particularmente en mezclas de polímeros, es la espectroscopia infrarroja. Diversos modos espectrales correspondientes a grupos típicamente donadores o aceptores de protones se ven notablemente afectados, tanto en su intensidad como en su posición, cuando forman parte de un enlace de hidrógeno. Frecuentemente, los grupos funcionales implicados en los enlaces de hidrógeno son distintos en cada polímero y no solapan entre sí, lo que simplifica el análisis espectral. A continuación realizaré un breve análisis de los modos vibracionales más significativos en cuanto a la detección de enlaces de hidrógeno en polímeros.

Banda de tensión de grupos O–H. Esta es una banda interesante en la detección de enlaces de hidrógeno en polialcoholes y poliácidos. La localización de este modo espectral en forma no asociada suele encontrarse entorno a los 3.630 cm^{-1} para grupos hidroxilo en alcoholes secundarios y entorno a los 3.530 cm^{-1} para grupos hidroxilo en ácidos carboxílicos. El comportamiento de este modo espectral cuando forma parte de un enlace de hidrógeno es el de desplazarse hacia frecuencias más bajas, junto con un incremento de la intensidad y anchura de la banda. Este comportamiento se atribuye al debilitamiento de la constante de fuerza del enlace covalente en el que participa el H donador. De hecho, el desplazamiento espectral con respecto a la posición correspondiente a los grupos hidroxilo no asociados puede considerarse como una medida de la fortaleza de los enlaces de hidrógeno en los que participa este grupo³⁴. Un aspecto destacable en este tipo de sistemas es que tanto los polialcoholes como los poliácidos presentan un elevado grado de autoasociación. En concreto, en los polialcoholes se pueden observar bandas de tensión de hidroxilo extremadamente anchas, que pueden atribuirse a una suma de contribuciones de grupos O–H asociados por puentes de hidrógeno que abarcan desde los simples dímeros hasta cadenas polímeras que implican a un elevado número de grupos hidroxilo. El desplazamiento de cada contribución hacia frecuencias menores es tanto mayor cuanto más alto es el grado de asociación de la misma. En esta situación no resulta posible distinguir cada contribución particular, de forma que se observa una envolvente que en muchos polímeros extiende la banda de tensión de hidroxilos desde los 3.200 a los 3.600 cm^{-1} (véase como ejemplo los espectros de los copolímeros representados en la Figura 2). En el caso de los poliácidos, los grupos carboxilos tienden frecuentemente a preferir la autoasociación por dímeros (contribución a $\sim 3.000\text{ cm}^{-1}$). Cuando la fortaleza de los enlaces de hidrógeno es grande (como ocurre con los dímeros de ácidos carboxílicos), se pueden además observar pequeñas bandas "satélite" adicionales a frecuencias menores ($2.800\text{--}1.900\text{ cm}^{-1}$) que se atribuyen a sobretonos y bandas de combinación de otras fundamentales de baja frecuencia realzadas por resonancia de Fermi.

Pues bien, en las mezclas miscibles en las que participan esta clase de polímeros se establece una redistribución de las interacciones que origina cambios en los perfiles de banda de la región de tensión de hidroxilos (Figura 6). Pueden observarse desplazamientos de los máximos de estas anchas bandas tanto hacia mayores como hacia menores números de onda. Esto depende simplemente de que los enlaces de hidrógeno formados en la mezcla sean de menor o mayor fortaleza, respectivamente, que los presentes en el polímero puro autoasociado.

Sin embargo, la región de tensión de hidroxilos no resulta demasiado adecuada para la cuantificación del número de grupos implicados en las distintas formas asociadas. Esto es

debido al excesivo número de contribuciones que habitualmente conforman esta banda, cuyas anchuras y coeficientes de absorción molar varían notablemente con el grado de asociación y la temperatura.

Banda de tensión N–H. Este modo espectral es igualmente sensible a la formación de enlaces de hidrógeno y resulta de interés en mezclas en las que participan poliamidas³⁵, poliuretanos³⁶ o polibenzimidazol³⁷. En estos sistemas los grupos N–H no asociados se encuentra entorno a los 3.400 cm^{-1} , mientras que aquellos que se encuentran asociados por enlaces de hidrógeno dan lugar a una contribución a frecuencias más bajas, entorno a los 3.300 cm^{-1} para las poliamidas y poliuretanos y los 3.145 cm^{-1} para polibenzimidazol. El comportamiento de estas contribuciones en las mezclas de polímeros que presentan enlaces de hidrógeno intermoleculares responde a las ideas generales presentadas al comentar la banda de tensión de hidroxilos. En todo caso, son menos conocidas las relaciones entre desplazamiento e intensidad de interacción debido a pequeño número de sistemas estudiados en la actualidad. Tampoco resulta una región adecuada desde el punto de vista del análisis cuantitativo de grupos asociados y no asociados en la mezcla. En las poliamidas y los poliuretanos aparecen en esta misma zona contribuciones correspondientes a sobretonos o bandas de combinación con el modo amida β^8 . Por otro lado, los coeficientes de absorción molar de las bandas N–H parecen depender notablemente de la temperatura y de la fortaleza de los enlaces de hidrógeno en los que participa el grupo.

Banda de tensión de Carbonilo. El grupo carbonilo es un típico aceptor de protones para enlaces de hidrógeno y se encuentra presente en una gran parte de los polímeros comerciales más interesantes. Junto a este hecho, se da la afortunada circunstancia de que su modo espectral de tensión es particularmente sensible a la formación de enlaces de hidrógeno. Al igual que ocurría con los modos espectrales anteriormente citados, la formación del enlace de hidrógeno conduce a un debilitamiento del enlace $\text{C} = \text{O}$ que produce un desplazamiento de la banda hacia frecuencias menores. Sin embargo, en este caso, la mayor masa del átomo de oxígeno y la mayor rigidez del enlace hace que la nueva banda sea menos sensible a otras perturbaciones espectrales lo que permite no sólo una identificación muy precisa de grupos asociados y no asociados, sino también su cuantificación. No resulta por ello extraño que sea sobre esta banda sobre la que habitualmente se realicen los análisis cuali o cuantitativos de enlaces de hidrógeno en mezclas de polímeros.

En la Figura 1 se muestra la evolución de esta banda en una mezcla PMMA/poli(vinil fenol) en función de la composición. Puede observarse la presencia de una nueva contribución a menores números de onda que corresponde a los grupos carbonilo enlazados a los grupos hidroxilo del fenol. Esta contribución crece conforme aumenta el contenido en poli(vinil

fenol) en la mezcla, y por tanto el número de grupos hidroxilo disponibles para enlaces de hidrógeno. Aunque no siempre se observan tan claramente las contribuciones de grupos carbonilos no asociados y asociados por puentes de hidrógeno en las mezclas, es posible recurrir a técnicas matemáticas como la deconvolución o la derivación que permiten mejorar la resolución espectral. En el caso de las poliamidas, poliuretanos, etc. el modo amida I es un modo compuesto, aunque con una contribución mayoritaria de vibración de tensión de carbonilo, por lo que usualmente se trata como tal.

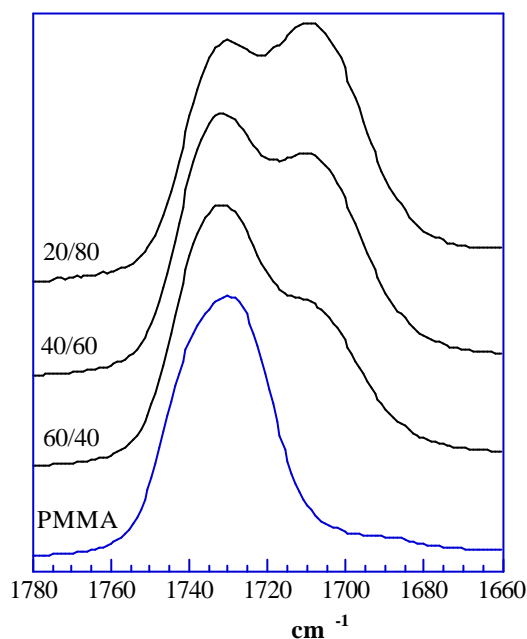


Figura 1. Espectros infrarrojos del PMMA y de sus mezclas (peso/peso) con el poli(vinil fenol) en la región 1.650-1.770 cm^{-1} .

Otros modos espectrales. Otros modos espectrales se ven igualmente afectados por la formación de enlaces de hidrógeno, de forma que se pueden utilizar en su detección y cuantificación. Destacaré entre ellos las modificaciones sufridas por los anillos piridínicos, típicos aceptores de protones. Por ejemplo, en las polivinilpiridinas, el modo de anillo centrado a 1.597 cm^{-1} para grupos no enlazados, sufre un desplazamiento hacia números de onda más elevados cuando forma parte de un enlace de hidrógeno³⁹⁻⁴¹, lo que se atribuye a un aumento en la rigidez del anillo asociado. Otros modos de anillo como el situado a 993 cm^{-1} sufre un efecto similar, aunque con desplazamientos más acusados (véase la Figura 7). El primer modo resulta particularmente adecuado para el análisis cuantitativo mediante ajuste de curvas espectrales.

En polímeros con grupos éster la banda de tensión del grupo C–O–C sufre también desplazamientos hacia números de onda mayores por efecto de la asociación por enlaces de hidrógeno⁴¹. Una situación idéntica se encuentra en la banda de tensión del enlace C–O de las unidades alcohol^{41,42}. El modo amida II presente en poliamidas y poliuretanos se ve también afectado por la formación de enlaces de hidrógeno desplazándose hacia número de onda más bajos^{38,43}.

Ejemplos de procesos de asociación en polímeros. Vamos a ver a continuación algunos ejemplos de procesos de asociación por puentes de hidrógeno tanto en polímeros puros como en mezclas o complejos.

Poli(alcohol vinílico): presentaré algunos resultados de un estudio de autoasociación de copolímeros acetato de vinilo-alcohol vinílico mediante espectroscopia infrarroja que se han realizado recientemente en nuestro laboratorio⁴³. Debido a la estructura química de los copolímeros los grupos hidroxilo situados en las unidades alcohol vinílico son capaces de establecer enlaces de hidrógeno con otras unidades alcohol vinílico o bien de hacerlo con los grupos carbonilo de las unidades acetato de vinilo. Se establece así un fenómeno de competencia entre estos dos procesos, cuyo resultado final está regulado en gran medida tanto por la composición del copolímero como por la distribución de los comonómeros en la cadena. En las Figuras 2 y 3, se puede observar la evolución de las regiones de tensión de grupos hidroxilo y de grupos carbonilo para distintos copolímeros acetato de vinilo-alcohol vinílico, en función del contenido de unidades alcohol vinílico y de la distribución de secuencias (A_i = azar; B_i = bloque, cuanto más alto es el valor de i mayor es el contenido en grupos hidroxilo del copolímero: $A_1 = 23\%$; $A_2 = 34\%$; $A_3 = 40\%$; $A_4 = 53\%$; $A_5 = 93\%$; $B_1 = 23\%$; $B_2 = 39\%$; $B_3 = 48\%$ y $B_4 = 87\%$).

Puede observarse una gran variación, tanto en las bandas de tensión de hidroxilo como de carbonilo, en el caso de los copolímeros al azar, lo que indica una amplia competencia entre los dos equilibrios de asociación ya mencionados. En el caso de los copolímeros en bloque esta variación es mucho más limitada, lo que sugiere una preferencia por la asociación hidroxilo-hidroxilo en este tipo de muestras, sobre todo si se observa la banda de carbonilos, donde la contribución de grupos asociados (hombro a bajas frecuencias) es muy pequeña. Nuestro estudio parece indicar que la asociación hidroxilo-carbonilo se establece fundamentalmente entre grupos adyacentes de una misma cadena, formando así estructuras cíclicas altamente estables. El número de grupos hidroxilo adyacentes a grupos carbonilo es indudablemente función de la distribución de secuencias en el copolímero, y será mayor en distribuciones al azar que en distribuciones en bloque, lo que explica los espectros que se presentan.

Complejos Polímero-Polímero: La espectroscopia infrarroja resulta una herramienta muy útil en el estudio de las asociaciones en complejos polímero-polímero. Nuestro grupo esta estudiando con particular interés la capacidad de formación de complejos polímero-polímero mediante enlaces de hidrógeno de los poli(monoitaconatos de n-alkilo)^{25,26,44,45}. Mostraré como ejemplo el estudio de los complejos poli(monoetil itaconato)/poli(vinil pirrolidona)²⁶. En estos materiales se pone claramente de manifiesto la formación de fuertes enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxilo de los monoitaconatos y los carbonilos situados en los anillos laterales de la pirrolidona.

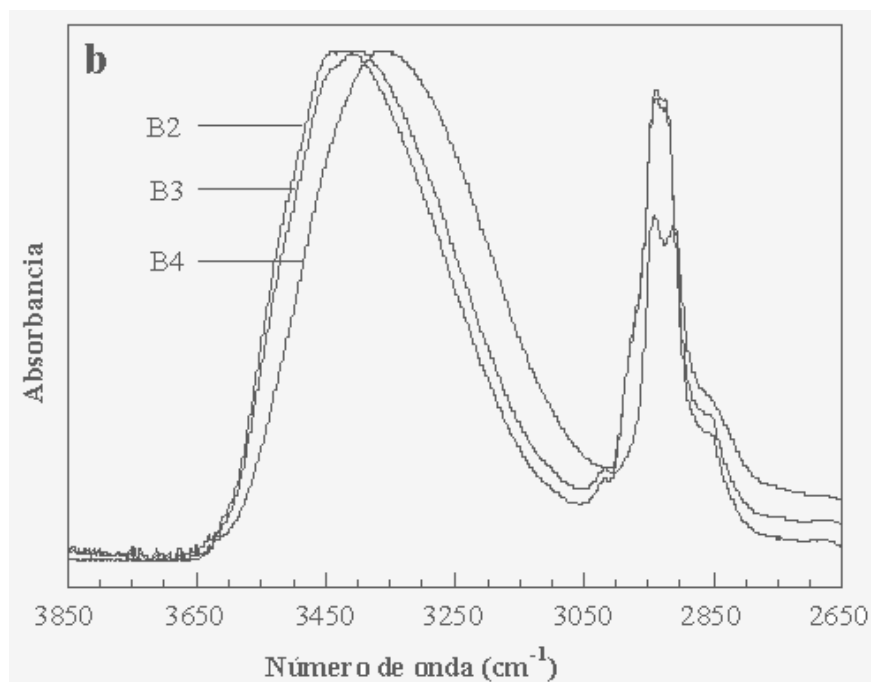
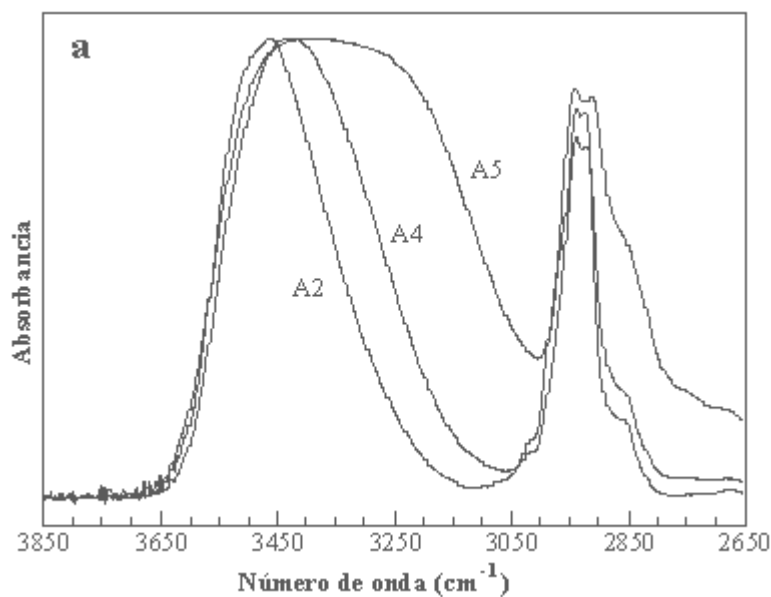
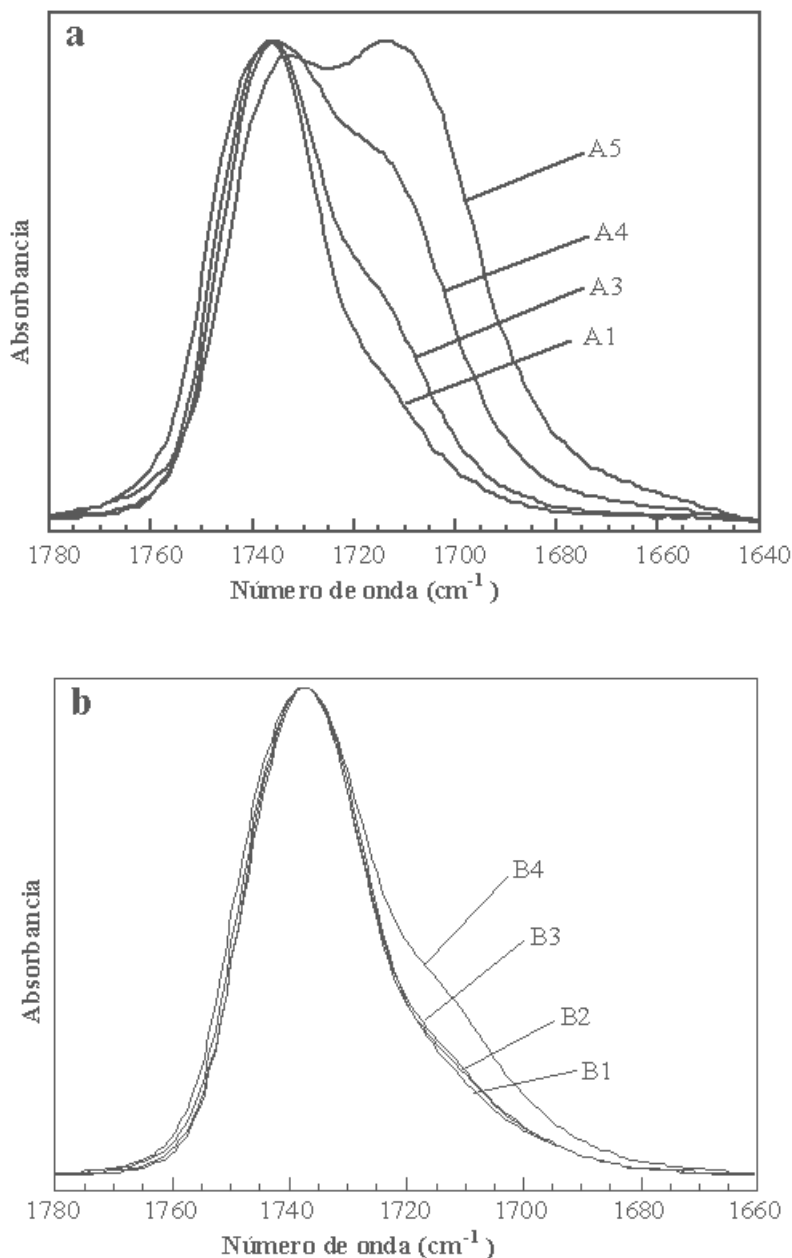


Figura 2. Región de tensión de grupos hidroxilo para: a) copolímeros acetato de vinilo-alcohol vinílico de distinto contenido en unidades alcohol y con una distribución de secuencias al azar, y b) copolímeros similares pero con una distribución de secuencias tipo bloque.



Figuras 3. Región de tensión de grupos carbonilo para: a) copolímeros acetato de vinilo-alcohol vinílico de distinto contenido en unidades alcohol y con una distribución de secuencias al azar, y b) copolímeros similares pero con una distribución de secuencias tipo bloque.

En la Figura 4 se puede observar la región de tensión de hidroxilos para el polimonoitaconato. Ya hemos visto previamente las características más importantes de esta

zona para estos polímeros autoasociados. Puede observarse igualmente el espectro infrarrojo de la poli(vinil pirrolidona) en esta misma región. Pues bien, la banda de tensión de hidroxilos del poliácido sufre modificaciones muy importantes en el complejo. En concreto, la banda satélite situada a 2614 cm^{-1} en el poliácido puro, se desplaza hasta los 2555 cm^{-1} en el complejo. Simultáneamente se observa la aparición de dos nuevas contribuciones "satélites" entorno a 2740 y 1957 cm^{-1} . La presencia de estas tres bandas satélite, que suelen denominarse de mayor a menor número de onda A, B y C es típica de enlaces de hidrógeno de gran fortaleza en ácidos carboxílicos. Este es pues un buen ejemplo de formación de interacciones intermoleculares de mayor fortaleza que las previas en el correspondiente homopolímero.

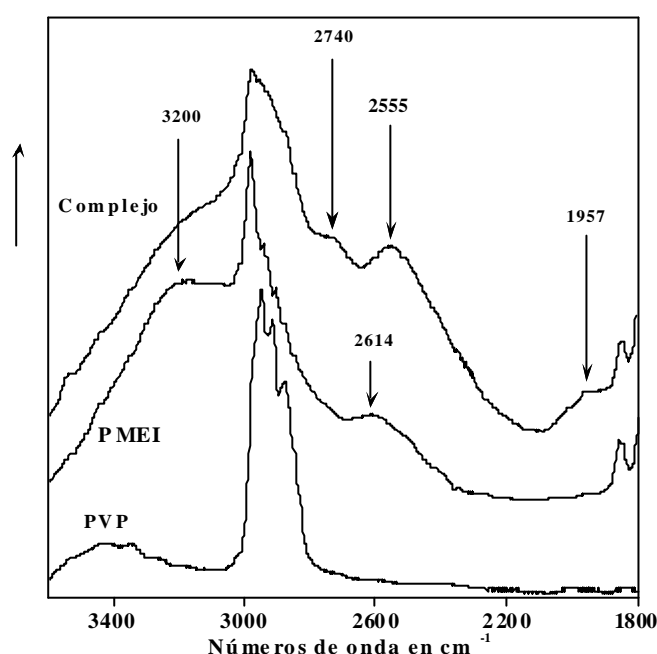


Figura 4. Espectros de la poli(vinilpirrolidona) (PVP), el poli(monoitaconato de etilo) (PMEI) y uno de sus complejos en la región $1.800\text{-}3.600\text{ cm}^{-1}$.

Resulta igualmente interesante el análisis de la región de tensión de hidroxilos para estos sistemas, que se muestra en la Figura 5. Si consideramos las contribuciones correspondientes a los componentes puros y las comparamos con los espectros de los complejos, puede observarse la presencia de una nueva banda situada a 1.639 cm^{-1} que se puede atribuir a grupos carbonilo de la poli(vinil pirrolidona) asociados por enlaces de hidrógeno a los carboxilos del polimonoitaconato. La complejidad de la banda es enorme por lo que resulta imposible su análisis cuantitativo. Sin embargo, quiero llamar la atención sobre el hecho de que el perfil de las bandas correspondientes a dos complejos obtenidos a partir de disoluciones de alimentación de muy distinta composición es prácticamente idéntico, lo que confirma otros resultados experimentales que ponen de manifiesto que la composición de

estos complejos es del tipo 1:1; independientemente de la composición de alimentación de las disoluciones de homopolímeros de partida.

Mezclas de polímeros y su evolución con la temperatura: Antes comentaba que el campo de las mezclas de polímeros era uno de los más fructíferos en cuanto a las aplicaciones de los estudios de asociación mediante FTIR. Voy a mostrar un ejemplo de su capacidad para identificar interacciones específicas y su evolución con algunos parámetros del sistema. Me referiré para ello a una mezcla estudiada por nuestro grupo de investigación, en concreto a las mezclas constituidas por polimetacrilatos hidroxilados (polimetacrilatos de 2-hidroetilo y 2-hidropropilo) como polímeros donadores de protones y las polivinilpiridinas como aceptores⁴⁰.

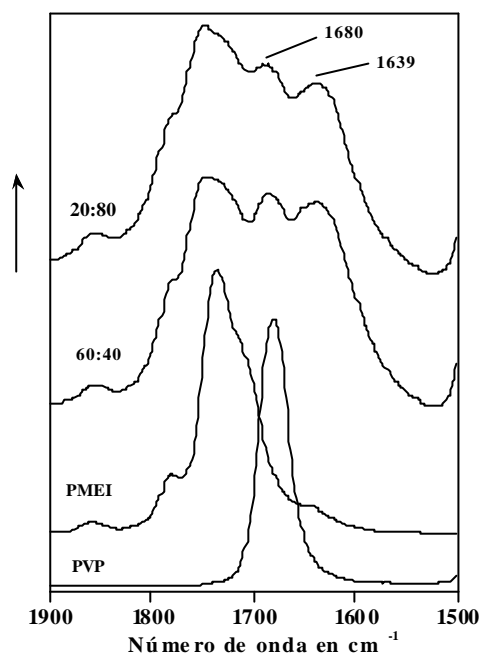


Figura 5. Espectros IR de la PVP, PMEI y dos de sus complejos (peso:peso, PMEI:PVP) en la región 1.500-1.900 cm^{-1} .

Estas mezclas resultan miscibles a temperatura ambiente, independientemente de su composición. Su estudio mediante FTIR revela la presencia de interacciones específicas por enlaces de hidrógeno hidroxilo-piridina.

Por otro lado, se encuentra un proceso de competencia entre la autoasociación de los polimetacrilatos hidroxilados y la interasociación entre los dos componentes de la mezcla, que se decanta favorablemente a este último proceso. Así, en la Figura 6 se muestra la evolución con la composición de la banda de tensión de hidroxilo de uno los polimetacrilatos, con la composición de la mezcla. Puede observarse que el polímero puro se encuentra autoasociado, y que esta autoasociación va disminuyendo conforme aumenta el contenido en

polivinilpiridina de la mezcla. La asociación piridina-metacrilato hidroxilado se puede observar claramente en uno de los modos de deformación del anillo piridínico, situado entorno a los 993 cm^{-1} . En la Figura 7 se observa la aparición de un hombro a números de onda más altos que corresponde a los anillos asociados por enlaces de hidrógeno y que es tanto más importante cuanto mayor es el contenido de polimetacrilato hidroxilado en la mezcla, lo que está de acuerdo con una mayor contenido de grupos hidroxilo disponibles para enlaces de hidrógeno.

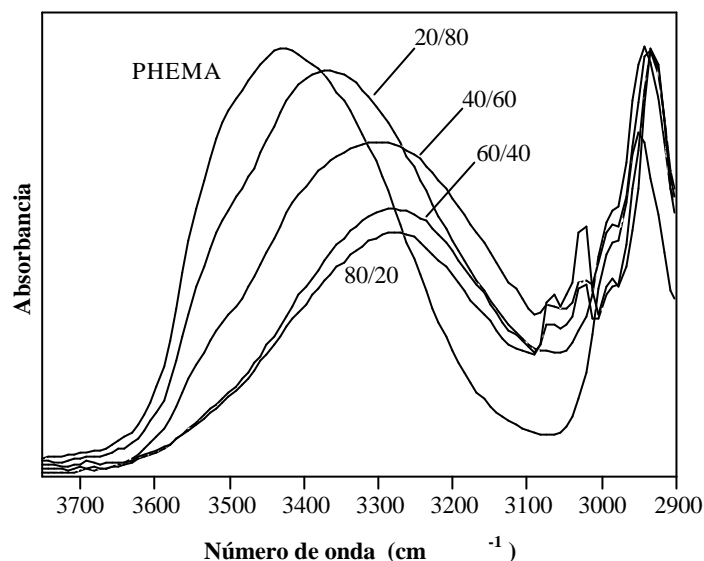


Figura 6. Espectros infrarrojos del poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA) y de sus mezclas con la poli(4-vinilpiridina) (peso/peso) en la región $2900\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$.

Esta mezcla presenta, igualmente, otra característica interesante. Cuando aumenta la temperatura del sistema se produce la separación de fases en el caso de que se utilice como aceptor la poli(2-vinilpiridina), pero este proceso no se produce si el aceptor es la poli(4-vinilpiridina). En la Figura 8 se muestran los espectros infrarrojos de dos mezclas correspondientes a estos sistemas, registrados a distintas temperaturas. Puede observarse la ruptura progresiva de la asociación conforme aumenta la temperatura. Esta es total en las mezclas con P2VP, y no se recupera cuando la temperatura baja de nuevo, lo que es una clara evidencia de la separación de fases. Sin embargo, en las mezclas con P4VP, si bien hay ruptura de asociación a alta temperatura, esta no es total y se recupera de nuevo cuando la temperatura del sistema desciende.

Determinación cuantitativa experimental de asociación. En lo tocante al análisis de interacciones específicas entre polímeros la FTIR no es una herramienta exclusivamente cualitativa, sino que es capaz de permitirnos obtener una rica información de carácter

cuantitativo. Para ello resulta necesario evaluar las áreas (absorbancias) de las bandas que corresponden a las distintas contribuciones de grupos asociados y no asociados en el sistema.

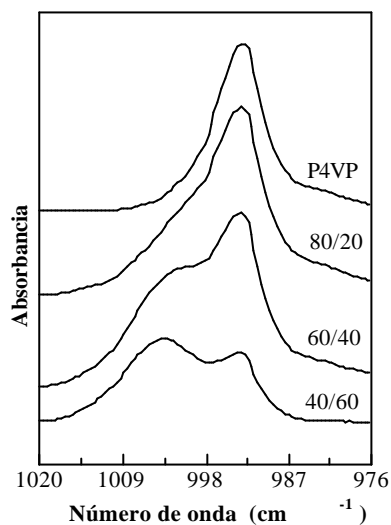


Figura 7. Espectros de la poli(4-vinilpiridina) y de sus mezclas (peso/peso) con el poli(metacrilato de 2-hidroxipropilo) en la región 976-1.020 cm⁻¹.

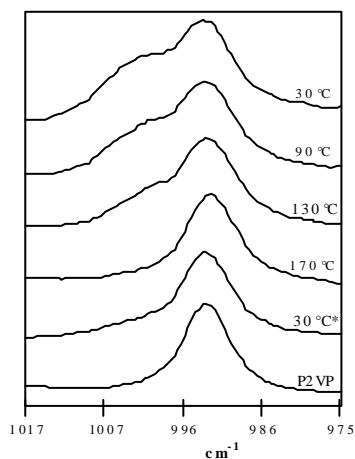
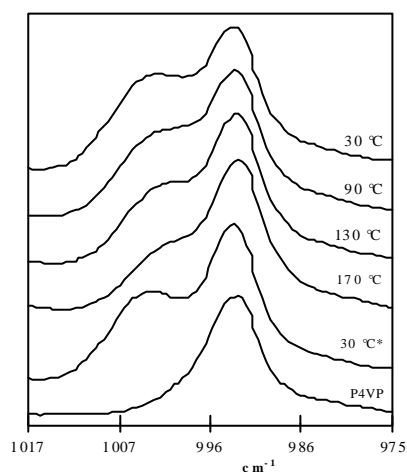


Figura 8. Espectros IR en función de la temperatura en la región 975-1.017 cm⁻¹, para las mezclas poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)/poli(4-vinilpiridina) (superior) y

poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)/poli(2-vinilpiridina) (inferior). Se incluyen los espectros de las polivinilpiridinas puras, así como el espectro obtenido tras volver a la temperatura original (marcado con asterisco).

Normalmente estas contribuciones, algunas de las cuales he ido mostrando con anterioridad, no están perfectamente resueltas en los espectros infrarrojos, sino que se encuentran solapadas. Para evaluarlas se requiere el empleo de técnicas matemáticas de ajuste de bandas espectrales mediante algoritmos basados en métodos de mínimos cuadrados⁴⁶. Los principales factores que afectan al resultado final del ajuste, y por tanto a la calidad de los resultados son: número de bandas, posición, perfil espectral y anchura de las bandas componentes, así como la forma de la línea base. Típicamente, los perfiles de banda que se observan en el infrarrojo son los de carácter gaussiano o lorentziano, o combinaciones de gaussianas y lorentzianas en la proporción g a $1-g$:

$$A = g A_0 \exp \left[- \ln 2 \left(\frac{2 \nu - \nu_0}{a} \right)^2 \right] + \frac{(1 - g) A_0}{1 + \left[\frac{2 (\nu - \nu_0)}{a} \right]^2} \quad (1)$$

donde A_0 es la altura del pico, ν_0 es la posición del máximo y a la anchura a media altura de banda. El número y la posición de las bandas se pueden determinar mediante técnicas de derivación espectral o de deconvolución. La anchura de las mismas se suele dejar libre al programa de ajuste. Por otro lado, tal y como hemos visto, no todas las bandas espectrales sensibles a los enlaces de hidrógeno resultan adecuadas para este tipo de cálculos.

En todo caso, el problema no acaba con la evaluación de la absorbancia de las distintas contribuciones. En efecto, debe tenerse en cuenta que en espectroscopia de absorción la relación entre absorbancia y concentración se establece mediante el coeficiente de absorción molar (ley de Lambert-Beer). Por tanto, si desconocemos los valores de los coeficientes de absorción molar de cada una de las bandas seguiremos estando limitados a un análisis cualitativo del proceso. La evaluación de estos coeficientes suele resultar dificultosa y requiere del estudio de la evolución de las contribuciones con la temperatura⁴⁶. Consideremos una banda con dos contribuciones, grupos asociados y grupos sin asociar, si para esa banda se observa una gran evolución de la asociación con la temperatura (tal y como vimos en un ejemplo anterior), resulta posible calcular la relación de los coeficientes de absorción molar de las bandas correspondientes a grupos asociados (ϵ_A) y sin asociar (ϵ_L). Dado, que el número de grupos totales permanece constante, se puede escribir:

$$\frac{A_A}{\epsilon_A l} + \frac{A_L}{\epsilon_L l} = \frac{A_A^*}{\epsilon_A l} + \frac{A_L^*}{\epsilon_L l} \quad (2)$$

de donde:

$$\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_L} = \frac{A_A^* - A_A}{A_L - A_L^*} \quad (3)$$

siendo A_A y A_L las absorbancias de las contribuciones de grupos asociados y libres a una temperatura dada y las magnitudes con asterisco, esos mismos valores medidos a otra temperatura, a la que se ha modificado considerablemente la asociación. Conocida esta relación, la fracción de grupos asociados viene dada por:

$$f_A = \frac{A_A}{A_A + A_L \left(\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_L} \right)} \quad (4)$$

lo que nos permite el análisis cuantitativo de los resultados obtenidos mediante ajuste de bandas espectrales. Por ejemplo, para la mayor parte de las bandas de tensión de carbonilo estudiadas en polímeros, la relación de los coeficientes de absorción molar de las formas asociadas por enlaces de hidrógeno y de las no asociadas es del orden de 1,6.

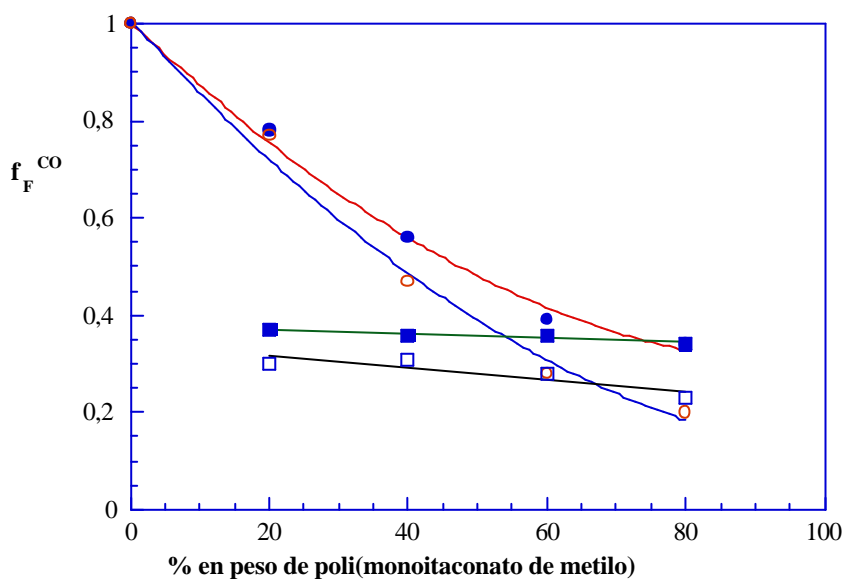


Figura 9. Evolución de la fracción de grupos carbonilo libres con la composición, en complejos de poli(monoitaconato de metilo) con poli(dimetilacetamida) (m) y poli(etiloxazolina) (l) y sus mezclas correspondientes (q, n).

En la Figura 9 puede observarse la evolución de la fracción de grupos carbonilo libres para complejos poli(monoitaconato de metilo)/poli(dimetil acetamida), poli(monoitaconato de metilo)/poli(etiloxazolina) y para sus mezclas. Puede verse que los complejos tienen un grado

de asociación independiente de la composición de alimentación y que las mezclas tienden a ese grado de asociación para contenidos muy altos en poli(monoitaconato de metilo).

Predicción de miscibilidad en mezclas con enlaces de hidrógeno. Uno de los aspectos más importantes de este tipo de estudios es la posibilidad de utilizar los datos de asociación obtenidos con FTIR para la predicción teórica de la miscibilidad entre polímeros. Coleman y Painter⁴⁶ han desarrollado un modelo de asociación para mezclas de polímeros en las que intervienen puentes de hidrógeno. Este modelo se basa en una expresión de la energía libre de Gibbs de mezcla dada por:

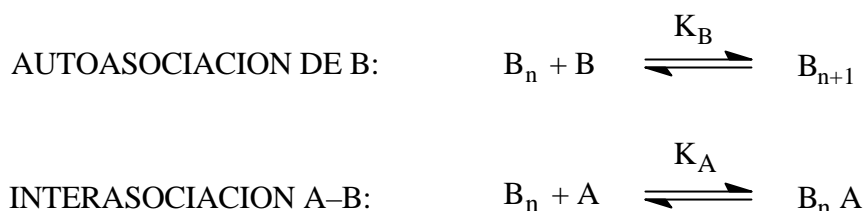
$$\Delta G_m = RT \left[\frac{\phi_A}{x_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{x_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B + \Delta G_H \right] \quad (5)$$

esencialmente, se trata de una expresión del tipo Flory-Huggins en la que se incorpora un término adicional ΔG_H que representa la contribuciones favorables a la energía libre de Gibbs de mezcla originadas por las interacciones específicas (enlaces de hidrógeno) entre los componentes. Los dos primeros sumandos del corchete representan la contribución entrópica, que es extremadamente pequeña. De esta forma, usualmente, la energía libre de Gibbs de mezcla resulta del balance entre los dos últimos términos en la ecuación [5]. El término $\chi_{AB} \phi_A \phi_B$ representa ahora la contribución correspondiente a las fuerzas dispersivas de van der Waals, que es esencialmente positiva. En la ecuación [5] están contenidas las ideas sobre el comportamiento de fases en mezclas de polímeros. En efecto, si los términos entrópicos son despreciables el signo final de ΔG_m , y por tanto la miscibilidad de la mezcla, serán el resultado del balance final entre los términos $\chi_{AB} \phi_A \phi_B$ y ΔG_H . Si no existen interacciones específicas ΔG_H será cero y excepto en el caso poco probable de que χ_{AB} sea nulo el balance final para la energía libre de Gibbs de mezcla será positivo lo que conducirá a sistemas inmiscibles. Si las interacciones específicas entre los componentes de la mezcla son suficientemente importantes, ΔG_H predominará sobre $\chi_{AB} \phi_A \phi_B$, y el sistema será miscible.

La predicción de miscibilidad en mezclas de polímeros descansa en el cálculo preciso de ΔG_m , o lo que es lo mismo, de χ_{AB} y ΔG_H . Painter y Coleman proponen un cálculo de χ_{AB} basado el método de contribución de grupos de Small^{46,47} al que revisan y mejoran.

El cálculo del término ΔG_H es notablemente más complicado y en él el análisis de interacciones específicas mediante IR es decisivo. El modelo de asociación considera la distribución de las distintas especies en equilibrio para una composición determinada de la mezcla. En este sentido, es preciso un análisis previo de los distintos procesos de asociación presentes en la mezcla. Consideremos como ejemplo más habitual el de las mezclas

constituidas por un polímero A no autoasociado, pero con capacidad de aceptor de protones (poliacrilatos, polimetacrilatos, poliéteres, polivinilpiridinas, etc.) y otro polímero B con grupos donadores de protones, y capaz de autoasociarse (polialcoholes, poliamidas, poliacidos). Esta situación corresponde a una gran parte de las mezclas previamente indicadas. Pues bien, en estas condiciones los procesos de asociación que cabe esperar que se produzcan en las mezclas serán⁴⁸:



Recordemos que los enlaces de hidrógeno constituyen un equilibrio dinámico, de forma que se están formando y rompiendo continuamente. Así, K_B y K_A , son las constantes de equilibrio correspondientes a cada uno de los procesos de asociación indicados, que se expresan en función de las fracciones en volumen de cada una de estas especies ϕ_i :

$$K_B = \frac{\phi_{B_{n+1}} \left[\frac{n}{n+1} \right]}{\phi_{B_n} \phi_{B_1}} \quad (6)$$

$$K_A = \frac{\phi_{B_n A} \left[\frac{n r}{n+r} \right]}{\phi_{B_n} \phi_{A_1}} \quad (7)$$

donde n es el número de unidades de B que se encuentran formando cadenas de puentes de hidrógeno y r es la relación de volúmenes entre la unidad repetitiva de A y la de B ($r = V_A/V_B$). Pues bien, empleando un modelo de red es posible expresar ΔG_H en función de las constantes de equilibrio K_B y K_A :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_H}{RT} = & \phi_B \ln \left(\frac{\phi_{B_1} \left[\frac{1}{\phi_B} \right]^{\frac{1}{\bar{n}_H^0}}}{\phi_{B_1}^0} \right) + \frac{\phi_A}{r} \ln \left(\frac{\phi_{A_1}}{\phi_A} \right) + \phi_B K_B (\phi_{B_1} - \phi_{B_1}^0) + \\ & \phi_B (1 - K_B \phi_{B_1}) \left(\frac{K_A \phi_{A_1}}{r + K_A \phi_{A_1}} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

donde \bar{n}_H^0 es la longitud de cadena de enlaces de hidrógeno promedio en número en el componente B puro: $\bar{n}_H^0 = 1 - K_B \phi_{B_1}$, ϕ_A y ϕ_B son las fracciones en volumen totales de cada

componente en la mezcla, mientras que las fracciones en volumen con superíndice cero indican parámetros correspondientes a los componentes en estado puro.

Para evaluar ΔG_H mediante la ecuación [6] y con ella la energía libre de mezcla del sistema, es preciso conocer como datos fundamentales los valores de las constantes de equilibrio K_A y K_B . Estos valores pueden determinarse habitualmente mediante espectroscopia infrarroja. Como hemos visto, en muchos casos es posible resolver las contribuciones asociadas y libres en el espectro de la mezcla mediante técnicas de ajuste de bandas espectrales. De esta forma, si se conoce la relación de coeficientes de absorción molar de ambas contribuciones resulta posible determinar la fracción de grupos químicos asociada por enlaces de hidrógeno y la fracción de grupos no asociados. Con la ayuda de las ecuaciones de balance correspondientes a los equilibrios implicados:

$$\phi_B = \phi_{B_1} \left[1 + \frac{K_A \phi_{A_1}}{r} \right] \frac{1}{(1 - K_B \phi_{B_1})^2} \quad (9)$$

$$\phi_A = \phi_{A_1} \left[1 + \frac{K_A \phi_{B_1}}{(1 - K_B \phi_{B_1})} \right] \quad (10)$$

y los valores de ϕ_{B_1} y de ϕ_{A_1} obtenidos experimentalmente mediante técnicas de ajuste de datos espectrales, resulta posible determinar los valores de K_A y K_B para el sistema. El cálculo de las constantes de equilibrio de asociación no siempre está exento de dificultades. Ya se ha indicado que en algunas ocasiones las componentes espectrales correspondientes a los grupos químicos asociados y sin asociar son difíciles de resolver. Esta es una situación típica en la región de tensión de hidroxilos, que tal y como vimos, a menudo se muestra como una banda ancha, producto del solapamiento de una extensa distribución de contribuciones. En estos casos se recurre al análisis de los espectros de compuestos análogos de bajo peso molecular, para los que estas contribuciones pueden ser discernibles con la ayuda de un disolvente apolar adecuado. En definitiva, se puede asumir como primera aproximación que las constantes de formación de enlaces de hidrógeno resultan independientes de los grupos covalentemente unidos a las especies interactivas. De igual forma, serían válidos los datos procedentes de otras mezclas de polímeros en los que intervengan enlaces de hidrógeno de características similares.

Frecuentemente se observan en las mezclas de polímeros procesos de separación de fases a alta temperatura (comportamiento LCST), que pueden predecirse con la ayuda del

modelo de asociación. En efecto, recordemos que los enlaces de hidrógeno constituyen un equilibrio dinámico que evoluciona en función de la temperatura. Un incremento de la temperatura del sistema conduce habitualmente a un desplazamiento progresivo del equilibrio hacia las formas no asociadas. Esta evolución puede seguirse sin grandes dificultades a través del espectro infrarrojo de las mezclas empleando un portamuestras con dispositivo de termostatación. Siguiendo un procedimiento idéntico al descrito anteriormente resulta posible resolver ambas contribuciones, y empleando las ecuaciones de balance (ecuaciones [7] y [8]) determinar las constantes de equilibrio K_A y K_B a las distintas temperaturas. Si se ajustan estos datos a la ecuación de van't Hoff resulta posible determinar las entalpías de formación de enlaces de hidrógeno y calcular las constantes de equilibrio de asociación mediante enlaces de hidrógeno a cualquier temperatura. Con estos valores podemos calcular ΔG_H a cualquier temperatura, de forma que asumiendo una dependencia tipo Flory (inversa de la temperatura) para el valor de χ dispersivo calculado por el método de adición de grupos, podemos evaluar ΔG_m (ecuación [3]). Conocida la evolución de la energía libre de Gibbs de mezcla con la temperatura resulta posible la descripción del comportamiento de fases del sistema, con el cálculo de las curvas binodales y espinodales, calores de mezcla, etc. Los resultados obtenidos hasta ahora con este modelo de asociación muestran una buena concordancia con los resultados obtenidos experimentalmente.

Las ecuaciones [6-8] corresponden al caso más sencillo que puede darse, en el que interviene un único proceso de asociación en el componente autoasociado B. Frecuentemente, se observa que la autoasociación por dímeros ($n = 2$) presenta una constante de equilibrio distinta de las asociaciones por cadenas de enlaces de hidrógeno de orden superior (n -meros), por ejemplo esta es una situación típica en los alcoholes⁴⁹. Eso introduce una variable más en las ecuaciones anteriores⁴⁸, lo que complica el cálculo aunque éste sigue siendo posible con la ayuda de la espectroscopia infrarroja.

El modelo de asociación es igualmente útil para el estudio de mezclas en las que intervienen copolímeros. Estas resultan particularmente fáciles de tratar si uno de los comonomeros se comporta como un diluyente "inerte" en cuanto a los procesos de asociación por puentes de hidrógeno. Sin embargo el modelo se ha extendido y aplicado igualmente a las mezclas homopolímero/copolímero en las que las tres unidades repetitivas son susceptibles de formar enlaces de hidrógeno⁵⁰. Igualmente se ha aplicado al estudio de mezclas constituidas por tres homopolímeros^{51,52}.

La posibilidad de determinar la entalpía de mezcla mediante el modelo de asociación permite igualmente incorporar el efecto de los enlaces de hidrógeno sobre la dependencia de la T_g con la composición de la mezcla⁵³. El modelo se ha aplicado también al análisis de la

depresión de puntos de fusión en mezclas con enlaces de hidrógeno en las que uno de sus componentes es semicristalino⁵⁴.

Bibliografía

1. Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T. *"Polymer-Polymer Miscibility"*; Academic Press: New York, 1979.
2. Pimentel, G.C.; McClellan, A.L. *"The Hydrogen Bond"*, W.H. Freeman and Company: San Francisco 1960.
3. Hadzi, D. *Pure and Applied Chem.* **1965**, *11*, 435.
4. Vinogradov, S.N.; Linnell, R.H. *"Hydrogen Bonding"*, Van Nostrand Reinhold Co.: New York 1971.
5. Schuster, P.; Zundel, G.; Sandorfy, C. *"The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments"* Vols. I-III, North Holland: New York 1976.
6. Moskala, E.J.; Howe, S.E.; Painter, P.C.; Coleman, M.M. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1671.
7. Zhang, X.; K. Takegoshi, K.; Hikichi, K. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5756.
8. Coleman, M.M.; Lichkus, A.M.; Painter, P.C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 586.
9. Serman, C.J.; Painter, P.C.; Coleman, M.M. *Polymer* **1991**, *32*, 1049.
10. Qin, C.; Pires, A.T.N.; Belfiore, L.A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 666.
11. Moskala, E.J.; Varnell, D.F.; Coleman, M.M. *Polymer* **1985**, *26*, 228.
12. Wang, L.F.; Pearce, E.M.; Kwei, T.K. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1991**, *29*, 619.
- 13.- Serman, C.J.; Xu, Y.; Painter, P.C.; Coleman, M.C. *Polymer* **1991**, *32*, 516.
14. Qin, C.; Pires, A.T.N.; Belfiore, L.A. *Polymer Comm.* **1990**, *31*, 177.
15. Lee, J.Y.; Moskala, E.J.; Painter, P.C.; Coleman, M.M. *Applied Spectroscopy* **1986**, *40*, 991.
16. Vivas de Meftahi, M.; Fréchet, J. *Polymer* **1988**, *29*, 477.
17. Djadoun, S.; Goldenberg, R.N.; Morawetz, H. *Macromolecules* **1977**, *10*, 1015.
18. Pearce, E.M.; Kwei, T.K.; Min, B.Y. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1984**, *A21*, 1181.
19. Shah, K.R. *Polymer* **1987**, *28*, 1212.
- 20.- Chu, E.Y.; Pearce, E.M., Kwei, T.K.; Yeh, T.F.; Okamoto, Y. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 1.
21. Bekturov, E.A.; Bimendina, L.A.; *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *41*, 99.
22. Tsuchida, E.; Abe, K. *Adv. Polym. Sci.* **1982**, *45*, 1.
23. Bimendina, L.A.; Roganov, V.V.; Bekturov, E.A. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*
24. Ohno, H.; Abe, K.; Tsuchida, E. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 755.
25. Cesteros, L.C.; Rego, J.M.; Vazquez, J.J.; Katime, I. *Polym. Commun.* **1990**, *31*, 152.
26. Cesteros, L.C.; Meaurio, E.; Katime, I. *Polymer International* **1994**, *34*, 97.
27. Smith, K.L.; Winslow, A.E.; Petersen, D.E. *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51*, 1361.

28. Bailey, F.E.; Lundberg, R.D.; Callard, R.W. *J. Polym. Sci., Part A* **1964**, 2, 845.
29. Ohkrimenko, I.S.; D'yakonova, E.B. *Vysokomol. Soyed. Ser. A* **1964**, 6, 1891.
30. Hughes, L.J.; Britt, G.E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1961**, 5, 337.
31. Eustace, D.J.; Siano, D.B.; Drake, E.N. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 707.
32. Cesteros, L.C.; Isasi, J.R.; Katime, I. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1994**, 32, 223.
33. Moore, J.A.; Kim, J.-H. *Macromolecules* **1992**, 25, 1427.
34. Purcell, K.F.; Drago, R.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 89, 2874.
35. Bhagwagar, D.E.; Painter, P.C.; Coleman, M.M.; Krizan, T.D. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1991**, 29, 1547.
36. Coleman, M.M.; Skrovanek, D.J.; Hu, J.; Painter, P.C. *Macromolecules* **1988**, 21, 59.
37. Musto, P.; Wu, L.; Karasz, F.E.; MacKnight, W.J. *Polymer* **1991**, 32, 3.
38. Coleman, M.M.; Lee, K.H.; Skrovanek, D.J.; Painter, P.C. *Macromolecules* **1986**, 19, 2149.
39. Lee, J.Y.; Painter, P.C.; Coleman, M.M. *Macromolecules* **1988**, 21, 954.
40. Cesteros, L.C.; Meaurio, E.; Katime, I. *Macromolecules* **1993**, 26, 2323.
41. Cesteros, L.C.; Isasi, J.R.; Katime, I. *Macromolecules* **1993**, 26, 7256.
42. Ping, Z.; Nguyen, Q.T.; Neel, J. *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 437.
43. Isasi, J.R.; Cesteros, L.C.; Katime, I. *Macromolecules* **1994**, 27, 2200.
44. Cesteros, L.C.; Velada, J.L.; Katime, I. *Polymer* **1995** (en prensa)
45. Velada, J.L.; Cesteros, L.C.; Meaurio, E.; Katime, I. *Polymer* **1995** (en prensa)
46. Coleman, M.M., Graf, J.F.; Painter, P.C. "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends"; Technomic Publishing Co.: Lancaster, PA, 1991.
47. Coleman, M.M.; Serman, C.J.; Bhagwagar, D.E.; Painter, P.C. *Polymer* **1990**, 31, 1187.
48. Painter, P.C.; Park, Y.; Coleman, M.M. *Macromolecules* **1989**, 22, 570.
49. Acree, W.E. "Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solutions"; Academic Press: New York, 1984.
50. Coleman, M.M.; Yang, X.; Painter, P.C.; Graf, J.F. *Macromolecules* **1992**, 25, 4414.
51. Le Menestrel, C.; Bhaqwagar, D.E.; Painter, P.C.; Coleman, M.M.; Graf, J.F. *Macromolecules* **1992**, 25, 7101.
52. Pomposo, J.A.; Cortázar, M.; Calahorra, E. *Macromolecules* **1994**, 27, 252.
53. Painter, P.C.; Graf, J.F.; Coleman, M.M. *Macromolecules* **1991**, 24, 5630.
54. Painter, P.C.; Shenoy, S.L.; Bhagwagar, D.E.; Fishburn, J.; Coleman, M.M. *Macromolecules* **1991**, 24, 5623.