



**UNIVERSITAT  
ROVIRA i VIRGILI**

**SEKISUI**

**Determinación del porcentaje de  
ramificaciones de diferentes tipos  
de PVAc mediante GPC.**

**Grado en Química**

**Autor: José Antonio Moreno Ortiz**

**Tutor de empresa: Iñaki Iragorri Sainz**

**Tutor académico: Gerard Lligades Puig**

**2022-2023**



## Resumen

La finalidad del proyecto es elaborar un procedimiento para determinar el porcentaje de ramificaciones existentes en el poliacetato de vinilo que puede tener mediante la técnica de cromatografía por permeación de gel (GPC).

La GPC es una técnica que separa los polímeros según su tamaño. Permite la caracterización del poliacetato de vinilo producido en la planta de Tarragona de Sekisui Speciality Chemicals Europe S.L. gracias a los resultados que proporcionan los detectores de viscosidad, índice de refracción y difracción de la luz.

Gracias a diferentes parámetros determinados en la GPC como el peso molecular, el radio hidrodinámico ( $R_h$ ) y la viscosidad intrínseca (IV), se pueden representar a través de la recta de Mark-Houwink de la muestra. Comparando esta recta con la recta del mismo polímero, pero lineal, se puede cuantificar las ramificaciones de la muestra.

## Resum

La finalitat del projecte és elaborar un procediment per determinar el percentatge de ramificacions existents en el poliacetat de vinil que pot tenir mitjançant la tècnica de cromatografia per permeació de gel (GPC).

La GPC és una tècnica que separa els polímers segons la seva mida. Permet la caracterització del poliacetat de vinil produït a la planta de Tarragona de Sekisui Speciality Chemicals Europe S.L. gràcies als resultats que proporcionen els detectors de viscositat, índex de refracció i difracció de la llum.

Gràcies a diferents paràmetres determinats en la GPC com el pes molecular, radi hidrodinàmic ( $R_h$ ) i viscositat intrínseca (IV), es poden representar a través de la recta de Mark-Houwink de la mostra. Comparant aquesta recta amb el mateix polímer, però lineal, es pot quantificar les ramificacions de la mostra.

## Abstract

The purpose of the project is to develop a procedure to determine the percentage of existing branches that polyvinyl acetate can have using gel permeation chromatography (GPC) technique.

GPC is a technique that separates polymers according to their size. It allows the characterization of the polyvinyl acetate produced at the Sekisui Speciality Chemicals Europe S.L. factory in Tarragona thanks to the results provided by the viscosity, refractive index and light scattering detectors.

Thanks to different parameters determined by GPC like the values of molecular weight, hydrodynamic radius ( $R_h$ ) and intrinsic viscosity (IV), can be represented by the Mark-Houwink plot of the sample. Comparing this plot with the plot of the same polymer, but being linear, the sample branches can be quantified.

## Índice

1.	Abreviaciones .....	1
2.	Prólogo.....	3
3.	Introducción .....	4
4.	Antecedentes.....	6
5.	Objetivos.....	7
6.	Fundamentos teóricos.....	8
6.1.	Cromatografía por permeación de gel.....	8
6.1.1.	Equipo .....	8
6.1.2.	Mecanismo de separación.....	10
6.1.3.	Parámetros obtenidos por la GPC .....	11
6.2.	Ramificaciones en los polímeros .....	12
6.2.1.	Ramificaciones de cadena larga .....	14
7.	Procedimiento experimental.....	16
7.1.	Reactivos .....	16
7.2.	Microfiltración del THF .....	16
7.3.	Preparación de muestra .....	17
7.4.	Parámetros de análisis.....	18
7.5.	Realización de una secuencia de análisis.....	19
7.6.	Procesamiento de resultados .....	20
8.	Resultados y discusión.....	22
8.1.	Cromatogramas .....	22
8.2.	Concentraciones .....	23
8.3.	Resultados adquiridos por la GPC.....	26
8.4.	Comparativa de ramificaciones entre tipos.....	29
9.	Conclusiones.....	32
10.	Bibliografía.....	34
11.	Anexo I.....	35



## 1. Abreviaciones

PVOH/PVA: alcohol vinílico

PVAc: poliacetato de vinilo

VAM: monómero acetato de vinilo

MeOH: metanol

MM80: acetato de metilo:metanol (80:20)

THF: tetrahidrofurano

$X_n/n$ : grado de polimerización

ur: unidad repetitiva

ue: unidad estructural

$M_0$ : peso molecular de la unidad repetitiva

M/MW: peso molecular de la cadena

MWD: distribución de pesos moleculares

PD/Đ: polidispersidad

GPC: cromatografía por permeación de gel

SEC: cromatografía de exclusión por tamaño

TDA: triple detector

IR: detector de índice de refracción

DP: detector de viscosidad

RALS: detector de *right-angle light scattering*

LALS: detector de *low-angle light scattering*

$\overline{M}_n$ : promedio de pesos moleculares en número

$\overline{M}_w$ : promedio de pesos moleculares en peso

$\overline{M}_v$ : promedio de pesos moleculares en viscosidad

$\overline{M}_z$ : promedio de pesos moleculares en Z

Da: Daltons

$C_i$ : concentración

$R_h$ : radio hidrodinámico

$R_g$ : radio de giro

$IV/[\eta]$ : viscosidad intrínseca

$B_n/B_N$ : número de ramificaciones

$\lambda$ : frecuencia de ramificaciones

$\epsilon$ : factor estructura

$g$ : índice de ramificación

MH: Mark-Houwink

$dn/dC$ : incremento del índice de refracción

## 2. Prólogo

La entidad colaboradora en la cual se ha procedido a hacer este proyecto es Sekisui Speciality Chemicals Europe S.L. Históricamente, en el año 1978, esta planta de Tarragona situada en el polígono sur inició la producción de alcohol polivinílico. Sekisui adquirió esta planta de producción de Celanese Chemicals. Hoy en día, esta fábrica continúa encargándose de producir alcohol polivinílico como producto principal además de obtener como subproducto acetato de metilo de diferentes purezas, que van del 80% al 99,9%.

Para la elaboración del alcohol polivinílico se necesita como materia prima el monómero de acetato de vinilo (VAM) y metanol (MeOH). Primero de todo se polimeriza el VAM iniciando la reacción con un catalizador. Seguidamente, al poliacetato de vinilo formado pasa al proceso de *stripping* en el cual se separa el VAM y MeOH restante. Este proceso es muy importante porque unos niveles altos de vinilo presente en el poliacetato de vinilo pueden causar una reacción exotérmica en contacto con la sosa en la siguiente etapa del proceso. La materia prima que ha sobrado (VAM y MeOH) se separa para poder reutilizarlo de nuevo. La siguiente etapa del proceso es la saponificación donde el poliacetato de vinilo, se saponificará con MeOH y con hidróxido sódico (NaOH) como catalizador para acabar formando el alcohol polivinílico. Seguidamente se pasa al proceso de secado, del cual se obtendrá el PVOH final y una mezcla de acetato de metilo:metanol que se destilará. De esta mezcla se separará el metanol para reutilizarlo y una mezcla de acetato de metilo:metanol al 80% de acetato de metilo, llamado localmente como MM80. Este disolvente se podrá tratar para poder aumentar su pureza. El producto (PVOH) en forma de escamas, una vez seco, se pasa por la molienda para acabar siendo ensacado y almacenado.

### 3. Introducción

Los polímeros son el resultado de una concatenación de reacciones a partir de la repetición de una o varias unidades más simples, a lo que se le nombra como monómero, formando una macromolécula de elevado peso molecular adoptando diferentes conformaciones. Los monómeros de los que pertenece el polímero deseado tienen que ser lo suficientemente reactivos para que, a partir de temperatura u otras moléculas llamadas iniciadores i/o catalizadores, desencadenen una reacción en cadena.

Cuando se habla de la unidad básica del polímero, la estructura que se va repitiendo a lo largo de la cadena, es lo que se nombra la unidad repetitiva (ur), representada entre claudators. En el caso de que el polímero contenga más de un monómero, cada uno de ellos será una unidad estructural (ue) y todo el conjunto representado entre claudators será la unidad repetitiva. El número total de unidades repetitivas que contenga el polímero es lo que se definirá como el grado de polimerización ( $n$  o  $X_n$ ).

El producto del grado de polimerización y el peso molecular de la unidad repetitiva ( $M_0$ ) dará como resultado el peso molecular de la cadena ( $M$  o  $MW$ ) como se puede ver en la Ecuación 1.

$$MW = X_n \times M_0 \quad (1)$$

Esta es una variable muy importante en el ámbito de los polímeros debido a que puede determinar las características de éstos. Cabe recalcar que un polímero no contiene cadenas del mismo peso molecular, sino más bien una distribución de cadenas de diferentes pesos moleculares que siguen una distribución Gaussiana más o menos amplia. Esta amplitud la definirá el índice de polidispersidad (PD o  $\mathfrak{D}$ ) mediante la división de dos promedios estadísticos de pesos moleculares como se ve en la Ecuación 2. Cuanto más grande sea este PD, más amplia será la distribución Gaussiana y, así pues, se tendrá un polímero más polidisperso.

$$PD = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \quad (2)$$

Otras variables que pueden determinar las propiedades de los polímeros son la naturaleza de los monómeros, aspectos estructurales como la regioregularidad y estereoregularidad de las cadenas, además de las ramificaciones y entrecruzamientos presentes. Según estas conformaciones, se tendrá un polímero con zonas ordenadas, generando cristalinidad. De ser así, cuantas más zonas cristalinas, el grado de cristalinidad será mayor, por lo que esta característica será muy importante a la hora de determinar las propiedades que puede llegar a tener un polímero.

Si el estudio de la cadena polimérica se centra en su estructura se pueden dividir los polímeros de tres maneras distintas: cuando estos presentan una estructura lineal, entrecruzada o ramificada (Figura 1). En este trabajo se hará más énfasis en los polímeros ramificados por lo tanto se desglosará más la información de este tipo de macromoléculas.



Figura 1. Tipos de estructura que puede presentar un polímero, en este caso: lineal, ramificada y entrecruzada, respectivamente.

Como el alcohol vinílico no existe como tal puesto que es la forma enólica del acetaldehído, la manera en la que se sintetiza el alcohol polivinílico (PVOH/PVA) se debe de hacer siguiendo estos dos pasos que se explican a continuación:<sup>1</sup>

Primero se hace polimerizar el monómero de acetato de vinilo para formar el poliacetato de vinilo (PVAc) como se muestra en la Figura 2.

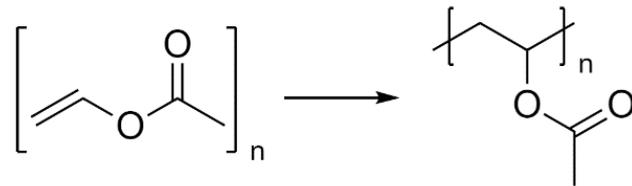


Figura 2. Reacción de polimerización del acetato de vinilo.

Seguidamente el PVAc se hidroliza mediante NaOH como catalizador y metanol para acabar formando el PVOH y acetato de metilo como producto secundario como se ve en la Figura 3.

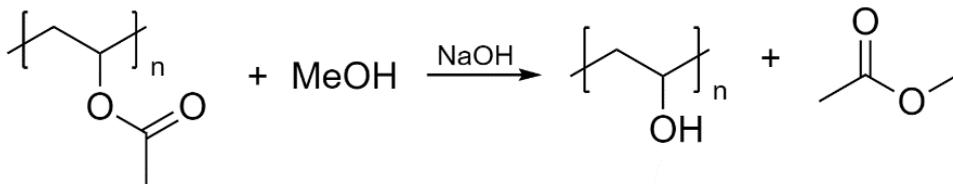


Figura 3. Reacción de hidrolisis del poliacetato de vinilo a alcohol polivinílico.

#### **4. Antecedentes**

La necesidad de mejora continua en el Área de calidad de Sekisui Speciality Chemicals Europe S.L. hace que la investigación/desarrollo en todo lo relacionado con sus productos sea imprescindible. Es por eso por lo que se desea conocer las ramificaciones del poliacetato de vinilo por vía de la GPC, dado que estas al final pueden afectar a las propiedades del producto final, como por ejemplo a su viscosidad.

Estas características son clave para todos los tipos de alcohol polivinílico que se fabrican, por esta causa, se debe de hacer un control de calidad que permita que estas no se vean afectadas por las ramificaciones.

## **5. Objetivos**

Para este Trabajo de Fin de Grado lo que se quiere lograr es desarrollar un procedimiento de cromatografía por permeación de gel para poder determinar el porcentaje de ramificaciones que puede llegar a contener diferentes tipos de poliacetato de vinilo.

## 6. Fundamentos teóricos

### 6.1. Cromatografía por permeación de gel

#### 6.1.1. Equipo

El uso de la GPC permite medir pesos moleculares, viscosidad y otras propiedades, pudiendo caracterizar un polímero y así determinar su aplicación gracias a la relación de estos parámetros con su amplio rango de usos. Por ejemplo, el estudio de su resistencia y elasticidad para así poder saber el desempeño que puede llegar a tener la macromolécula.<sup>2</sup>

El equipo que se empleará para el estudio de los diferentes tipos de poliacetato de vinilo está compuesto por dos módulos. El Viscotek GPCmax VE 2001 PCP Solvent/Sample es el módulo el cual se encargará de pinchar la muestra, y con ayuda del eluyente, en este caso tetrahidrofurano (THF), la transportará hasta el siguiente módulo, el Viscotek 305 TDA *Triple Detector Array* (IR, DP, RALS/LALS). Este segundo módulo proporcionará mucha información valiosa para la caracterización del polímero gracias a que contiene tres tipos de detectores: de índice de refracción (IR), de viscosidad (DP) i de dispersión de la luz (RALS/LALS). Por último, el software Omniseq, donde se pondrán los parámetros de análisis y las condiciones para el cálculo de las ramificaciones, además de permitir caracterizar el polímero a partir de los resultados y el cromatograma que proporcionará.



Figura 4. Equipo de la GPC con sus respectivos módulos, botella de eluyente y garrafa de residuos.

Como todo cromatógrafo, este se compone de diferentes partes esenciales para que los análisis tengan éxito. Estas partes se explican a continuación:

- Fase móvil: disolvente que permite transportar la muestra a través de las columnas y los detectores. En este caso se utiliza THF y se almacena en su respectiva botella con constante agitación.
- Desgasificador: elimina los gases que pueda haber presentes al inyectar la muestra para que no afecten al cromatograma resultante.
- Bomba: la fase móvil fluye por todo el sistema gracias a la bomba. Tiene una función muy importante debido a que debe mantener la presión lo más constante posible para que el caudal del eluyente sea lo más constante posible y así no haya errores a la hora de separar los componentes de la muestra y, por lo tanto, afecte a la precisión de los resultados finales.
- Inyector automático: a partir del software se podrá configurar el muestreo sin necesidad de hacerlo manualmente eliminando así el error humano a la hora de medir la cantidad de muestra que se necesita.
- Fase estacionaria: está situada en columnas las cuales contienen un gel poroso de un determinado tamaño. Esta parte del sistema está involucrada en la separación de los polímeros, dado que, según su tamaño, serán capaces de entrar o no por esos poros teniendo un tiempo de retención mayor o menor, respectivamente.
- Horno: es capaz de mantener a una temperatura determinada las columnas presentes en el sistema.
- Detectores: en este caso tenemos tres tipos de detectores. El detector de índice de refracción que medirá la concentración de la solución. El viscosímetro aportando la medición de la viscosidad intrínseca. En último lugar, los detectores de dispersión de la luz que aportará el cálculo de los pesos moleculares absolutos del polímero.<sup>3,4</sup>

Gracias a que el equipo tiene tres detectores, permite caracterizar muestras de polímero con una gran precisión. Estos tres detectores son los siguientes:

- Índice de refracción: a partir de esta detección, se adquiere la concentración de la muestra analizada, la cual es necesaria para la determinación tanto del peso molecular como de la viscosidad intrínseca.
- Dispersión de luz: este detector mide la intensidad total de la luz dispersa que es directamente proporcional al peso molecular. Por lo tanto, tiene como objetivo medir el peso molecular absoluto de una muestra a partir de la ecuación de Rayleigh (Ecuación 3)

$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \left( \frac{1}{MW} + 2A_2C \right) P_{\theta} \quad (3)$$

→ Viscosímetro: proporciona una medida directa de la viscosidad intrínseca o densidad molecular, dando información sobre la estructura de la muestra que se analiza.<sup>5</sup>

### 6.1.2. Mecanismo de separación

La base de la separación de las macromoléculas en esta técnica se basa en el radio o volumen hidrodinámicos de estas, no en su peso molecular tal y como se podría llegar a pensar por los resultados finales que da el equipo.<sup>5</sup> Por definición, el radio hidrodinámico es el radio de una hipotética esfera rígida que se difunde a la misma velocidad que la molécula que se está estudiando, aunque el término esfera rígida no exista i desde un punto de vista práctico, una macromolécula no sea ni esférica, ni dinámica, ni se pueda solvatar. Entonces, el radio calculado por las propiedades difusoras de la partícula es un indicador del tamaño aparente de la molécula dinámica solvatada o hidratada, por este motivo se le nombra radio hidrodinámico.<sup>6</sup>

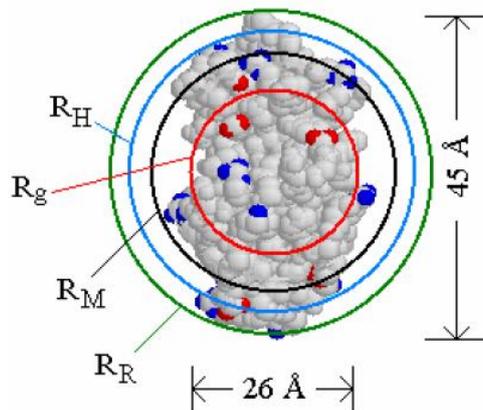


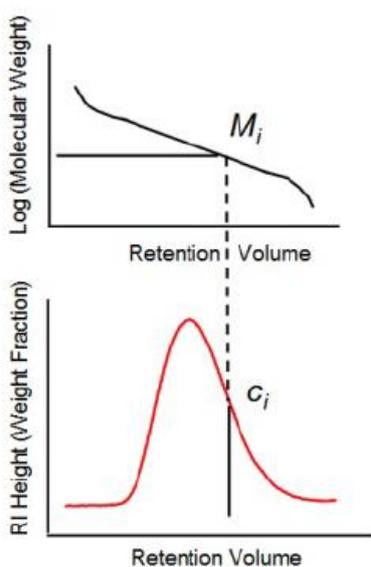
Figura 5. Representación de los diferentes tipos de radios de una macromolécula.

La fase estacionaria se compone de un gel poroso con un determinado tamaño, por lo que, según el tamaño del polímero, los de más dimensión serán excluidos de estos poros, significando así una elución mucho más rápida que las moléculas más pequeñas, las cuales, sí que tienen la capacidad de interactuar con los poros, aumentando su tiempo de elución. Por lo tanto, la separación se basará en el tamaño de las moléculas, eluyendo primero las más grandes y las más pequeñas al final.

El proceso comienza a partir de un flujo de la fase móvil que, con ayuda de una bomba isocrática, la transporta el eluyente por todo el sistema, pasando primero por un desgasificador para mantener la estabilidad de la señal y eliminar el ruido de posibles gases presentes. La muestra se inyecta de manera manual o automática en el sistema, y a partir de la fase móvil, se transportará a las columnas, donde tendrá lugar la separación por tamaños. Seguidamente, pasará a través de una serie de detectores dando unos resultados, los cuales serán analizados mediante un software.

Según los detectores que se posean, se pueden emplear diferentes tipos de calibraciones para obtener parámetros como el peso molecular, la distribución de pesos moleculares (MWD), la viscosidad intrínseca o densidad molecular, radio hidrodinámico y radio de giro ( $R_g$ ).

Desde el punto de vista de los pesos moleculares, que son, al fin y al cabo, el principal objetivo del análisis por GPC, no detectaremos únicamente solo un peso molecular, ya que en una muestra tendremos una población de moléculas de diferentes pesos moleculares, sino que se obtendrá un rango de pesos moleculares y estos se deben de diferenciar de alguna forma. La forma más común es utilizando una MWD describiendo el peso molecular de toda la muestra. El promedio del peso molecular de la muestra estará situado en esta distribución. La amplitud de esa distribución nos dará información de la  $\Delta$ , cuanto más estrecha, menor será el rango de pesos y, por lo tanto, menor será la  $\Delta$ . Para poder describir toda la distribución, se utilizan diferentes promedios de pesos moleculares, mayoritariamente tres. Son los expresados a continuación, y explicados en la Tabla 1.



$$\overline{M}_n = \frac{\sum C_i}{\sum C_i/M_i} \quad (4)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i C_i}{\sum C_i} \quad (5)$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum M_i^2 C_i}{\sum M_i C_i} \quad (6)$$

Siendo  $C_i$  la concentración o fracción en peso a un volumen de retención "i", y  $M_i$  el peso molecular a un volumen de retención "i".

Figura 6. Distribución de pesos moleculares.

También es posible adquirir información adicional de la macromolécula que tengamos en nuestra muestra. Poder llegar a saber su estructura, conformación, agregación, composición, si es un copolímero, saber la composición, y lo más importante en este trabajo, las ramificaciones que puede haber presentes en el polímero.<sup>5</sup>

### 6.1.3. Parámetros obtenidos por la GPC

Para poder caracterizar la muestra que se vaya a analizar en la GPC, es necesario la adquisición de cierta información. Esta se proporcionará a partir de unos parámetros, definidos en la Tabla 1, gracias a los tres detectores que la GPC posee.<sup>7-9</sup>

Tabla 1. Parámetros que se adquieren a partir de la GPC y que significa cada uno de ellos.<sup>7-9</sup>

Parámetro	Definición
<b>Peak</b>	Número de picos
<b>Volumen de retención (mL)</b>	Volumen en el cual es detectada la muestra
<b>M<sub>n</sub></b>	Promedio de peso molecular en número
<b>M<sub>w</sub></b>	Promedio de peso molecular en peso
<b>M<sub>z</sub></b>	Promedio de peso molecular en Z
<b>M<sub>p</sub></b>	Peso molecular en el máximo del pico
<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>	Polidispersidad
<b>% Above</b>	Porcentaje de muestra por encima definido por el usuario
<b>% Below</b>	Porcentaje de muestra por debajo definido por el usuario
<b>IV</b>	Viscosidad intrínseca
<b>R<sub>h</sub></b>	Radio hidrodinámico
<b>R<sub>g</sub></b>	Radio de giro
<b>Pendiente Mark-Houwink (a)</b>	Valor de la pendiente de la recta de MH
<b>Intercepción Mark-Houwink (log K)</b>	Valor de la intercepción de la recta de MH
<b>B<sub>n</sub></b>	Promedio del número de ramificaciones
<b>Lambda (λ)</b>	Promedio de la frecuencia de ramificaciones
<b>Concentración (mg/mL)</b>	Concentración calculada de la muestra
<b>dn/dc (mL/g)</b>	Representa la diferencia del índice de refracción entre la muestra y el solvente. Valor único para cada mezcla muestra-solvente

## 6.2. Ramificaciones en los polímeros

Uno de los aspectos importantes en las propiedades de un polímero son las ramificaciones, llegando a generar cambios en el entrecruzamiento y la cristalinidad de estas macromoléculas. Estas pueden afectar, por ejemplo, a la flexibilidad o la deformación del material del cual esté hecho el polímero. Las ramificaciones se pueden producir por la adición de un monómero multifuncional, por reacciones secundarias *back-biting* (transferencia de radicales intramolecularmente) que tienen lugar en la polimerización o por el procesamiento posterior a la reacción.

A nivel molecular, las ramificaciones aumentan el número de grupos finales, hacen que la cadena principal sea más corta y, en consecuencia, que la estructura sea más compacta en comparación a los polímeros lineales.<sup>10</sup>

Des del punto de vista de una sola cadena, lo que afectará la estructura es tener cadenas laterales, estará traducido en un incremento de la densidad debido a que el volumen hidrodinámico que ocupa el polímero será menor que si fuera lineal, aunque después el producto final como resultado normalmente sea flexible i poco denso. En adición a lo anterior dicho, hay más características que se ven afectadas por haber ramificaciones. Un ejemplo es la viscosidad intrínseca, la cual, al ser la inversa de la densidad se observa una disminución de esta como consecuencia. Hay que recalcar que todos estos cambios en las propiedades se deben tener en cuenta a un mismo peso molecular de una cadena lineal respecto a una ramificada como se puede ver con claridad en la Figura 7.

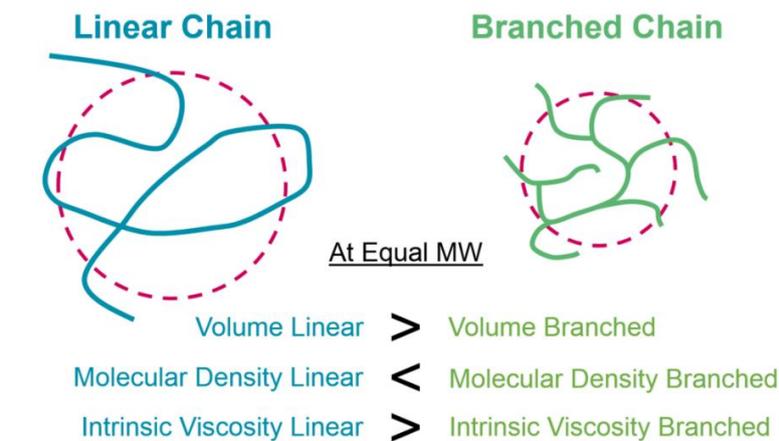


Figura 7. Propiedades entre una cadena lineal y una ramificada a un mismo MW.

Para el estudio de las ramificaciones en una muestra de polímero es necesario un detector de viscosidad en un sistema GPC/SEC, ya que como se ha discutido antes, es un claro indicador de estas cadenas laterales.

La mejor manera para poder estudiar la estructura de una muestra es a partir de la de la ecuación de Mark-Houwink (MH) (Ecuación 7), que relaciona la viscosidad intrínseca con el peso molecular del polímero.<sup>11</sup>

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (7)$$

A partir de esta ecuación, se puede obtener otra que tiene estructura de una ecuación de una recta lineal. Por lo tanto, a partir de la representación de esta, se podrá realizar el estudio de ramificaciones correspondientes.<sup>12</sup>

$$\log[\eta] = \log(K) + \alpha \log(M) \quad (8)$$

Los parámetros K i  $\alpha$  dependen de la naturaleza del polímero y del disolvente, relacionándose el parámetro K con la densidad del esqueleto de la unidad repetitiva, y el  $\alpha$  con cómo se adicionan las cadenas al esqueleto del polímero.<sup>7</sup>

En el caso de que nuestro polímero este ramificado, la recta de Mark-Houwink se curvará de forma que su pendiente disminuirá mostrando una disminución de la IV a medida que se aumenta el peso molecular. El hecho de que las muestras ramificadas aparezcan curvas es debido a las ramificaciones, que como se ha dicho anteriormente, aumenta la densidad, y en consecuencia disminuye la viscosidad intrínseca. Cuanto más se desplace a la derecha en el eje x, el peso molecular de la muestra aumenta, habiendo más oportunidad de aparición de ramificaciones, por lo que las diferencias entre las muestras lineales y ramificadas aumentan en incrementar el peso molecular. En esta diferencia reside la base para los cálculos de las ramificaciones.<sup>11</sup>

Hay diferentes tipos de polímeros ramificados, como los ramificados de cadena corta, los ramificados en forma de estrella y los hiperramificados, pero en los que se centrarán los estudios y los cálculos serán en los polímeros ramificados de cadena larga.<sup>10</sup>

### 6.2.1. Ramificaciones de cadena larga

Según la relación donde el volumen hidrodinámico es directamente proporcional al peso molecular y la viscosidad intrínseca, a un mismo peso molecular, un polímero ramificado tendrá un volumen hidrodinámico menor, así pues, una densidad mayor y por este motivo una menor IV. Entonces, como se ha comentado anteriormente, para poder hacer un análisis cuantitativo de las ramificaciones que puede tener un polímero, se pueden utilizar estos parámetros aplicando la ecuación de Mark-Houwink, y en adición, la teoría de Zimm i Stockmayer.

Esta teoría define el factor  $g$  como el índice de contracción o el índice de ramificación, el cual, relaciona la viscosidad intrínseca de la muestra con su respectivo polímero lineal a un determinado peso molecular (Ecuación 9). Esto significa que a la hora de representar la ecuación de Mark-Houwink del polímero objetivo a analizar, hace falta tener una referencia del polímero lineal. Esta referencia se puede adquirir conociendo los parámetros  $K$  y  $\alpha$  del polímero en el eluyente y a la temperatura que se utilicen.<sup>7</sup>

$$g'_M = \left( \frac{[\eta]_{ramificado}}{[\eta]_{lineal}} \right)_M^{1/\epsilon} \quad (9)$$

Donde  $\epsilon$  corresponde al factor estructura. Marca la drenabilidad de una cadena polimérica y depende del disolvente, de la temperatura, las ramificaciones y el peso molecular  $M$ . Los valores de este parámetro van de 0,5 a 1,5; siendo 0,5 polímeros con pocas ramificaciones; 0,75 para polímeros con una ramificación media y 1,5 en un sistema polimérico con elevada ramificación.<sup>12,13</sup>

En el momento que se representan las dos gráficas, se establecen unos límites que determinaran los cálculos para las ramificaciones, donde a cada peso molecular se estudiará el índice de ramificación. A partir de todos estos valores y mediante las ecuaciones de Zimm-Stockmayer se podrán obtener el número de ramificaciones ( $B_N$ ) para cada peso molecular y, así pues, conseguir un promedio de ramificaciones en la muestra.

A un determinado peso molecular, el número de ramificaciones dependerá del tipo de ramificaciones que tenga la muestra, y como se ha dicho anteriormente, el tipo que se estudia son las ramificaciones de cadena larga. En adición a este tipo, se puede añadir si las ramificaciones aparecen de manera aleatoria u ordenada y si la solución del polímero es monodispersa o polidispersa en relación con el peso molecular. Por ello, para ramificaciones aleatorias trifuncionales, Zimm-Stockmayer establece dos ecuaciones. La Ecuación 10 es para ramificaciones aleatorias trifuncionales para soluciones monodispersas, en cambio la Ecuación 11 se usa para ramificaciones aleatorias trifuncionales en soluciones polidispersas.<sup>7</sup>

$$g'_M = \left[ \left( 1 + \frac{B_N}{7} \right)^{1/2} + \frac{4B_N}{9\pi} \right]^{-1/2} \quad (10)$$

$$g'_M = \frac{6}{B_N} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{2 + B_N}{B_N} \right)^{1/2} \ln \left( \frac{(2 + B_N)^{1/2} + B_N^{1/2}}{(2 + B_N)^{1/2} - B_N^{1/2}} \right) - 1 \right] \quad (11)$$

Cabe destacar que, a medida que el peso molecular aumenta para polímeros con ramificaciones aleatorias, el  $B_N$  siempre tendrá tendencia a incrementar, de modo que no es del todo útil emplear  $B_N$  en este tipo de polímeros. Es por esto por lo que se describe un parámetro alternativo, la frecuencia de ramificaciones ( $\lambda$ ), definido como el número de ramificaciones por cada 1000 unidades repetitivas y expresado de la siguiente manera:

$$\lambda = \frac{R \times B_N}{M} \quad (12)$$

Donde R es una constante que expresa una unidad repetitiva arbitraria asociada a la estructura de cada polímero, y M es el peso molecular. Una vez se han hecho todos estos cálculos de  $\lambda$  para cada peso molecular, también se obtiene un valor promedio para la muestra que se haya analizado.<sup>7</sup>

## 7. Procedimiento experimental

### 7.1. Reactivos

Tabla 2. Reactivos utilizados en el procedimiento experimental.<sup>14,15</sup>

Reactivo	Pureza (%)	Identificación de peligrosidad	Manipulación
THF para GPC <sup>14</sup>	99,9	Inflamable Tóxico Irritante	Guantes de protección Bata Gafas y zapatos de seguridad En vitrina
PVAc <sup>15</sup>	-	No peligroso	Guantes de protección Bata Gafas y zapatos de seguridad En vitrina

### 7.2. Microfiltración del THF

El tetrahidrofurano se utiliza como eluyente en los análisis de poliacetato de vinilo. Para evitar al máximo las impurezas que pueda contener este reactivo, capaces de producir daños en las columnas, se procede a hacerle una microfiltración por membrana. El compuesto microfiltrado será el que se utilice para la GPC.

Lo primero de todo es hacer el montaje de la manera en la que se muestra en la Figura 8, donde entre el portafiltros y el embudo se coloca un filtro de membrana de politetrafluoroetileno (PTFE). Una vez listo el montaje, se va abocando en el embudo THF de la botella nueva y se deja filtrando dentro de la vitrina. A medida que se va llenando el Kitasato, el THF microfiltrado se va almacenando en otra botella vacía.



Figura 8. Montaje para la microfiltración del THF.

En el momento en el que no queda más THF por microfiltrar, la botella que se ha vaciado se almacena para aprovecharla en siguientes microfiltraciones, y la botella donde se tiene el THF microfiltrado se guardará en el armario de inflamables para cuando sea necesario utilizarla.

### 7.3. Preparación de muestra

Para el estudio de tres diferentes tipos de poliacetato de vinilo se preparaban al día tres muestras. Para la preparación de éstas se seguían los siguientes pasos:

1. Con la ayuda de un embudo para sólidos, se pesa 0,25 g de PVAc en la balanza analítica y se apunta lo pesado.
2. Esta muestra se aboca a un vial de 50 mL, mostrado en la Figura 9, y se tara.
3. Una vez tarado, a este vial se le añaden 25 mL de THF y se pesa en la balanza analítica, volviendo a apuntar el peso obtenido.
4. Estos pesos anotados en el primer y tercer paso se utilizarán para el cálculo de la concentración teórica de la muestra.
5. A continuación, el tapón del vial se envuelve con parafilm y se deja en una placa sin calor y a una velocidad elevada durante 5 horas para que se disuelva por completo el PVAc.
6. En el momento que hayan pasado las 5 horas, se procede microfiltrar la muestra con ayuda de una jeringuilla y un filtro de membrana de PTFE (Figura 11). Primero de todo se limpia con acetona tanto la jeringuilla como el filtro, para después coger aproximadamente 3 mL de muestra. De esos 3 mL se descarta alrededor de 1mL, y el resto se aboca a un vial de 2 mL (Figura 10), cerrándolo inmediatamente una vez añadida la muestra. Cabe recalcar que entre muestra y muestra se debe cambiar el filtro. Todo este paso se debe de hacer en la campana extractora.



Figura 9. Vial de 50 mL.



Figura 11. Jeringuilla con filtro de membrana

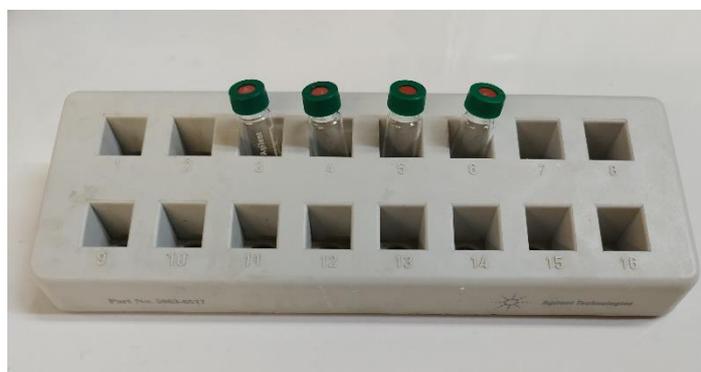


Figura 10. Gradilla con viales para GPC de 1,5 mL.

7. Se añadirá un vial extra de 2 mL de THF microfiltrado. Éste será el blanco, siendo el último vial que se analice para limpiar todo el sistema por si se quedará alguna impureza.
8. Estos viales irán directamente al carrusel del autoinyector del módulo Viscotek GPCmax VE 2001 PCP Solvent/Sample.
9. De seguido, se calcula la concentración real de la solución preparada. Por cada muestra se pesan dos cápsulas de aluminio (Figura 12), anotando su peso, y se le añaden 10mL con ayuda de una pipeta aforada. Estas cápsulas de aluminio se dejan durante 30 minutos en un horno a 150 °C para evaporar todo el THF y que únicamente quede el PVAc. Pasados estos 30 minutos, se dejan las cápsulas a temperatura ambiente en un desecador para que no cojan humedad. Cuando estén a temperatura ambiente se vuelven a pesar las cápsulas secas y se apunta los pesos adquiridos.



Figura 12. Cápsulas de aluminio.

Los cálculos para saber tanto la concentración teórica como la real son los que se muestran en la Ecuación 13 (siendo 880 la densidad del THF en mg/mL) y Ecuación 14, respectivamente.

$$C \left( \frac{mg}{mL} \right) = \frac{\text{Peso PVAc (g)}}{\text{Peso solución(g)}} \times 880 \quad (13)$$

$$C \left( \frac{mg}{mL} \right) = \frac{\text{Peso cápsula (g)} - \text{peso cápsula seca (g)}}{100} \quad (14)$$

#### 7.4. Parámetros de análisis.

Para el análisis de las muestras de poliacetato de vinilo, se establecerán unos parámetros a partir del software Omniseq representados en la Tabla 3 y la Tabla 4.

Tabla 3. Valores de los parámetros de análisis por GPC para muestras de PVAc.

Parámetro	Valores para el PVAc
dn/dC	0,0540
Velocidad de flujo (mL/min)	1
Temperatura (°C)	30
Volumen de inyección (μL)	100
Temperatura del detector (°C)	22
Temperatura de la columna (°C)	22

Tabla 4. Valores de los parámetros de cuantificación de ramificaciones por GPC para muestras de PVAc.

Parámetro	Valores para el PVAc
Cálculo para las ramificaciones	Random Polydisperse Trifunctional
Pendiente MH (a)	0,72
Intercepción MH (log K)	-3,84
Unidad repetitiva (R)	8600
Factor estructura (ε)	0,75

Los parámetros de la Tabla 2 corresponden al tipo de cálculo que se establece para la cuantificación de las ramificaciones, así como las constantes que son necesarias para poder fijar una referencia lineal.

### 7.5. Realización de una secuencia de análisis.

Al tener a disposición un autoinyector y un carrusel donde poner un elevado número de viales, podemos configurar una secuencia para poder hacer análisis de diferentes muestras automáticamente. En nuestro caso, al preparar 3 muestras al día más un blanco de solo THF, se editará de tal manera que analice estas cuatro.

Con ayuda del software Omnisec, se pulsa el botón de *triple play* y aparecerá un panel (Figura 13) donde se pondrá los datos necesarios de cada muestra. Lo que se escribe en cada apartado se describe a continuación:

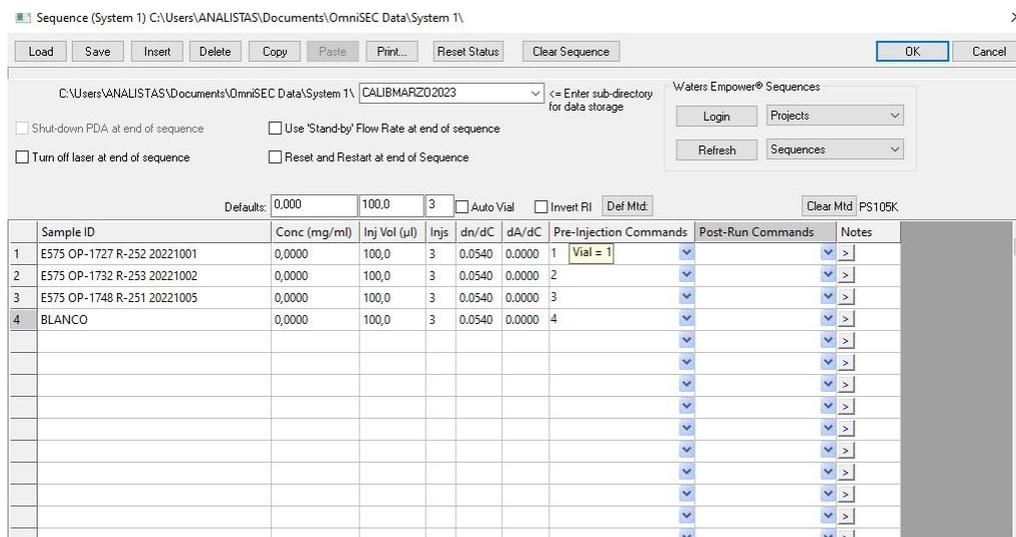


Figura 13. Panel para establecer una secuencia de análisis con sus correspondientes datos y comandos.

- **Sample ID:** Se describirá la muestra a analizar poniendo el tipo de poliacetato de vinilo, el número de operación, el reactor y la fecha de operación. En el caso del vial solo con THF, se pondrá "BLANCO".
- **Concentración:** se dejará a cero ya que lo calculará el equipo.
- **Inj. Vol. (µL):** se inyectarán 100 µL de muestra.
- **Injs.:** serán el número de inyecciones que se hará a la muestra, en este caso 3.

- dn/dC: colocaremos 0,0540; dado que es el valor de la combinación PVAc/THF.
- dA/dC: se dejará con un valor de 0.
- *Pre-injection command*: En esta sección se pondrá en la posición que está colocado el vial de esa muestra en el carrusel de inyección.

Es importante que los datos que se adquieran se guarden en el directorio deseado, en este caso, aquel en el que se hizo la última calibración.

Como se hacían análisis cada día, la opción de bajar el flujo a 0,1 mL/min (*stand-by*) y apagar el láser al acabar los análisis se deshabilitaba.

Una vez preparada la secuencia, se pulsa el botón "OK". Seguidamente se puede comenzar a analizar, pero recalando que hay que cambiar el tubo por donde sale el eluyente. Se pasa de la botella del THF microfiltrado (para recircular y no malgastar eluyente en momentos que no se analiza) a una garrafa donde van a parar los residuos. De la misma manera al finalizar los análisis, pero esta vez cambiando el tubo de la garrafa a la botella para tener el sistema en estado de recirculación.

## 7.6. Procesamiento de resultados

Al finalizar los análisis, se adquiere por cada inyección un cromatograma tal y como se demuestra en la Figura 14. Para poder obtener los parámetros deseados, se debe procesar de la manera en la que se explica en los siguientes pasos:

1. Primero de todo, se debe abrir el documento adquirido por el software y de esta manera se abrirá el cromatograma (Figura 14).

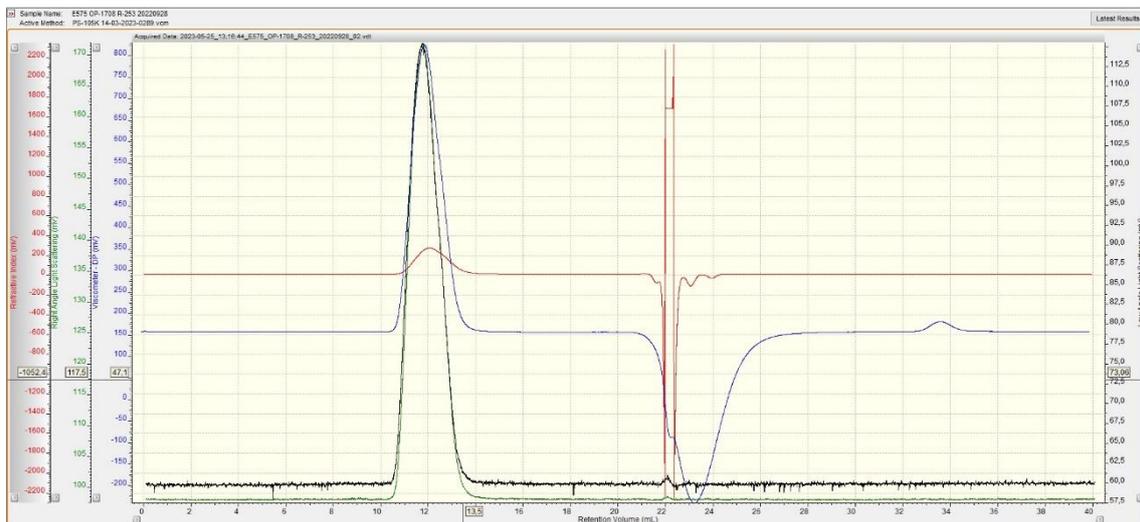


Figura 14. Cromatograma de una muestra de PVAc.

2. El software hará los cálculos cuando se establezcan los límites de integración. Éstos se colocarán automáticamente pulsando el botón de búsqueda de línea base. En este momento, es posible que haga falta mover los límites ajustándolos aproximadamente hasta donde se empieza a ver el crecimiento del pico.

3. Hecho esto, se ejecutará la opción “Σ” para que el software haga los respectivos cálculos. Aparecerá lo siguiente en la pantalla:

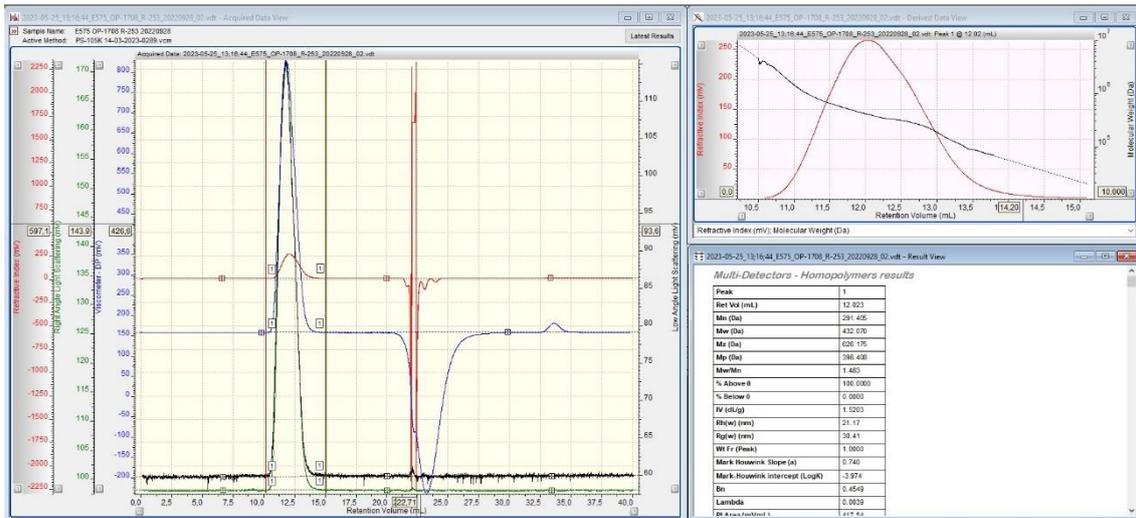


Figura 15. Pantalla después de establecer los límites de integración y ejecutar los cálculos.

4. Para el cálculo de las ramificaciones se pulsa el botón “Tools” y seguidamente “Branching View”. Se abrirá una pantalla extra de un gráfico con dos rectas, estas serán las conocidas rectas de Mark-Houwink. Una será la recta establecida con los parámetros de análisis como referencia lineal (negra) y la otra será la de nuestra muestra (rojo).
5. Seguidamente se establece en este gráfico unos límites de integración dando al botón derecho del ratón y pulsando “Set calculation limits”. En este caso, los límites se colocan de tal manera que el primero debe de situarse en el momento que se empieza a ver una separación entre la referencia lineal y la muestra. Y el límite final se desplaza hasta que la recta de la muestra empieza a perder su linealidad. El resultado se ve de esta manera:

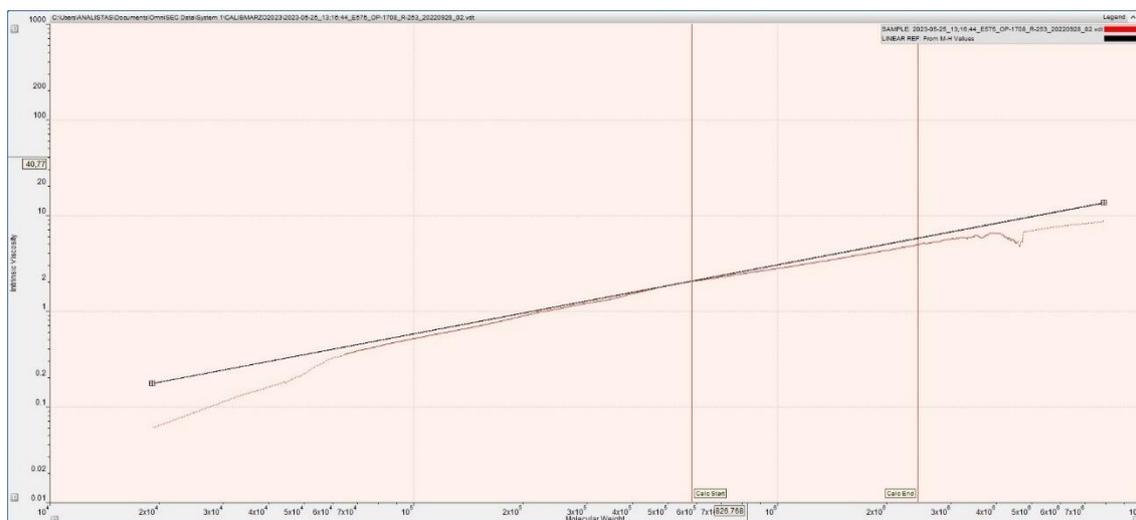


Figura 16. Rectas de MH estableciendo los límites de integración para la cuantificación de ramificaciones.

6. Finalmente, el software facilita el informe con todos los parámetros actualizados después de haber hecho todas estas acciones, quedando la pantalla tal y como se presenta en la Figura 17.

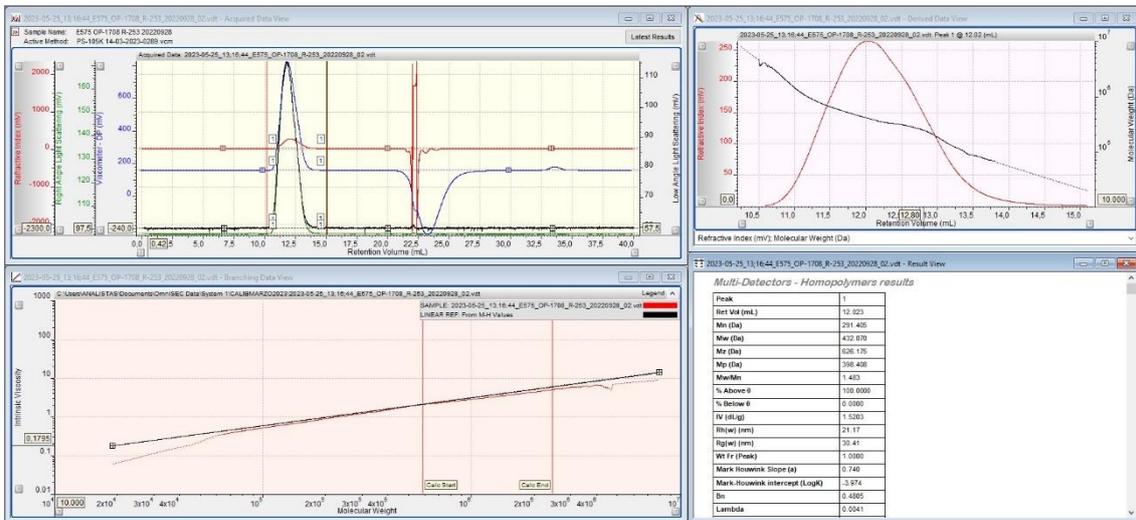


Figura 17. Pantalla final después de haber establecido todos los límites de integración y el informe con los valores de los parámetros calculados.

## 8. Resultados y discusión

Una vez comprendida toda la base teórica y ejecutado el procedimiento experimental analizando tres tipos diferentes de poliacetato de vinilo, se obtuvieron los resultados que se irán viendo a continuación.

### 8.1. Cromatogramas

Los cromatogramas que se obtuvieron de los tres tipos tenían una estructura similar a la que se muestra en la Figura 18.

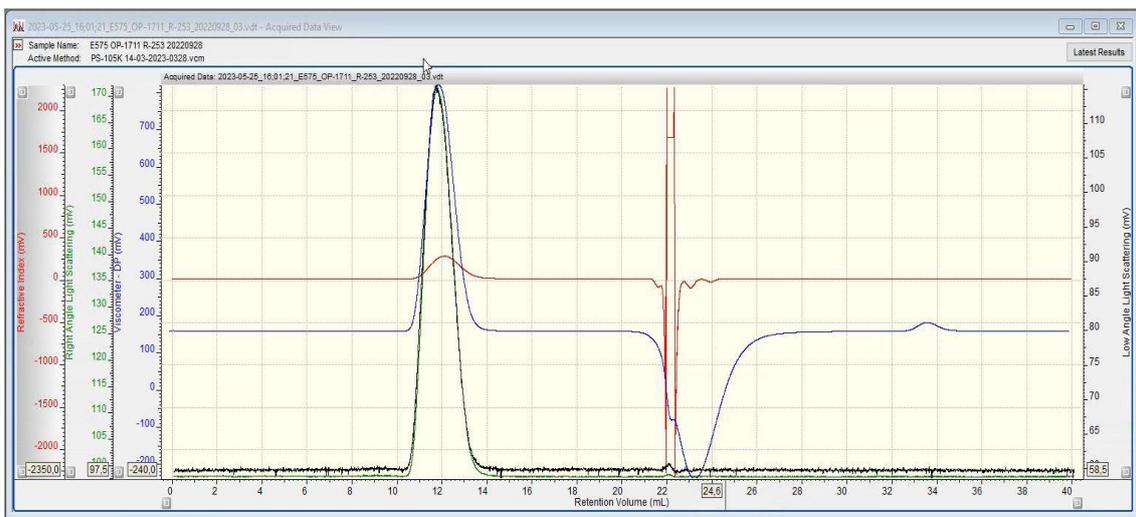


Figura 18. Cromatograma de una muestra de poliacetato de vinilo del tipo E575.

En estos cromatogramas se pueden ver las 4 señales que se adquieren gracias a los 4 detectores presentes en el equipo. La señal roja, corresponde al índice de refracción, la señal verde i negra, da información sobre el RALS y el LALS, respectivamente. Y, por último, la señal azul proporciona la viscosidad intrínseca, parámetro importante para el cálculo de ramificaciones presentes en la muestra.

El primer pico apreciable que da los 4 detectores corresponde a la distribución de todos los pesos moleculares del poliacetato de vinilo. Cabe agregar la presencia de un pico más en el detector de viscosidad a tiempos de elución avanzados, el cual se puede asociar a una impureza de un radio hidrodinámico menor, justificando su tardía señal en el detector, y tener un  $R_h$  más pequeño significa, asimismo, una viscosidad menor.

## 8.2. Concentraciones

En las soluciones preparadas para el análisis del poliacetato de vinilo era necesario el cálculo de su concentración, así como el valor que proporcionaba la GPC.

En la Tabla 5, Tabla 6 y Tabla 7 se muestran parte de las concentraciones calculadas como las obtenidas por la GPC del poliacetato de vinilo del tipo E103, E205 y E575. Los valores del resto de otros análisis se encuentran en la Tabla 14, la Tabla 15 y la Tabla 16 del Anexo I.

Tabla 5. Concentraciones calculadas y proporcionadas por la GPC de cada operación y análisis del tipo E103.

Nº Operación	Reactor	Repetición	C <sub>i</sub> calculada teórica (mg/mL)	C <sub>i</sub> calculada disolución (mg/mL)	C <sub>i</sub> calculada por GPC (mg/mL)
1567	204	1	9,929	9,860	9,2893
		2			4,0290
		3			10,2625
1666	204	1	9,724	9,835	10,7301
		2			10,9226
		3			10,9714
1629	204	1	9,734	9,740	9,687
		2			9,453
1644	201	1	9,906	9,840	9,217
		2			9,737
		3			9,658
1665	201	1	10,792	11,310	12,8175
		2			12,8037
		3			0,7652
1624	201	1	9,870	9,805	8,595
		2			10,099
		3			10,419

La concentración de las muestras debe de dar aproximadamente alrededor de 10 mg/mL. En este primer caso, se puede ver que la mayoría de las concentraciones se acercan a este valor. No obstante, hay ciertos análisis que no están nada cerca a la concentración deseada, pero únicamente en las obtenidas por la GPC. En la operación 1567 y 1624 solo se puede ver variación en una repetición, pudiendo significar un fallo a la hora de la inyección de la muestra. En otro caso como es la operación 1665, todas las concentraciones obtenidas por la GPC y, además, la concentración manual, dan un resultado lejano al deseado, por lo que la preparación de muestra no ha debido ser correcta.

Tabla 6. Concentraciones calculadas y proporcionadas por la GPC de cada operación y análisis del tipo E205.

<b>Nº Operación</b>	<b>Reactor</b>	<b>Repetición</b>	<b>C<sub>i</sub> calculada teórica (mg/mL)</b>	<b>C<sub>i</sub> calculada disolución (mg/mL)</b>	<b>C<sub>i</sub> calculada por GPC (mg/mL)</b>
<b>3949</b>	204	1	9,921	9,940	156,572
		2			10,607
		3			10,531
<b>3783</b>	204	1	9,847	9,770	10,025
		2			9,833
		3			9,938
<b>3925</b>	201	1	9,831	9,805	10,523
		2			10,437
		3			10,402
<b>3934</b>	201	1	9,858	9,845	10,451
		2			10,681
		3			10,660
<b>3535</b>	252	1	9,821	9,785	10,383
		2			10,369
		3			10,294
<b>3547</b>	252	1	9,862	9,820	10,679
		2			10,598
		3			10,740
<b>3579</b>	251	1	9,830	9,820	9,971
		2			10,022
		3			10,017
<b>3582</b>	251	1	9,811	9,775	9,709
		2			9,770
		3			9,742

En este tipo de poliacetato de vinilo se puede ver una buena repetibilidad en los resultados además de ser cercanos a esos 10 mg/mL requeridos. Sin embargo, en la operación 3949, una de las repeticiones da un valor aberrante, entonces, como se ha dicho anteriormente, al ser una única repetición de las tres, habrá habido un fallo en el momento de inyectar la muestra repercutiendo el análisis de esta repetición.

Tabla 7. Concentraciones calculadas y proporcionadas por la GPC de cada operación y análisis del tipo E575.

Nº Operación	Reactor	Repetición	C <sub>i</sub> calculada teórica (mg/mL)	C <sub>i</sub> calculada disolución (mg/mL)	C <sub>i</sub> calculada por GPC (mg/mL)
1669	202	1	9,900	9,815	9,642
		2			9,876
		3			10,460
1671	253	1	9,710	9,535	10,498
		2			10,309
		3			10,360
1711	253	1	9,824	9,770	9,748
		2			9,809
		3			9,717
1695	251	1	9,866	9,880	10,231
		2			10,137
		3			10,051
1677	251	1	9,905	9,783	10,099
		2			10,045
		3			10,264
1679	252	1	9,856	9,715	10,530
		2			10,356
		3			10,425
1727	252	1	9,916	9,915	7,757
		2			9,563
		3			9,597

En este otro tipo se vuelve a ver una gran repetibilidad y valores cercanos a la concentración deseada. Aun así, de nuevo, vuelve a haber una repetición en la operación 1727 que se aleja de estos valores justificándose de la misma manera que las anteriores, es decir, un problema a la hora de la inyección de la muestra.

Analizando las concentraciones de las Tabla 14, la Tabla 15 y la Tabla 16 del Anexo I podemos llegar a la conclusión de que el método tiene una gran repetibilidad y precisión respecto a los valores de concentración que se esperan, es decir, 10 mg/mL.

### 8.3. Resultados adquiridos por la GPC

Continuando, la GPC con ayuda del software Omniseq y el respectivo procedimiento se obtienen los parámetros de interés que se irán mostrando en la Tabla 8, la Tabla 9 y la Tabla 10 de cada tipo de poliacetato de vinilo analizado. Cabe recalcar que se muestran las mismas operaciones que en el apartado 8.2. Concentraciones. El resto se exponen en la Tabla 17, la Tabla 18 y la Tabla 19 del Anexo I.

Tabla 8. Resultados de las muestras del tipo E103 del poliacetato de vinilo obtenidos por la GPC.

Nº Operación (Reactor)	Repet.	$\overline{M}_n$ (Da)	$\overline{M}_w$ (Da)	$\overline{D}$	IV (dL/g)	Rh (nm)	B <sub>N</sub>	$\lambda$
<b>1567</b> <b>(204)</b>	1	26344	61367	2,329	0,361	7	0,308	0,0221
	<del>2</del>	<del>29190</del>	<del>79834</del>	<del>2,735</del>	<del>0,414</del>	<del>7</del>	<del>0,427</del>	<del>0,0357</del>
	3	25646	60960	2,377	0,357	7	0,322	0,0299
<b>1666</b> <b>(204)</b>	1	29602	62362	2,170	0,359	7	0,270	0,0239
	<del>2</del>	<del>20618</del>	<del>62466</del>	<del>3,030</del>	<del>0,364</del>	<del>7</del>	<del>0,262</del>	<del>0,0223</del>
	3	23387	62428	2,669	0,361	7	0,261	0,0226
<b>1629</b> <b>(204)</b>	1	24433	57002	2,815	0,351	6	0,260	0,0230
	2	24994	57128	2,286	0,347	6	0,283	0,0272
<b>1644</b> <b>(201)</b>	<del>1</del>	<del>26055</del>	<del>58242</del>	<del>2,235</del>	<del>0,346</del>	<del>6</del>	<del>0,385</del>	<del>0,0331</del>
	2	21993	56866	2,586	0,345	6	0,350	0,0296
	3	22769	56743	2,492	0,343	6	0,439	0,0324
<b>1665</b> <b>(201)</b>	1	26142	58905	2,253	0,353	6	0,253	0,0208
	2	23096	59985	2,597	0,356	7	0,311	0,0220
	<del>3</del>	<del>723</del>	<del>60318</del>	<del>83,427</del>	<del>0,356</del>	<del>6</del>	<del>0,290</del>	<del>0,0197</del>
<b>1624</b> <b>(201)</b>	<del>1</del>	<del>15391</del>	<del>58099</del>	<del>3,775</del>	<del>0,355</del>	<del>6</del>	<del>0,499</del>	<del>0,0291</del>
	2	30841	60691	1,968	0,354	7	0,506	0,0419
	3	30964	58726	1,897	0,353	7	0,327	0,0257

En la operación 1629 aparecen únicamente 2 repeticiones debido a que el equipo hizo solo estas dos, posiblemente a un fallo del software o del equipo en sí. Analizando cada operación en este tipo de poliacetato, se puede ver una cierta disparidad en los  $\overline{M}_n$  entre repeticiones. Este suceso se puede observar en las operaciones 1666, 1644, 1665 y 1624, donde una de las repeticiones da un  $\overline{M}_n$  alejado en comparación con las otras repeticiones de la propia operación. Es por eso por lo que estas aparecen rayadas, para no tenerlas en cuenta a la hora de sacar conclusiones con los resultados. No pasa lo mismo con el  $\overline{M}_w$ , donde en la mayoría de las repeticiones de cada operación, este peso molecular promedio es repetitivo menos en la operación 1567, así pues, tampoco se tiene en cuenta.

Por lo que se refiere a los parámetros relacionados con las ramificaciones, la IV, el  $R_h$ , el  $B_N$  y la  $\lambda$ , dan una buena repetibilidad. Como se comentó en el punto 6.2.1. Ramificaciones de cadena larga, aunque el parámetro  $B_N$  de información del número de ramificaciones que tiene la muestra, pierde significancia con valores elevados de pesos moleculares debido a que este  $B_N$  aumenta considerablemente en incrementar el MW, por lo que es más adecuado utilizar el parámetro  $\lambda$  para ver si un polímero está más o menos ramificado. En este caso, se puede ver que el tipo E103 da aproximadamente de media unas 0,0250 ramificaciones por cada 1000 unidades repetitivas. Esto significa que el producto fabricado no presenta casi ninguna ramificación. Es más, visto que el producto se fabrica desde diferentes reactores, no se observa una diferencia considerable entre resultados demostrando la poca importancia de preparar el producto en más de un reactor para este tipo de poliacetato de vinilo.

Tabla 9. Resultados de las muestras del tipo E205 del poliacetato de vinilo obtenidos por la GPC.

Nº Operación (Reactor)	Repet.	$\overline{M}_n$ (Da)	$\overline{M}_w$ (Da)	$\overline{D}$	IV (dL/g)	$R_h$ (nm)	$B_N$	$\lambda$
3949 (204)	1	11215	63200	5,635	0,312	6	3,703	0,5590
	2	47865	96052	2,007	0,485	9	0,499	0,0340
	3	46233	97744	2,114	0,489	9	0,574	0,0416
3783 (204)	1	35569	89220	2,508	0,474	8	0,397	0,0210
	2	41222	91211	2,213	0,475	8	0,465	0,0251
	3	40647	91305	2,246	0,476	8	0,447	0,0320
3925 (201)	1	34112	88812	2,604	0,463	8	0,396	0,0250
	2	39076	89847	2,299	0,468	8	0,415	0,0277
	3	38830	89576	2,307	0,470	8	0,414	0,0254
3934 (201)	1	36419	87370	2,399	0,465	8	0,390	0,0244
	2	35528	89551	2,521	0,462	8	0,521	0,0337
	3	35272	87669	2,486	0,466	8	0,435	0,0253
3535 (252)	1	35170	92863	2,612	0,476	8	0,522	0,0336
	2	37355	90986	2,436	0,476	8	0,404	0,0237
	3	40373	92664	2,295	0,476	8	0,539	0,0378
3547 (252)	1	42382	93742	2,212	0,476	8	0,536	0,0389
	2	36964	94610	2,560	0,480	8	0,579	0,0403
	3	35183	91909	2,612	0,475	8	0,488	0,0271
3579 (251)	1	24848	89603	3,606	0,470	8	0,515	0,0303
	2	32223	89209	2,768	0,472	8	0,386	0,0246
	3	40081	89249	2,227	0,473	8	0,341	0,0197
3582 (251)	1	33508	62714	1,872	0,373	7	0,240	0,0179
	2	32463	62722	1,932	0,371	7	0,347	0,0228
	3	30658	63796	2,081	0,370	7	0,409	0,0377

Al igual que el tipo E103, en la Tabla 9 se ve una diferencia en el  $\overline{M}_n$  en algunas repeticiones y es por eso por lo que se tachan y no se sacan conclusiones a partir de estas. Igualmente, el  $\overline{M}_w$  en general da una gran repetibilidad excepto en una de las operaciones, viendo unos valores por debajo a lo que se han ido observando. Esto es posible debido a un problema que haya habido en la polimerización disminuyendo el tamaño del poliacetato.

A diferencia del otro tipo, desde el punto de vista estructural, este es de un mayor tamaño, pudiéndose ver en los valores de  $\overline{M}_w$  pero sobre todo en su  $R_h$ . Como se puede apreciar en la Figura 7, al aumentar este, aumenta a la par su viscosidad intrínseca. No obstante, la frecuencia de ramificaciones no varía respecto el otro polímero, por lo que se sigue teniendo un polímero prácticamente sin ramificaciones.

En este tipo, también se puede apreciar que su producción en diferentes reactores no afecta al resultado del producto final demostrándose con unos resultados repetitivos en la  $\lambda$  entre las operaciones.

Tabla 10. Resultados de las muestras del tipo E575 del poliacetato de vinilo obtenidos por la GPC.

Nº Operación (Reactor)	Repet.	$\overline{M}_n$ (Da)	$\overline{M}_w$ (Da)	$\overline{D}$	IV (dL/g)	Rh (nm)	$B_N$	$\lambda$
<b>1669</b> <b>(202)</b>	1	344051	476510	1,385	1,629	22	0,427	0,0032
	2	355493	479832	1,350	1,633	23	0,441	0,0037
	3	340514	473111	1,389	1,621	22	0,446	0,0036
<b>1671</b> <b>(253)</b>	1	293741	423169	1,441	1,497	21	0,462	0,0041
	2	302676	425360	1,405	1,502	21	0,433	0,0040
	3	310576	425675	1,371	1,502	21	0,357	0,0033
<b>1711</b> <b>(253)</b>	1	303183	432746	1,427	1,520	21	0,404	0,0037
	2	292113	431954	1,479	1,516	21	0,438	0,0040
	3	284543	428235	1,505	1,519	21	0,445	0,0038
<b>1695</b> <b>(251)</b>	1	341901	469269	1,373	1,627	22	0,418	0,0031
	2	336128	470779	1,401	1,624	22	0,424	0,0033
	3	345604	472416	1,367	1,626	22	0,403	0,0031
<b>1677</b> <b>(251)</b>	1	336103	456919	1,359	1,574	22	0,403	0,0034
	2	326465	456773	1,399	1,571	22	0,359	0,0030
	3	344646	456958	1,326	1,574	22	0,435	0,0038
<b>1679</b> <b>(252)</b>	1	322359	459510	1,425	1,590	22	0,388	0,0034
	2	329832	458691	1,391	1,598	22	0,462	0,0037
	3	334436	458736	1,372	1,591	22	0,391	0,0034
<b>1727</b> <b>(252)</b>	1	323762	480116	1,483	1,635	22	0,414	0,0036
	2	333009	468824	1,408	1,619	22	0,447	0,0036
	3	344252	471353	1,369	1,622	22	0,422	0,0033

En este tipo de poliacetato de vinilo se puede observar que es de un tamaño mayor, con unos pesos moleculares promedio mucho más elevados. Además, comparando las repeticiones de cada operación, se puede ver una gran repetibilidad entre los pesos moleculares promedio, tanto del  $\overline{M}_n$  como del  $\overline{M}_w$ . Fijando los resultados entre operaciones, se puede ver una cierta diferencia entre los pesos que puede ser debido a las condiciones de polimerización.

En cuanto a la estructura del polímero, es comprensible pensar que, a mayor peso molecular, mayor  $R_h$  tendrá, tal y como se muestra en la Tabla 10. Además, como se ha explicado anteriormente, cuanto mayor sea el  $R_h$ , de mayor viscosidad será el polímero, considerando este tipo de poliacetato de vinilo de alta viscosidad.

Por lo que refiere a las ramificaciones, el valor referencial para saber si una muestra de polímero contiene más o menos ramificaciones ( $\lambda$ ) disminuye. Esto indica a primera vista que este tipo de PVAc no contiene casi ninguna ramificación por cada 1000 unidades repetitivas en la cadena principal.

Cabe agregar que en este tipo no se puede apreciar disparidad de resultados entre reactores. Con esto se quiere decir que la producción de este tipo no se ve afectada por el reactor en el que se fabrique, justificándose con la buena repetibilidad de resultados y calidad del producto sin apenas ramificaciones.

#### **8.4. Comparativa de ramificaciones entre tipos**

Para poder observar mejor las ramificaciones de cada tipo de poliacetato de vinilo y si hay alguna diferencia entre estos, se comparará de manera directa la frecuencia de las ramificaciones entre tipo y tipo mediante la Tabla 11, la Tabla 12 y la Tabla 13. De esta manera se podrá discutir mejor la presencia o no de ramificaciones entre tipos.

En estas tablas se mostrarán únicamente una operación por reactor dado que el resto de los valores de ramificaciones se han ido representando en las tablas del punto 8.3. Resultados adquiridos por la GPC, además de haber visto que no existe diferencia entre reactores.

Tabla 11. Comparativa estructural de ramificaciones entre los tipos E103 y E575.

E103		E575	
Nº operación (Reactor)	$\lambda$	Nº operación (Reactor)	$\lambda$
<b>1624</b> <b>(201)</b>	0,0239	<b>1677</b> <b>(251)</b>	0,0034
	0,0223		0,0030
	0,0226		0,0038
<b>1719</b> <b>(204)</b>	0,0245	<b>1700</b> <b>(252)</b>	0,0034
	0,0276		0,0034
	0,0248		0,0033

Aunque se vea claramente que los parámetros obtenidos sugieran que ambos tipos sean prácticamente lineales, podemos comparar aun así cuál de los dos presenta una mayor linealidad o, dicho de otra manera, no exhiban casi ninguna ramificación en su estructura. Está claro que el que tenga una menor  $\lambda$  será el que presente una estructura con menos ramificaciones, y en este caso entre los dos tipos, el tipo E575 es el que está menos ramificado. De todos modos, estructuralmente ambos tipos se pueden considerar lineales debido a que no hay ni 0,1 ramificaciones por cada 1000 ur.

Tabla 12. Comparativa estructural de ramificaciones entre los tipos E205 y E575.

E205		E575	
Nº operación (Reactor)	$\lambda$	Nº operación (Reactor)	$\lambda$
<b>3532</b> <b>(252)</b>	0,0274	<b>1671</b> <b>(253)</b>	0,0041
	0,0235		0,0040
	0,0338		0,0033
<b>3603</b> <b>(251)</b>	0,0275	<b>1669</b> <b>(202)</b>	0,0032
	0,0356		0,0037
	0,0286		0,0036
<b>3934</b> <b>(201)</b>	0,0244	<b>1695</b> <b>(251)</b>	0,0031
	0,0337		0,0033
	0,0253		0,0031

En esta comparación sucede algo semejante a la hecha entre el tipo E103 y el E575. En ambos se llega a la afirmación de que tienen una estructura prácticamente sin ramificaciones ya que la frecuencia de ramificaciones no llega ni a 1 ramificación por cada mil unidades repetitivas. En cualquier caso, sigue habiendo una diferencia entre el tipo E205 y el E575 parecida a la comparativa anterior. Se puede observar que la  $\lambda$  en el tipo E575 es menor al tipo E205, significando una estructura con menos ramificaciones que el de este último tipo.

Tabla 13. Comparativa estructural de ramificaciones entre los tipos E103 y E205.

<b>E103</b>		<b>E205</b>	
<b>Nº operación (Reactor)</b>	<b><math>\lambda</math></b>	<b>Nº operación (Reactor)</b>	<b><math>\lambda</math></b>
<b>1644 (201)</b>	0,0331	<b>3532 (252)</b>	0,0274
	0,0296		0,0235
	0,0324		0,0338
<b>1520 (204)</b>	0,0264	<b>3603 (251)</b>	0,0275
	0,0239		0,0356
	0,0315		0,0286
<b>1724 (204)</b>	0,0245	<b>3950 (201)</b>	0,0242
	0,0377		0,0317
	0,0435		0,0241

Por último, se puede observar que estos dos tipos tienen una  $\lambda$  parecida, indicando una estructura ramificada semejante, diferenciándolos únicamente por su tamaño, donde el E205 es mayor debido a su mayor  $R_h$ . Sin embargo, comparando estos dos tipos con el E575, este último tiene una  $\lambda$  menor a la del E103 y E205, demostrando una estructura menos ramificada. Esta afirmación es lógica dado que la producción del E575 es a bajas conversiones, hecho que dificulta la formación de ramificaciones en el polímero.

## 9. Conclusiones

Después de la cantidad de resultados obtenidos por la GPC de los diferentes tipos de poliacetato de vinilo producidos por la planta de Sekisui Speciality Chemicals Europe S.L. se pueden recopilar ciertas conclusiones respecto al objetivo del trabajo.

El método que se ha llevado a cabo mediante la GPC ha permitido ver una gran repetibilidad entre la mayoría de los parámetros que se obtienen en cada uno de los análisis. Pero centrando el trabajo en las ramificaciones del polímero, los parámetros calculados que tienen que ver con este concepto, se ha podido ver el mismo resultado, una buena repetibilidad. Esto demuestra que el método es apto para poder cuantificar cuanto de ramificado puede estar cualquier tipo de PVAc gracias al haber analizado tres tipos diferentes.

Resaltando la estructura de cada tipo de PVAc, se ha podido ver que ninguno de los tres tipos analizados presenta una estructura con muchas ramificaciones debido a los valores tan bajos de  $\lambda$ . Aun así, entre los tres tipos analizados, el E575 comparándolo con los otros dos, se obtienen valores de  $\lambda$  más bajos. Esta recopilación de resultados se puede considerar correcta dado que la producción de este tipo se hace a bajas conversiones, factor que dificulta la formación de ramificaciones en la cadena del polímero, por lo tanto, demuestra que este método para cuantificar ramificaciones es válido. En general, la producción de este polímero en planta es un éxito dado que no presenta ramificaciones que puedan alterar la conformación del PVAc y, así pues, sus propiedades.

Por último, la planta produce el PVAc desde diferentes reactores y esto es posible que pueda afectar en el resultado final, aunque no debería de ser así. Comparando los resultados obtenidos, el método seguido demuestra que no hay prácticamente diferencia entre las operaciones que provienen de diferentes reactores concluyendo que la polimerización del PVAc y, de igual manera, la posible formación de ramificaciones, no se ve afectada por el reactor donde se lleve a cabo la producción del PVAc.

---

Després de la quantitat de resultats obtinguts per la GPC dels diferents tipus de poliacetato de vinil produïts per la planta de Sekisui Speciality Chemicals Europe S.L. es poden recopilar unes certes conclusions respecte a l'objectiu del treball.

El mètode que s'ha dut a terme mitjançant la GPC ha permès veure una gran repetibilitat entre la majoria dels paràmetres que s'assoleixen en cadascun de les anàlisis. Però centrant el treball en les ramificacions del polímer, els paràmetres calculats que tenen a veure amb aquest concepte, s'ha pogut veure el mateix resultat, una bona repetibilitat. Això demostra que el mètode és apte per a poder quantificar quant de ramificat pot estar qualsevol tipus de PVAc gràcies a l'haver analitzat tres tipus diferents.

Ressaltant l'estructura de cada tipus de PVAc, s'ha pogut veure que cap dels tres tipus analitzats presenta una estructura amb moltes ramificacions a causa dels valors tan baixos de  $\lambda$ . Així i tot, entre els tres tipus analitzats, l'E575 comparant-lo amb els altres dos, s'obtenen valors de  $\lambda$  més baixos. Aquesta recopilació de resultats es pot considerar correcta atès que la producció d'aquest tipus es fa a baixes conversions, factor que dificulta la formació de ramificacions en la cadena del polímer, per tant, demostra que aquest mètode per a quantificar ramificacions és vàlid. En general, la producció d'aquest polímer en planta és un èxit atès que no presenta ramificacions que puguin alterar la conformació del PVAc i, així doncs, les seves propietats.

Finalment, la planta produeix el PVAc des de diferents reactors i això és possible que pugui afectar en el resultat final, encara que no hauria de ser així. Comparant els resultats obtinguts, el mètode seguit demostra que no hi ha pràcticament diferència entre les operacions que provenen de diferents reactors conclouent que la polimerització del PVAc i, d'igual manera, la possible formació de ramificacions, no es veu afectada pel reactor on es dugui a terme la producció del PVAc.

---

After the amount of results obtained by the GPC of the different types of polyvinyl acetate produced by Sekisui Specialty Chemicals Europe S.L. plant, many conclusions can be compiled regarding the project objective.

The method that has been performed using GPC has allowed us to see a great repeatability between most of the parameters that are obtained in each analysis. However, focusing the work on the polymer's ramifications, the calculated parameters related with this concept, it has been possible to see a good repeatability as well. This demonstrates that the methodology is suitable for assessing the degree of branching in any type of PVAc, as evidenced by the analysis of three distinct varieties.

Highlighting the structure of each type of PVAc, it has been shown that none of the three types analyzed present a structure with many ramifications due to the low values of  $\lambda$ . However, among the three types analyzed, lower  $\lambda$  values are obtained comparing E575 to the other two types. Since production of this type is done at low conversion rates, it is difficult to form ramifications in the polymer chain. Therefore, this method of quantifying ramifications is valid. The production of this plant polymer is a success because it does not present any ramifications that could alter the conformation of the PVAc and thus its properties.

Lastly, the plant produces PVAc from different reactors and this may affect the final result, although it should not. The method followed proves that there is no difference between the operations coming from different reactors. So, we can conclude that the polymerization of PVAc and the possible formation of branches are not affected by the reactor where the production of PVAc occurs.

## 10. Bibliografía

- (1) Nagarkar, R.; Patel, J. Polyvinyl Alcohol: A Comprehensive Study. *Acta Sci. Pharm. Sci.* **2019**, *4*, 34–44.
- (2) *Cromatografía por permeación de gel (GPC)*. <https://www.malvernpanalytical.com> (accessed 2023-04-13).
- (3) *Cromatografía de permeación en gel - GPC/cromatografía en gel - ANTITECK*. ANTITECK. <https://antiteck.com> (accessed 2023-04-22).
- (4) *OMNISEC | Sistema multidetector GPC SEC | Malvern Panalytical*. Malvern Panalytical. <https://www.malvernpanalytical.com> (accessed 2023-04-25).
- (5) Instruments, M. *Viscotek TDA 305 User Manual*; 2016. [www.malvern.com](http://www.malvern.com).
- (6) *What Is The Hydrodynamic Radius?* [www.malvern.com](http://www.malvern.com) (accessed 2023-04-26).
- (7) *Branching Calculations Using Triple Detection*; 2018. [www.malvern.com](http://www.malvern.com) (accessed 2023-04-28).
- (8) *Software OMNISEC para análisis GPC/SEC | Malvern Panalytical*. Malvern Panalytical. <https://www.malvernpanalytical.com> (accessed 2023-04-28).
- (9) Williams, K. *What is a dn/dc value and why is it important for GPC/SEC?*. Malvern Panalytical. <https://www.materials-talks.com> (accessed 2023-05-01).
- (10) Edam, R. *Comprehensive Characterization of Branched Polymers*, University of Amsterdam, 2013.
- (11) Williams, K. *Can GPC/SEC determine if my sample is branched?*. Malvern Panalytical. <https://www.materials-talks.com> (accessed 2023-05-02).
- (12) Podzimek, S. Characterization of Branched Polymers. In *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation*; John Wiley & Sons, Inc., 2011; pp 307–345.
- (13) *Characterizing Branched Copolymers Triple Detection Gel Permeation*; 2014. [www.malvern.com](http://www.malvern.com) (accessed 2023-05-02).
- (14) *Tetrahidrofurano, Multisolvent® para GPC, ACS, estabilizado con 250 ppm de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol (BHT)*; MSDS No. TE0228; Scharlau: Sentmenat, Barcelona, Spain, Jan 1, 2023.
- (15) *Acetato de polivinilo extrapuro*; MSDS No. 9154, CarlRoth: Karlsruhe, Alemania, Nov 22, 2021.

## 11.Anexo I

Tabla 14. Concentraciones calculadas y proporcionadas por la GPC de cada operación y análisis del tipo E103.

Nº Operación	Reactor	Repetición	C <sub>i</sub> calculada teórica (mg/mL)	C <sub>i</sub> calculada disolución (mg/mL)	C <sub>i</sub> calculada por GPC (mg/mL)
1653	204	1	10,015	9,960	10,9096
		2			10,9528
		3			11,0202
1660	204	1	9,839	9,785	11,3649
		2			11,4390
		3			10,500
1535	204	1	9,789	10,155	10,022
		2			10,175
		3			10,506
1690	204	1	9,780	9,725	10,564
		2			10,586
		3			9,693
1520	204	1	9,826	9,780	9,785
		2			9,795
		3			9,674
1551	204	1	9,785	9,745	9,646
		2			9,736
		3			10,622
1719	204	1	9,822	9,755	10,750
		2			10,613
		3			10,534
1727	204	1	9,804	9,745	10,468
		2			10,416
		3			10,350
1735	204	1	9,824	9,700	10,402
		2			10,587
		3			

Tabla 15. Concentraciones calculadas y proporcionadas por la GPC de cada operación y análisis del tipo E205.

Nº Operación	Reactor	Repetición	C <sub>i</sub> calculada teórica (mg/mL)	C <sub>i</sub> calculada disolución (mg/mL)	C <sub>i</sub> calculada por GPC (mg/mL)
<b>3917</b>	201	1	9,826	9,865	10,227
		2			10,170
		3			10,171
<b>3926</b>	204	1	9,801	9,835	10,724
		2			10,751
		3			10,769
<b>3532</b>	252	1	9,838	9,825	10,012
		2			10,001
		3			9,952
<b>3791</b>	204	1	9,809	9,755	9,746
		2			9,726
		3			9,726
<b>3603</b>	251	1	9,899	9,855	10,702
		2			10,382
		3			10,582
<b>3950</b>	201	1	9,820	9,790	10,846
		2			10,795
		3			10,778
<b>3957</b>	204	1	9,836	9,825	10,634
		2			10,564
		3			10,653

Tabla 16. Concentraciones calculadas y proporcionadas por la GPC de cada operación y análisis del tipo E575.

Nº Operación	Reactor	Repetición	C <sub>i</sub> calculada teórica (mg/mL)	C <sub>i</sub> calculada disolución (mg/mL)	C <sub>i</sub> calculada por GPC (mg/mL)
<b>1673</b>	252	1	9,788	9,745	10,450
		2			10,360
		3			10,227
<b>1674</b>	251	1	9,854	9,820	10,287
		2			10,273
		3			10,477
<b>1691</b>	252	1	9,905	9,735	10,291
		2			10,493
		3			10,031
<b>1700</b>	252	1	9,848	9,745	10,515
		2			10,530
		3			10,543
<b>1704</b>	251	1	9,874	9,825	10,349
		2			10,056
		3			9,824
<b>1708</b>	253	1	9,839	9,875	9,871
		2			9,818
		3			9,724
<b>1716</b>	251	1	10,023	9,920	9,286
		2			9,915
		3			9,822
<b>1718</b>	252	1	9,941	9,820	8,795
		2			9,422
		3			9,386
<b>1725</b>	251	1	9,861	9,700	9,386
		2			9,407
		3			9,309
<b>1732</b>	253	1	9,748	9,790	9,416
		2			9,305
		3			9,416
<b>1748</b>	253	1	9,805	9,980	9,514
		2			9,444
		3			9,431

Tabla 17. Resultados de las muestras del tipo E103 del poliacetato de vinilo obtenidos por la GPC.

Nº Operación (Reactor)	Repet.	$\overline{M}_n$ (Da)	$\overline{M}_w$ (Da)	$\overline{D}$	IV (dL/g)	Rh (nm)	$B_N$	$\lambda$
<b>1653 (204)</b>	1	23107	58144	2,516	0,347	6	0,290	0,0250
	2	23418	57920	2,473	0,350	6	0,279	0,0258
	3	21095	57640	2,732	0,350	6	0,244	0,0207
<b>1660 (204)</b>	1	20260	64092	3,163	0,364	7	0,322	0,0258
	2	22497	63331	2,815	0,360	7	0,346	0,0302
<b>1535 (204)</b>	1	24374	59349	2,435	0,345	6	0,313	0,0343
	2	25732	62834	2,442	0,361	7	0,308	0,0266
	3	27729	65122	2,349	0,361	7	0,426	0,0391
<b>1690 (204)</b>	1	23876	52768	2,210	0,332	6	0,215	0,0198
	2	28551	55063	1,929	0,339	6	0,300	0,0263
	3	27447	53682	1,956	0,337	6	0,204	0,0186
<b>1520 (204)</b>	1	20197	59123	2,927	0,354	6	0,306	0,0264
	2	23919	59010	2,467	0,354	7	0,284	0,0239
	3	20408	59751	2,928	0,352	6	0,397	0,0315
<b>1551 (204)</b>	1	19602	60403	3,081	0,357	7	0,327	0,0294
	2	25599	63932	2,497	0,365	7	0,514	0,0456
	3	17484	64039	3,663	0,364	7	0,559	0,0476
<b>1719 (204)</b>	1	22556	52027	2,307	0,328	6	0,279	0,0245
	2	20518	52005	2,535	0,326	6	0,347	0,0276
	3	24011	51811	2,158	0,325	6	0,281	0,0248
<b>1727 (204)</b>	1	20318	52516	2,585	0,333	6	0,343	0,0245
	2	26594	54793	2,060	0,333	6	0,438	0,0377
	3	23833	54376	2,282	0,331	6	0,485	0,0435
<b>1735 (204)</b>	1	26934	56466	2,096	0,337	6	0,471	0,0413
	2	26193	54257	2,071	0,338	6	0,202	0,0166
	3	26280	55635	2,117	0,335	6	0,346	0,0297

Tabla 18. Resultados de las muestras del tipo E205 del poliacetato de vinilo obtenidos por la GPC.

Nº Operación (Reactor)	Repet.	$\overline{M}_n$ (Da)	$\overline{M}_w$ (Da)	$\overline{D}$	IV (dL/g)	R <sub>h</sub> (nm)	B <sub>N</sub>	$\lambda$
<b>3917</b> <b>(201)</b>	1	31955	93213	2,917	0,475	8	0,406	0,0296
	2	33601	92321	2,748	0,476	8	0,345	0,0244
	3	31109	92558	2,975	0,473	8	0,512	0,0344
<b>3926</b> <b>(204)</b>	1	26628	92327	3,467	0,478	8	0,460	0,0291
	2	26440	92767	3,509	0,480	8	0,504	0,0336
	3	30504	92681	3,038	0,476	8	0,505	0,0323
<b>3532</b> <b>(252)</b>	1	32529	80329	2,465	0,434	8	0,487	0,0274
	2	33995	79817	2,348	0,435	8	0,363	0,0235
	3	29277	81333	2,778	0,434	8	0,485	0,0338
<b>3791</b> <b>(204)</b>	1	37490	90177	2,405	0,474	8	0,434	0,0236
	2	39163	90121	2,301	0,474	8	0,461	0,0238
	3	42130	90941	2,159	0,470	8	0,516	0,0283
<b>3603</b> <b>(251)</b>	1	39628	89465	2,258	0,467	8	0,432	0,0275
	2	27580	90100	3,267	0,470	8	0,497	0,0356
	3	30979	89259	2,881	0,469	8	0,490	0,0286
<b>3950</b> <b>(201)</b>	1	37008	92608	2,502	0,483	8	0,455	0,0242
	2	35850	93121	2,598	0,483	8	0,455	0,0317
	3	37755	92506	2,450	0,485	8	0,410	0,0241
<b>3957</b> <b>(204)</b>	1	49413	95489	1,932	0,492	9	0,379	0,0228
	2	50861	98500	1,937	0,491	9	0,577	0,0436
	3	45331	96093	2,120	0,489	9	0,444	0,0275

Tabla 19. Resultados de las muestras del tipo E575 del poliacetato de vinilo obtenidos por la GPC.

Nº Operación (Reactor)	Repet.	$\overline{M}_n$ (Da)	$\overline{M}_w$ (Da)	$\overline{D}$	IV (dL/g)	Rh (nm)	B <sub>N</sub>	$\lambda$
<b>1673</b> <b>(252)</b>	1	337467	460297	1,364	1,590	22	0,419	0,0035
	2	336061	458354	1,364	1,593	22	0,418	0,0033
	3	327226	458255	1,400	1,583	22	0,424	0,0036
<b>1674</b> <b>(251)</b>	1	332168	454564	1,368	1,566	22	0,390	0,0033
	2	318250	451080	1,417	1,568	22	0,432	0,0037
	3	337317	453642	1,345	1,567	22	0,413	0,0036
<b>1691</b> <b>(252)</b>	1	342073	477664	1,396	1,639	23	0,464	0,0036
	2	358090	474375	1,325	1,632	22	0,488	0,0038
	3	337456	476928	1,413	1,638	22	0,413	0,0030
<b>1700</b> <b>(252)</b>	1	359745	484244	1,346	1,650	23	0,434	0,0034
	2	349544	481365	1,377	1,650	23	0,447	0,0034
	3	345672	480620	1,390	1,649	23	0,458	0,0033
<b>1704</b> <b>(251)</b>	1	333595	463090	1,388	1,603	22	0,341	0,0028
	2	349871	464444	1,327	1,608	22	0,332	0,0026
	3	331307	464228	1,401	1,604	22	0,378	0,0030
<b>1708</b> <b>(253)</b>	1	305412	433166	1,418	1,523	21	0,494	0,0042
	2	291405	432070	1,483	1,520	21	0,481	0,0041
	3	290446	431308	1,485	1,520	21	0,437	0,0037
<b>1716</b> <b>(251)</b>	1	328921	471388	1,433	1,623	22	0,518	0,0040
	2	330969	464429	1,403	1,623	22	0,364	0,0027
	3	323721	464075	1,434	1,611	22	0,340	0,0027
<b>1718</b> <b>(252)</b>	1	358375	482349	1,346	1,640	23	0,442	0,0037
	2	359272	474803	1,322	1,629	22	0,381	0,0029
	3	357044	476525	1,335	1,641	23	0,366	0,0028
<b>1725</b> <b>(251)</b>	1	333426	465542	1,396	1,607	22	0,448	0,0035
	2	316826	460643	1,454	1,598	22	0,415	0,0032
	3	331648	462842	1,396	1,602	22	0,454	0,0036
<b>1732</b> <b>(253)</b>	1	289823	431054	1,487	1,527	21	0,466	0,0039
	2	312882	437018	1,397	1,528	21	0,446	0,0040
	3	293989	431516	1,468	1,521	21	0,449	0,0039
<b>1748</b> <b>(253)</b>	1	359938	499224	1,387	1,694	23	0,424	0,0032
	2	383347	502177	1,310	1,695	23	0,358	0,0028
	3	369614	502801	1,360	1,700	23	0,460	0,0035