

CASA ABIERTA AL TIEMPO

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

“ESTUDIO FISICOQUIMICO DE POLISILANOS Y POLISILOXANOS EN  
DISOLUCION”

TESIS QUE PRESENTA

JOSE ANTONIO VILLEGAS GASCA

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

DICIEMBRE DE 1998

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE FISICA

**ESTUDIO FISICOQUIMICO  
DE  
POLISILANOS Y POLISILOXANOS  
EN DISOLUCION**

**JOSE ANTONIO VILLEGAS GASCA**

## H. MIEMBROS DEL JURADO

PRESIDENTE.....DR. RICARDO VERA GRAZIANO  
SECRETARIO.....DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ  
VOCAL.....DRA. JUDITH MA. DE LOURDES CARDOSO MARTINEZ  
VOCAL.....DR. ROGELIO RODRIGUEZ TALAVERA  
VOCAL.....DR. ANTONIO MARTINEZ RICHIA

## DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

Esta tesis fue realizada en el Area de Polímeros del Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa (UAMI), con la importante colaboración por parte de la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato (FQUG).

El apoyo de la Universidad de Guanajuato, a través de la Coordinación de Superación del Personal Académica (COSUPERA), hizo posible mi estancia en la UAMI para llevar a cabo el Programa Doctoral. Por tal motivo, para ella mi mayor agradecimiento.

Al inicio y durante el desarrollo del Proyecto Doctoral, el apoyo por parte de las autoridades de la FQUG para permanecer dentro del Programa de Superación Académica fue de vital importancia. Por tal razón, mi agradecimiento al Ing. Francisco Barajas Arredondo, al Q. Fernando de J. Amézquita L., y al Dr. José de Jesús García Soto. Un agradecimiento muy especial a la M. C. Silvia Alvarez Bruneliere por su invitación para ingresar a laborar en la FQUG.

Durante mi estancia en la UAMI (Maestría y Doctorado), tuve la fortuna de tener como profesores y vecinos de pasillo a investigadores mexicanos de gran prestigio; a estas personas agradezco de manera especial sus enseñanzas, comentarios y críticas así como, en la mayoría de los casos, su cordialidad. Con especial mención para el Dr. Leopoldo García Colín, Dr. Eliezer Braun, Dr. Eduardo Piña, Dr. Roberto Alexander, Dr. Angel Manzur, Dra. Judith Cardozo, Dr. Humberto Vázquez, y Dr. Rogelio Rodríguez.

En el desarrollo del trabajo experimental conté con el apoyo del M. C. Raúl Montiel y de la Fis. Luciana Rubio, que me transmitieron sus experiencias que ayudaron, en gran medida, a resolver los problemas que se me presentaron en el funcionamiento del Cromatógrafo de Permeación en Gel (GPC). Para ellos mi agradecimiento.

Agradezco al Dr. Manuel Fernandez Guasti, del Area de Optica Cuántica del Departamento de Física de la UAMI, las facilidades para la utilización del láser de Nd:YAG y del espectrómetro Cerny-Furner.

En Guanajuato, contar con los consejos y amistad del Dr. Jorge Cervantes J., fue de gran importancia para llevar a feliz término la elaboración de este trabajo de investigación. Cabe resaltar, que prácticamente todos los experimentos de espectroscopía de resonancia magnética nuclear fueron realizados por el Dr. Cervantes en la FQUG.

En el seno familiar contar con mis sobrinos, Manuel Alejandro y Jesús Antonio se constituyó en un aliciente que siempre estuvo presente. Para ellos y para el resto de mis sobrinos, mi mayor dedicatoria.

Tener la fortuna de contar con una familia tan numerosa, como la mía, resultó en encontrar en todo momento un apoyo irrestricto y desinteresado de parte de sus integrantes. En esta dedicatoria va expresado mi agradecimiento y gratitud para mis hermanos (Alejandro, Manuel, Concepción, Francisco, Martha, Héctor, Daniel, Roberto, Ma. Del Socorro, Jesús, y Guadalupe), y en forma muy especial hacia mis padres: Alejandro y María Dolores (siempre los voy a querer y nunca los olvidare).

Agradezco a CONACYT la beca otorgada (1995-1998) para la realización de los estudios de doctorado.

Dedico esta tesis a mi asesor, Dr. Roberto Olayo González, que me orientó durante estos años. En esta tesis se ven cristalizados casi 7 años de trabajo conjunto con el Dr. Olayo (incluyendo la maestría), al que agradezco de manera especial sus enseñanzas y críticas constantes, que hicieron muy provechosa mi estancias de trabajo en el Area de Polímeros de la UAMI.

Dedico esta tesis a mis compañeros y amigos del Area de Polímeros de la UAMI (Toño Arcos, Donato, Mario Flores, Andrómeda, Jorge Herrera, Pastora, José Luis Rangel, Juan Coreño, Genoveva, Alina, Alma Rosa, Juan Morales), igualmente a mis compañeros y amigos de la FQUG (Bartolo Caudillo, Edmundo Hernández, Paco Barajas, Manuel Villanueva, José Luis Mata, Alberto Aguilera, Pablo Herrera, Juan Manuel Vázquez) y, por supuesto, a la respectiva esposa de cada uno de Ellos.

## INDICE

I.-	PROLOGO.....	10
II.-	INTRODUCCION	
2.1	Generalidades sobre las propiedades de los polisilanos y de los polisiloxanos....	14
2.1.1	Polisilanos.....	14
2.1.1.1	Propiedades de los polisilanos.....	14
2.1.1.2	Fotodegradación de los polisilanos.....	16
2.1.1.3	Estudios sobre la fotodegradación de los polisilanos.....	19
2.1.2	Polisiloxanos.....	22
2.1.2.1	Propiedades de los polisiloxanos.....	23
2.1.2.2	Propiedades inusuales del poli(dimetilsiloxano) (PDMS).....	25
2.1.2.3	Estudios sobre las propiedades de los polisiloxanos.....	27
2.2	Objetivos específicos del trabajo de investigación.....	31
III.-	DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1	Estudio de la fotodegradación del poli(fenilmetilsilano) (PFMS) y del poli(n-propilmetilsilano-co-isopropilmetilsilano) (PNCIS).....	33
3.1.1	Materiales utilizados.....	33
3.1.2	Fuentes de radiación.....	35
3.1.3	Descripción de los experimentos de fotodegradación.....	37
3.1.4	Técnicas de caracterización.....	38
3.1.4.1	Difracción de rayos-x.....	38
3.1.4.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).....	39
3.1.4.3	Descripción del sistema acoplado de Cromatografía de Permeación en Gel con un detector de Dispersión de Luz (GPC/LS).....	41
3.1.4.4	Espectroscopia de Infrarrojo (IR,) de Ultravioleta (UV), y de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , y $^{29}\text{Si}$ .....	52

3.2	Estudio sobre algunas propiedades de polisiloxanos con diferente cadena lateral en disolución.....	60
3.2.1	Materiales utilizados.....	60
3.2.2	Descripción de los experimentos.....	60
3.2.3	Mediciones.....	62
3.2.3.1	Medición del cambio en el índice de refracción con la concentración ( $dn/dc$ ) a través de la técnica de refractometría diferencial (TRD).....	62
3.2.3.2	Medición del peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ), promedio del cuadrado del radio de giro ( $\langle r_g^2 \rangle$ ) y del segundo coeficiente del virial ( $A_2$ ) a través de la técnica de GPC/LS.....	63
IV.-	<b>ANÁLISIS POR LA TÉCNICA DE GPC/LS DE LOS PRODUCTOS DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL PFMS</b>	
4.1.	Fotodegradación del PFMS utilizando una lámpara comercial de Hg.....	65
4.2.	Fotodegradación del PFMS utilizando un láser de Nd:YAG.....	74
V.-	<b>ANÁLISIS DEL FOTOBLANQUEO ESPECTRAL INDUCIDO POR RADIACIÓN UV DEL PNCIS EN DISOLUCIÓN</b>	
5.1	Caracterización del PNCIS.....	81
5.2	Fotodegradación inducida con lámpara UV.....	83
5.2.1	Análisis de la disminución del peso molecular durante la fotodegradación.....	83
5.2.2	Análisis del proceso de rompimiento de cadena durante la fotodegradación.....	90
5.2.3	Análisis de la composición durante la fotodegradación.....	97
VI.	<b>ESTUDIO SOBRE EL EFECTO DEL VOLUMEN EXCLUIDO SOBRE LAS DIMENSIONES NO PERTURBADAS DE POLISILOXANOS CON DIFERENTE CADENA LATERAL</b>	
6.1	Interés por el estudio de las propiedades de los polisiloxanos con diferente cadena lateral en disolución.....	102
6.2	Obtención del índice de refracción, cambio en el índice de refracción con la concentración ( $dn/dc$ ), y $M_w$ de los polisiloxanos estudiados.....	103

6.3	Análisis del poli(dimetilsiloxano) PDMS.....	104
6.4	Análisis del poli(dietilsiloxano) (PDES), poli(metilhexilsiloxano) (PMHS), y poli(metilhexadecilsiloxano) (PMHDS).....	112
6.5	Análisis del poli(metilfenilsiloxano) (PFMSI).....	119
VII.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		124
APENDICE.....A: Propiedades electrónicas de los polisilanos .....		127
APENDICE.....B: Descripción de los proceso de rompimiento y entrecruzamiento en polímeros.....		132
APENDICE.....C: Análisis teórico de la relación entre la conformación global del polímero y el segundo coeficiente del virial.....		138
APENDICE.....D: Ponencias y publicaciones generadas de esta investigación.....		142
BIBLIOGRAFIA.....		144



**“ESTUDIO FISICOQUIMICO  
DE POLISILANOS Y POLISILOXANOS EN DISOLUCION”**

**ASESOR: DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ**

## **CAPITULO I**

### **PROLOGO**

## **I.- PROLOGO.**

La química y tecnología de los polímeros forman una de las áreas más importante de la ciencia de los materiales. Este campo influye sobre una gran cantidad de aspectos de la vida moderna, desde la tecnología electrónica, la medicina, el ancho campo de las fibras, películas, y elastómeros; cabe destacar que sobre estos últimos materiales cada día se tiene una mayor dependencia tecnológica. La mayoría de los materiales mencionados resultan ser polímeros orgánicos. A pesar de la enorme importancia de estos polímeros, ha crecido fuertemente la atención hacia polímeros que contienen al la vez elementos inorgánicos y componentes orgánicos. La incorporación de elementos inorgánicos en la cadena principal del polímero puede cambiar considerablemente las propiedades del material. Los elementos inorgánicos pueden tener valencia diferente a la del átomo del carbón, y esto trae como consecuencia que el número de grupos laterales unidos a la cadena principal puede ser diferente. Este hecho afecta la flexibilidad de la macromolécula, su habilidad para reaccionar con ciertos agentes químicos, su estabilidad a altas temperaturas, y sus interacciones con disolventes y con otras moléculas de polímero. Por lo anterior, el campo de los polímeros inorgánicos provee una oportunidad para una expansión del conocimiento fundamental y, al mismo tiempo, para el desarrollo de nuevos materiales, que tendrían un aporte importante en el avance tecnológico. En la actualidad, la mayoría de los polímeros inorgánicos están basados sobre algunos elementos que se encuentran dentro de la región de la Tabla Periódica conocida como las series de los “Grupo Principales o Representativos”. Estos elementos ocupan los grupos III, IV, y VI e incluye elementos tales como el silicio, germanio, estaño, fósforo, y azufre. De estos elementos, los polímeros de silicio han recibido la mayor atención, puesto que la concatenación extensiva de átomos de silicio permite actualmente desarrollos tecnológicos de gran potencial.

Dos clases de polímeros sintéticos de silicio son comercialmente importantes: los polisilanos, en los cuales la cadena principal del polímero está constituida completamente de átomos de silicio, y los polisiloxanos, con cadena del polímero constituida de átomos alternados de silicio y oxígeno. El desarrollo de la investigación sobre polisilanos marca dos etapas: la primera inicia con Kipping (1919) con la síntesis del poli(difenilsilano), cuya caracterización no fue llevada a cabo; posteriormente en 1949 Charles Burkhard reportó la síntesis del poli(dimetilsilano), que resultó ser un polvo blanco prácticamente insoluble en

disolventes orgánicos. La segunda etapa se da a partir de 1981, año en el cual West y colaboradores describen la preparación de un copolímero soluble a partir del metilfenildiclorosilano y dimetildiclorosilano que llamaron polisilastireno por su similitud con su homólogo orgánico, presentándose con ésto un fuerte resurgimiento en el estudio de los polisilanos. Estos estudios se orientaron básicamente a investigar el comportamiento, la constitución excepcional, y a las potenciales aplicaciones tecnológicas.

Los polisilanos pueden ser utilizados en cerámica como precursores de  $\beta$ -carburo de silicio ( $\beta$ -SiC), como fotoiniciadores para proceso de polimerización de monómeros vinílicos, y como materiales fotosensibles utilizados en la microelectrónica y fotoconductores para electrofotografía, entre otras. De estas dos últimas aplicaciones surge la gran importancia de estudiar los procesos fotoquímicos en polisilanos. En el trabajo desarrollado dentro del Programa Doctoral, el análisis de la fotodegradación del poli(fenilmetilsilano) (PFMS) y del poli(n-propilmetilsilano-co-isopropilmetilsilano) (PNCIS) ha sido de especial interés, y en él se basa parte importante de la investigación realizada. El estudio del comportamiento ante irradiación UV de estos materiales es necesario para obtener un mayor conocimiento sobre sus propiedades espectrales y fotoquímicas. Estas propiedades tienen una gran influencia sobre las potenciales aplicaciones tanto del PFMS como del PNCIS.

Con respecto a los polisiloxanos, éstos son compuestos organometálicos de silicio cuyas estructuras son muy similares a la de los silicatos. El desarrollo en la investigación de los polisiloxanos ha tenido una tendencia creciente desde que en 1937 Adrianov identificó compuestos con estructura  $(R_2SiO)_n$ . En 1943 se obtienen los primeros productos comerciales basados en el polidimetilsiloxano. Hacia 1960 E. Rochow de la Compañía General Electric y R. Muller de la VEB Silikon-Chemie descubren el llamado "Proceso Directo", en el cual se hace reaccionar cloruro de metilo con silicio elemental catalizado por cobre. En 1965 aparecen los primeros polisiloxanos cíclicos. En la década de los 80's se presenta un gran auge en la elaboración de los llamados Copolímeros Avanzados de Silicón, como por ejemplo los silicón-fluorocarbonados (Dupont, Toyota Central Lab.). En 1993, Churchill y Beachley desarrollaron los llamados ciclosiloxanos de ligante tipo éter-corona (crown-ether). En la actualidad se sigue desarrollando una intensa investigación encaminada a encontrar la óptima relación entre la estructura del polisiloxano y sus

propiedades (conformación, peso molecular,  $T_g$ , viscosidad,...). De hecho, en gran medida, el “renacimiento” en el estudio de los polisiloxanos se basa en aspectos estructurales y conformacionales; sobre todo en aquellos nuevos material que, basados en siloxanos, han sido sintetizados.

Las solas propiedades físicas de los polisiloxanos los hacen polímeros de gran interés tanto para su investigación como para sus potenciales aplicaciones. Una de las características estructurales más importante de la cadena siloxano es su alta flexibilidad, las modificaciones a ésta tiene efectos impredecibles sobre una gran variedad de propiedades físicas del polímero, tanto en el estado sólido como en disolución. Los polisiloxanos constituyen una familia de los polímeros de silicio para ser estudiados en términos de su flexibilidad torsional. La naturaleza de los grupos laterales unidos a los átomos de silicio juega un papel relevante en los cambios conformacionales, tanto en el estado sólido como en disolución. Como parte del trabajo desarrollado, se llevó a cabo un estudio sobre el efecto del volumen excluido en algunas propiedades de los polisiloxanos con diferente cadena lateral en disolución.

La utilización de la técnica de GPC/LS permitió dar un seguimiento al comportamiento del peso molecular, masa, polidispersidad, tamaño molecular, y conformación (en el caso del PFMS) durante la fotodegradación de los polisilanos. Esta técnica, complementada con otras, resultó ser fundamental en la caracterización de los productos de la fotodegradación. Por otra parte, la técnica de GPC/LS también nos proporcionó información experimental de utilidad en el estudio de las interacciones polímero-disolvente de polisiloxanos con diferente cadena lateral.

Uno de los objetivos de esta tesis doctoral, fue el de impulsar el proyecto de investigación sobre polímeros de silicio en la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato (FQUG), el cual tiene sus inicios en 1989. Este proyecto forma parte del desarrollo de investigación básica (dentro del Programa de Investigación en Química y Tecnología de silicio de la FQUG), que se lleva a efecto desde 1981. El llegar a consolidar un grupo de investigadores con entrenamiento en la física y química de los polímeros de silicio (particularmente en la síntesis y caracterización) ha sido una prioridad permanente de dicho programa. Esta prioridad fue en todo momento una motivación especial para el desarrollo de este trabajo de investigación.

## **CAPITULO II**

### **INTRODUCCION**

## **II.- INTRODUCCION.**

### **2.1 Generalidades sobre las propiedades de los polisilanos y polisiloxanos.**

Una breve descripción sobre las características estructurales, sobre algunas propiedades y sus aplicaciones asociadas de los polisilanos y polisiloxanos, será presentada en este capítulo. Se hace énfasis en las propiedades electrónicas de los polisilanos y conformacionales de los polisiloxanos. Sobre estos materiales también se incluye una breve reseña bibliográfica. Al final del capítulo se presentan los objetivos específicos de este trabajo de investigación.

#### **2.1.1 Polisilanos.**

Los polisilanos tienen la estructura química  $[-SiRR']_n$ , en la cual R y R' pueden ser grupos arilo o alquilo y R puede ser el mismo que R'. Esta estructura, que presentan los polisilanos, los hace diferentes de otros importantes polímeros inorgánicos como son los polisiloxanos y los polifosfazenos, en los cuales la cadena principal del polímero es hetero-atómica. Estructuralmente los polisilanos son más semejantes a los polímeros orgánicos homo-atómicos tales como las poliolefinas. Sin embargo, por el hecho de que las unidades en la cadena principal son todos átomos de silicio, los polisilanos exhiben propiedades completamente excepcionales. Una de ellas es la deslocalización significativa de los electrones a lo largo de la cadena principal del polímero. La mayoría de las propiedades importantes de los polisilanos provienen de esta movilidad de los electrones sigma.

##### **2.1.1.1 Propiedades de los polisilanos**

Por lo general, en la síntesis de polisilanos, diorganodichlorosilanos se tratan con sodio metálico en un disolvente inerte, a temperatura  $T > 100^{\circ}C$ , siguiendo esencialmente el método original de Burkhard [1]. De esta forma se obtienen homopolímeros y copolímeros. Compuestos cíclicos y algunos otros oligómeros son también productos además del polímero de alto peso molecular; en varios procesos de síntesis, los oligómeros resultan ser el producto dominante [2]. Las reacciones que dan lugar a la formación de los polisilanos parecen ser complejas. En estas reacciones, la condensación puede darse parcialmente sobre o cerca de la superficie de sodio, y parcialmente en la disolución. La

complejidad de la condensación se refleja en el hecho de que frecuentemente se obtiene una distribución del peso molecular bimodal, lo cual puede ser observado en el cromatograma obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) del polisilano.

Dependiendo de la naturaleza del grupo lateral, los polisilanos presentan una gran variedad en sus propiedades. Han sido obtenidos materiales con temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) desde de  $-76^\circ\text{C}$  y hasta arriba de  $120^\circ\text{C}$ . Por eso, estos polímeros pueden ser desde elastómeros hasta sólidos quebradizos. Los homopolímeros dimetil, y otros polisilanos con grupos laterales muy pequeños son altamente cristalinos e insolubles. En general la sustitución de un grupo lateral por un grupo arilo tiende a elevar la  $T_g$  del polímero. Por lo general, los polisilanos son térmicamente estables a  $T > 250^\circ\text{C}$ . El Análisis Termogravimétrico (TGA) ha demostrado que, debajo de esta temperatura, la pérdida de masa es insignificante. Esta estabilidad térmica es consistente con las energías de enlace para el Si-Si (80 Kcal/mol) y para el C-Si (90 Kcal/mol) [3].

Para homopolímeros con grupos laterales no-simétricos preparados por acoplamiento tipo Wurtz, la resonancia de  $^{29}\text{Si}$  muestra una banda ancha la cual es característica de una distribución atáctica [4]. Sin embargo, esto aparentemente no es cierto para polímeros con grupos laterales aromáticos unidos a la cadena principal, tal como es el caso del poli(fenilmetilsilano) (PFMS) donde las señales del pico, dentro del multiplete de silicio, sugiere un agrupamiento no al azar de los estereocentros en el polímero [5]. El análisis estructural de copolímeros es más complejo debido a la necesidad de determinar la secuencia de los monómeros así como la configuración de los estereocentros. Basándose en un conjunto limitado de datos, se ha sugerido que los copolímeros formados de comonómeros con grupos laterales dialquilos son esencialmente copolímeros al azar, mientras que aquellos obtenidos a partir de la condensación de metilfenildiclorosilano y dialquildiclorosilano tienden a formar más bien estructuras en bloque [5, 6].

Algunos polisilanos han sido previamente estudiados por métodos de dispersión de luz (LS) [7]. Los resultados obtenidos muestran que los polisilanos pueden adquirir valores en el peso molecular del orden de millones de daltons. En cuanto a la conformación, los polisilanos forman ovillos al azar en disolución, pero resultados recientes mostraron que ellos presentan un valor relativamente grande de la longitud de persistencia, con lo cual se



reduce su flexibilidad. Por tal razón, los polisilanos pueden ser polímeros semiflexibles, es decir, con propiedades intermedias entre varilla rígida y ovillo altamente flexible [2].

La deslocalización de los electrones- $\sigma$  en polisilanos es evidente a partir de su espectro de absorción ultravioleta (UV). Los polisilanos muestran fuertes bandas de absorción UV dentro del intervalo de  $\lambda = 300$  a  $\lambda = 350$  nm. Algunos ejemplos se presentan en la Fig. 1. Los resultados tanto teóricos como experimentales sugieren que el incremento en la absorción máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) (batocromismo) se debe a un aumento en la población de la conformación completamente planar (TT) a lo largo de la cadena -Si-Si-Si-Si- [8]. Para poli(di-n-alkilsilano)s en disolución a temperatura ambiente, el valor de  $\lambda_{\text{máx}}$  está entre los 305 y 315 nm. Con el incremento en la longitud de la cadena principal, la  $\lambda_{\text{máx}}$  se mueve a valores de menor energía, como se muestra en la Fig. 2. Eventualmente  $\lambda_{\text{máx}}$  llega a un valor constante cuando el número de átomos de silicio a lo largo de la cadena principal es mayor de aproximadamente 40 [2]. Un gran número de polisilanos presentan comportamiento termocrómico reversible, tanto en el estado sólido como en disolución, con  $\lambda_{\text{máx}}$  usualmente desplazándose a valores mayores en la longitud de onda a medida que la temperatura se va disminuyendo. Este efecto probablemente resulta de un aumento en la proporción de conformaciones TT a bajas temperaturas. En algunos casos, dependiendo de la naturaleza del grupo alquilo y del disolvente, ocurren desplazamientos discontinuos en  $\lambda_{\text{máx}}$  sobre un intervalo relativamente angosto de temperaturas. La deslocalización  $\sigma-\sigma^*$ , que se presenta en los enlaces Si-Si a lo largo de la cadena principal del polisilano, le da propiedades físicas especiales, tales como absorción electrónica fuerte, conductividad, fotoconductividad, fotosensibilidad, entre otras; estas propiedades son de gran importancia para muchas de las aplicaciones tecnológicas de los polisilanos. Debido a la importancia que juegan las propiedades electrónicas en el proceso de fotodegradación de los polisilanos, éstas son analizadas con mayor detalle en el Apéndice-A.

#### **2.1.1.2 Fotodegradación de los polisilanos**

Aunque los polisilanos poseen una estructura que está formalmente saturada, la cadena principal del polímero se comporta como un intenso cromóforo por lo que presentan bandas de absorción en la región del ultravioleta cercano (UV-cercano). Cuando los polisilanos son irradiados dentro de esta región, sufren una rápida degradación fotoquímica

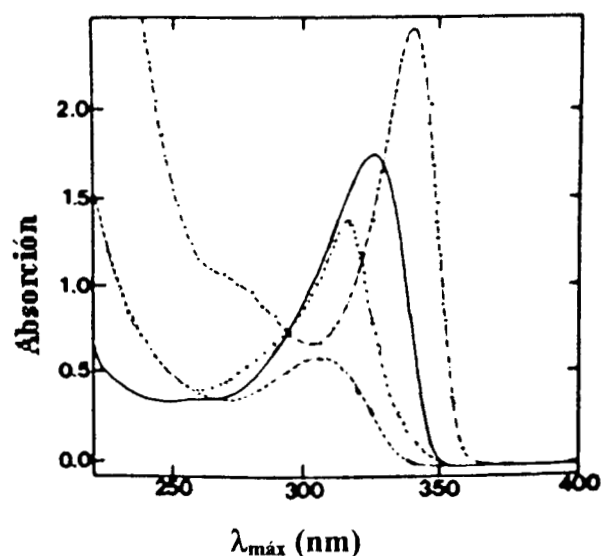


Fig. 1 Espectro de absorción ultravioleta de algunos polisilanos: - - - poli(fenilmetilsilano), — poli(ciclo-hexilmetilsilano), ..... poli(n-hexilmetilsilano), - · - · poli(n-dodecilmetilsilano). Tomada de la referencia [2].

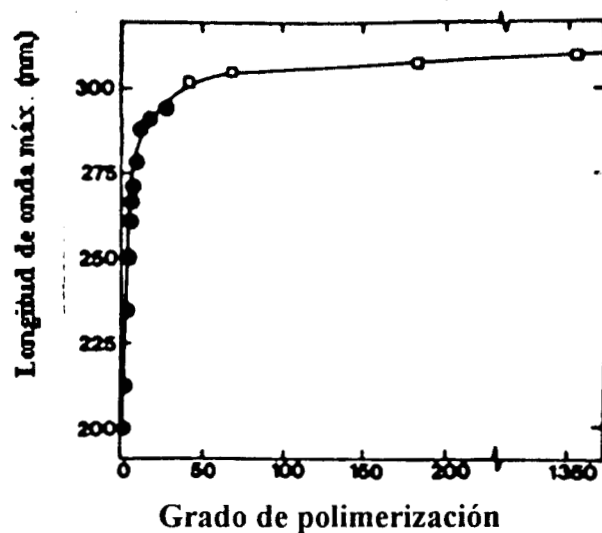


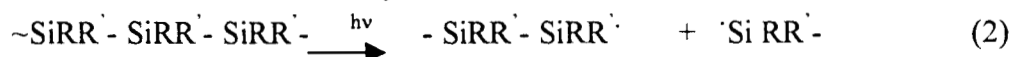
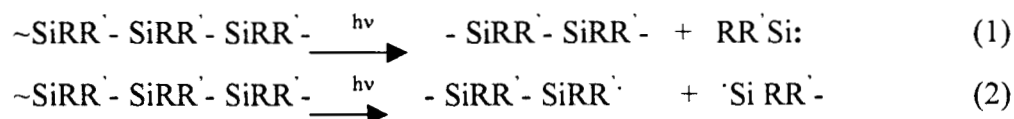
Fig. 2 Máxima absorción ultravioleta como una función de la longitud de la cadena para poli(dialquilisilano)s. •, oligómeros tipo  $M(SiM_2)M$ ; °, para  $(n-C_{12}H_{25}SiM)_n$ . M = grupo metilo. Tomada de la referencia [2].

Como resultado de la dependencia de las propiedades espectrales en la absorción UV sobre el grado de polimerización, se podría anticipar que los polisilanos experimentan rompimientos en la cadena cuando son irradiados con luz UV; bajo esta condiciones se observa un fenómeno de fotoblanqueo espectral. Este da lugar a una disminución en la

longitud de la cadena, con lo cual se da un corrimiento al azul de la  $\lambda_{\text{máx}}$  acompañado de una disminución en el coeficiente de extinción ( $\epsilon$ ) [9]. Experimentos de GPC de muestras irradiadas confirman el rompimiento de la cadena y por tanto la disminución del peso molecular. En el proceso fotoquímico de los polisilanos, el proceso de fotorompimiento usualmente es el proceso principal, especialmente cuando la irradiación se lleva a cabo en presencia de aire o en disolución; pero polisilanos con grupos laterales arilos también presentan fracciones importantes de polímero entrecruzado (fotoentrecruzamiento) [2]. Los rendimientos cuánticos, que se definen como la razón entre el número de reacciones fotoquímicas de algún tipo (por ejemplo, rompimiento o entrecruzamiento) y el número de fotones absorbidos, para estos procesos en disolución son altos, entre 0.20 y 0.97, dependiendo de la naturaleza de los grupos laterales. Por ejemplo, el rendimiento cuántico para rompimiento,  $\Phi(s)$ , en disolución es alto para el PFMS, el cual es de 0.97; mientras que para  $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SiM})_n$  es de 0.20. Aparentemente los grupos fenilo hacen al polímero más fotosensible, pero la razón de esta diferencia no ha sido bien entendida. Sobre estos mismos materiales, también se observa que el entrecruzamiento para  $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SiM})_n$  no es importante, puesto que el rendimiento cuántico para este proceso,  $\Phi(x)$ , es prácticamente cero; no así para el PFMS que tiene un valor de  $\Phi(x) = 0.12$  [2]. Los valores de los rendimientos cuánticos,  $\Phi(s)$  y  $\Phi(x)$ , para la película sólida de PFMS son mucho menores que los que se obtienen en disolución, posiblemente debido a los efectos de “caja” que se presentan en el sólido, los cuales impiden un libre movimiento de los extremos de la cadena. Similarmente, el valor de la razón  $\Phi(s)/\Phi(x)$  disminuye en el estado sólido. Con la finalidad de que se tenga una idea más clara sobre los procesos de rompimiento y entrecruzamiento en polímeros, una descripción más detallada es presentada en el Apéndice-B.

Trefones III y colaboradores [10] son los primeros en presentar evidencia de que la causa de una rápida fotodegradación en el peso molecular se debe a rompimiento homolítico en la cadena principal para producir radicales polisililo, los cuales extraen átomos de hidrógeno para dar lugar a disilanos,  $\text{H}(\text{SiRR}')_2\text{H}$ , y fragmentos de trisilano cuando la irradiación se lleva a cabo a 254 nm, longitud a la cual todas las cadenas de polisilano absorben. Experimentos de atrapamiento con trietilsilano ( $\text{SiEt}_3$ ), demostraron que el rompimiento homolítico no es el único proceso fotoquímico importante, puesto que

una gran cantidad de monómeros dialquilsilano ( $RR'Si$ ) fueron también atrapados [10]. Puesto que la energía de un fotón a 254 nm es de 112.5 kcal/mol y la energía del estado singlete excitado es de 85-90 Kcal/mol, entonces la energía de aquel es demasiado baja para originar una ruptura simultánea de dos enlaces Si-Si con la formación de ambos, un radical silileno ( $RR'Si\cdot$ ) y dos radicales sililo ( $2 RR'Si\cdot$ ) con la absorción de un simple fotón; posiblemente una competencia entre ambas reacciones se presenta durante el proceso fotoquímico. En la primera de estas reacciones (1) se da la extracción de silileno la cual solamente acorta la cadena del polímero por una unidad y no afecta significativamente el peso molecular (depimerización); en la otra (2) se presenta rompimiento homolítico, el cual hace disminuir en forma significativa el peso molecular (rompimiento al azar).



Ambos procesos han sido bien estudiados para oligosilanos de bajo peso molecular. En adición a esta evidencia química, se han propuesto algunos posibles mecanismos para la fotodegradación de polisilanos [10, 11]. Basados en las características electrónicas mencionadas, los polisilanos tienen varias de las propiedades necesarias para ser potencialmente utilizados como materiales fotosensibles del tipo positivo; éstas son: eficiente fotorompimiento de cadena, fuerte absorción en el UV-cercano, y propiedades de fotoblanqueo [9].

### 2.1.1.3 Estudios Sobre la Fotodegradación de los polisilanos.

Como se mencionó anteriormente, una gran cantidad de polisilanos exhiben el fenómeno del termocromismo. En este fenómeno, la relación entre cambios conformacionales en disolución y el proceso de agregación y formación de microcristales no ha sido bien elucidado [29]. Por otra parte, de lo que sí se tienen evidencias experimentales es que la intensa banda de absorción electrónica en el UV-cercano depende de la naturaleza de los grupos laterales, y de la longitud y conformación de la cadena principal [2, 11].

En estudios de ablación láser de polisilanos, se ha reportado que los procesos que ocurren parecen ser más de naturaleza térmica que fotoquímica, al menos en aquellos experimentos llevados a cabo con láser de exímero a 308 nm [11]. Basándose en los resultados obtenidos en la fotodegradación de polisilanos en disolución, se ha detectado que bajo irradiación a 254 nm se presenta rompimiento homolítico en la cadena principal con la formación de radicales polisililo y la extracción de sililenos monoméricos del tipo  $RR'Si$  [10, 30]. El alto rendimiento cuántico para la fluorescencia y la ausencia de acoplamiento vibracional en el espectro sugiere que el estado singlete es altamente deslocalizado y no es el candidato idóneo para originar el rompimiento en la cadena principal. Sin embargo, el bajo rendimiento cuántico para la fosforescencia y fuerte acoplamiento vibracional en el espectro del estado triplete, hacen a éste el fuerte candidato para ser el causante del rompimiento homolítico fotoinducido [31]. Para ciertos polisilanos, tal como el poli(n-propilmetilsilano) (PNPS), se ha observado una significativa reducción en la rapidez de degradación pero no de la fluorescencia. Entonces, al menos en algunos polisilanos, existen pruebas directas de la participación del estado triplete en el proceso de fotodegradación responsable de una caída rápida del peso molecular [11]. Algunos de los polisilanos más estudiados en cuanto a su comportamiento ante irradiación UV han sido el poli(fenilmetilsilano) (PFMS) y poli(di-n-hexilsilano). La degradación de estos polímeros ha sido estudiada por métodos químicos y mecánicos a temperatura ambiente y a altas temperaturas [32]. El proceso de degradación fue analizado por GPC y espectroscopia de RMN de  $^1H$  y  $^{29}Si$ . Matyjaszewski y colaboradores [32] observaron que la degradación térmica del PFMS en el estado sólido se inicia aproximadamente a  $150^{\circ}C$ . Esta degradación es acompañada por la formación de fracciones tanto solubles como insolubles (10-25%) en disolvente orgánico (THF). El análisis por GPC, de las muestras térmicamente degradadas, mostró una disminución en el peso molecular así como la formación de ciclos [32]. En este mismo trabajo, se comenta la posibilidad de que especies-radicales en solución puedan reaccionar con moléculas del disolvente más que con otras cadenas del polímero; de esta forma la degradación en disolución puede ser acelerada. En la degradación inducida por destello del PFMS, la fotólisis da lugar a una excitación en el polisilano que mostró tener una dependencia significativa en la longitud de onda ( $\lambda$ ) [33]. Radicales sililo son generados cuando la excitación se da a valores altos de

$\lambda$  (banda  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ). Silileno y radicales sililo son también generados con excitación a  $\lambda$  corta (banda  $\pi$ ,  $\pi^*$ ). Se ha reportado para poli(dialquilsilanos), que una posible explicación para la dependencia en la longitud de onda podría ser la alta energía del fotón a  $\lambda$  corta [11, 34]. Para PFMS en solución, el rendimiento cuántico es alto para el proceso de rompimiento de cadena ( $\phi(s) = 0.97$  a una  $\lambda$  de 333 nm) [35]. Por tal razón, la degradación, que ocurre a energías relativamente bajas, genera polímeros de bajo peso molecular. La dependencia en la longitud de onda de los intermediarios transitorios (radical sililo, silileno, y silano) durante la fotodegradación ha sido observada para el PFMS e investigada por experimentos de atrapamiento y apagamiento químico [32, 33].

Si polisilanos con grupos laterales-alquilo son expuestos a luz UV o radiación de alta energía (rayos- $\gamma$ , rayos-x, o haz de electrones), la absorción máxima en UV se desplaza a longitudes de onda e intensidades menores [36]. Tal blanqueo espectral sugiere que el peso molecular del polímero es continuamente reducido por un proceso de rompimiento de cadena. Dos poli(alquilsilano)s de particular interés son el poli(n-propilmetilsilano) (PNPS) y poli(isopropilmetil-silano) (PIPS). Las propiedades como máxima absorción en UV, estructura cristalina, termocromismo y comportamiento térmico del PNPS y PIPS han sido investigadas utilizando varias técnicas; además de que el PNPS generalmente es obtenido con alto peso molecular ( $A-M_w$ ) mientras que el PIPS es de bajo peso molecular [37, 38]. Foto-oxidación y fotodegradación de una película sólida de PNPS de  $A-M_w$  fueron investigadas por irradiación a 330 nm [39]. El polisilano degradado fue analizado por espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$ , IR, y UV. Una nueva banda a  $1050\text{ cm}^{-1}$  asignada a la estructura siloxano Si-O aparece después de la irradiación en el IR, lo cual indica que la foto-oxidación del PNPS es generada bajo irradiación a una longitud de onda de 330 nm. En este mismo trabajo, se observó que con una dosis de  $100\text{ mJ/cm}^2$  el peso molecular del PNPS disminuye a 1/100 de su valor original. El valor obtenido para el  $\phi(s)$  ( $0.011 \pm 0.002$ ) resultó ser cercano al valor reportado para película de PFMS ( $0.017 \pm 0.003$ ). Sin embargo valores de  $\phi(x)$  y  $\phi(s)/\phi(x)$  resultan ser más pequeño y más grande respectivamente, que aquellos reportados para el PFMS [10, 34]. Aunque el PIPS presenta propiedades interesantes, muy poco se conoce de su fotoactividad. Posiblemente el hecho de que sea un bajo-polímero lo haga un material poco interesante para ser estudiado en términos de su

blanqueo espectral. Desde el punto de vista tecnológico, para el uso potencial de un polisilano como material fotosensible positivo, en adición a sus propiedades fotoquímicas, se requiere que sea de A- $M_w$  para asegurar máximo blanqueo con luz del UV-cercano. Este punto es de suma importancia, porque una gran diferencia en el peso molecular entre las regiones degradadas y no degradadas de la película da lugar a un proceso de alto contraste, y por consecuencia de mejores aplicaciones litográficas [9].

El copolímero, que es obtenido a través de los monómeros n-propilmetilsilano e isopropilmetil-silano, presenta propiedades que lo convierten en un material con buenas posibilidades en cuanto a sus potenciales aplicaciones. Evaluaciones sobre el poli(n-propilmetilsilano-co-isopropilmetilsilano) (PNCIS) fueron realizadas por Zeigler y colaboradores [40]. El PNCIS es un material que posee excelentes características para formar películas. Sobre películas de este material en proporción 1:1, se han desarrollado imágenes utilizando un láser de exímero a 248 nm [40]. El mismo copolímero ha sido investigado por Hansen y colaboradores utilizando interferometría de He-Ne para dar un seguimiento a tiempo-real en que suceden los cambios en el grosor de las películas expuestas a dos radiaciones (248 y 193 nm) [41]. En experimentos de ablación del PNCIS, la rapidez de volatilización disminuye monotónicamente debido al efecto del blanqueo espectral. De tal forma que para densidades de alta energía, un volumen del material es críticamente excitado por lo que se volatiliza limpiamente [41]. En este mismo trabajo, se hace mención a la posibilidad de que el PNCIS pueda ser substancialmente depolimerizado utilizando una fuente UV de baja potencia. En adición a estos estudios sobre el comportamiento ante irradiación UV de películas sólidas de PNCIS, resulta de suma importancia conocer sus propiedades de fotoblanqueo en disolución. Cabe mencionar que los procesos fotoquímicos difieren en forma significativa cuando se llevan a cabo en película sólida o en disolución. El conocimiento de la fotosensibilidad del material, en ambos estados físicos, proporcionara un mayor conocimiento de sus propiedades que son de interés para sus aplicaciones potenciales.

### **2.1.2 Polisiloxanos.**

Los polisiloxanos por mucho son los polímeros de silicio más estudiados, y son los de mayor importancia, en la actualidad, debido a sus aplicaciones comerciales. Algunas

características estructurales de la cadena siloxano (Si-O-Si-O-Si) dan lugar a ciertas propiedades físicas que son de considerable interés científico. Por ejemplo, el átomo de Si sustituido y el átomo de O no-sustituido difieren considerablemente en tamaño, proporcionándole a la cadena principal una sección transversal muy irregular. Esto tiene influencia en la forma en que se “compactan” las cadenas en el bulto, es decir, en el estado amorfo, con lo cual las cadenas adquieren propiedades excepcionales. También, los ángulos de enlace en la cadena principal alrededor del O son mucho mayores que aquellos que se presentan alrededor del Si, y esto hace que la conformación TT de la cadena tienda a formar un polígono cerrado. Como resultado de esta flexibilidad, la cadena siloxano presenta un número interesante de características conformacionales. Estas características, y algunas de sus propiedades y sus aplicaciones asociadas, serán presentadas a continuación, haciendo énfasis en las propiedades del poli(dimetilsiloxano) (PDMS), puesto que en el análisis de resultados correspondiente al estudio de polisiloxanos, se hace frecuente referencia a ellas.

#### **2.1.2.1 Propiedades de los polisiloxanos.**

Los polisiloxanos, homopolímeros y copolímeros, más estudiados son los polisiloxanos lineales  $[-SiRR']_n$  donde los grupos R y R' pueden ser grupos alquilo y/o arilo, los polímeros sesquisiloxanos que tienen una estructura tipo escalera, los polímeros siloxano-silarilenos  $[-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(C_6H_4)_m]_n$  (donde las unidades sustituidas en  $(C_6H_4)$  pueden estar en la posición para o meta), y los copolímeros en bloque y al azar así como polisiloxanos a alta temperaturas. La cadena siloxano (Si-O-Si-O-Si) de estos materiales da origen a una gran variedad de propiedades muy interesantes. Por ejemplo, la longitud de estos enlaces le proporciona al polisiloxano considerable estabilidad térmica. Otras propiedades son su estructura molecular, flexibilidad,  $T_g$ , y permeabilidad entre otras. Estas dan origen a una gran variedad de aplicaciones tales como fluidos de alto-rendimiento, elastómeros, recubrimientos, modificadores superficiales, membranas de separación, materiales fotosensibles del tipo negativo, lentes de contacto blandos, e implantes corporales por mencionar algunas.

Las modificaciones estructurales en polisiloxanos traen como consecuencia importantes alteraciones en sus propiedades. Por ejemplo, para facilitar el entrecruzamiento en



polisiloxanos se introducen grupos vinílicos, los grupos fenilos se utilizan para disminuir la cristalinidad o mejorar la resistencia a la radiación UV. Grupos terminales silanol son introducidos durante la polimerización y utilizados para determinar peso moleculares promedio-numeral; el monitoreo de estos grupos se puede llevar a cabo por espectroscopia de infrarrojo (IR) y de ultravioleta (UV) [12]. Los polisiloxanos son polímeros no volátiles, cuyos pesos moleculares pueden ser muy bajos, como es el caso de los oligómeros cíclicos, hasta polímeros de muy alto peso molecular (del orden de los millones de daltons). Está es la propiedad molecular más importante del polisiloxano. La dependencia de la viscosidad en bulto con el peso molecular promedio-pesado ( $M_w$ ), con la distribución de pesos moleculares, y rapidez de corte es de fundamental importancia en las aplicaciones de los polisiloxanos. La mayoría de los polisiloxanos son excelentes aislantes, por lo que las propiedades eléctricas relevantes a esta característica son también objeto de estudio. Ejemplos son la resistividad, constante dieléctrica, y factores de potencia entre otras [13]. En el uso de polisiloxanos en aplicaciones como membranas de separación, drogas relajantes, y desbloqueadores sanguíneos requieren hacerles estudios extensos de permeabilidad. Esto, por supuesto, involucra mediciones de difusividad y solubilidad [13]. Muchas aplicaciones de los siloxanos requieren un arreglo complicado de propiedades, en donde la última evaluación debe incluir una prueba de uso.

La propiedad molecular central que permite un mejor entendimiento de las propiedades físicas de la cadena polimérica es su conformación espacial, es decir, el arreglo en el espacio que adopta la cadena principal debido a una secuencia particular de ángulos rotacionales alrededor de los enlaces [14, 15, 16]. Como se menciono anteriormente, la estructura de los polisiloxanos juega un papel fundamental en sus propiedades físicas y aplicaciones asociadas. Varias características estructurales hacen al esqueleto siloxano uno de los más flexibles en toda la ciencia de los polímeros [17]. Las razones de esta alta flexibilidad son; primero, debido a la naturaleza de sus enlaces Si-O, éstos tienen una longitud de 1.64 Å, la cual es significativamente mayor que el del enlace C-C (1.53 Å) que se encuentra en la mayoría de los polímeros orgánicos. Como consecuencia de lo anterior, se presenta una disminución en las interferencias del tipo estérico (congestionamientos intramoleculares) [14]. Segundo, los átomos de oxígeno de la cadena principal no están protegidos por grupos laterales. Por último, el ángulo Si-O-Si de  $\sim 143^\circ$  es más abierto que

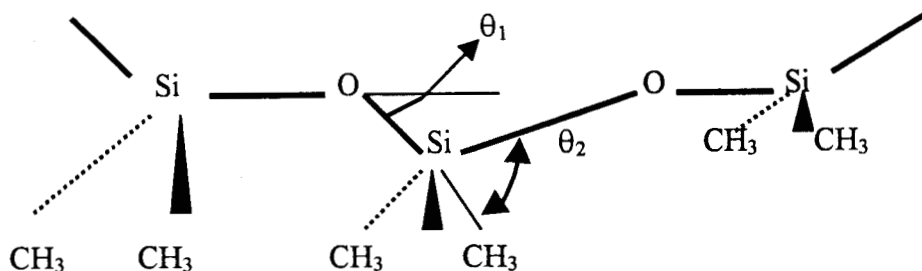
el tetrahedral ( $\sim 110^\circ$ ), por lo que rotaciones torsionales alrededor de los enlaces de la cadena principal, se pueden llevar a cabo venciendo las bajas barreras de potencial. Estas características estructurales tienen el efecto de incrementar la flexibilidad dinámica de la cadena y su flexibilidad en equilibrio, la cual es la tendencia de la cadena a tomar una forma compactada cuando se encuentra como ovillo al azar [14]. Las propiedades que más frecuentemente son empleadas para caracterizar las configuraciones de ovillo al azar de los polisiloxanos son el promedio-cuadrático de la distancia extremo-extremo  $\langle r^2 \rangle_0$  y promedio-cuadrático del momento dipolar  $\langle \mu^2 \rangle_0$  cuando no son perturbadas por las interacciones de largo alcance [18]. También de considerable interés son la constante de ciclación en equilibrio ( $K_x$ ) y el coeficiente de tensión-óptico. Estas, y varias otras propiedades, dependen de las configuraciones de la cadena siloxano [19]. De las propiedades antes citadas,  $\langle \mu^2 \rangle_0$  y  $K_x$  son de mayor relevancia y pueden ser determinadas para cadenas de cierta longitud  $x$ , tanto en el estado no-diluido (“bulto”) como en disolución. Los resultados experimentales sobre conformaciones en bulto han sido analizados en términos de la teoría de estados isoméricos rotacionales (RIS), en la cual cada rotación del enlace en la cadena principal ocurre en una de un pequeño número discreto de estados rotacionales permitidos [16, 17, 20].

### 2.1.2.2 Propiedades inusuales en el poli(dimetilsiloxano) (PDMS).

El PDMS  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]_x$  ha sido el polisiloxano más extensamente estudiado en función de la dependencia de sus propiedades sobre la conformación [21]. La desigualdad de los ángulos de enlace, de  $180^\circ - \theta_1 \cong 143^\circ$  para el formado por Si-O-Si y de  $180^\circ - \theta_2 \cong 110^\circ$  para el formado por O-Si-O, causa que la forma TT de la molécula tienda a formar una estructura cerrada después de aproximadamente 11 unidades (ver Fig. 3). La barrera energética torsional para rotaciones alrededor de la cadena principal es muy baja, y está es una de las razones de su alta flexibilidad dinámica y muy baja temperatura de transición vítrea ( $T_g = -125^\circ\text{C}$ ).

La flexibilidad en equilibrio del PDMS puede ser caracterizada por sus dimensiones no-perturbadas, en particular por el valor del radio característico ( $C_\infty$ ) medido en algún solvente  $\theta$ . Valores experimentales de este radio están en el intervalo de 6.2 a 7.6, el valor preciso depende sobre la naturaleza del disolvente utilizado en el estudio ( un valor de  $C_\infty$

= 7.6 se ha reportado para disolventes polares) [15, 21, 100]. El origen de este “efecto específico del disolvente” no ha sido completamente entendido, pero puede involucrar



**Fig. 3** Características estructurales de la cadena del PDMS.

interacciones específicas entre moléculas del disolvente y segmentos de la cadena de una forma tal, que da lugar a modificaciones en la conformación de mínima energía de la cadena. Las interacciones específicas del disolvente también pueden afectar los módulos del PDMS entrecruzado así como las dimensiones de cadenas aisladas en disolución [15]. En algunos casos el valor del  $C_\infty$  se ve incrementado al aumentar la temperatura. De tal forma, que es de considerarse que la conformación de mínima energía para el PDMS se da en forma de polígono cerrado, y un incremento en la temperatura proporcionará energía térmica para extender la cadena de su forma compactada, es decir, de conformaciones de menor energía a otras de mayor energía menos compactada [17]. Han sido aplicadas técnicas computacionales sofisticadas y de mecánica molecular en forma exhaustiva al estudio de los problemas conformacionales del PDMS, tanto en la cadena principal como en los grupos laterales [17, 22].

Existen muchas referencias de estudios teóricos y experimentales sobre la ciclación de las cadenas del PDMS y sobre las propiedades de estos ciclos [23, 24]. La interpretación de los resultados para cadenas cortas puede ser complicada debido a que la función Gaussiana, utilizada para describir la distribución de las distancias extremo-extremo, no es satisfactoria. En el límite de cadenas de gran longitud, la aproximación entre la teoría y el experimento es excelente, proporcionando un fuerte soporte para el modelo del PDMS. Por otra parte, los estudios de ciclación antes citados han proporcionado información útil sobre los efectos del volumen excluido (su ausencia en el estado no-diluido y sus magnitudes en disolución, principalmente a altas concentraciones), la longitud crítica a la

cual la distribución Gaussiana comienza a fallar, y las magnitudes de los efectos específicos del disolvente. Otra propiedad importante del PDMS tiene que ver con sus características superficiales. Estas características vienen de su baja energía superficial y tensión superficial, que pueden ser entendidas en términos de dos propiedades intrínsecas de las cadenas. La primera es la muy baja fuerza intermolecular entre los grupos metilo y la segunda es la extraordinaria flexibilidad de la cadena siloxano, lo cual permite que las cadenas fácilmente se acomoden entre ellas obligando a los grupos metilo a colocarse en la superficie e interfase. El origen molecular de estas importantes propiedades todavía no se conoce con exactitud, pero se han hecho varias hipótesis; por ejemplo, algunas de ellas se basan en la diferencia entre los grupos alquilo no-polar y la cadena Si-O polar, o en la alta libertad rotacional y oscilatoria de los grupos metilo en el PDMS. Algunas propiedades importantes del PDMS son presentadas en la Tabla 2.1 [25, 26, 27, 28].

**Tabla 2.1. Algunas propiedades importantes del PDMS**

<u>Propiedad</u>	<u>Resultado experimental</u>
Presión característica	Excepcionalmente baja
Viscosidad del bulto	Excepcionalmente baja
Coefficiente de temperatura ( $d\eta/dT$ )	Excepcionalmente baja
Entropía de disolución	Mucho más bajo que el valor teórico
Volumen de exceso en mezclado	Mucho más bajo que el valor teórico
Permeabilidad	Excepcionalmente alta

### 2.1.2.3 Estudios sobre las propiedades de los polisiloxanos.

El hecho de que las barreras energéticas en el poli(dimetilsiloxano) (PDMS) sean relativamente bajas, puede ser en parte la razón de porqué tiene una de las  $T_g$  ( $-127^\circ\text{C}$ ) más bajas reportadas para polímeros [42]. Valores experimentales de la razón característica ( $C_\infty$ ) para el PDMS están en el intervalo de 6.2-7.6. Comparación entre el valor teórico y experimental de  $C_\infty$  y de su coeficiente de temperatura dan valores de las energías conformacionales, que pueden ser utilizadas para predecir otras propiedades del PDMS que dependa fuertemente de su conformación [17, 43]. Por otra parte, el llamado “efecto

coladera” se ha estudiado ampliamente en disolución de PDMS. Este fenómeno consiste en lo siguiente;  $\rho$ , que es la razón entre el valor cuadrático-medio del radio de giro  $\langle R_g^2 \rangle$  y su radio hidrodinámico, disminuye mientras  $\phi$ , que es la razón entre el volumen hidrodinámico y  $\langle R_g^2 \rangle^{3/2}$ , aumenta cuando aumenta el  $M_w$ , de tal forma que para valores altos del  $M_w$  la razón  $\langle R_g^2 \rangle / M_w$  es independiente del valor de  $M_w$ . A partir de este hecho, pueden ser calculados las dimensiones no-perturbadas del PDMS [44]. Con respecto a los estudios sobre la ciclación en el PDMS, éstos han proporcionado información útil de los efectos de volumen excluido y sobre la validez de teorías de GPC aplicadas tanto a moléculas lineales como ramificadas [17, 43].

Un polisiloxano simétricamente sustituido que ha sido mucho menos estudiado que el PDMS es el poli(dietilsiloxano) (PDES)  $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_n$ , al cual se le ha reportado una  $C_\infty$  de  $7.7 (\pm 0.2)$ , que es un valor cercano al reportado para el PDMS [45]. El promedio cuadrático del momento dipolar resulta difícil de medir debido a la baja polaridad de la unidad repetitiva, pero se encontró que también es aproximadamente el mismo que el reportado para el PDMS [46]. El PDES ha sido obtenido a escala de laboratorio pero todavía no se le ha encontrado una aplicación comercial. Este polisiloxano tiene grupos alquilo más largos que los del PDMS, lo cual lo lleva a una menor flexibilidad de la cadena y a una temperatura de fusión ( $T_m$ ) más alta. Se ha reportado que el PDES exhibe transiciones tipo cristal-líquido, que va de la fase cristalina al estado isotrópico vía fase mesomórfica [14, 47]. Estudios de estadística conformacional y dimensiones de cadena no-perturbadas del PDES han sido llevados a cabo utilizando simulación de dinámica molecular [48]. En este trabajo se concluye, que si los grupos alquilo son no-ramificados, los valores de  $C_\infty$  se incrementan con el tamaño del grupo alquilo. El análisis térmico del PDES mostró una serie de transiciones, que sugieren una mesofase tipo condis (desorden conformacional) estable en el intervalo de temperatura de 200-290K, y la presencia de una fase con cierto orden residual al final de la transición a líquido isotrópico, la cual se lleva a cabo a una temperatura cercana a los 310K [49]. Las estructuras y transiciones de fase del PDES fueron estudiadas con microscopio de fuerza atómica (AFM) en un intervalo de temperaturas de 300-268K [50]. A temperatura ambiente, película de PDES resulta ser una mezcla polimérica con estados amorfos y mesomórficos; con la disminución de la temperatura a un valor de 273K todo el material pasa a un estado mesomórfico. Kössler y

colaboradores, han llevado a cabo estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) en estado sólido para analizar la estructura molecular y dinámica del PDES [51]. En esta última referencia, se presenta una descripción detallada de las conformaciones locales, cambios conformacionales, y de la movilidad de las cadenas del PDES durante las diversas transiciones. Se hace notar, que el carácter flexible del PDES es mostrado por el valor de su  $T_g$  (134K) y de su alta  $T_m$  (319K).

Un material polisiloxano con propiedades realmente prometedoras es el poli(metilfenilsiloxano) (PFMSI), el cual es un líquido incoloro con alta resistencia al calor [52]. Este polímero es un material atáctico, completamente amorfo y tiene una  $T_g$  de  $-25^\circ\text{C}$  [53]. Utilizando espectroscopia de relajación dieléctrica y dispersión de luz (LS) cuasi-elástica se han llevado a cabo estudios de dinámica molecular del PFMSI. Después de analizar los resultados, los autores llegan a la conclusión de que es la dinámica colectiva del PFMSI lo que determina su dinámica molecular [53]. Meir y colaboradores estudiaron la dinámica local de los grupos laterales del PFMSI utilizando LS cuasi-elástica de neutrones [54]. Esta técnica es empleada para identificar el tipo de movimiento a una escala “microscópica” de los grupos fenilos. Las dimensiones no-perturbadas de varias muestras de PFMSI de tacticidad bien definida fueron obtenidas en ciclohexano y metilciclohexano utilizando viscosimetría y LS cuasi-elástica [55]. En este estudio, se mostró que el THF resulta ser un buen disolvente para PFMSI con un valor del parámetro de Mark-Houwink de  $a = 0.68$ . Un valor de  $C_\infty = 8.05$  es obtenido para muestra de PFMSI. El valor obtenido de  $C_\infty$  por LS cuasi-elástica está en buena aproximación con el obtenido a través de cálculos teóricos (RIS) para cadena de PFMSI realizados por Mark y colaboradores [56]. Con la finalidad de identificar las interacciones disolvente-soluto, Abraham y colaboradores utilizan una ecuación de solvatación [57]. Datos de retención son obtenidos para una serie de solutos sobre una fase dada a una temperatura dada, de tal forma que el coeficiente de partición líquido-gas (L) es obtenido en la fase estacionaria, es decir, sobre el PFMSI que funciona como empaque de las columnas cromatográficas. Esta técnica, complementada con espectroscopia de infrarrojo (IR), permite definir mejor la naturaleza química de la fase estacionaria utilizada [57].

Esta reseña bibliográfica sobre polisiloxanos resulta ser bastante breve en comparación con la gran cantidad de información que se puede localizar en la literatura, pero pudiera ser

suficiente para comprender el interés permanente por estudiar las propiedades de los polisiloxanos, sobre todo aquellas basadas en su configuración. El estudio de nuevos polisiloxanos, de los que poco se conoce, representa un reto permanente. Ejemplos de estos polisiloxanos son aquellos que presentan grupos laterales mucho más largos que los grupos metilos tales como el poli(metilhexilsiloxano) y poli(metilhexadecilsiloxano). Estos materiales formaron parte del estudio que se desarrollo dentro del proyecto doctoral. Como lo menciona De Gennes, el tratar de explicar el comportamiento de una cadena altamente flexible en un buen disolvente siempre será de gran interés científico [58].

## 2.2 Objetivos específicos del trabajo de investigación

Considerando los antecedentes antes anotados, y con la finalidad de dejar bien establecido los puntos a tratar en este trabajo de investigación, a continuación se plantean los objetivos específicos.

- A) Estudiar la fotodegradación del poli(fenilmetilsilano) utilizando dos fuentes de radiación (lámpara comercial de Hg y láser de Nd:YAG). Llevar a cabo la caracterización de los productos de la fotodegradación utilizando un sistema acoplado de cromatografía de permeación en gel/detector de dispersión de luz (GPC/LS). Con este sistema, tratar de dar seguimiento a los cambios en el peso molecular, tamaño, conformación, polidispersidad, y masa del polímero durante el proceso de fotodegradación.
- B) Estudiar la fotodegradación inducida con lámpara de Hg del poli(n-propilmetilsilano-co-isopropilmetilsilano) en disolución. Utilizando las técnicas de GPC/LS y espectroscopia de IR, UV, y de resonancia magnética nuclear protónica ( $^1\text{H-RMN}$ ), llevar a cabo un análisis de la reducción del peso molecular durante la fotodegradación con la finalidad de estudiar las propiedades de fotoblanqueo de este material.
- C) Estudiar el efecto del volumen excluido sobre las dimensiones no-perturbadas de los siguientes polisiloxanos: poli(dimetilsiloxano), poli(dietilsiloxano), poli(metilhexilsiloxano), poli(metilhexadecilsiloxano), y poli(metilfenilsiloxano). Con la técnica de GPC/LS, obtener el segundo coeficiente del virial y radio de giro para cada uno de los polisiloxanos en dos disolventes (tolueno y benceno). Llevar a cabo un análisis comparativo de los resultados obtenidos con valores generados a través de modelos teóricos. Sobre la base de la información obtenida, analizar el efecto de la naturaleza del grupo lateral sobre las interacciones soluto-disolvente de polisiloxanos con diferente cadena lateral.



## **CAPITULO III**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

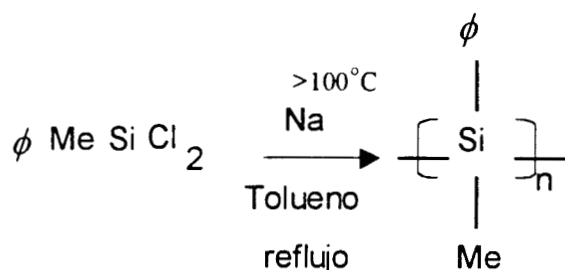
### III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

#### 3.1 Estudio de la fotodegradación del poli(fenilmetilsilano) (PFMS) y del poli(n-propilmetilsilano-co-isopropilmetilsilano) (PNCIS).

En el estudio de la fotodegradación del PFMS y PNCIS se utilizó espectroscopia ultravioleta (UV), infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , y  $^{19}\text{Si}$ . En la caracterización de los productos de la fotodegradación básicamente se utilizó un sistema acoplado de cromatografía de permeación en gel (GPC) con un detector de dispersión de luz estática; dicho sistema será denotado con las siglas GPC/LS. En la caracterización del PNCIS también se utilizó difracción de rayos-x, calorimetría diferencial de barrido (DSC), y termogravimetría (TGA). A continuación se presentara una breve descripción de estas técnicas así como de los experimentos realizados.

##### 3.1.1 Materiales utilizados.

La muestra de PFMS utilizada en este trabajo fue sintetizada en la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato [59]. La ruta para la obtención del PFMS se muestra en el Esquema 1.



**Esquema 1.** Ruta para la obtención del PFMS.

Síntesis: en un matraz balón de 50 ml, equipado con un condensador, agitador magnético, protegido contra la luz, y bajo atmósfera de argón, se inyectaron 0.12 g (0.52 mmol) de dispersión de sodio y 5 ml de tolueno anhidro, los cuales se dejaron en reflujo. Posteriormente se adicionaron lentamente 0.5 g (2.6 mmol) de fenilmetildiclorosilano

dejando la mezcla a reflujo durante 2 h, tiempo en que la mezcla pasó de un color gris a un azul oscuro. La solución se concentró a vacío y se agregaron 10 ml de metanol, agitandola durante 5 minutos para eliminar el exceso de sodio. Se adicionaron 10 ml de hexano que se filtró y eliminó. Al residuo, se añadieron 10 ml de tolueno y se lavó en un embudo de separación con una solución saturada de bicarbonato de sodio. La solución en tolueno se secó con cloruro de calcio anhidro y posteriormente se eliminó el tolueno en línea de vacío. El residuo se disolvió en una mezcla de tolueno-hexano (1:1) y se centrifugó. La solución se decantó y se eliminó el disolvente en la línea de vacío, el residuo se disolvió en una mezcla de THF-metanol (1:1) para precipitar el polímero. Los disolventes se eliminaron a vacío durante un período de tres horas, se obtuvo un producto sólido blanco. Es necesario indicar que el rendimiento de esta reacción no fue evaluado, sin embargo por apreciaciones se observó que es bastante bajo. El producto obtenido es soluble, entre otros, en hexano, tetrathidrofurano (THF), ciclohexano, tolueno, y cloroformo. Su punto de fusión leído a presión atmosférica está entre 230 y 232 °C. La muestra así obtenida mostró una absorción máxima en UV de 356 nm.

La muestra de poli(n-propilmetilsilano-co-isopropilmetilsilano) (PNCIS) fue sintetizada por el Dr. James M. Roze<sup>1</sup> durante una estancia posdoctoral con el Prof. Keith H. Panell en el Departamento de Química de la Universidad de Texas en El Paso. El Dr. Panell gentilmente nos proporcionó la muestra que fue utilizada en este trabajo. En un primer estudio hecho a la muestra en la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato, se encontró que presenta comportamiento termocrómico tanto en estado sólido, con desplazamiento en  $\lambda_{\text{máx}}$  de 336 a 320 nm en un intervalo de temperatura de 20 a 100°C, y en disolución (THF), con desplazamiento en  $\lambda_{\text{máx}}$  de 309 a 321 nm en un intervalo de temperatura de 40 a -35°C (Fig. 1) [60].

Ambas muestras, PFMS y PNCIS, fueron disueltas en THF grado cromatográfico (HPLC). El disolvente fue desgasificado previamente, colocando el frasco en ultrasonido alrededor de 15 min. Las soluciones fueron purificadas por filtración utilizando membranas de la marca Millipore de 0.22- $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. Para un mejor preparado de las disoluciones, el disolvente es también filtrado. Previo a la filtración, las disoluciones son sometidas a agitación lenta durante un tiempo aproximado de 1.5 h.

### 3.1.2 Fuentes de radiación.

Dentro del espectro de la radiación electromagnética, la región UV viene dada por los intervalos presentados en la Tabla 3.1. Como se menciona en el punto (2.1.1), una de las propiedades importantes que presentan los polisilanos es la fuerte absorción en el ultravioleta (UV). En los experimentos de fotodegradación llevados a cabo en este trabajo, se utilizaron dos fuentes de radiación UV.

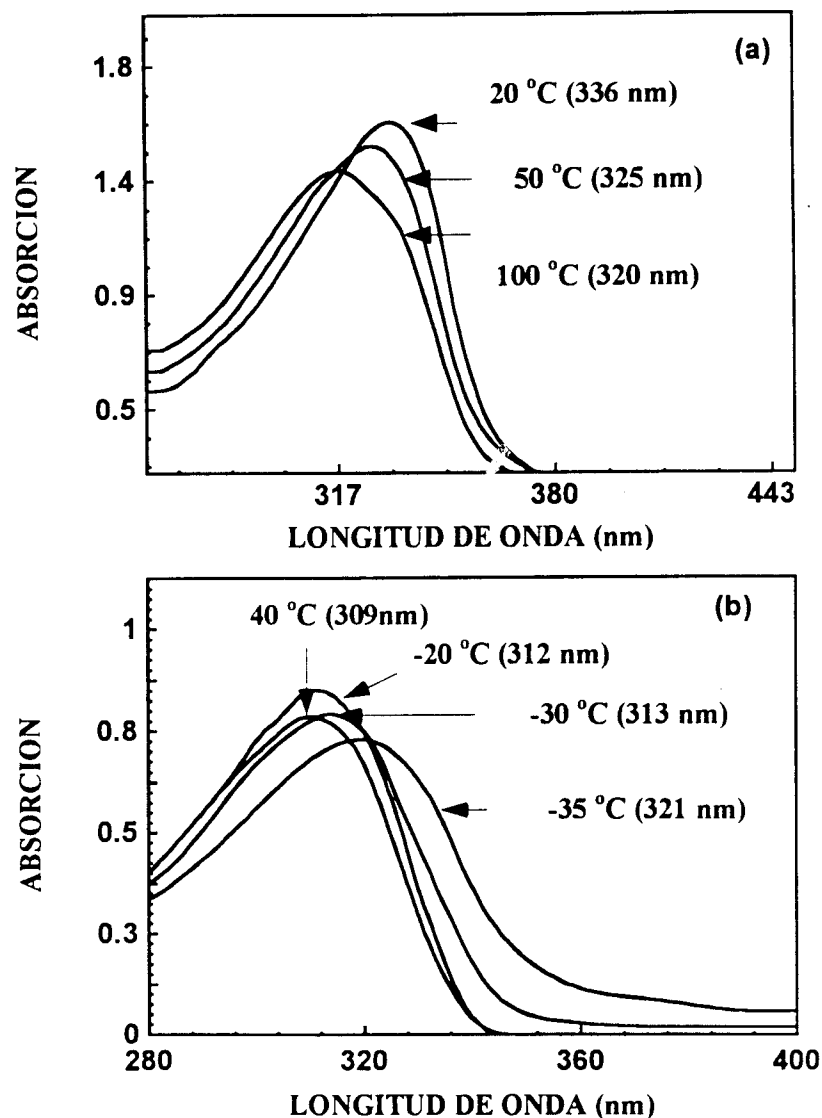


Fig. 1 Absorción UV como función de la temperatura del PNCIS, mostrando termocromismo en el estado sólido (a) y en disolución (b).

**Tabla 3.1. Región del UV**

UV	$\lambda(\text{nm})$
Cercano	400-300
Lejano	300-200
Schuman	200-120

Las fuentes de radiación utilizadas fueron:

A) Lámpara comercial de mercurio (Hg) del tipo germicida GL-15 de Hitachi. Esta fuente de radiación fue caracterizada utilizando un Espectrómetro de la marca Cerny-Furner. La caracterización se llevó a cabo dentro de un barrido de 200 a 625 nm con una resolución de 0.02 Å y a una potencia de 150 W. La lámpara policromática, así caracterizada, emite líneas espectrales que corresponden a la de una lámpara de Hg de baja presión (Tabla 3.2).

**Tabla 3.2. Caracterización de la lámpara de Hg**

Línea espectral (nm)	Energía (Kcal mol <sup>-1</sup> )
254	112.4
313.5	91.2
365	78.4
405	70.6
408	70.1
436	65.6
546	52.4
576.5	49.6

B) Láser de Nd:YAG modelo HY1200 de la marca LUMONICS. Esta fuente de radiación, esta constituida por un barrote de Neodimio y cristales de Ytrio-Aluminio-Garnet (Nd:YAG), su longitud de onda fundamental es a 1060 nm con la posibilidad de producir armónicos a 532, 355, y 266 nm; la energía asociada a este último armónico es de 107.7 Kcal mol<sup>-1</sup>. La temperatura de los cristales es de 34°C. En los experimentos de fotodegradación el láser funcionó de la siguiente manera: con el armónico de 266 nm (UV lejano) a una longitud de pulso de  $8 \times 10^{-9}$  s, potencia en el haz de  $100 \times 10^{-3}$  J, velocidad del oscilador a un voltaje de 900 V y amplificador a 630 V.

Cabe mencionar que para los experimentos del PFMS se utilizaron ambas fuentes de radiación, mientras que para la fotodegradación del PNCIS se utilizó sólo la fuente (A).

### 3.1.3 Descripción de los experimentos de fotodegradación.

Los tiempos de exposición y concentraciones utilizadas para los experimentos de fotodegradación del PFMS, con cada una de las fuentes de radiación, se muestran en la Tabla 3.3. Para el caso de la fotodegradación del PNCIS utilizando la lampara de Hg, se empleó una concentración de  $1.00 \times 10^{-3} \text{ g ml}^{-1}$  y tiempos de exposición de 2, 4, 6, 8, 10, y 12 s. La exposición de ambas muestras a la radiación se llevó a cabo utilizando celdas cilíndricas de la marca McCarthy Scientific, las cuales tienen dos caras de cuarzo de 4 cm de largo con 1 cm de ancho. Después de cada tiempo de exposición, se extraía muestra suficiente para llevar a cabo la caracterización; por GPC/LS para el PFMS, y por GPC/LS, espectroscopia de UV, IR, y de RMN de  $^1\text{H}$  para el PNCIS. Los experimentos de fotodegradación, así como los de caracterización, se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

**Tabla 3.3. Concentración y Tiempos de exposición para la fotodegradación del PFMS**

Fuente de radiación	Concentración ( $\text{g ml}^{-1}$ )	Tiempos de exposición (s)
lampara de Hg	$2.72 \times 10^{-3}$	5, 10, 15, 20, 25
láser de Nd:YAG	$1.00 \times 10^{-3}$	10, 15, 20, 30, 40, 60

La elección de los tiempos de exposición se hizo basándose en los antecedentes encontrados en la literatura [30, 61]. En estas referencias se indica que después de 30 s de exposición ante radiación a una  $\lambda = 254 \text{ nm}$ , para el PFMS, y de 15 s de exposición ante lampara de Hg, en el caso del PNCIS, se genera prácticamente una fotodegradación total del polímero.

### 3.1.4 Técnicas de caracterización.

Las técnicas utilizadas en la caracterización del PNCIS y de los productos de la fotodegradación de este material y del PFMS serán descritas brevemente. Cada una de las técnicas empleadas contienen una gran cantidad de conceptos básicos y complicada

descripción técnica; sobre estos puntos se puede localizar bastante información en la literatura.

#### **3.1.4.1 Difracción de Rayos-x.**

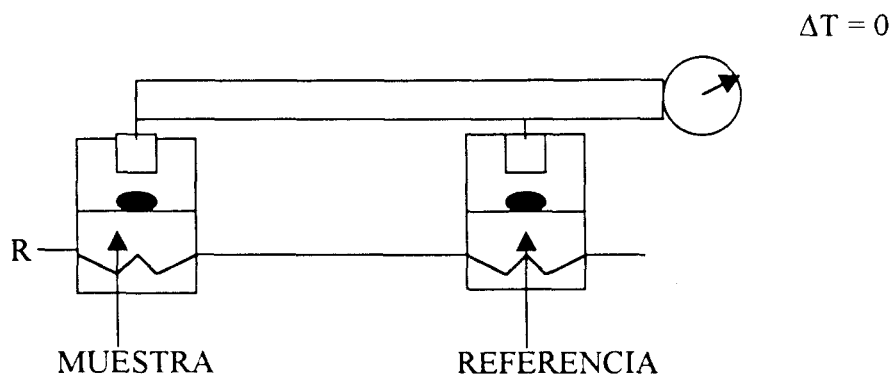
Los rayos-x son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz ( $\lambda_{\text{visible}} = 6000 \text{ \AA}$ ), pero de una longitud de onda mucho más corta ( $\lambda_x$  se encuentra entre  $0.5$  y  $2.5 \text{ \AA}$ ) [62]. La difracción de rayos-x se basa en la propiedad que poseen los materiales cristalinos para difractar o reflejar radiación-x de la red atómica. La distancia interplanar de los cristales reflejara radiación de rayos-x específica de acuerdo a las características de la red atómica. Mientras que la intensidad de la radiación reflejada es función de la potencia de dispersión de los átomos que constituyen dicha red. La posición e intensidad de la radiación reflejada constituyen una “huella” del elemento o compuesto en estudio. Así, un patrón de difracción sirve para caracterizar al cristal al compararlo con algún otro obtenido experimentalmente o bien a través de un patrón previamente calculado [63]. Por otra parte, las ventajas inherentes y técnicas para análisis de rayos-x se encuentran ampliamente descritas en la literatura [62, 63]. Los datos generados del análisis de la difracción proporcionan una identificación de las regiones cristalinas. Formas polimórficas del mismo material muestran claramente diferentes valores para la difracción. Un detalle interesante es que el método es no-destrutivo. El análisis por rayos-x del material puede llevarse a cabo tanto por difracción a bajo ángulo o ángulo pequeño (SAXS) como por difracción a ángulo amplio o ángulo grande (WAXS). En el caso de SAXS, la dispersión de rayos-x es analizada en un intervalo angular de  $2^\circ - 3^\circ$  y permite obtener información acerca de la macroestructura ( $50 - 4500 \text{ \AA}$ ) del material. Con respecto al WAXS, este análisis se da en un intervalo angular de dispersión de  $2^\circ - 90^\circ$  lo que permite analizar la microestructura cristalina del material ( $10 - 50 \text{ \AA}$ ), de aquí se puede obtener grado de cristalinidad, orientación cristalográfica, textura y tamaño de cristal.

En la caracterización del PNCIS, el patrón de difracción WAXS fue obtenido a través de un goniómetro y tubo de rayos-x con blanco de cobre, el cual es activado por medio de un generador de alta estabilidad modelo 1140/60 de la marca PHILIPS. Previo a la obtención del patrón de rayos-x, la muestra fue sometida a un tratamiento térmico consistente en un calentamiento al vacío hasta una temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  $1.4 \text{ h}$ , posteriormente la

muestra fue enfriada hasta la temperatura ambiente. Este tratamiento se hizo con el fin de eliminar la humedad que pudiese haber contenido la muestra.

### 3.1.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

En la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se suministra calor a la muestra para mantener la misma temperatura que una muestra de referencia. Se monitorea la cantidad de calor, necesaria para mantener las condiciones isotérmicas, en función del tiempo o de la temperatura. El sistema de calentamiento en un experimento de DSC, la muestra y la referencia tienen sistemas de calentamiento que trabajan individualmente y el consumo de energía en el lado de la muestra es proporcional a las características intrínsecas de la misma (como la capacidad calorífica), y a los cambios que ocurran en ellas durante la variación de la temperatura (Esquema 2). Se monitorea la diferencia entre este consumo de energía y el de la referencia [64].



R: Resistencia para calentamiento

**Esquema 2** Celda para calorimetría diferencial de barrido.

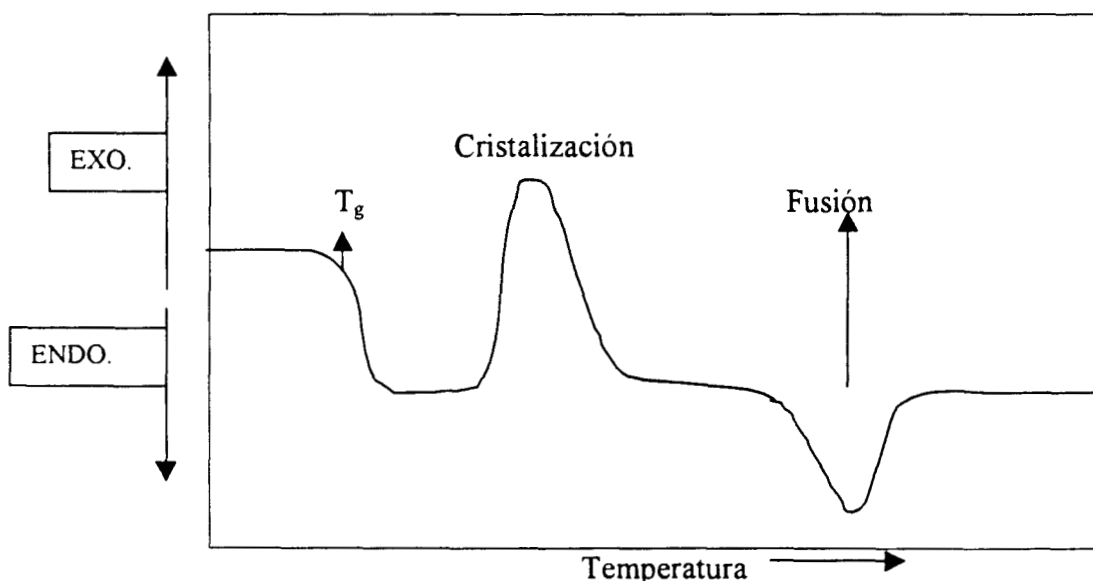
Debido a la forma en que se suministra y mide la cantidad de calor a la muestra y/o a la referencia se obtienen resultados cuantitativos en los experimentos de DSC. En éstos, la energía requerida por la muestra está directamente relacionada con la condición de isothermicidad.



La técnica de DSC tiene una aplicación importante en los polímeros, principalmente en el estudio de sus transiciones físicas. Como es sabido, los polímeros sufren cambios en función de la temperatura. La Fig. 2 muestra una curva típica de estos cambios, los cuales pueden ser detectados por medio de DSC. Los cambios físicos de mayor relevancia son:

- Cristalización y fusión
- Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )

Existen cambios químicos que pueden monitorearse por medio de DSC, entre ellos se encuentran los procesos de termo-oxidación y las reacciones de entrecruzamiento o polimerización, iniciados por diferentes agentes (físicos o químicos) [65].



**Fig. 2** Cambios físicos en función de la temperatura detectables por DSC.

Con respecto al análisis termogravimétrico (TGA), esta es una técnica para evaluar el cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura. Las medidas pueden efectuarse de dos maneras: isotérmica o dinámica. En el primer caso, la muestra se mantiene a una temperatura fija y se varía el tiempo y la atmósfera de prueba; en el segundo, la temperatura se va gradualmente aumentando y se varía la velocidad de calentamiento o el perfil de incremento (generalmente este último es lineal); asimismo es posible cambiar la atmósfera. La técnica se aplica principalmente, para conocer la estabilidad térmica, así como en la determinación de compuestos volátiles y en cinética de

reacción. El equipo consiste, fundamentalmente, de horno programable y una balanza para medir el cambio en la masa, en función del tiempo y de la temperatura [64].

Para la caracterización del PNCIS, se llevo a cabo análisis térmico con el fin de evaluar dos parámetros del material:  $T_g$  y temperatura de descomposición. Para ello se utilizaron las técnicas de DSC y TGA.

Calorimetría diferencial de barrido se obtuvo a través de un DSC-Modificado de la marca TA Instruments a una rapidez de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  en atmósfera de nitrógeno. La misma muestra fue enfriada a  $-100^{\circ}\text{C}$  con una rapidez de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Entonces la curva de DSC fue generada calentando la muestra a la misma rapidez.

El análisis termogravimétrico del PNCIS se llevo a cabo en una Termobalanza DUPONT modelo 931. La muestra fue calentada hasta los  $50^{\circ}\text{C}$ . La curva de TGA fue obtenida a una rapidez de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta una temperatura de  $380^{\circ}\text{C}$ .

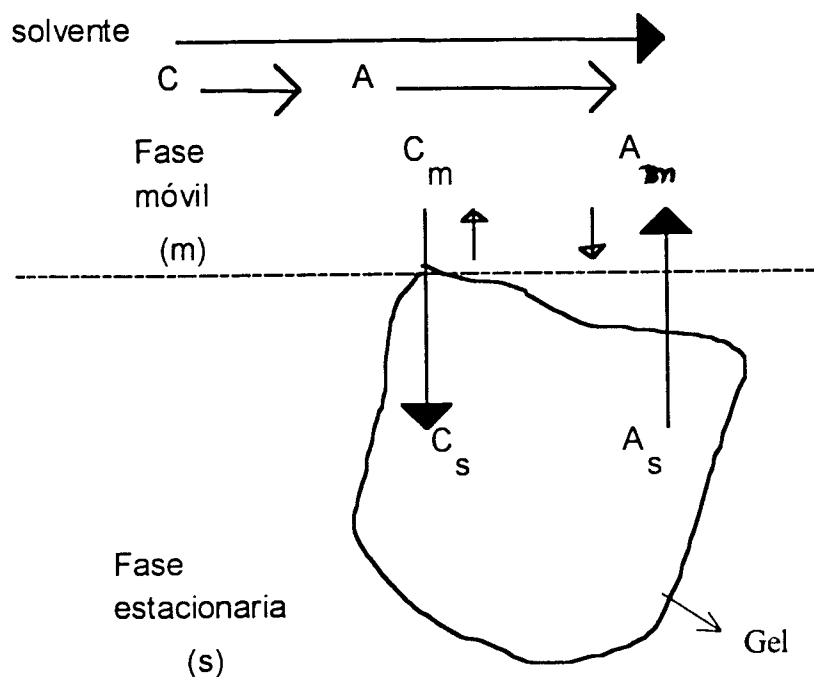
#### **3.1.4.3 Descripción del sistema acoplado de Cromatografía de Permeación en Gel con un detector de Dispersión de Luz (GPC/LS).**

Antes de describir al sistema experimental de GPC/LS, se presentara brevemente algunas generalidades tanto de la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) como de dispersión de luz (LS).

##### **A) Generalidades sobre la técnica de GPC.**

La técnica de GPC es una de las técnicas analíticas más poderosas y versátiles disponible para entender y predecir el comportamiento de un polímero. Esta técnica permite la separación de pequeñas moléculas por su diferencia en tamaño y la obtención de la curva de distribución de pesos moleculares (MWD). También se puede calcular el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ). La curva de GPC (cromatograma) es una curva de distribución de tamaño. Si un detector sensible a la concentración (refractómetro de índice de refracción =  $ir$ ) es utilizado, el cromatograma resulta ser una curva de la concentración en peso. Con una curva de calibración, los datos son convertidos a una MWD, a partir de la cual se pueden obtener los respectivos pesos moleculares promedios. La migración diferencial es la base de la separación en cromatografía, sin una diferencia en la rapidez de migración para dos componentes, la separación no es posible. La migración diferencial se refiere a la diferencia en la rapidez con la que se desplazan las diferentes componentes a

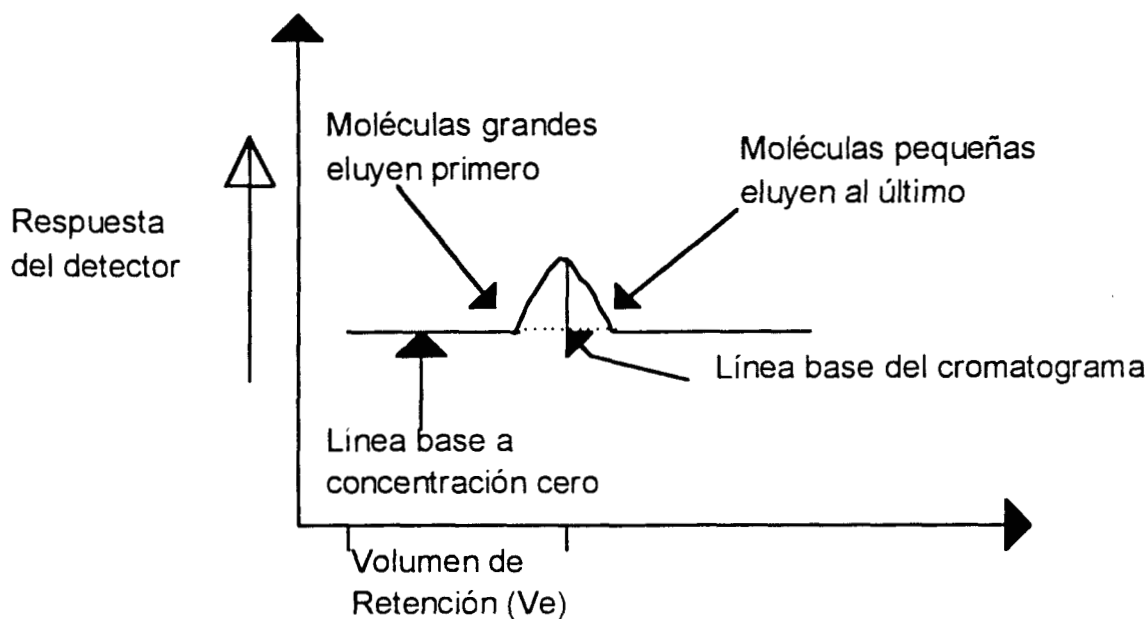
través de la columna. En la Fig. 3 se muestra esquemáticamente este proceso. La componente A se mueve más rápido y es la primera en evacuar la columna; la componente C se mueve más lentamente y es la última en dejar la columna. De tal forma que las componentes A y C tienden a separarse gradualmente al moverse a través de la columna cromatográfica. Esta separación se da en función del tamaño del poro de los geles.



**Figura. 3** Las bases de la retención en cromatografía.

El modo de evaluar en GPC es empaquetar eficientemente la columna y hacer su curva de calibración. La curva de calibración es un gráfico semi-logarítmica (log del tamaño molecular como función del volumen de elución), y el peso molecular es expresado generalmente en términos de su equivalente a un estándar. Entonces, en un GPC (sistema de columnas cromatográficas + detector *ir*), las moléculas del polímero de tamaño diferente son separadas y detectadas sus concentraciones como función del volumen de retención ( $V_e$ ). El  $V_e$  se incrementa con el decrecimiento del tamaño del soluto molecular evacuado, los datos de la curva de elución son comparados con una curva relativa (calibración; en caso de tener estándares bien definidos). El objetivo del sistema GPC, es generar curvas de exclusión en términos del volumen de retención las cuales tienen

características particulares para cada experimento. La retención en GPC esta determinada por el tamaño relativo de las macromoléculas del soluto (en un determinado disolvente) y por el tamaño del poro del empaque de la columna. El incremento en el índice de refracción de un polímero en disolución ( $dn/dc$ ) es generalmente independiente del peso molecular. Las lecturas del  $ir$  son generalmente proporcionales a la concentración en peso de la solución. Cuando se trabaja con muestras desconocidas, la obtención del ( $dn/dc$ ) se vuelve un paso previo obligado. Un cromatograma típico de GPC es mostrado en la Fig. 4. Para profundizar más en la técnica de GPC puede consultarse las referencias [61, 66, 67].



**Figura. 4** Cromatograma típico que se da en una corrida de GPC.

#### B) Generalidades sobre la técnica de dispersión de luz (LS).

La técnica de LS puede ser utilizada para la determinación de pesos moleculares absolutos, tamaños, y segundo coeficiente del virial ( $A_2$ ) de una gran variedad de polímeros [68]. Esta técnica presenta las siguientes ventajas :

- i) Es aplicable en disolventes orgánicos o acuosos.
- ii) Tiene aplicación desde temperatura ambiente y hasta 210 °C.
- iii) Se aplica a sistemas dispersantes que contienen partículas suspendidas de tamaño inferior a  $\lambda/2$ .

La dispersión de luz consiste en tener un volumen dispersor con moléculas de polímero disueltas o suspendidas en un fluido sobre el cual se hace incidir radiación electromagnética. En un volumen con elementos pequeños comparados con  $\lambda^3$  de la onda electromagnética incidente, y existe una considerable cantidad de partículas  $N$  en cada elemento de volumen ( $\Delta V$ ) [69]. Los átomos en cada subregión sienten aproximadamente el mismo campo eléctrico ( $\mathbf{E}$ ), al ser aceleradas por la acción de éste, irradian luz. Este es el fenómeno conocido como dispersión de luz.

Si cada subregión ( $\Delta V$ ) es ópticamente idéntica a las demás (es decir, que tengan la misma constante dieléctrica) sólo habrá luz dispersada en la dirección del haz incidente. Las ondas dispersadas por cada  $\Delta V$  son idénticas excepto por un factor de fase, el cual depende de la posición relativa de cada uno de estos  $\Delta V$ : para cada  $\Delta V$  existe otro cuyo campo dispersado es idéntico en magnitud pero con diferente fase, produciendo con esto una cancelación completa en todas direcciones excepto en la dirección de la radiación incidente. Si cada  $\Delta V$  es ópticamente diferente a los demás, o sea que tienen diferente constante dieléctrica, entonces las amplitudes de la luz dispersada por cada  $\Delta V$  son diferentes y no hay una cancelación completa. Desde este punto de vista, la dispersión de luz dinámica (LD) es una consecuencia de los cambios (fluctuaciones) locales de la constante dieléctrica del medio. Estas fluctuaciones provienen del incesante movimiento de las moléculas [70].

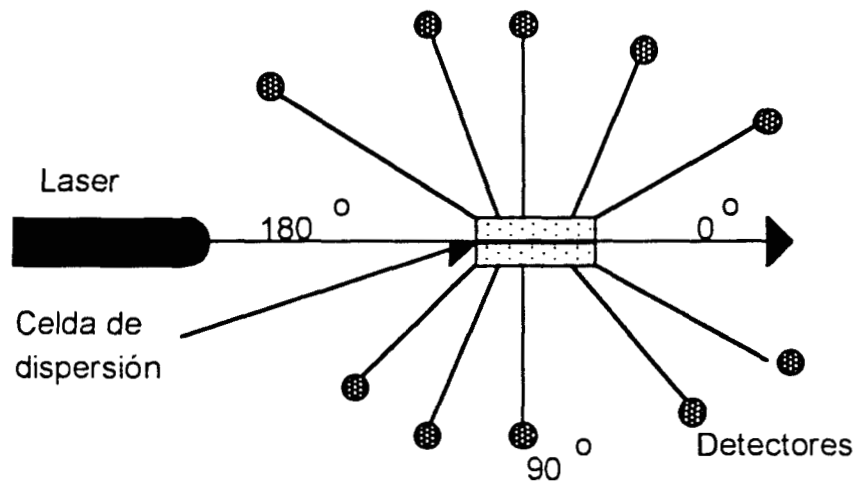
Esencialmente, la intensidad de luz dispersada por la solución del polímero en la celda de detección es proporcional a ambos, el peso molecular y la concentración, en forma similar a la dispersión de luz "estática" clásica. La dispersión transversal diferencial o razón de Rayleigh:  $R(\theta)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) tiene magnitudes tan pequeñas (del orden de  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ) para una gran cantidad de líquidos y soluciones diluidas de polímero [7]. Los experimentos de dispersión de luz a través de disoluciones de polímero en general son de los más complicados en los estudios de caracterización. Por ejemplo, la preparación de muestras para estos experimentos debe de hacerse en limpieza extrema (libre de polvo) y debe de contarse con una fuente de radiación láser cuyo haz de luz debe de estar apropiadamente alineado. Por otra parte, lo que se mide en un experimento de dispersión de luz estática es la intensidad de la luz dispersada a varios ángulos (Fig. 5). Con los

valores angulares e intensidades de luz dispersada se puede generar la información que se muestra en la Fig. 6.

La cantidad básica que se mide en los experimentos de dispersión de luz es la razón de Rayleigh,  $R(\theta)$ , que da la relación entre la intensidad de luz dispersada y ángulo de dispersión:

$$R(\theta) = I(\theta) r^2 / (I_0 V) \quad (3.1)$$

Donde:  $I(\theta)$  = intensidad de la luz dispersada a ángulo  $\theta$   
 $I_0$  = intensidad del haz incidente  
 $V$  = volumen del medio dispersante  
 $r$  = distancia del volumen dispersante al detector



**Figura 5.** Medición de la intensidad de luz en dispersión a multiángulo.

Cuando se estudia una solución de disolvente más soluto, es conveniente representar a  $R(\theta)$  como la dispersión en exceso de la solución comparada con la del disolvente puro:

$$R(\theta) = [I(\theta) - I(\theta)_{\text{solvente}}] r^2 / I_0 V \quad (3.2)$$

Ahora bien, para la determinación del peso molecular se consideran solo los centros dispersores con tamaño mucho menor que  $\lambda$ . Tomando como base una teoría simple de dispersión de luz, el índice de refracción se puede expresar en forma aproximada como una densidad de momentos dipolares:

$$n = p \times c/M \quad (3.3)$$

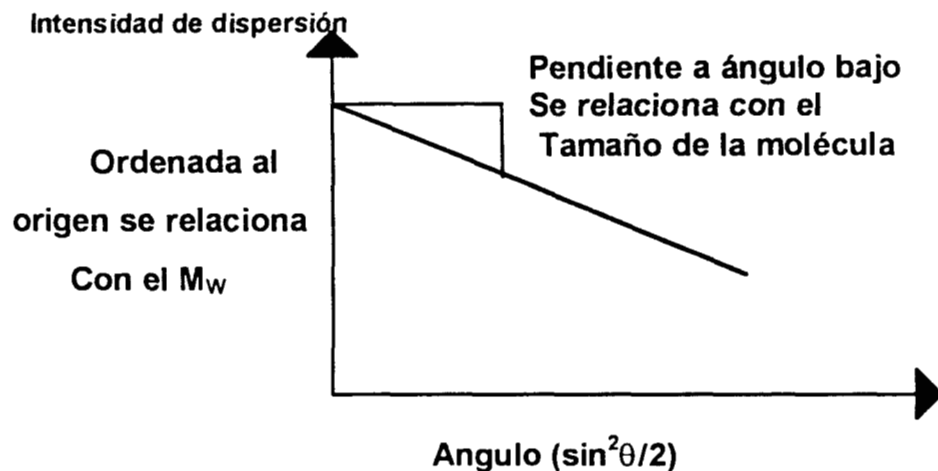
Donde:  $n$  = índice de refracción  
 $p$  = momento dipolar por molécula  
 $c$  = concentración en peso  
 $M$  = masa por molécula

La dispersión de Rayleigh se puede expresar como:

$$R_{\theta} \approx (c/M) p^2 \quad (3.4)$$

combinándola con (3.3), queda:

$$K^* c / R_{\theta} \approx 1 / M \quad (3.5)$$



**Figura 6.** Información que se puede obtener en un experimento de LS conociendo los ángulos e intensidades de luz dispersada.

La expresión (3.5) puede ser expresada en una forma más completa como

$$\frac{k^*c}{R_\theta} = \frac{1}{P(\theta)\bar{M}_w} + 2A_2c + \dots \quad (3.6)$$

Donde  $R(\theta)$ ,  $P(\theta)$ ,  $\bar{M}_w$  y  $A_2$  son la intensidad de dispersión de Rayleigh a un ángulo  $\theta$ , la función de dispersión (la cual da la dependencia angular para moléculas de tamaño finito), el peso molecular promedio en peso, y el segundo coeficiente del virial (el cual expresa la interacción solvente-soluto, coeficientes del virial más altos pueden ser utilizados si es necesario).

Expandiendo en series  $[1/P(\theta)]$ , con  $P(\theta) \approx 1 - 2\mu^2 \langle r_g^2 \rangle / 3! + \dots$  y  $\mu = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ , se obtiene la siguiente expresión

$$\frac{k^*c}{R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} \left[ 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle r_g^2 \rangle \sin^2(\theta/2) + \dots \right] + 2A_2c \quad (3.7)$$

donde  $\langle r_g^2 \rangle$  es el promedio del cuadrado del radio de giro y  $k^*$  la constante óptica dada por

$$k^* = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 \lambda_0^4 N_A^{-1}$$

donde  $dn/dc$  = incremento diferencial en el índice de refracción con la concentración,

$n_0$  = índice de refracción del disolvente,

$\lambda_0$  = longitud de onda incidente en el vacío,

$N_A$  = número de Avogadro.

A partir de la ecuación (3.7), en un experimento de LS es posible obtener valores para el peso molecular promedio en peso ( $\bar{M}_w$ ), tamaño molecular, y segundo coeficiente del virial.

Para entender con más detalle la teoría de dispersión de luz pueden consultarse las siguientes referencias [69, 70, 72] y, en particular, el apéndice (B) de la referencia [61].

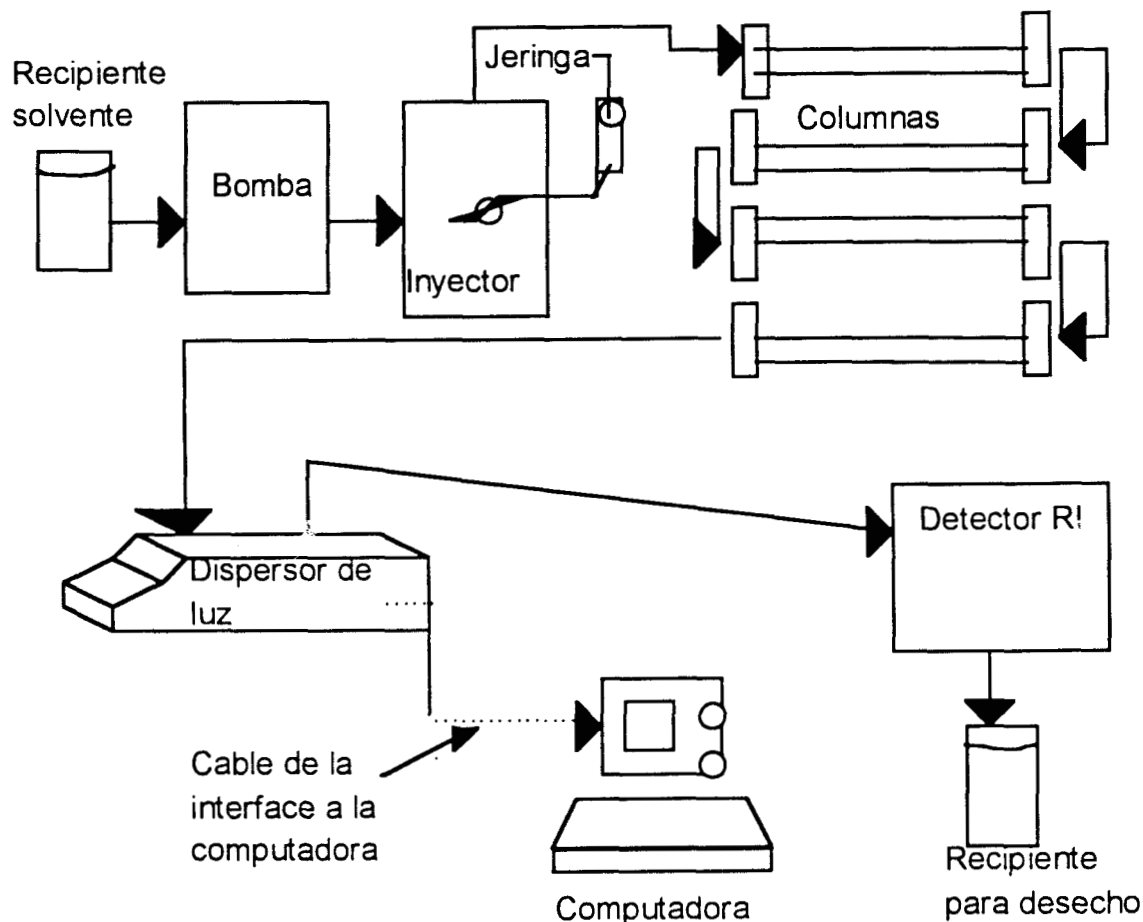
*Descripción del sistema en línea de GPC/LS.* La descripción de un sistema de flujo a través de una celda de dispersión de luz utilizando como fuente de luz un láser fue hecha por Cantow en 1966 [71]. Trabajos pioneros sobre la utilización de este sistema se da a



mediados de los 70's por Ouano, y colaboradores [71]. En este sistema de reflujo, el peso molecular puede ser evaluado en cada punto del cromatograma si un detector sensible a la concentración (usualmente un detector de índice de refracción) es conectado en línea, con un fotómetro de dispersión de luz láser a ángulo bajo, eliminando así la necesidad de obtener una curva de calibración de pesos moleculares del sistema GPC. Por esta razón, el sistema combinado GPC/LS es referido como un "sistema de detección absoluto". En este sistema, la técnica de GPC da lugar a una buena separación de moléculas en base a su radio hidrodinámico. Tradicionalmente es necesario calibrar el sistema de columnas utilizando muestras estándar de peso molecular conocido, con la finalidad de determinar, por comparación, el peso molecular de una muestra desconocida. Para el caso de los polisilanos no se encuentran estándares apropiados que tengan la misma composición y conformación. Sin embargo, si el valor de  $dn/dc$  (incremento diferencial en el índice de refracción con la concentración) es conocido, o en su lugar la masa total del soluto evacuado, las mediciones de dispersión de luz obtenidas a través del sistema GPC/LS dan valores absolutos del peso molecular [68]. La técnica de dispersión de luz proporciona un conjunto de mediciones de peso molecular si las concentraciones de las muestras son suficientemente altas para proporcionar señales procesables. En esencia, LS proporciona automáticamente "una curva de calibración" (log del peso molecular como función del volumen de elución), para cada muestra.

El detector de dispersión de luz (LS) consiste en un fotómetro a multiángulo el cual, con la ayuda de la curva generada por el sistema GPC y la señal del  $ir$ , permite obtener el peso molecular para cada punto de la curva de retención a partir de la ecuación (3.7). El primer paso en la aplicación del sistema GPC/LS es el de generar una curva de distribución de pesos moleculares (MWD). Por otra parte, en el estudio de polímeros en disolución se dan conformaciones que van desde ovillos al azar a esferas rígidas y varillas, por lo que es imposible con una sola dimensión definir el tamaño de la molécula. No se puede dar una relación general que relacione exclusivamente tamaño molecular con peso molecular de la macromolécula. La mejor aproximación para describir el tamaño de la molécula es la raíz cuadrada del promedio del cuadrado del radio de giro ( $\langle r^2_g \rangle^{1/2}$ ), el cual, a ángulos bajos, es independiente de la conformación. El uso de este radio hace posible comparar características de retención del sistema de GPC. La forma de la relación entre el peso

molecular y radio de giro depende de las interacciones soluto-disolvente, estructura química, y conformación de la macromolécula. EL sistema GPC/LS permite calcular radio de giro para cada punto de la curva de retención; para el caso de interés de este trabajo, también facilita el monitoreo de los cambios en el peso molecular, masa, polidispersidad, conformación, y tamaño del polímero durante su fotodegradación. El sistema GPC/LS consta se muestra en la Fig. 7.



**Figura. 7** Partes del sistema acoplado GPC/LS.

*Medición de la masa a través del sistema en línea de GPC LS.* Este sistema utiliza el valor del  $dn/dc$  para calcular la concentración a cada volumen de elución y la masa que eluye del sistema de columnas cromatográficas. La exactitud del cálculo de la masa depende principalmente de la constante de calibración del detector  $ir$  y de la rapidez de flujo, la cual debe permanecer constante durante todo el tiempo que dure el experimento.

La masa inyectada debe ser también lo más exacta posible. Así, resulta muy importante calibrar el detector del índice de refracción (*ir*) del sistema de GPC/LS. La constante de calibración del *ir* ( $\beta$ ) relaciona el voltaje de salida del detector con los cambios en el índice de refracción de la disolución:

$$\Delta n_i = \beta(V_i - V_{i, \text{línea base}}) \quad (3.8)$$

Las concentraciones son entonces calculadas a partir de la Ecuación (3.9).

$$c_i = \Delta n_i / (dn/dc) \quad (3.9)$$

Haciendo la sumatoria de los productos de  $c_i$  y los cambios en el volumen de retención ( $\Delta VR$ ) para todos los puntos del pico seccionado, el sistema de GPC/LS puede calcular la masa evacuada,  $m_{\text{calculada}}$  [Ecuación (3.10)].

$$m_{\text{calculada}} = \sum_{\text{pico}} c_i \Delta VR \quad (3.10)$$

*Medición de la conformación del polímero en disolución a través del sistema en línea de GPC/LS.* La raíz cuadrada del radio cuadrático medio (radio RMS), es decir, el radio de giro ( $R_g$ ) medido por dispersión de luz sobre un polímero no-fraccionado puede ser correlacionado con su peso molecular a través de la relación

$$\text{radio RMS} = KM^p \quad (3.11)$$

Por tal razón, la conformación molecular puede ser determinada a partir de la pendiente de la gráfica de log del radio RMS como función del log del peso molecular ( $M$ ). Una pendiente de  $0.5 \leq p \leq 0.6$  esta relacionada con la conformación de ovillo al azar,  $p = 1$  con la de varilla rígida, y  $p = 0.33$  con la de esfera [70]. Es importante hacer notar, que el gráfico del radio RMS como función del peso molecular describe una relación entre dos cantidades medidas directamente por dispersión de luz.

*Medición experimental del  $dn/dc$  a través del sistema en línea de GPC/LS.* Se prepara el sistema de GPC/LS para llevar a cabo una corrida experimental del polímero, del cual se desconoce su  $dn/dc$ . Se le da un valor arbitrario de este parámetro y se procede a cargarlo al sistema. Enseguida se inyecta la masa  $m_i$ , la cual debe ser pesada lo más exactamente posible. Se lleva a cabo el experimento y, al procesar los datos con el método de masas, el sistema nos mostrara un valor de la masa calculada ( $m_c$ ). Si este valor de la masa es muy diferente al de  $m_i$  (la tolerancia para la diferencia entre ambos valores de la masa debe estar entre el 10 y el 15% máximo), entonces el valor del  $dn/dc$  difiere en este mismo orden de su valor real. Se repite el experimento, pero ahora con un nuevo valor en el  $dn/dc$ , es decir, hecha la corrección basándose en la diferencia entre las masas. Se procesan los datos y se analiza la diferencia entre  $m_i$  y  $m_c$ ; si el nuevo valor está dentro de la tolerancia entonces el valor obtenido del  $dn/dc$  es aceptable. El procedimiento se repite tantas veces sea necesario hasta obtener la mínima diferencia entre las masas. Cuando se tiene un valor correcto del  $dn/dc$ , los experimentos de GPC/LS deben realizarse con el método llamado (D) $n/dc$  [61].

Para ver con más detalle el montaje, calibración, y manejo del paquete computacional del sistema en línea GPC/LS puede verse el apéndice C de la referencia [61].

A continuación se describen, con cierto detalle, las partes de la Figura 7 utilizadas en este trabajo.

Los productos de la fotodegradación del PPMS y PNCIS fueron analizados utilizando, en gran medida, el sistema en línea de GPC/LS. Este sistema permite la medición de la intensidad de dispersión a 15 ángulos cuando la muestra es evacuada de las columnas cromatográficas. Al pasar la muestra por el detector de LS, el peso molecular puede ser evaluado en todos los puntos del cromatograma si un detector sensible a la concentración ( $ir$ ) es conectado en línea con el fotómetro a multiángulo de LS. En los experimentos realizados, la fase móvil utilizada fue THF grado cromatográfico (HPLC), a una rapidez de flujo constante de  $1 \text{ ml min}^{-1}$ .

Disolvente	Razón de Rayleigh	Índice de refracción
THF	$1.786 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ (a $90^\circ$ y $\lambda = 632 \text{ nm}$ )	1.4066

- La bomba es de Waters Associates Chromatography (modelo 600 A), funcionando en un intervalo de presión de 0-6000 psi.
- El inyector es modelo U6K - Universal de Waters Associates para cromatografía líquida con volumen del lazo (capacidad volumétrica del inyector) de 0.5 ml.
- La jeringa utilizada es de 0.1 ml Hamilton para inyector U6K-Universal, proporcionada por Waters Associates.
- La constante de calibración del *ir* es inversamente proporcional a la sensibilidad del mismo detector. La sensibilidad de los cambios del detector R-401 (Waters Associates) se encuentran en el intervalo de  $3000 \times 10^{-6}$  unidades de *ir* en la posición de 128x (sensibilidad mínima) a  $6 \times 10^{-6}$  unidades de *ir* en la posición de 1/4x (máxima sensibilidad). En los experimentos realizados, el detector de *ir* fue utilizado en la posición de 8x y corresponde a una sensibilidad del detector de  $2 \times 10^{-4}$  unidades de *ir*. El valor del  $dn/dc$  de los polisilanos fotodegradados, PFMS y PNCIS, fue calculado con conservación de masa, es decir, comparando la masa inyectada con la masa calculada por el sistema de GPC/LS [Ecuación (3.10)].
- El sistema cromatográfico consistió de una serie de cuatro columnas PLgel de Hewlett Packard con tamaño de poro de  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ , 500 Å. Para los experimentos del PNCIS se utilizó una columna adicional de 100 Å también PLgel de Hewlett Packard. Todas las columnas tienen dimensiones de longitud x diámetro interior de 300 x 7.5 mm.
- El detector de dispersión de luz a multiángulo es un DAWN modelo F de la marca Wyatt Technology Corporation. La celda de dispersión utilizada fue del tipo F2 estacionaria, con índice de refracción de 1.617, y diseñada para trabajar a flujo continuo. Para ver con más detalle las partes y funcionamiento del detector de dispersión de luz a multiángulo pueden consultarse las referencias [61, 73].

Todos los experimentos de GPC/LS se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

#### **3.1.4.4 Espectroscopia de Infrarrojo (IR) de Ultravioleta (UV), y de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , y $^{29}\text{Si}$ .**

Las siguientes aplicaciones son de gran interés en el campo de los polímeros. La identificación de un polímero desconocido requiere de procesos directos de análisis para identificar varios grupos funcionales así como la estimación de las razones de

comonómeros, grupos terminales, insaturación, e impurezas. Los estudios de reacciones químicas en polímeros están basados o bien en la desaparición de ciertos grupos o en la aparición de otros. Un ejemplo podría ser la aparición de bandas de absorción del grupo carbonilo en un polímero orgánico oxidado. La estructura estereoquímica puede también ser estudiada por espectroscopia de infrarrojo (IR) o de ultravioleta (UV), aunque éstas normalmente van acompañadas con la técnica de espectroscopia resonancia magnética nuclear (RMN). Cabe resaltar que la técnica de IR puede ser utilizada para determinar ambos el grado de cristalinidad y el grado de orientación de la cadena en el polímero. A continuación se presentara una breve descripción de estas técnicas espectroscópicas.

*Generalidades sobre la Técnica de IR.* Las moléculas consisten de átomos unidos entre sí por fuerzas de valencia. Estos átomos vibran por energía térmica, dando a cada molécula un conjunto de vibraciones de resonancia análogas a los modos de resonancia de las estructuras mecánicas. En consecuencia, cuando incide radiación a través del material ésta se absorbe sólo a frecuencias que corresponden a los modos de vibración, y un gráfico de intensidad de radiación transmitida como función de la frecuencia muestra bandas de absorción (espectro de absorción). La espectroscopia de IR mide los niveles de vibración de las moléculas [74]. Los parámetros de una banda característica medida en espectroscopia de IR son frecuencia (energía), intensidad (carácter polar), forma de la banda (ambiente de los enlaces), y la polarización de los modos, es decir, las direcciones en las que se da la transición de momento en el armazón de la molécula. Debido a que los niveles de energía vibracional son distintivos para cada molécula (y sus isómeros), el espectro de IR es frecuentemente reconocido como la huella digital de la molécula. El espectro de absorción de IR de un compuesto es probablemente su propiedad física más completa. Excepto para isómeros ópticos, no hay dos compuestos que teniendo diferentes estructuras tengan el mismo espectro de IR. En algunos casos, tal como sucede con los polímeros que difieren sólo ligeramente en el peso molecular, la diferencia puede ser prácticamente indistinguible [75]. Así, en la mayoría de los casos el espectro de IR es una huella digital molecular única que la hace distinguirse fácilmente de los patrones de absorción de otras moléculas.

La posición específica de las bandas de absorción varía de acuerdo con el grado de impedimento electrostático y estérico que haya en la molécula. Estos dos factores afectan

las fuerzas de unión y las constantes de fuerza de la vibración [75]. Por otra parte, un espectro de IR es generalmente obtenido en números de onda,  $\nu$ , el cual es el número de ondas por centímetro [ $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $3 \times 10^{10}$  Hz]. La escala del número de onda es directamente proporcional a la energía y frecuencia vibracional de la unidad absorbente

$$\Delta E_{\text{vib.}} = hc_s \nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (3.12)$$

Donde  $\Delta E_{\text{vib.}}$  es la separación entre los niveles de energía vibracional,  $h$  es la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-27}$  erg s), y  $c_s$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^{10}$  cm/s). La región de IR fundamental se extiende de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a aproximadamente  $300 \text{ cm}^{-1}$ . En la región de  $1430$  y  $909 \text{ cm}^{-1}$ , la posición e intensidad relativa de las bandas de vibración son exclusivas de la molécula como unidad y esta es la razón por la que a la región se le conoce como “región de las huellas digitales”. Las moléculas de estructura similar a menudo tienen prácticamente el mismo espectro de absorción entre  $400$  y  $1430 \text{ cm}^{-1}$  y entre  $909$  y  $666 \text{ cm}^{-1}$ , pero las diferencias se hacen patentes en la “región de las huellas digitales”. La región del IR-lejano se extiende de  $300$  a  $10 \text{ cm}^{-1}$ , pero la energía de la fuente de IR comúnmente utilizadas hacen prácticamente inaccesible esta región, se llega a ella sólo utilizando instrumentación especial.

En la literatura se encuentran verdaderos tratados sobre los aspectos tanto básicos como técnicos de la espectroscopia de IR; por ejemplo pueden consultarse [76, 77, 78, 79].

Tanto en la caracterización del PNCIS como en su análisis estructural durante la fotodegradación, se hicieron estudios de espectroscopia de IR. Los espectros de IR fueron examinados en la región de  $4000$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$  con un equipo de la marca Perkin Elmer serie 1600 (FTIR). Los espectros se llevaron a cabo en películas delgadas producidas sobre cristales de KBr por evaporación lenta de disoluciones relativamente concentradas en THF.

*Generalidades sobre la Técnica de UV.* Las transiciones electrónicas en moléculas orgánicas comprenden el paso de los electrones, de enlace o de no enlace, de orbitales moleculares de unión, a estados excitados en orbitales moleculares de antiunión. La estructura molecular determina las energías electrónicas de los estados moleculares fundamental y excitado, de modo que la energía de los fotones requerida para las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \sigma^*$  varía de molécula a molécula según las diferentes

estructuras y, consecuentemente, las bandas de absorción específicas correspondientes a estas transiciones también varían. Entonces, la absorción de radiación electromagnética en compuestos químicos en el intervalo UV-cercano o visible está relacionado con su estructura. La selectividad de esta absorción depende básicamente de la estructura electrónica, es decir, de las vacancias electrónicas en la molécula. De tal forma que el análisis minucioso de la posición de las bandas de absorción, de sus patrones de distribución, y de sus intensidades, puede ser muy útil en la identificación de grupos funcionales y en la clasificación de compuestos (por ejemplo, alcoholes, aldehídos, compuestos aromáticos, etc.).

Los términos usuales que se emplean en el análisis de espectros electrónicos son los siguientes: cromóforo, auxocromo, efecto batocrómico, y efecto hipocrómico [75]. Los dos primeros se aplican al estudio de la región de longitudes de onda de más de 200 nm. Los cromóforos son grupos funcionales que absorben radiación en el ultravioleta cercano o en el visible cuando están unidos a un residuo saturado que no absorbe y que no tiene electrones de valencia no compartidos ni de no enlace (por ejemplo una cadena hidrocarbonada). La mayoría de los cromóforos tienen enlaces insaturados. Auxocromos son grupos funcionales tales como  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ , y  $-\text{Cl}$ , que tienen electrones de valencia de no enlace y no absorben radiación a longitudes de onda  $>200$  nm, pero tienen una absorción intensa en el ultravioleta lejano (transición  $n \rightarrow \sigma^*$ ). Cuando un auxocromo se encuentra unido a un cromóforo, la banda de absorción del cromóforo se desplaza en forma característica hacia longitudes de onda mayores (efecto batocrómico) y su intensidad aumenta (es decir, la absorción molar  $\epsilon_{\text{máx}}$ , a la longitud de onda de máxima absorbencia,  $\lambda_{\text{máx}}$ , aumenta). Entonces, el espectro de absorción de las sustancias químicas es función de los grupos sustituyentes en los sistemas cromofóricos, es decir, de los auxocromos. Compuestos completamente saturados no muestran alguna absorción dentro del UV-cercano y visible, tal absorción aparece a  $\lambda$  muy baja ( $\leq 200$  nm), compuestos con doble enlace también absorben fuertemente en el UV-lejano. En el caso de la fotodegradación, las transiciones electrónicas resultan de la absorción involucrada en una reacción fotoquímica, que involucra la excitación de un electrón ( $e^-$ ) de los orbitales  $\pi$ ,  $\sigma$  o  $n$  en el estado basal a un orbital de antienlace  $\pi^*$  o  $\sigma^*$  el cual está vacante en el estado de mínima energía. En el caso del efecto hipocrómico, se origina un desplazamiento de la banda de



absorción hacia longitudes de onda menores; este efecto se observa a menudo cuando se introduce una carga positiva en la molécula y cuando se cambia de disolventes no polares a disolventes polares.

Las propiedades electrónicas de los polisilanos son fundamentales para entender su actividad fotoquímica. Los polisilanos, como se mencionó en la introducción, tienen una absorción intensa en la región del UV-cercano, esto se debe básicamente a una deslocalización de los electrones  $\sigma$  a lo largo del enlace Si-Si en el esqueleto del polímero. Está intensa absorción, descrita como una transición electrónica  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , se mueve a valores grandes de la longitud de onda a medida que se incrementa la longitud de la cadena. Desde los trabajos teóricos de Mulliken, Coulson y de Moffitt se presentó la posibilidad de deslocalización de ciertas uniones  $\sigma$ , que se atribuye al hecho de que los electrones que constituyen estas uniones, a consecuencia de la hibridación, se encuentran en un estado cuántico intermedio entre el estado  $p$  y el estado  $s$  [80].

Por lo mencionado anteriormente, el análisis por UV, de los polisilanos estudiados, fue un paso obligado. De tal forma que, utilizando la técnica de UV, se llevó a cabo la obtención de  $\lambda_{\text{máx}}$  del PFMS y del PNCIS, así como el estudio del fotoblanqueo de este último. Los espectros de UV fueron determinados en THF utilizando un Espectrofotómetro LAMBDA5 UV/VIS de la marca Perkin-Elmer. Estos espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente.

*Generalidades sobre la Técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).* Ejemplos que ilustran la aplicación de la espectroscopia de la RMN incluyen la determinación de estructura estereoquímica y preferencias conformacionales. Otras aplicaciones son la determinación de composición química y distribuciones de secuencia química en copolímeros. También en el estudio de procesos de relajación y movimiento molecular en general, incluyendo la determinación de temperaturas de transición a partir de cambios en el ancho de la línea de resonancia. La técnica de RMN es bastante amplia en cuanto a sus aplicaciones como en su contenido (conceptual y técnico), por lo que sólo se presentaran algunas generalidades sobre ésta.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es el estudio experimental de los niveles de energía de ciertos núcleos atómicos de moléculas en un campo magnético. Todos los núcleos atómicos poseen una característica conocida como su "spín nuclear".

Ciertos núcleos atómicos que tienen un número impar ya sea de protones o de neutrones poseen un spin diferente de cero. Ejemplos son los principales isótopos del hidrógeno, sodio, y fósforo. Entonces, en un campo magnético las propiedades magnéticas del núcleo son las que dominan. La aplicación de un campo magnético externo ( $H_{ext}$ ) constante produce una serie de niveles de energía que corresponden a las orientaciones cuánticamente permitidas del spin y del momento magnético asociado del núcleo ( $\mu$ ). Las transiciones entre esos niveles pueden ser detectadas cuando el momento magnético de spin interacciona con el campo magnético oscilante de la radiación electromagnética de frecuencia que corresponde a la separación de niveles. Clásicamente el momento magnético tiene un movimiento de precesión alrededor de  $H_{ext}$ , cuando la frecuencia del campo magnético oscilante es igual a la frecuencia de precesión; entonces el sistema está en resonancia y puede absorber energía de este campo. Por otra parte, la mecánica cuántica establece que un núcleo con spin  $I_s$  está caracterizado por un momento angular con número cuántico de spin  $I$  el cual está relacionado con  $\mu$  a través de la relación

$$\mu = \gamma \bar{h} I \quad (3.13)$$

Donde  $\gamma$  es la razón giromagnética (rad/G-s), y  $\bar{h}$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$ . Puede notarse que núcleos con número de spin cero ( $I = 0$ ) no son observables en experimentos de RMN. Hay 118 núcleos que han sido estudiados por RMN, pero los núcleos de mayor interés en el estudio de los polímeros son el protón ( $^1\text{H}$ ,  $I = 1/2$ ), deuterón ( $^2\text{H}$ ,  $I = 1$ ),  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ ) (para el isótopo más común de  $^{12}\text{C}$ ,  $I = 0$ ), y  $^{19}\text{F}$  ( $I = 1/2$ ). Los dos factores que determinan la sensibilidad y utilidad de un núcleo para espectroscopia de RMN son la abundancia natural y la razón giromagnética. Por ejemplo, el isótopo de  $^1\text{H}$  es 100% naturalmente abundante y tiene una alta razón giromagnética, y esto hace a  $^1\text{H}$  el núcleo más sensible para un estudio de RMN. Por otro parte, el núcleo de  $^{13}\text{C}$  está presente en abundancia natural a un nivel de sólo el 1.1% y tiene una razón giromagnética que es 1/4 de la del hidrógeno, haciéndolo  $1.6 \times 10^{-2}$  menos sensible que el hidrógeno para estudio de RMN. Algunos de los núcleos de interés para el estudio de polímeros se presentan en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4. Propiedades de RMN Para Algunos Núcleos de Interés**

Isótopo	Abundancia	Frecuencia de	Sensibilidad	No. de Spin I en múltiplo de $\hbar$
	Natural (%)	Resonancia (MHZ) para un campo de 10 kG (1 T)	Relativa para igual número de núcleos a un $H_0$ Cte.	
$^1H$	99.9844	42.577	1.00	1/2
$^{13}C$	1.108	10.705	0.0159	1/2
$^{29}Si$	4.70	8.460	0.0785	1/2

La relación que representa la separación energética entre dos niveles permitidos viene dada por:

$$\Delta E = \mu H_0 / I \quad (3.15)$$

donde puede notarse que el número de niveles posibles de energía cuantificada depende de I y éste viene dado por la serie

$$I, I-1, I-2, \dots, -I$$

De tal forma que para un núcleo determinado hay  $2I+1$  niveles posibles de orientación. De (3.15) puede notarse que  $\Delta E$  es directamente proporcional a la intensidad de campo magnético aplicado. Por ejemplo, para un campo de 14 000 gauss, para protones,  $\Delta E$  es igual a  $5.7 \times 10^{-3}$  cal/mol, la cual es una energía muy pequeña [75]. A temperatura ambiente la energía térmica es considerablemente mayor y es suficiente para mantener, aproximadamente, igual densidad nuclear en un sistema de dos niveles. A  $25^\circ C$ , de acuerdo con la distribución de Boltzmann, por cada millón de protones sólo hay tres protones más en el nivel inferior. ¿Qué clase de energía radiante corresponde a esta pequeña diferencia de energía? Esta puede ser calculada a través de la siguiente expresión

$$\Delta E = 2\mu H_0 \quad (I = 1/2) \quad (3.16)$$

De donde  $\nu = 60 \times 10^6$  ciclos por segundo (para protones en un campo de 14 000 gauss). Este valor se encuentra dentro de la región de la radiofrecuencia con una  $\lambda = 5$  m. Sí se

suministra energía exclusivamente de esta radiofrecuencia, un protón del nivel inferior puede absorber esta energía y pasar al nivel superior. Este proceso de absorción es el de “resonancia magnética”, o se puede decir también que el núcleo resuena a la “frecuencia de resonancia” apropiada.

Los spines nucleares generan un pequeño campo magnético, y en la ausencia de un campo aplicado, la orientación de estos dipolos se encuentra al azar. Sin embargo, cuando una muestra es colocada en un campo magnético homogéneo, los dipolos tenderán alinearse con las líneas de inducción o con la fuerza del campo magnético aplicado. Por lo que el promedio o la magnetización neta estará preferentemente alineado a lo largo del campo magnético. El promedio de todos estos momentos magnéticos es llamado “magnetización en equilibrio térmico”,  $M_0$ , y viene dada por la relación

$$M_0 = (N_1 / 3kT) \gamma^2 \hbar^2 I(I + 1) H_0 = \chi_0 H_0 \quad (3.14)$$

Donde  $N_1$  es el número de spines por unidad de volumen,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $\chi_0$  es la susceptibilidad magnética estática, y  $H_0$  es el campo aplicado. La magnetización neta es de ap. oximadamente 1.4 ppm, lo cual significa que hay sólo 1.4 protones alineados por un millón de protones. La intensidad de la señal en RMN es proporcional a  $M_0$  y está directamente relacionada, como se mencionó anteriormente, con la magnitud del campo aplicado. La magnetización nuclear macroscópica,  $\mathbf{M}$ , es la suma vectorial a lo largo de  $H_0$  de los momentos de spin individuales.

En la literatura se encuentran verdaderos tratados sobre la técnica de RMN, entre ellos se pueden consultar las referencias [74, 81, 82, 83].

En este trabajo, la espectroscopia de RMN fue utilizada para complementar la caracterización del PNCIS así como para dar un seguimiento al cambio estructural durante su fotodegradación. Los espectros de NMR de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron determinados utilizando un Espectrómetro Varian UNITY-Plus sobre disoluciones en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) (resonancia de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  a 300 y 75 MHz, respectivamente). Espectro de  $^{29}\text{Si}$  fue determinado en estado sólido en el mismo espectrómetro (resonancia de  $^{29}\text{Si}$  a 60 MHz).

### 3.2 Estudio sobre algunas propiedades de polisiloxanos con diferente cadena lateral en disolución.

En este punto solo la técnica de refractometría diferencial (TRD) será analizada con cierto detalle. Las otras técnicas utilizadas en el estudio de los polisiloxanos, tales como espectroscopia de  $^{29}\text{Si}$  y la técnica de GPC/LS, fueron analizadas en el punto anterior. En el desarrollo de este punto se pondrá mayor énfasis a la parte correspondiente a mediciones.

#### 3.2.1 Materiales utilizados.

Los polisiloxanos estudiados fueron: poli(dimetilsiloxano)  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_n$  (PDMS), poli(dietilsiloxano)  $[-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}-]_n$  (PDES), poli(metilhexilsiloxano)  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{O}-]_n$  (PMHS), poli(metilhexadecilsiloxano)  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{O}-]_n$  (PMHDS), y poli(metilfenilsiloxano)  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}-]_n$  (PFMSI). Estas muestras se adquirieron a la compañía Scientific Polymers Products, Inc. (Sp<sup>2</sup>). Los polisiloxanos fueron disueltos en tolueno y en benceno, ambos disolventes de grado cromatográfico (HPLC). Las disoluciones se purificaron por filtración utilizando membranas VT (resistentes a tolueno y benceno) de la marca Millipore con tamaño de poro de 0.22  $\mu\text{m}$ . La Tabla 3.5 presenta el valor del peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) proporcionado por el proveedor.

**Tabla 3.5.  $M_w$  de los Polisiloxanos Estudiados**

Muestra	$M_w \times 10^{-3} \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$
PDMS1	270.2
PDMS2	94.3
PDMS3	38.6
PDES	30.0
PMHS	5.0
PMHDS	10.0
PFMSI	11.5 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>No proporcionado por el proveedor y medido a través del sistema de GPC/LS

#### 3.2.2 Descripción de los experimentos.

El espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras de PDMS fue obtenido en disoluciones de  $\text{CDCl}_3$  a una temperatura de 25<sup>0</sup>C utilizando un tiempo de adquisición de 12 hs. El equipo utilizado fue el mismo que se describió en el punto 3.1.4.4.

La medición del índice de refracción ( $n$ ) se realizó sobre película de polisiloxano, a excepción del PMHDS para el cual se utilizó disolución (tolueno). Todas las mediciones se hicieron a 20°C. Para llevar a cabo estas mediciones, se utilizó un Refractómetro ATAGOIT el cual fue acoplado en línea con un termómetro digital también de la marca ATAGO.

Las concentraciones utilizadas en los experimentos de refractometría diferencial se presentan en la Tabla 3.6. Todas las disoluciones son filtradas utilizando membranas con tamaño de poro de 0.22  $\mu\text{m}$ . Aproximadamente 2 hrs antes, y durante el desarrollo de los experimentos de refractometría diferencial, las disoluciones se mantienen en agitación lenta. Las mediciones fueron hechas en un Refractómetro Diferencial (RD) Modelo BP-200-v de Brice-Phoenix. En éste, un foco con filamento de tungsteno es utilizado como fuente luminosa. El RD se trabajó con dos filtros: azul (436 nm) y verde (546 nm). Todas las mediciones en el RD se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

**Tabla 3.6. Concentraciones Utilizadas Para Refractometría Diferencia**

Polisiloxano	Tolueno	Benceno
	$\text{cx}10^3 \text{ (g ml}^{-1}\text{)}$	$\text{cx}10^3 \text{ (g ml}^{-1}\text{)}$
PDMS1	$1.7 < c < 5.4$	$4.7 < c < 13.5$
PDMS2	$2.6 < c < 7.9$	$3.0 < c < 8.7$
PDMS3	$2.8 < c < 8.5$	$10.3 < c < 30$
PDES	$2.5 < c < 7.8$	$3.9 < c < 11.2$
PMHS	$3.2 < c < 9.8$	$4.1 < c < 11.9$
PMHDS	$2.7 < c < 8.4$	$5.6 < c < 16$
PFMSI	$2.8 < c < 8.6$	$6.8 < c < 19.7$

Para llevar a cabo los experimentos de GPC/LS, los polisiloxanos fueron disueltos en tolueno y benceno en un intervalo de concentraciones de  $0.5$  a  $1.1 \times 10^{-2}$  y de  $0.8 \times 10^{-2}$   $\text{g ml}^{-1}$ , respectivamente. Estos disolventes fueron previamente desgasificados colocando los respectivos frascos en ultrasonido por un tiempo aproximado de 20 min. En ambos disolventes fueron utilizadas altas concentraciones para los polisiloxanos de bajo peso molecular. Antes de ser filtradas, las disoluciones son agitadas lentamente durante un tiempo aproximado de 2 hrs. De cada muestra se inyectaban aproximadamente 0.03 ml

para llevar a cabo la corrida de GPC/LS; realizando alrededor de 5 corridas por muestra. Todos los experimentos de GPC/LS se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

### 3.2.3 Mediciones.

El cambio en el índice de refracción con la concentración ( $dn/dc$ ), promedio del cuadrado del radio de giro ( $\langle r_g^2 \rangle$ ), y segundo coeficiente del virial ( $A_2$ ) fueron las cantidades relevantes obtenidas para cada uno de los polisiloxanos en ambos disolventes (tolueno y benceno). La primera cantidad se obtuvo a través de técnica de refractometría diferencial (TRD), las otras dos con el sistema en línea de GPC/LS. A continuación se presenta un resumen de como fueron obtenidas las cantidades antes mencionadas.

#### 3.2.3.1 Medición del cambio en el índice de refracción con la concentración ( $dn/dc$ ) a través de TRD.

El instrumento utilizado en la TRD es particularmente útil para la determinación del  $dn/dc$  requerido en el método de dispersión de luz (LS) para la evaluación de los pesos moleculares (ver parte B del punto 3.1.4.3). El RD permite medir los cambios en el índice de refracción para cada una de las concentraciones preparadas (en este trabajo fueron cinco para cada muestra de polisiloxano), para ello se utiliza la siguiente relación

$$\Delta n_i = k \Delta d_i \quad (3.17)$$

donde  $\Delta n_i$  es el cambio en el índice de refracción para la concentración  $i$ -ésima,  $k$  es una constante de calibración que depende de  $\lambda$  (para el equipo utilizado las constantes fueron  $9.139 \times 10^{-4}$  y  $9.0609 \times 10^{-4}$  para el verde y el azul, respectivamente),  $\Delta d_i$  es el desplazamiento de  $\lambda$  para la concentración  $i$ -ésima y es medida directamente en el RD. Posteriormente se hace una gráfica de  $\Delta n_i$  como función de la concentración  $c_i$ , la pendiente de esta recta corresponde al valor del  $dn/dc$  para esa longitud de onda. De tal forma que el  $dn/dc$  de los polisiloxanos fue medido primeramente a dos longitudes de onda: 436 nm (azul) y 546 nm (verde). El valor del  $dn/dc$  a una  $\lambda$  de 632.8 nm ( $\lambda$  del dispersor de luz utilizado) se obtiene por extrapolación de la fórmula de Cauchy (Ec. 3.18) [84].

$$\left( \frac{dn}{dc} \right) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (3.18)$$

### 3.2.3.2 Medición del peso molecular promedio en peso, promedio del cuadrado del radio de giro ( $\langle r_g^2 \rangle$ ) y del segundo coeficiente del virial ( $A_2$ ) a través de la técnica de GPC/LS.

Para determinar, en cada punto del cromatograma, el peso molecular promedio en peso y el promedio del cuadrado del radio de giro; primero se construye un gráfico de Debye, es decir, un gráfico de  $R_\theta/K^*c$  como función del  $\text{sen}^2(\theta/2)$ . Segundo, se ajusta un polinomio en  $\text{sen}^2(\theta/2)$  a los datos, y posteriormente se obtiene la intersección al extrapolar a ángulo cero,  $R_\theta/K^*c$ , así como la pendiente a ángulo cero,  $m_0 \equiv d[R_\theta/K^*c]/d[\text{sen}^2(\theta/2)]_{\theta \rightarrow 0}$ . Notar que si  $\theta$  se aproxima a cero, el factor de forma  $P(\theta)$  se aproxima a la unidad. En este límite ( $\theta \rightarrow 0$ ) la expresión general (3.7) se reduce a:

$$\frac{k^*c}{R_\theta} \rightarrow \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (3.19)$$

Por otra parte, en el límite a baja concentración ( $c \rightarrow 0$ ) la misma expresión general es:

$$\frac{K^*c}{R_\theta} \rightarrow \frac{1}{M_w} \left[ 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle r_g^2 \rangle \text{sen}^2(\theta/2) + \dots \right] \quad (3.20)$$

Finalmente el límite a baja concentración y bajo ángulo ( $c \rightarrow 0$ ,  $\theta \rightarrow 0$ ) da la expresión

$$\frac{k^*c}{R_\theta} \rightarrow \frac{1}{M_w} \quad (3.21)$$

Entonces,  $M_w$ ,  $\langle r_g^2 \rangle$ , y  $A_2$  pueden ser obtenidos en la forma usual a partir de la dependencia en la concentración. Es decir, a bajas concentraciones  $M_w$  y  $\langle r_g^2 \rangle$  para cada valor del volumen de retención pueden ser determinados a partir del gráfico de Debye. La ordenada al origen está relacionada con el  $M_w$  y la pendiente a ángulo bajo está relacionada con el  $\langle r_g^2 \rangle$  (ver Fig. 6). La pendiente de la proyección a ángulo cero en un gráfico de Zimm ( $R_\theta/K^*c$  como función del  $\text{sen}^2(\theta/2) + kc$ , donde  $k$  es una constante) da el valor del segundo coeficiente del virial ( $A_2$ ) [68, 70].



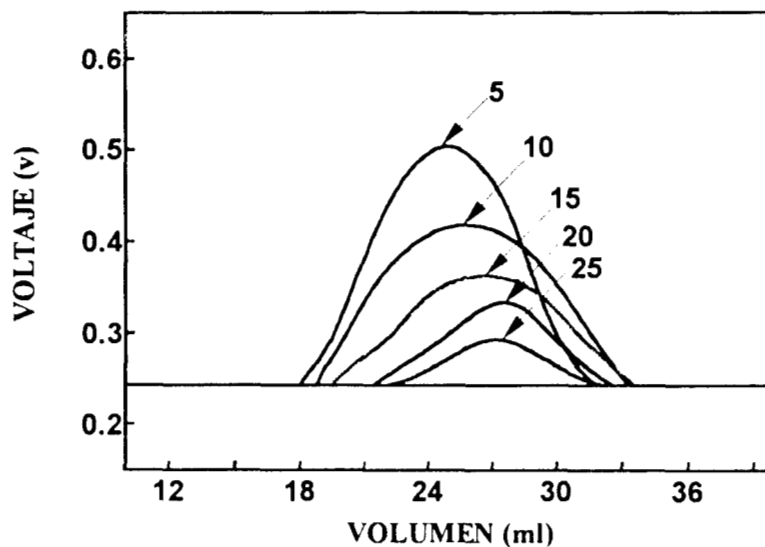
## **CAPITULO IV**

### **ANALISIS POR LA TECNICA DE GPC/LS DE LOS PRODUCTOS DE LA FOTODEGRADACION DEL POLI(FENILMETILSILANO)**

#### IV.- ANALISIS POR LA TECNICA DE GPC/LS DE LOS PRODUCTOS DE LA FOTODEGRADACION DEL PFMS

##### **4.1. Fotodegradación del PFMS utilizando una lampara comercial de Hg.**

La fotodegradación del poli(fenilmetilsilano) (PFMS) en disolución se llevó a cabo a varios tiempos de exposición (ver Tabla 3 del Capítulo III). En la Fig. 1 se muestra la disminución en la intensidad de la señal del detector de dispersión de luz (DAWN:F) a  $90^\circ$ , a medida que se incrementa el tiempo de exposición ante radiación ultravioleta (UV). Basándose en estos cromatogramas, y debido a que la intensidad de dispersión es proporcional a  $cM$ , se puede observar una reducción en el peso molecular. Una serie similar de estos cromatogramas se pueden encontrar para cada uno de los detectores inclusive para el detector de índice de refracción (*ir*). Durante el proceso de degradación el PFMS fue descompuesto y fragmentos de bajo peso molecular y baja concentración fueron obtenidos después de 30 s de exposición UV. Para estos fragmentos el nivel del ruido eléctrico para los ángulos más bajos tiende a ser alto en el detector de LS. De tal forma que no hay una clara apreciación de la señal de este detector después de los 30 s de exposición UV.



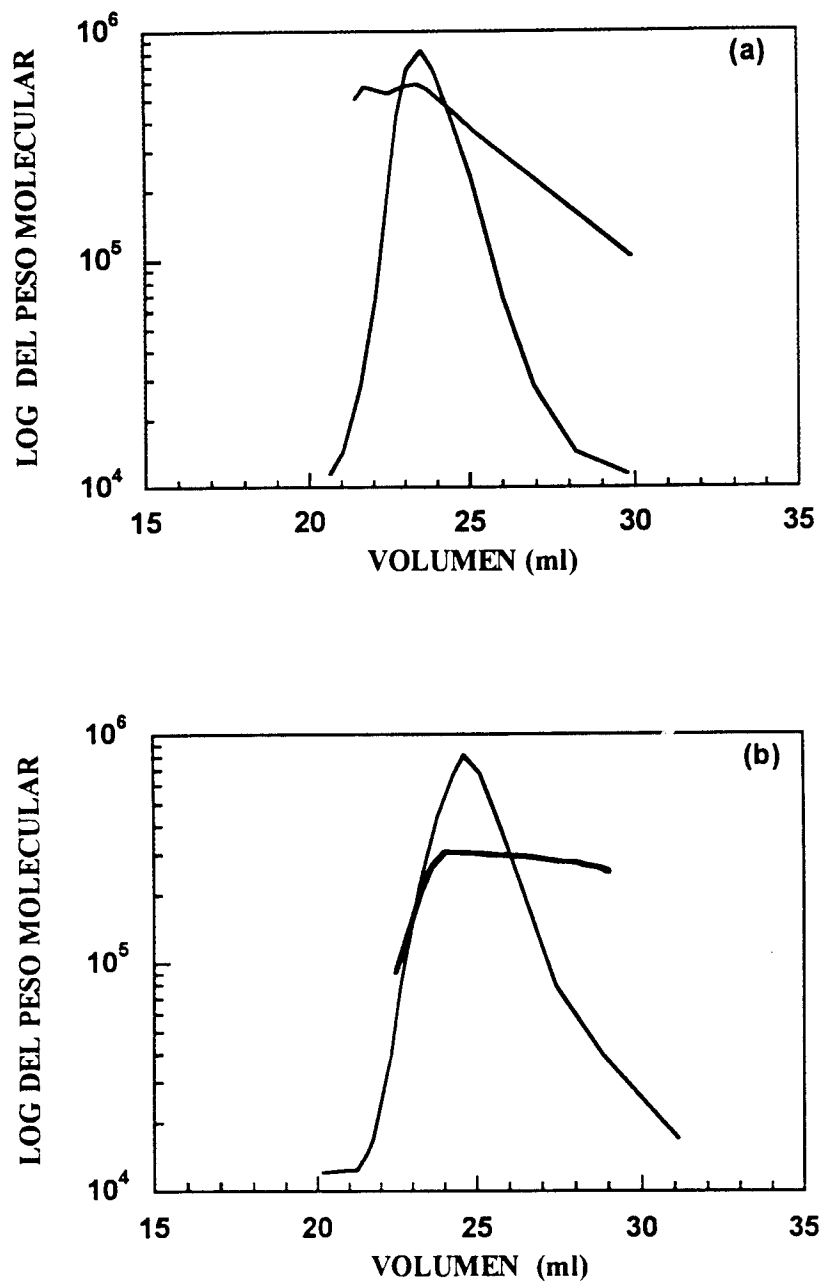
**Fig. 1.** Efecto de la degradación sobre la caída de la señal del detector a  $90^\circ$  del DAWN:F al incrementar el tiempo de absorción de radiación UV, (5, 10, 15, 20, 25 s) utilizando la lampara de Hg.

En la Fig. 2 se muestra el gráfico del peso molecular como función del volumen de retención teniendo como fondo la señal del detector *ir*. En esta figura el polímero original viene dado por la Fig. 2a y el polímero después de 5 s de exposición UV por la Fig. 2b. Al inicio de la absorción UV el PFMS exhibió varios efectos interesantes. El peso molecular promedio en peso fue sustancialmente degradado; la reducción fue de  $6.06 \times 10^5$  a  $2.46 \times 10^5$  daltons. La polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) se incremento de 1.06 a 1.28. También se puede notar que la Fig. 2b muestra un incremento en el peso molecular a bajo tiempo de retención. En cromatogramas típicos las moléculas grandes se mueven a través de la columna más rápidamente (tiempos de retención más bajos) mientras que las moléculas pequeñas son retenidas más tiempo (tiempos de retención más altos); la pendiente que se observa a tiempos de retención más bajos contradice este hecho. Esto pudiera indicarnos la presencia de especies solubles que muestran cierto entrecruzamiento. Cabe hacer notar que este inusual comportamiento en el intervalo de 22 a 24 ml de volumen de elución fue observado con el sistema acoplado (GPC/LS), de aquí la importancia de haber puesto un detector de LS a multiángulo en línea con el GPC.

La conformación molecular para la muestra del PFMS es exhibida en la Fig. 3. En ésta se observa, que para el polímero original el valor de la pendiente es de 0.7, valor consistente con una conformación semiflexible (Fig. 3a). Después de 5 s de absorción UV, entre los 24 y 29 ml de volumen de elución el valor de la pendiente ( $p = 0.9$ ) identifica fracciones con una conformación más extendida, es decir, cercana a varilla rígida (Fig. 3b). Después de este tiempo de exposición, entre los 22 y 24 ml de volumen de elución también se pueden observar fracciones cuyos radios hidrodinámicos aumentaron; mientras que en la región restante (entre los 24 y 29 ml de volumen de elución) las cadenas semiflexibles fueron las que dominaron. Una interpretación tentativa es que la muestra del PFMS después de 5 s de exposición contiene un aumento significativo de otras especies, por ejemplo, fracciones solubles que muestran algún tipo de entrecruzamiento, mezcladas con cadenas semiflexibles. Este comportamiento, como se discute a continuación, indica la presencia de al menos dos especies que contienen moléculas formadas por reacciones fotoquímicas diferentes.

Trefonas III y colaboradores [10] han reportado que en la fotodegradación de polisilanos, con grupos laterales alquilo-arilo, se llevan a cabo rompimientos de cadena acompañados

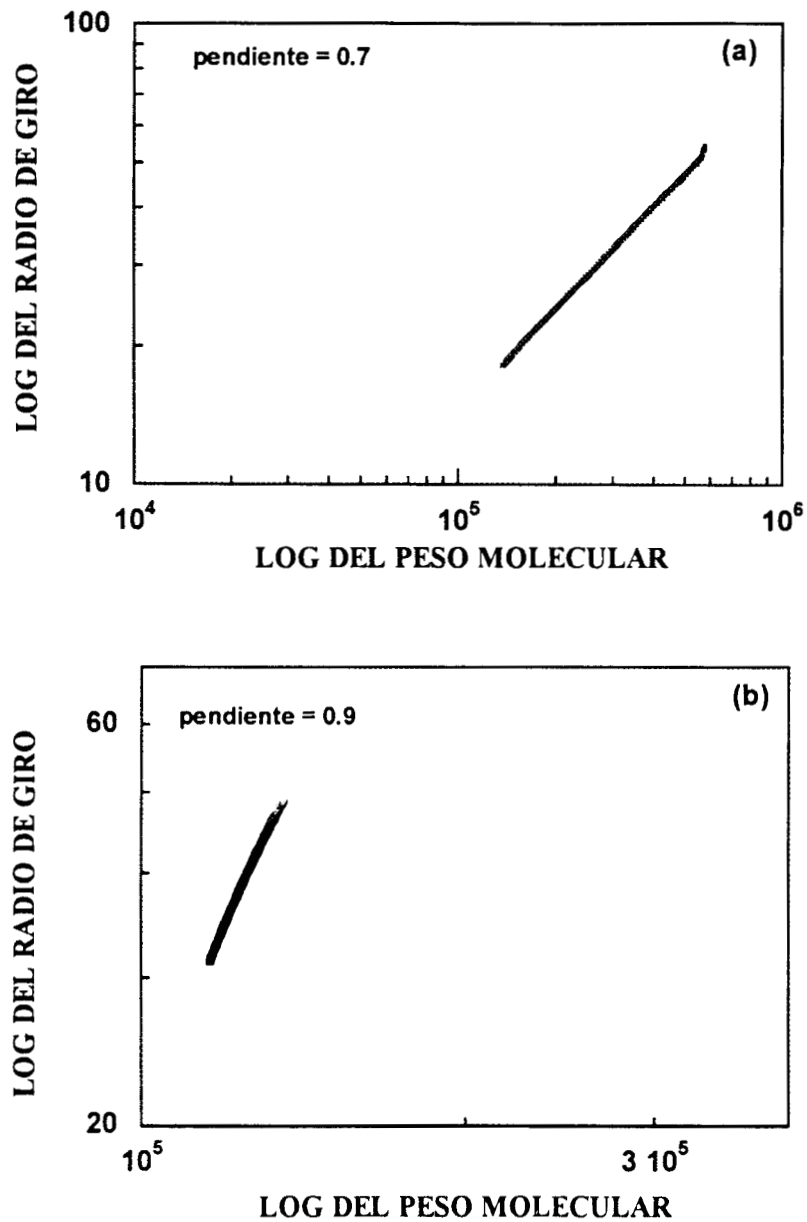
con cierto entrecruzamiento. Al ser irradiado el PFMS con luz UV ( $\lambda = 254$  nm) los rompimientos homolíticos son las reacciones dominantes; éstas dan lugar, por eliminación, a varios intermediarios (radicales sililo y sililenos) [30].



**Fig. 2.** El logaritmo del peso molecular como función del volumen de elución como fondo la señal del detector del *ir* sin escala: el polímero original (a) y después de 5 s de exposición UV (b) utilizando una lampara de Hg.

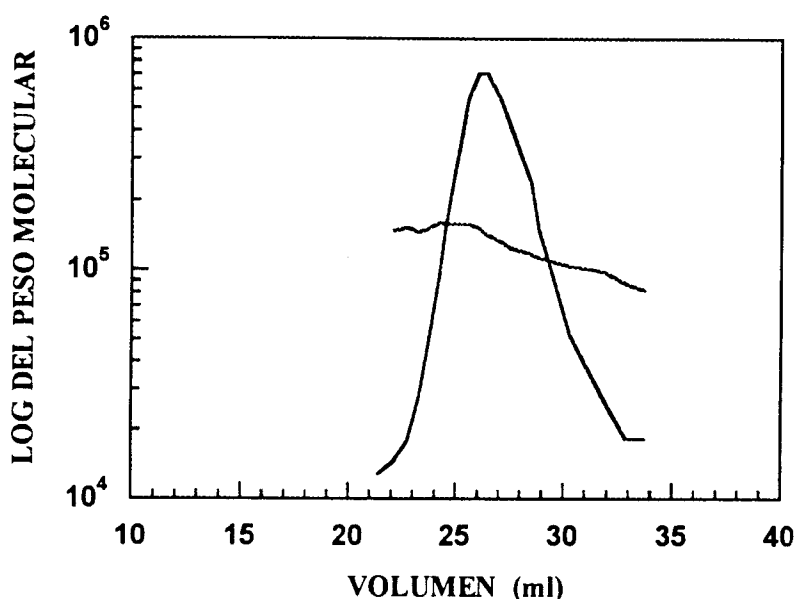
El valor localizado en la literatura para el rendimiento cuántico para rompimiento de cadena del PFMS en disolución a una  $\lambda = 313$  nm fue de 0.97. También se localizó un valor de 0.12 para entrecruzamiento; ambos valores fueron obtenidos en experimentos en los cuales se utilizó THF como disolvente [2]. Estos resultados claramente indican que el PFMS experimenta un significativo entrecruzamiento simultáneamente con rompimiento de cadena, siendo éste el proceso dominante frente a irradiación a 313 nm. La fotodegradación del PFMS da lugar a la formación de varios tipos de intermediarios debido a la absorción de fotones de alta y baja energía emitidos por la lámpara de Hg. La degradación inducida con lámpara de Hg, que emite radiación en el ultravioleta, resulta en una rápida degradación fotolítica de la fracción de alto peso molecular (polímero original). Esta degradación se debe principalmente a un proceso de rompimiento de cadena al azar (el valor de  $M_w/M_n$  fue incrementado), que ocurre simultáneamente con la incorporación de especies solubles que muestran cierto entrecruzamiento (ver Fig. 2b). Después de 10 s de exposición, estas especies disminuyen y el PFMS formó ovillos al azar en disolución (pendiente de 0.54).

La doble pendiente desaparece después de 25 s de exposición UV tal como se muestra en la Fig. 4. La ausencia de la doble pendiente indica que la disminución en el peso molecular como función del volumen de elución es dada por la forma que usualmente se obtiene en un experimento de GPC. Después de 15 s de exposición UV la conformación es consistente con la establecida para cadena de polímero semiflexible (pendiente de 0.67). West reporta que los polisilanos pueden ser polímeros semiflexibles con propiedades intermedias entre aquellas que presentan conformación de varilla rígida y aquellas que son ovillos altamente flexibles [2]. De acuerdo con lo anterior, los polisilanos forman ovillos al azar en disolución, pero hay evidencias de que ellos presentan grandes longitudes de persistencia (64 Å para el PFMS); de aquí que su flexibilidad sea menor comparada con la de polímeros hidrocarbonados típicos (por ejemplo las poliolefinas) [2]. Por otro lado, en polisilanos la longitud de absorción máxima,  $\lambda_{\max}$ , depende fuertemente sobre el arreglo espacial de la cadena. Evidencias tanto teóricas como experimentales indican que  $\lambda_{\max}$  aumenta cuando el número de conformaciones completamente planares (TT) en la cadena Si-Si-Si-Si es incrementado [30]. La absorción máxima en el PFMS depende de la concatenación de los enlaces Si-Si, por lo que la absorción máxima decrece con el incremento en el tiempo



**Fig. 3.** El logaritmo de la raíz cuadrada del promedio del cuadrado del radio de giro como función del logaritmo del peso molecular: (a) polímero original y (b) después de 5 de exposición UV utilizando una lámpara de Hg.

de exposición ante lámpara de Hg, por tal razón el número de conformaciones TT de la cadena Si-Si-Si-Si disminuye por lo que la rigidez se ve reducida. En el intervalo de 0 a 15 s de exposición, el PFMS presentó el siguiente conjunto de conformaciones: (1) semiflexible (polímero original), (2) especies cuyo radio hidrodinámico fue aumentado y cadenas semiflexibles (al inicio de la fotodegradación), y (3) semiflexible (a los 15 s de exposición UV). Después de 20 s de absorción UV, el PFMS exhibió conformación semiflexible (pendiente de 0.64). Así, la conformación molecular durante la fotodegradación del PFMS utilizando lámpara de Hg fue principalmente semiflexible.



**Fig. 4.** El logaritmo del peso molecular como una función del volumen de elución después de 15 s de exposición UV utilizando una lámpara de Hg. De fondo la señal del detector *ir* sin escala.

El hecho de que la masa del polímero disminuyó durante la fotodegradación pudo ser demostrado a través de las mediciones hechas con el sistema acoplado GPC/LS (Fig. 5). Después de 5 s de exposición UV la masa del PFMS fue reducida de  $1.9 \times 10^{-4}$  a  $1.2 \times 10^{-4}$  g, el último valor corresponde al 63% de la masa inicial. La masa de la fracción soluble entre los 22 y 24 ml de volumen de elución es  $3.2 \times 10^{-5}$  g, lo cual equivale al 27% de la masa total eluida en el primer tiempo de exposición. Este resultado indica que las fracciones cuyo volumen hidrodinámico aumentó juegan un papel importante en la

degradación del PFMS en disolución. Después de 10 s de exposición UV la masa fue reducida al 48% de la masa inicial. En el intervalo de 0 a 10 s ante irradiación UV hubo una disminución de más del 50% de la masa inicial. Entonces, los cambios en la masa fueron mucho más rápidos al inicio de la degradación. Esto pudiera estar relacionado con la absorción máxima que ocurre en el polímero original. Sabemos que en la fotodegradación del PFMS el rompimiento de cadena es el proceso principal, especialmente en la absorción máxima en disolución. Sin embargo, las especies cuyo volumen hidrodinámico aumentó son significantivas al inicio de la degradación. Entre los 10 y 20 s de exposición ante lampara de Hg, la masa es continuamente reducida, pero a una rapidez más lenta. Esto puede indicar que la reducción de la masa del polímero inducida por radiación se debe a un proceso de rompimiento de cadena, esencialmente en puntos cercanos a los extremos de la cadena. Finalmente, después de 25 s de absorción UV, la masa fue fuertemente reducida (al 1.2% de la masa inicial) debido a un proceso de degradación al azar que resultó en la formación de pequeñas moléculas. Muy probablemente, la masa inicial del PFMS durante la fotodegradación fue convertida en radicales, cationes, aniones, moléculas excitadas, y fragmentos de bajo peso molecular y baja conce. tración. De tal forma que estos productos son detectables en el *ir*, pero no lo son en el detector de LS.

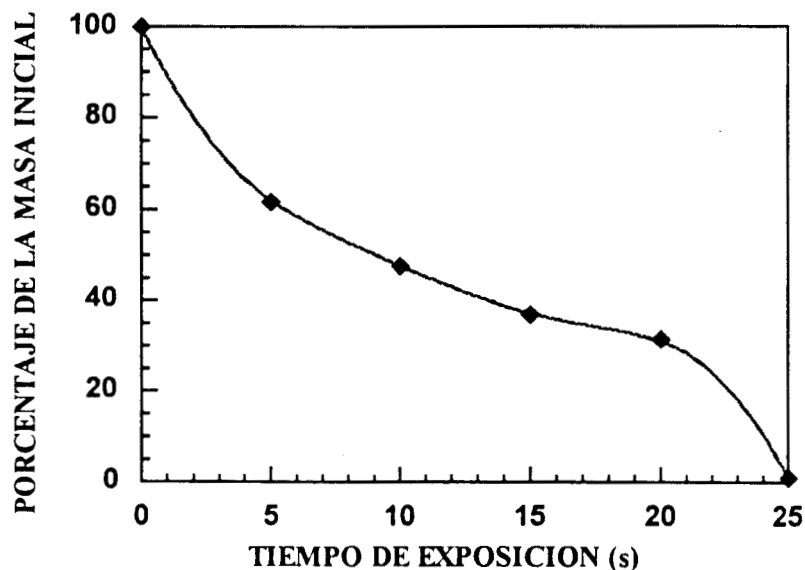
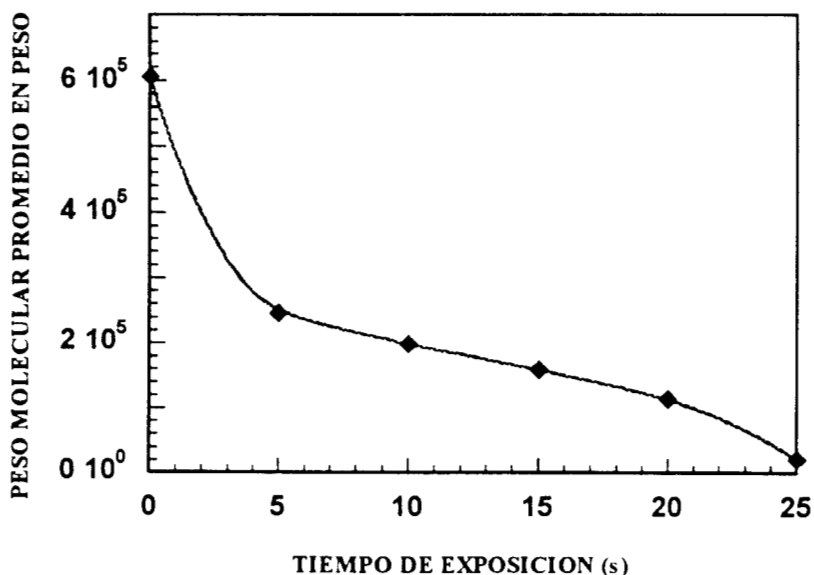


Fig. 5. El cambio en el porcentaje de la masa inicial como función del tiempo de absorción UV utilizando una lampara de Hg.



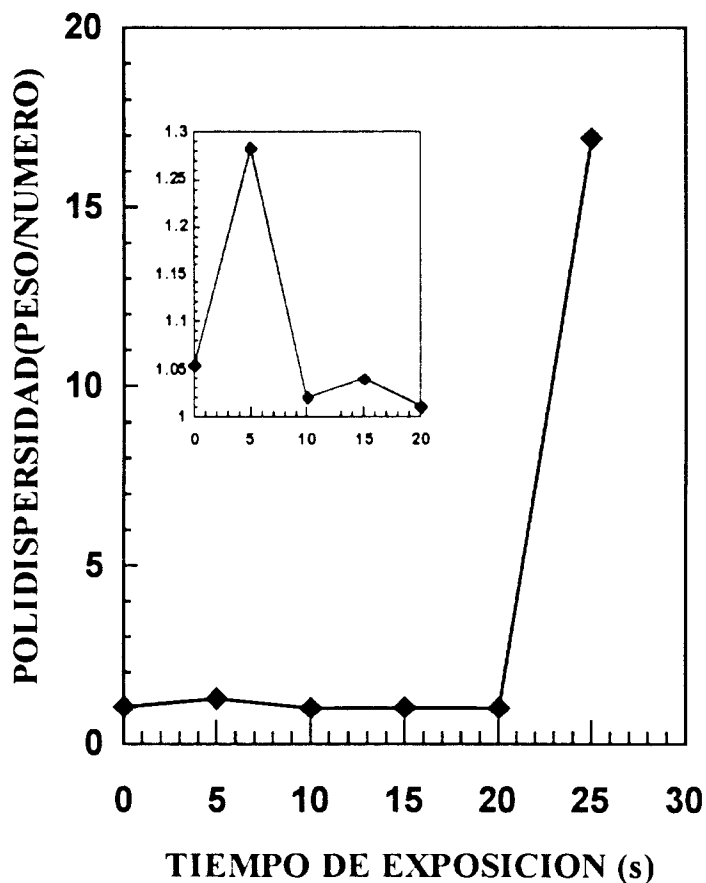
Para estos fragmentos, el nivel de ruido eléctrico tiende a ser alto en el detector de LS. Así, en la caracterización de los productos de la degradación, el sistema GPC/LS solo procesa los picos visibles en el detector de LS. De aquí, que las masas calculadas dependan de la exactitud con la que se seleccionan tales picos.

El PFMS fue eficientemente degradado al ser expuesto a la lámpara de Hg, tal como se muestra en la Fig. 6. El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) como función del tiempo de exposición UV muestra cambios rápidos al inicio de la degradación. La disminución inusual en el  $M_w$  puede ser atribuida a un proceso de rompimiento de cadena al azar y a cadenas con peso molecular suficientemente alto para ser involucradas en especies que presentan cierto entrecruzamiento. Cabe recordar que los polisilanos con grupos laterales fenilo directamente unidos a la cadena principal presentan una tendencia a entrecruzarse por irradiación UV. En el intervalo de 10 a 20 s, el polímero experimentó una degradación poco sustancial. Después de 25 s de exposición, la degradación del PFMS se da a bajas energías y produce fragmentos de bajo peso molecular. Al inicio de la fotodegradación, el peso molecular original del PFMS disminuye rápidamente al 40% de su valor inicial. Finalmente, después de 25 s de absorción UV el peso molecular disminuyó al 3.5% del valor original.



**Fig. 6.** El cambio en el peso molecular promedio en peso como una función del tiempo de absorción utilizando una lámpara de Hg.

El incremento en la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) inducido por radiación, durante la exposición inicial (0-10 s de exposición) de la disolución de PFMS, es debido a rompimientos homolíticos al azar de enlaces Si-Si para formar especies radicales y fracciones cuyo volumen hidrodinámico ha sido aumentado (Fig. 7). En el intervalo de 10 a 20 s de absorción UV, estas reacciones homolíticas ocurren cerca de los extremos de las cadenas del polímero (fotodepolimerización) y son confirmadas por el hecho de que se presentan mínimos cambios en el valor de  $M_w/M_n$ , tal como se observa en la Fig. 7. Finalmente, a 25 s de exposición UV se obtiene el valore de  $M_w/M_n$  más altos debido a que el PFMS fue fuertemente degradado. Esto es indicio de que han ocurrido rompimientos de cadena al azar.

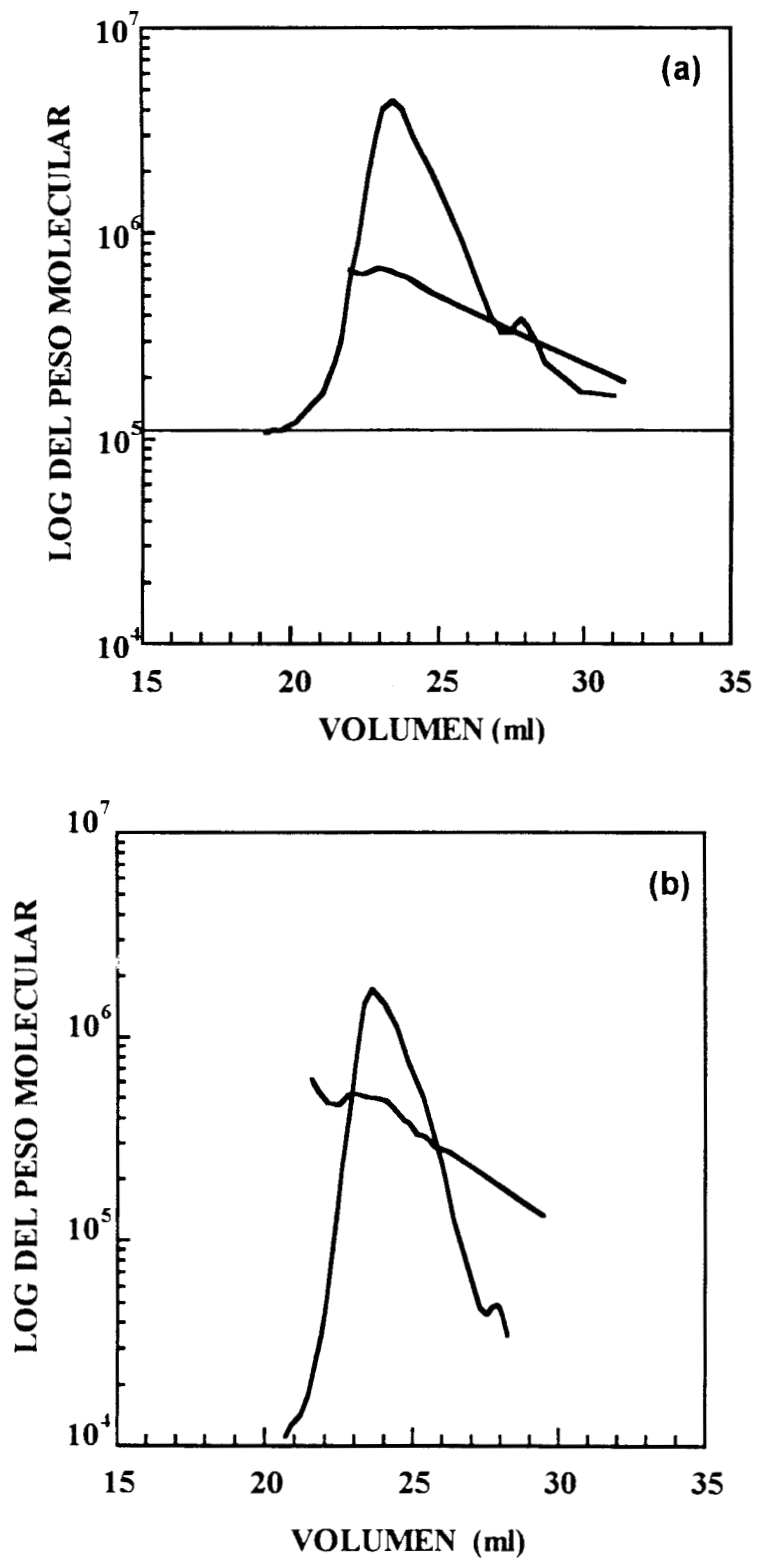


**Fig. 7.** El cambio en la polidispersidad  $M_w/M_n$  como una función del tiempo de absorción UV utilizando una lampara de Hg.

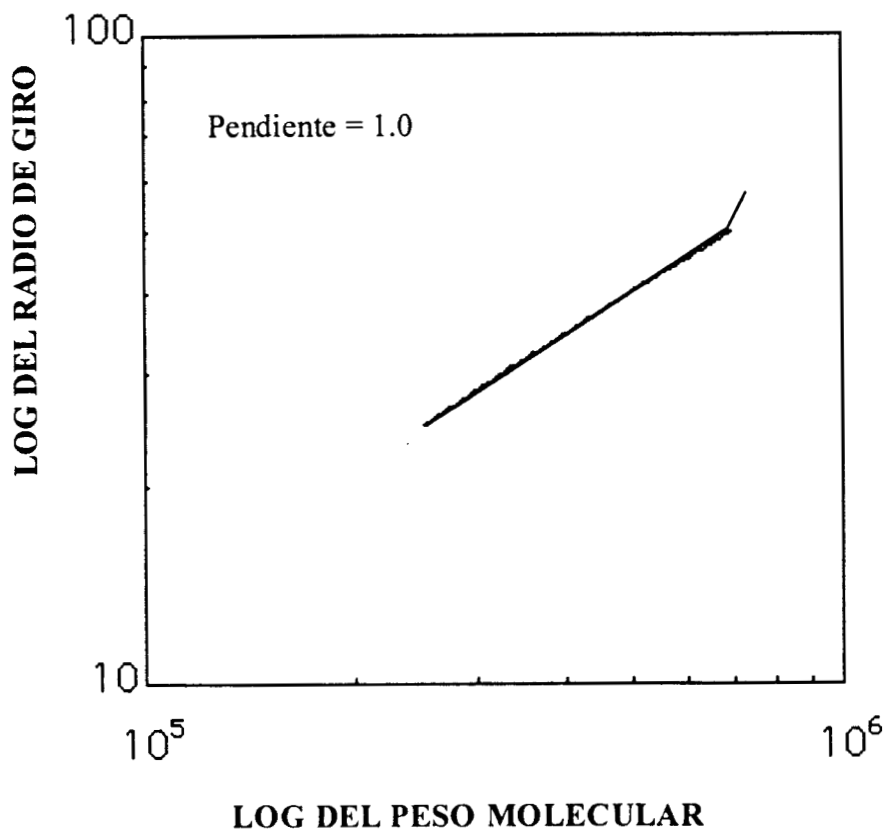
#### 4.2. Fotodegradación del PFMS utilizando un láser de Nd:YAG.

Durante la fotodegradación del PFMS en disolución utilizando un láser de Nd:YAG no se observaron especies cuyo volumen hidrodinámico aumentó (Figs. 8a y 8b). Entre los 10 y 20 s de irradiación con láser, la presencia de fracciones con peso molecular alto fue confirmada por las mediciones hechas a través del sistema acoplado de GPC/LS; es decir, el PFMS fue degradado ligeramente. El peso molecular del PFMS continuamente disminuye ante la exposición de radiación láser a  $\lambda = 266$  nm. Esta energía es equivalente a 107.7 kcal/mol y es suficiente para una reacción de rompimiento de cadena. La energía del estado singlete excitado (85-90 kcal/mol) es demasiado pequeña para que simultáneamente se puedan romper dos enlaces Si-Si bajo la absorción de un solo fotón [11]. Además, los procesos de un solo fotón pueden ser energéticamente más selectivos. Al inicio de la fotodegradación utilizando láser, el peso molecular del PFMS original disminuyó lentamente al 96.6%. Finalmente, después de 60 s de exposición el  $M_w$  disminuyó al 32.3%. Estas cantidades están en contraste a los resultados obtenidos con la lámpara de Hg, esto indica una fuerte dependencia en el tipo de fuente de radiación del proceso de fotodegradación.

Después de 10 s de exposición la pendiente del logaritmo del radio de giro (radio RMS) como función del logaritmo del peso molecular es 1.0 (Fig. 9). Este valor es consistente con una conformación de varilla rígida. La ausencia de una doble pendiente indica que el entrecruzamiento es insignificante al inicio de la fotodegradación lo cual está en contraste a los resultados que se obtienen con lámpara de Hg. A 15 s de exposición ante láser la pendiente es 0.57. Esto corresponde a conformación de ovillos al azar. De tal forma, que en el intervalo de 0 a 15 s de exposición, el PFMS mostró el siguiente conjunto de conformaciones: (1) semiflexible (cadena del polímero original), (2) conformación de varilla rígida (al inicio de la degradación), y ovillos al azar (a los 15 s de exposición). Estos resultados indican claramente una fuerte dependencia de la fuente de irradiación al inicio de la fotodegradación. Después de 20, 30, y 40 s de exposición las pendientes son 0.55, 0.51, y 0.54, respectivamente, y éstas corresponden a conformación de ovillos al azar. Entonces, la fotodegradación del PFMS con el láser de Nd:YAG lo conduce a conformaciones de ovillos al azar. West ha reportado que los polisilanos son generalmente ovillos al azar en disolución, pero por resultados recientes también puede ser polímeros semiflexibles [2].



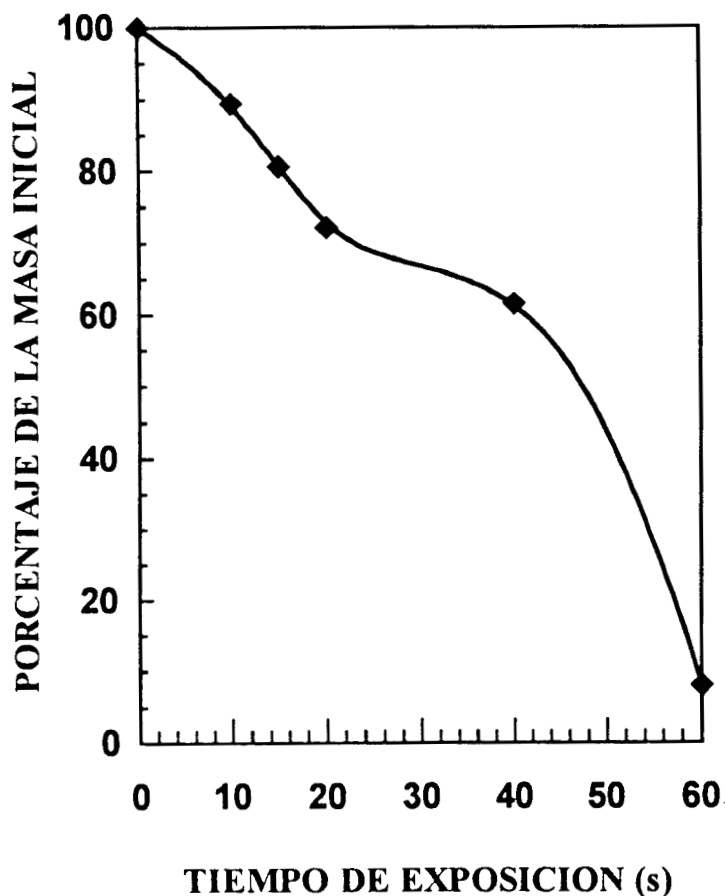
**Fig. 8.** El logaritmo del peso molecular como una función del volumen de elución como fondo la señal del detector del *ir* sin escala: después de 10 (a) y después de 20 s de exposición UV (b) utilizando un láser de Nd:YAG.



**Fig. 9.** El logaritmo del radio RMS como función del logaritmo del peso molecular después de 10 s de exposición UV utilizando un láser de Nd:YAG.

La fotodegradación inducida con láser de Nd:YAG produce una disminución más lenta en la masa del PFMS que la que se genera con la lámpara de Hg (Figs. 5 y 10). Después de 20 s de exposición láser, la masa del polímero fue reducida de  $1.0 \times 10^{-4}$  a  $0.72 \times 10^{-4}$  g. Este valor es equivalente al 72.2% de la masa inicial. De tal forma que el 27.8% del PFMS fue convertido muy probablemente en varios intermediarios reactivos en disolución (por ejemplo en radicales, aniones, y moléculas excitadas) [85]. En el caso con láser, la degradación ocurre a energía baja ( $\lambda = 266$  nm) lo cual da origen a polímeros de peso molecular bajo. La caracterización espectral de radicales sililo con grupos laterales arilo y

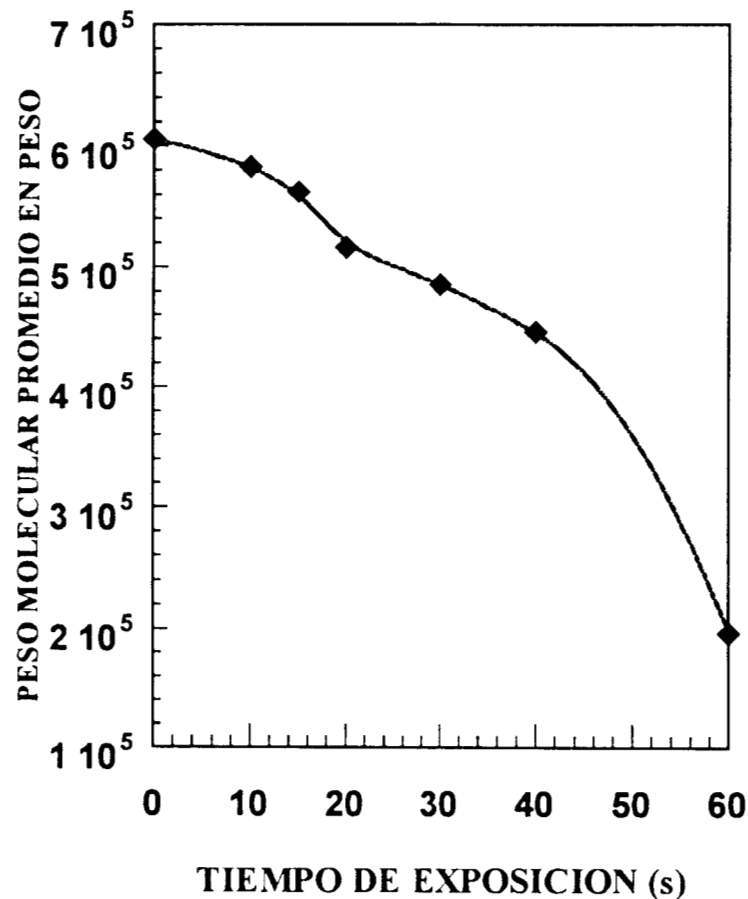
alquilo ha sido llevada a cabo por Chatgialigly y colaboradores en estudios de fotólisis de polisilanos utilizando láser de pulsos [86]. Después de 60 s de exposición el PFMS fue degradado a fragmentos que son detectables en el *ir* pero no el detector de LS. Además de que se observa que la masa del polímero no cambia de igual manera a la que se presenta con lampara de Hg.



**Fig. 10.** El cambio en el porcentaje de la masa inicial como función del tiempo de absorción utilizando un láser de Nd:YAG.

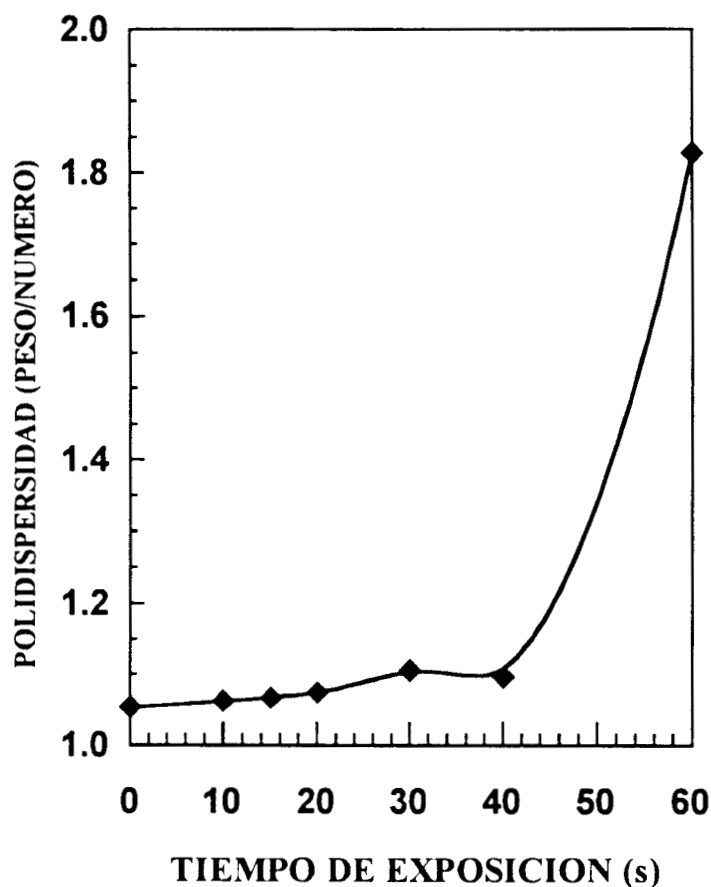
La disminución en el peso molecular inducida por radiación láser en el PFMS fue confirmada por las mediciones hechas a través del sistema GPC/LS (Fig. 11). Al inicio de la fotodegradación, el PFMS mostró un cambio pequeño en el peso molecular. Después de

40 s de exposición, el  $M_w$  disminuyó significativamente. Entonces, la rapidez de degradación del peso molecular fue diferente a la obtenida con la lámpara de Hg (Figs. 6 y 11). Esto pudiera estar relacionado con la diferencia en la eficiencia con la que se transfiere energía en función de la fuente de radiación utilizada, puesto que es sabido que la emigración de la energía dentro del polímero desempeña un papel importante en su fotodegradación [33]. Después de 40 s de exposición, el PFMS es degradado a fragmentos de peso molecular más bajo. Cualitativamente resultados similares fueron obtenidos con la lámpara de Hg después de 20 s. Analizando el comportamiento del peso molecular como función del tiempo de exposición, una disminución similar en el  $M_w$  necesitó 60 s con el láser y 30 s con la lámpara de Hg. Estos resultados indican que la degradación en el peso molecular con láser ocurre lentamente, por lo que pesos moleculares altos pueden ser detectados inicialmente.



**Fig. 11.** El cambio en el peso molecular promedio en peso como función del tiempo de exposición UV utilizando un láser de Nd:YAG.

Entre los 0 y 40 s de exposición utilizando el láser, el PFMS exhibió mínimos cambios en la polidispersidad ( $1.05 < M_w/M_n < 1.11$ ) tal como se muestra en la Fig. 12. Estos resultados indican una posible reacción para la fotodegradación del PFMS; como puede ser la de depolimerización que da lugar a una sucesiva separación de unidades monoméricas a partir de los extremos de la cadena. Un proceso similar al ocurrido después de los 25 s de exposición ante lámpara de Hg puede ser interpretado después de 60 s de exposición ante láser. En este caso la polidispersidad fue considerablemente incrementada, debido a rompimientos de cadena al azar. Ambas reacciones de depolimerización y rompimiento al azar pueden ser atribuidas a rompimientos homolíticos de los enlaces Si-Si por la excitación de la molécula debido a la absorción de un fotón con suficiente energía (ley de Grotthus-Daper) [11, 100].



**Fig. 12.** El cambio en la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) como función del tiempo de exposición UV utilizando un láser de Nd:YAG.



## **CAPITULO V**

### **ANALISIS DEL FOTOBLANQUEO ESPECTRAL INDUCIDO POR RADIACION UV DEL PNCIS EN DISOLUCION**

## V.- ANALISIS DEL FOTOBLANQUEO ESPECTRAL INDUCIDO POR RADIACION UV DEL PNCIS EN DISOLUCION

### 5.1 Caracterización del PNCIS

El patrón de difracción de rayos-X de una película del poli(n-propilmetilsilano-co-isopropilmetilsilano) (PNCIS) mostró un halo ancho entre los 22 y 40°, debido a la presencia de regiones amorfas, y un pico ancho en alrededor de 10° atribuible a la presencia de cadenas que muestran un ligero ordenamiento. Este patrón de difracción de rayos-X fue similar al reportado para una película de poli(n-propilmetilsilano) (PNPS) obtenido a 70°C, temperatura que se encuentra por encima de su transición de fusión [37]. Ambos difractogramas revelan una estructura principalmente amorfa. A 25°C, el PNPS muestra una estructura cristalina. Se ha reportado que la introducción de grupos laterales asimétricos reduce fuertemente la cristalinidad del polímero [87, 88, 89]. El estudio térmico utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostró una transición de segundo orden a -53°C, probablemente una transición vítrea, y un pico de fusión endotérmico entre los 70 y 75°C. Los resultados anteriores son evidencia de la presencia de cristales. La diferencia en los termogramas entre el PNCIS y el PNPS ( $T_g = -33^\circ\text{C}$  y pico de fusión endotérmico entre los 45 y 50°C) podría venir de la diferencia en la cristalinidad. En el análisis termogravimétrico (TGA) el PNCIS exhibió una leve descomposición a 190°C. Por encima de esta temperatura la rapidez de descomposición tiende a ser alta.

En el espectro del infrarrojo (IR) son observados los picos para balanceo de  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$  a 857 y 754  $\text{cm}^{-1}$ , Si-(isopropil) a 1367 y 1187  $\text{cm}^{-1}$  (s), meneo de  $\text{CH}_2$  en Si-(n-propyl) a 1235  $\text{cm}^{-1}$ , deformación (s) del  $\text{CH}_3$  en Si- $\text{CH}_3$  a 1289  $\text{cm}^{-1}$ , deformación (s) C-H in  $\text{CH}_3$  a 1345  $\text{cm}^{-1}$ , deformación (a) de  $-\text{CH}_2-(\text{Si})$  a 1423  $\text{cm}^{-1}$ , deformación (a) de Si- $\text{CH}_3$  a 1443  $\text{cm}^{-1}$ , vibración tipo tijera de  $-\text{CH}_2-$  a 1458  $\text{cm}^{-1}$ , y carbón alifático en C-H a 2957 y 2889  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 1). Estas bandas de absorción son consistentes con aquellos datos de IR previamente reportados [90-92].

El pico del metilo observado en espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica (RMN- $^1\text{H}$ ) fue ancho para el PNCIS:  $\delta$  0.08-0.5 ppm (6H,  $(\text{SiCH}_3)$  ). El ensanchamiento de las señales de los metilos en RMN- $^1\text{H}$  apareció en otras dos regiones:  $\delta$  0.7-1.02 y

$\delta$  1.26-1.5 ppm. Efectos similares en RMN- $^1\text{H}$ -han sido observados para el poli(p-tolilmetilsilano-co-dimetilsilano) y poli(dimetilsilano-co-difenilsilano) [90]. La determinación de m, la razón entre los protones del isopropil ( $\delta$  1.54 ppm: H, SiCH) a los protones del n-propil ( $\delta$  1.26-1.5 ppm: 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), se hizo a través de la integración de las señales de RMN protónica, obteniéndose un valor de 0.33. Con respecto a RMN- $^{13}\text{C}$ , el copolímero mostró las siguientes señales:  $\delta$  (-1.8) - (-4.4) (SiCH<sub>3</sub>), 15.0 (CH), 18.0 (CH<sub>2</sub>, n-propilsilano), 19.0 (CH<sub>3</sub>, n-propilsilano), 20.5 (CH<sub>2</sub>, n-propilsilano), 21.5 ppm (CH<sub>3</sub>, isopropilsilano). Finalmente el espectro de NMR- $^{29}\text{Si}$  exhibió dos picos:  $\delta$ -20.51 (Si, isopropilsilano) y -31.89 ppm (Si, n-propilsilano). Los valores para la RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  son consistentes con aquellos que se encuentran reportados para los homopolímeros (PNPS y PIPS) [37].

Los valores para el incremento en el índice de refracción con la concentración (dn/dc) del PNCIS en THF a 632.8 nm y del peso molecular promedio en peso inicial ( $M_w$ ) se obtuvieron a través de mediciones hechas en el sistema acoplado GPC/LS. Los valores así obtenidos fueron  $\text{dn/dc} = 0.236 \text{ ml g}^{-1}$  y  $M_w = 4.7 \times 10^5$  daltons.

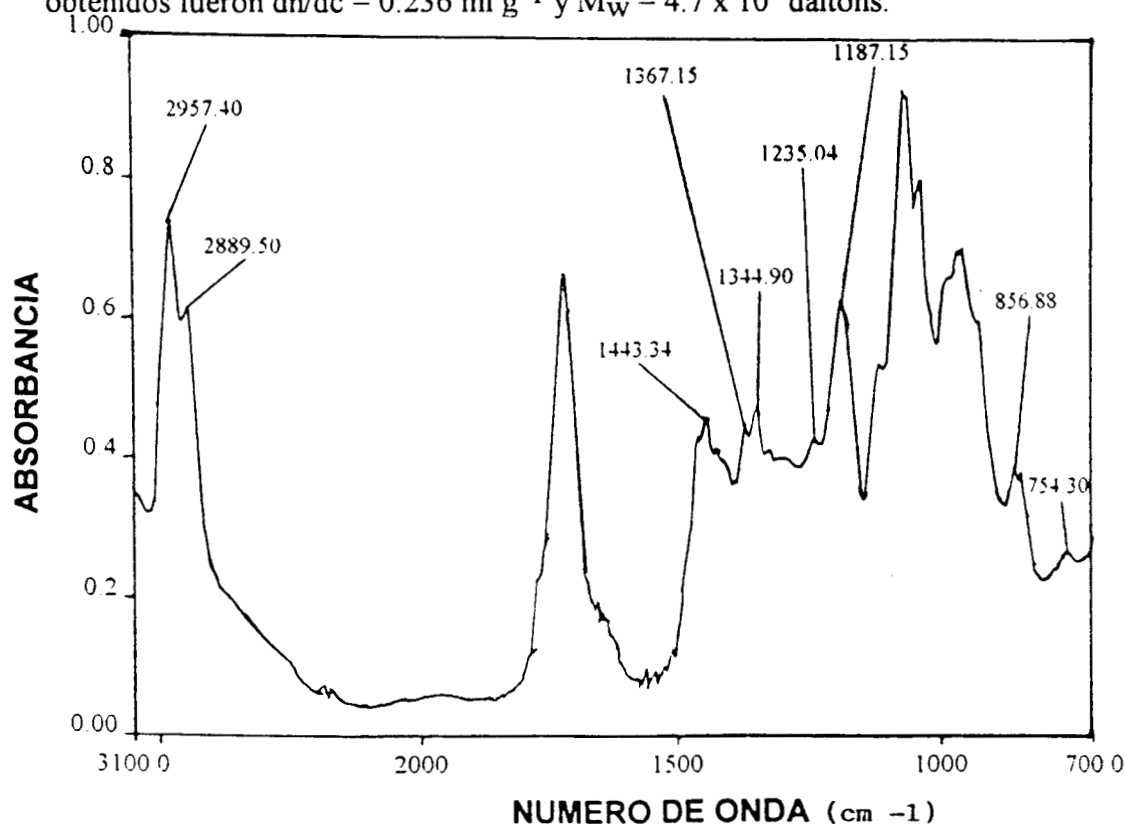


Fig. 1. Espectro de IR del copolímero original.

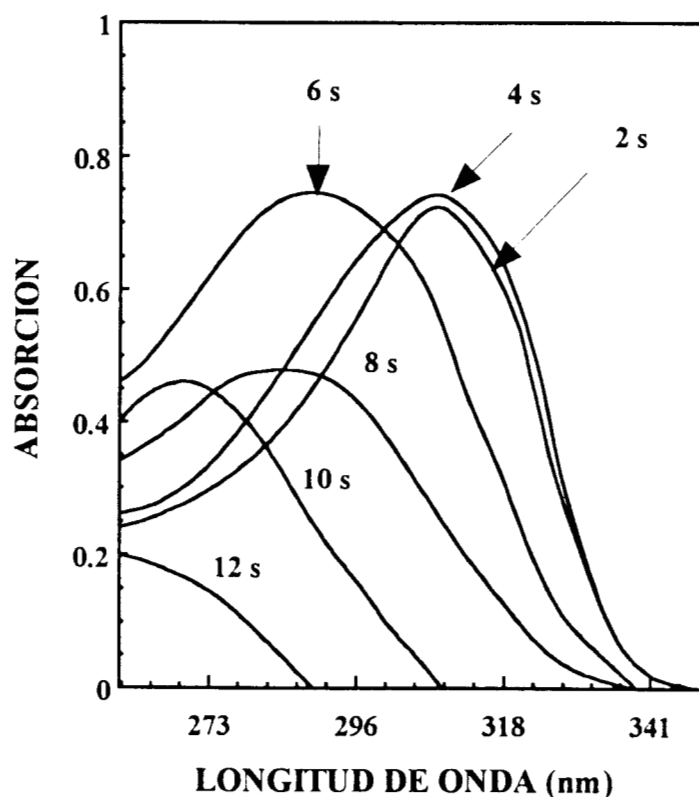
## 5.2 Fotodegradación inducida con lámpara UV

### 5.2.1 Análisis de la disminución del peso molecular durante la fotodegradación.

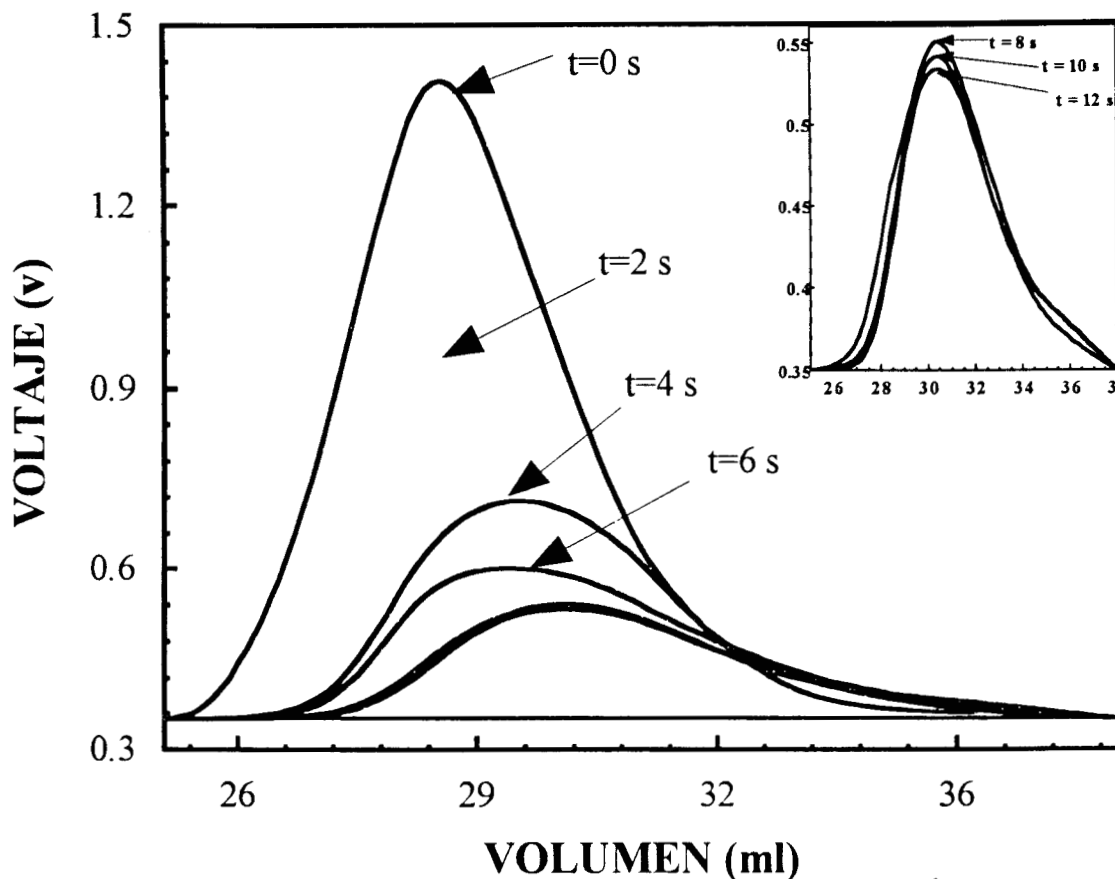
La fotodegradación del PNCIS en solución fue llevada a cabo a tiempos de exposición UV (2, 4, 6, 8, 10, y 12 s). A temperatura ambiente el copolímero exhibió un máximo de absorción UV a 310 nm. Trefonas III y colaboradores reportan que los polisilanos alquilo con grupos laterales asimétricos en disolución exhiben una absorción electrónica  $\lambda_{\text{máx}}$  en un intervalo de 303 a 309 nm [35]. Cuando las disoluciones del PNCIS son expuestas a la luz de una lámpara de Hg, la absorción máxima se desplaza a longitudes de onda más cortas y la intensidad decrece (Fig. 2). Entre los 0 y 12 s de exposición, la  $\lambda_{\text{máx}}$  cambió de 310 a 260 nm. Este desplazamiento progresivo al azul de la  $\lambda_{\text{máx}}$  es indicativo de que el peso molecular fue continuamente reducido por algún tipo de rompimiento de cadena inducido por la exposición UV. Este tipo de blanqueo espectral ya ha sido reportado para película de PNCIS irradiada con luz UV ( $\lambda = 248$  nm) [93]. Es evidente que el blanqueo espectral del PNCIS debido a irradiación ocurre en ambos en disolución y en el estado sólido, aunque la rapidez de blanqueo es mayor en aquella. Este fenómeno es consecuencia de las propiedades electrónicas de los polisilanos, en particular de la dependencia en el peso molecular de la absorción máxima y del coeficiente de extinción molar [2, 11]. Inicialmente ambas cantidades se incrementan rápidamente con el aumento en la concatenación y se aproximan a valores límites después de un grado de polimerización entre 40 y 50 [35, 36].

La Fig. 3 muestra el comportamiento en la señal del detector a  $90^{\circ}$  del DAWN:F (LS) a medida que se incrementa el tiempo de exposición UV. Una serie similar de cromatogramas se pueden obtener para cada detector incluyendo el de índice de refracción (*ir*). Durante la fotodegradación del PNCIS el máximo de la intensidad dispersada decrece y se desplaza hacia volúmenes de elución más grandes. Esto implica una caída en el peso molecular del polímero. En adición a esto, se pueden hacer tres observaciones relacionadas con la disminución en la señal del LS y que son relevantes en el análisis del procesos de degradación del peso molecular. Primero, se observa una fuerte disminución entre los 0 y 4 s, una caída lenta se da entre los 4 y 8 s; y tercero, no se observa un cambio sustancial de la señal entre los 8 y 12 s de exposición UV (ver inserción en la Fig. 3). Debido a que la

intensidad de dispersión es proporcional a  $cM$ , este comportamiento se puede correlacionar con la degradación del peso molecular. El peso molecular ( $M$ ) y la concentración ( $c$ ) a cada volumen de elución, son calculadas a través del sistema acoplado GPC/LS. [94]. El hecho de que la intensidad en la señal del LS haya sido considerablemente disminuida al inicio de la exposición UV (entre los 0 y 4 s) sugiere que el peso molecular del polímero original fue sustancialmente reducido. A 12 s de exposición UV la señal del detector de LS fue claramente perceptible debido a que fragmentos de alto peso molecular todavía pudieron ser detectados.



**Fig. 2.** Blanqueo espectral inducido con lampara de Hg del PNCIS en disolución.



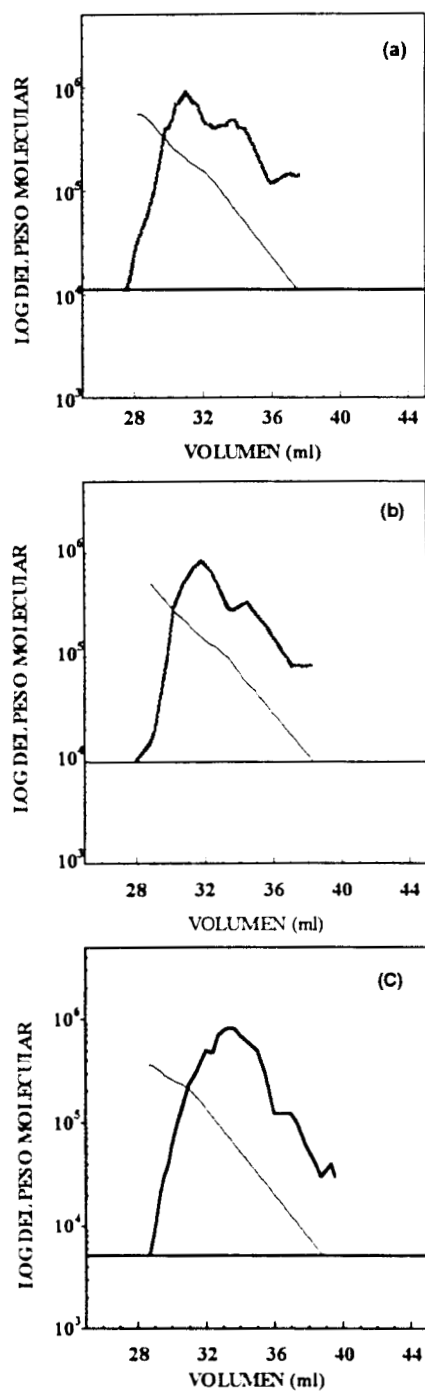
**Fig. 3.** Efecto de la degradación sobre la caída de la señal del detector a  $90^\circ$  del DAWN:F conforme se incrementa el tiempo de absorción UV (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 s)

Al inicio de la absorción UV la curva del peso molecular del PNCIS exhibió un efecto interesante. En esta curva (Fig. 4) se observa un cambio en la pendiente en el punto que corresponde a un peso molecular alrededor de  $1.00 \times 10^5$  daltons. Como es sabido esta curva depende de la conformación de la molécula, es decir, de la relación entre el radio hidrodinámico y el tamaño de poro de la columna cromatográfica. Aunque en la Fig. 4 se presenta el cambio de pendiente en tres tiempos de exposición, cabe resaltar que este comportamiento en el peso molecular se observó en todos los tiempos de exposición. La interpretación es que en adición a la continua pérdida del peso molecular por un proceso de rompimiento de cadena durante la degradación del PNCIS, hay al menos dos especies con conformaciones diferentes. La fracción con menor peso molecular (M-bajo),  $M_i < 10^5$  daltons, tienen relativamente una conformación más extendida que la fracción con mayor pesos molecular (M-alto),  $M_i > 10^5$  daltons. Es muy probable que el proceso de

fotodegradación dependa de dos propiedades importantes de los segmentos cromofóricos, estos son, longitud y conformación. Michl y colaboradores han reportado que la cadena principal del polisilano de M-alto en disolución puede ser visualizada como una colección de cromóforos acoplados débilmente con una distribución estadística de las longitudes y de las correspondientes energías de excitación, entre los cuales la transferencia de energía ocurre muy rápidamente (en alrededor de  $10^{-11}$  s) [11]. Aunque la conformación detallada de la cadena polisilano en disolución no es completamente conocida, una estructura específica para el segmento cromofórico fue sugerida a través de cálculos de INDO/S los cuales presentan una explicación relativamente simple, a través de la teoría de orbitales moleculares (MO), de la dependencia de la energía de excitación de la cadena del polisilano con la conformación [95]. Después de 12 s de exposición UV las fracciones de M-alto prácticamente desaparecen y las especies con conformación más extendida son las que dominan en la región restante, es decir entre los 30 y 40 ml de volumen de elución (ver Fig. 4.c). Esto puede ser debido a que el rompimiento homolítico ocurrió principalmente en las cadenas cromofóricas más largas.

Durante la fotodegradación del PNCIS en disolución, la disminución del peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) pudo ser confirmada a través de las mediciones hechas con el sistema GPC/LS (Fig. 5). En adición a lo observado en la Fig. 3, estos resultados proporcionan una evidencia de que un tiempo corto de exposición (4 s) es necesario para reducir significativamente el valor de  $M_w$  de su valor inicial de  $4.7 \times 10^5$  daltons a  $1.7 \times 10^5$  daltons. De tal forma que la degradación inducida con lámpara de Hg produce una rápida degradación del polímero de alto peso molecular (PNCIS original) debido a un proceso de rompimiento de cadena. La caída en el  $M_w$  por este proceso es también evidenciada por la propiedad de fotoblanqueo mostrada en la Fig. 2. Hansen y colaboradores han reportado que una corta exposición de una película sólida de PNCIS con luz UV a 248-nm es necesaria para reducir la longitud promedio de la cadena a menos del 26.3% de valor original [93]. La irradiación del PNCIS (en ambos como película sólida o en disolución) ya sea con luz a 248 nm o con lámpara comercial de Hg, da como resultado un blanqueo rápido del polímero original. De acuerdo a lo que se presenta en la Tabla 3.2, la lámpara de Hg utilizada en los experimentos de irradiación contiene tres longitudes de onda (254, 313.5 y 365 nm) que se encuentran en el UV-cercano (ver Tabla 3.1). En el intervalo de

4 a 12 s de exposición UV, aunque la degradación del polímero es observada, sin embargo esta no viene acompañada con una disminución significativa en el peso molecular. Después de 12 s de exposición UV, el  $M_w$  en el PNCIS disminuye al 24% de su valor



**Fig. 4.** El logaritmo del peso molecular como una función del volumen de elución como fondo la señal del detector *ir* sin escala: después de (a) 4 s, (b) 10 s, y (c) 12 s ante UV.



original debido principalmente a rompimientos de cadena al azar ( $M_w/M_n$  se incrementa), pero los resultados de GPC/LS que se muestran en la Fig. 4 demostraron que este proceso no es el único importante, si no que ocurre simultáneamente con un gran aumento de fracciones con conformación más extendida y M-bajo. Los resultados anteriores sugieren que una lampara de Hg de baja presión puede servir como una fuente aceptable de luz para el proceso de fotoblanqueo del PNCIS en disolución.

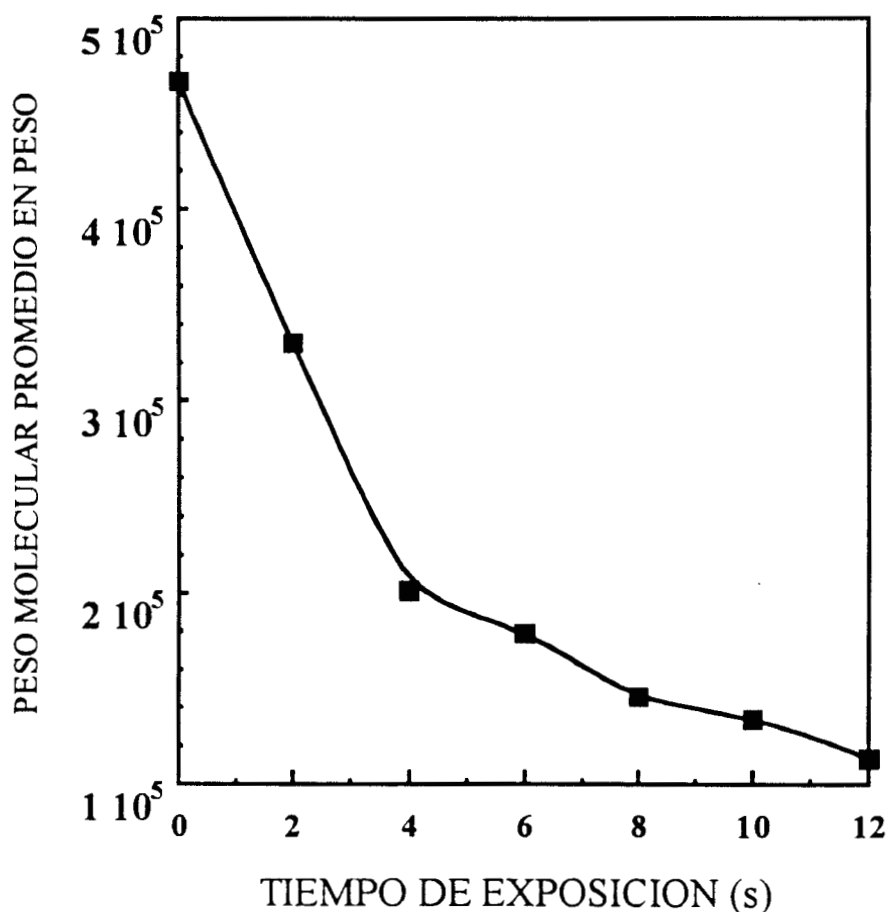
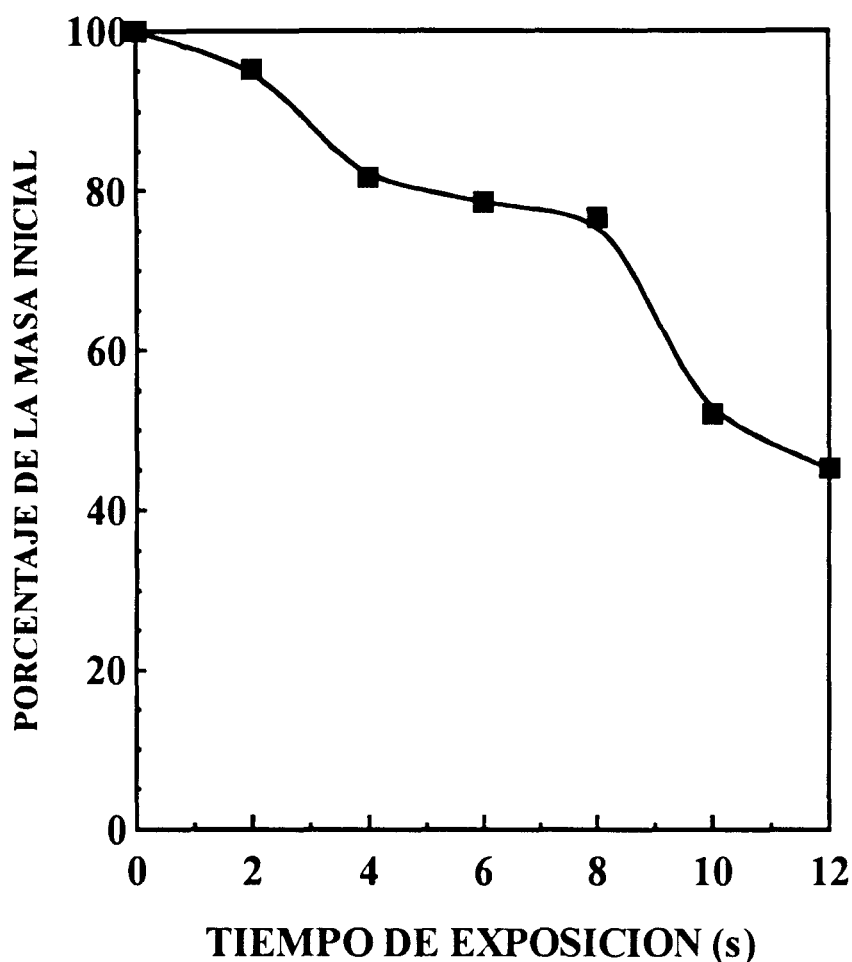


Fig. 5. El cambio en el peso molecular promedio en peso como función del tiempo de exposición UV.

El cambio en la masa del PNCIS fue medido a través del sistema GPC/LS (Fig. 6). Basándose en esta figura, el porcentaje inicial de la masa como función del tiempo de exposición disminuyó de la siguiente manera: primero, entre los 0 y 4 s de exposición UV la masa del copolímero disminuye rápidamente al 82% de su valor original; segundo, hay muy poca diferencia en la masa del copolímero entre los 4 y 8 s de exposición UV; y tercero, después de 12 s de exposición UV la masa del PNCIS fue reducida a 45% de su masa inicial. Entonces, la disminución en la masa inducida por radiación se debe a un proceso de rompimiento de cadena, esencialmente en puntos al azar a lo largo de la cadena dando lugar a la formación de fracciones con conformación más extendida y M-bajo. Es muy probable que el resto de la masa haya sido convertida a especies intermediarias. Basándose en estudios fotoquímicos, se ha reportado que los radicales polisililo, polisililenos, moléculas excitadas, y fragmentos de bajo peso son producidos en irradiación de polisilanos [11, 96]. La reducción inicial de la masa del copolímero puede estar relacionada con la absorción máxima que ocurre en el copolímero original. Basándose en estudios fotofísicos y fotoquímicos de la fotodegradación de polisilanos, la rápida fotodegradación del polímero de alto peso molecular (polímero original) es debido básicamente a un proceso de rompimiento homolítico que produce una gran cantidad de especies intermediarias y de moléculas pequeñas cuando la irradiación se lleva a cabo con luz cercana al valor de  $\lambda_{\text{máx}}$  debido a que todas las cadenas largas del polisilano la absorberían [11]. La longitud final de la cadena de silicio depende de la longitud de onda de la luz utilizada. En el intervalo de 4 a 8 s de exposición UV, el sistema GPC/LS calculó prácticamente la misma masa evacuada, acompañada de una ligera degradación en el  $M_w$ . Entre los 8 y 12 s de exposición, la masa del PNCIS fue considerablemente reducida. En este intervalo, la degradación del  $M_w$  con lámpara de Hg ocurre lentamente y el peso molecular disminuye a un valor límite de  $M_w \cong 10^5$  daltons (ver Fig. 5). Por eso, aunque la concentración del polímero disminuye considerablemente, la señal del detector de dispersión de luz (LS) fue todavía apreciable. De acuerdo a las Figs. 5 y 6, los cambios en la masa del copolímero están en contraste a los cambios que se presentan en el  $M_w$ . Este comportamiento es completamente diferente al obtenido en la fotodegradación del poli(fenilmetilsilano) (PFMS) en disolución utilizando la misma fuente de irradiación

(Capítulo IV de esta tesis). La degradación inducida con lámpara de Hg del PFMS resulta en rápidos cambios de la masa y del  $M_w$  del polímero. Aparentemente, los grupos fenilos sobre la cadena de átomos de silicio del polímero son fotoquímicamente desestabilizadores, posiblemente debido a una combinación de efectos estéricos y electrónicos [35].



**Fig. 6.** El cambio en el porcentaje de la masa inicial como función del tiempo de exposición UV.

### 5.2.2 Análisis del proceso de rompimiento de cadena durante la fotodegradación.

En la Fig. 7 se muestra que entre los 0 y 6 s de exposición UV la polidispersidad del

PNCIS se aproximó rápidamente a 2. En la fotodegradación de polisilanos, cuando el peso molecular es reducido por un proceso de rompimiento de cadena al azar, se observa similar comportamiento en la polidispersidad [35, 39]. Entre los 8 y 12 s la polidispersidad se incrementó casi en forma lineal de  $M_w/M_n = 2.2$  a  $M_w/M_n = 2.5$ , lo cual es indicio de que ha ocurrido un proceso de rompimiento de cadena al azar. Entonces, durante la fotodegradación utilizando una lámpara de Hg, las mayores reacciones son rompimientos homolíticos al azar para dar varios intermediarios y fracciones que muestran diferente conformación (ver Fig. 4). En adición a lo observado en los cambios de la masa del polímero y del  $M_w$  (ver Figs. 5 y 6), el comportamiento de la polidispersidad sugiere que los procesos involucrados en la fotodegradación del PNCIS en disolución son más complicados en los tiempos últimos de exposición (8 y 12 s) que aquellos que podrían aparecer al inicio de la misma.

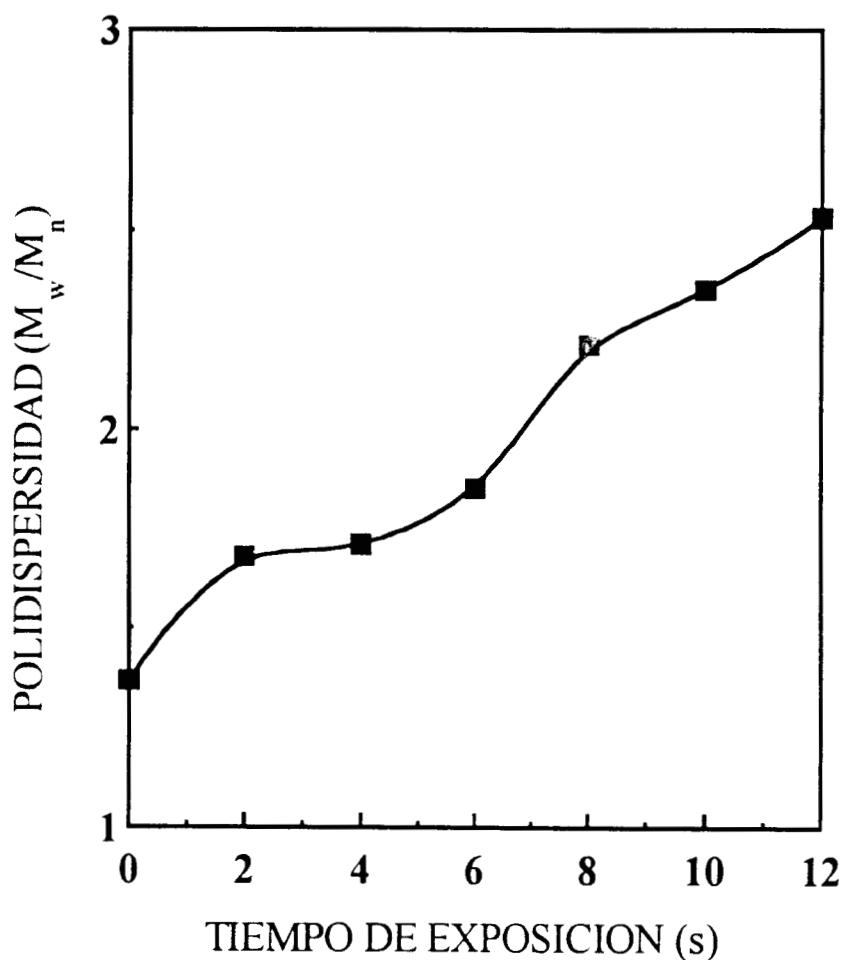
Las curvas del  $M_w$ , masa del copolímero y polidispersidad como funciones del tiempo de exposición UV dependen fuertemente de los procesos involucrados en la degradación del PNCIS en disolución. Además de estas curvas, el gráfico del inverso de los pesos moleculares como función del tiempo presenta un punto importante en la discusión de la fotodegradación del PNCIS en disolución. En la fotodegradación de polisilanos se observa una dependencia en la potencia y en la longitud de onda de la rapidez de la degradación [93, 97]. El hecho de que en la degradación del PNCIS la longitud de onda de irradiación y potencia fueron ambas constantes pudo ser confirmado con la relación lineal entre  $M_{n0}/M_n$  y  $M_{w0}/M_w$  como una función del tiempo de irradiación, donde  $M_{n0}$  y  $M_{w0}$  son el peso molecular promedio numeral y peso molecular promedio pesado inicial, respectivamente (Fig. 8). Además, la dependencia lineal de  $M_{n0}/M_n$  y  $M_{w0}/M_w$  con el tiempo de exposición indican que las reacciones de rompimiento y entrecruzamiento del PNCIS ocurren como procesos al azar. Estas curvas pueden ser ajustadas a través de las ecuaciones generales (5.1) a (5.2) [98].

$$M_{n0}/M_n = 1 + (\beta D - \alpha D/2)/M_0 = 1 + k_n D \quad (5.1)$$

$$M_{w0}/M_w = 1 + [\beta D - 4(\alpha D/2)]/M_0 = 1 + k_w D \quad (5.2)$$

Donde  $D$  es proporcional al tiempo de exposición,  $\alpha D/2$  es el número de entrecruzamientos,  $\beta D$  es el número de rompimientos, y  $M_0$  es el número original de moléculas presentes antes de la irradiación. Partiendo de estas ecuaciones se encuentra que la razón de rompimientos a entrecruzamientos viene dada por

$$\frac{2\beta}{\alpha} = \frac{4 - k_w/k_n}{1 - k_w/k_n} \quad (5.3)$$



**Fig. 7.** El cambio en la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) como función del tiempo de exposición UV.

En un proceso fotoquímico no ocurre gelación cuando  $2\alpha/\beta < 1$  [98]. El ajuste de las curvas dio como resultado las pendientes  $k_n = 0.55$  y  $k_w = 0.26$  para el PNCIS, con éstas se encontró un valor de  $2\alpha/\beta = 0.6$ . A partir de este valor se puede inferir que no ocurre gelación durante la fotodegradación del PNCIS, mientras que en copolímeros con grupos arilos unidos al silicio se ha probado la presencia de partículas “geladas” [90, 91].

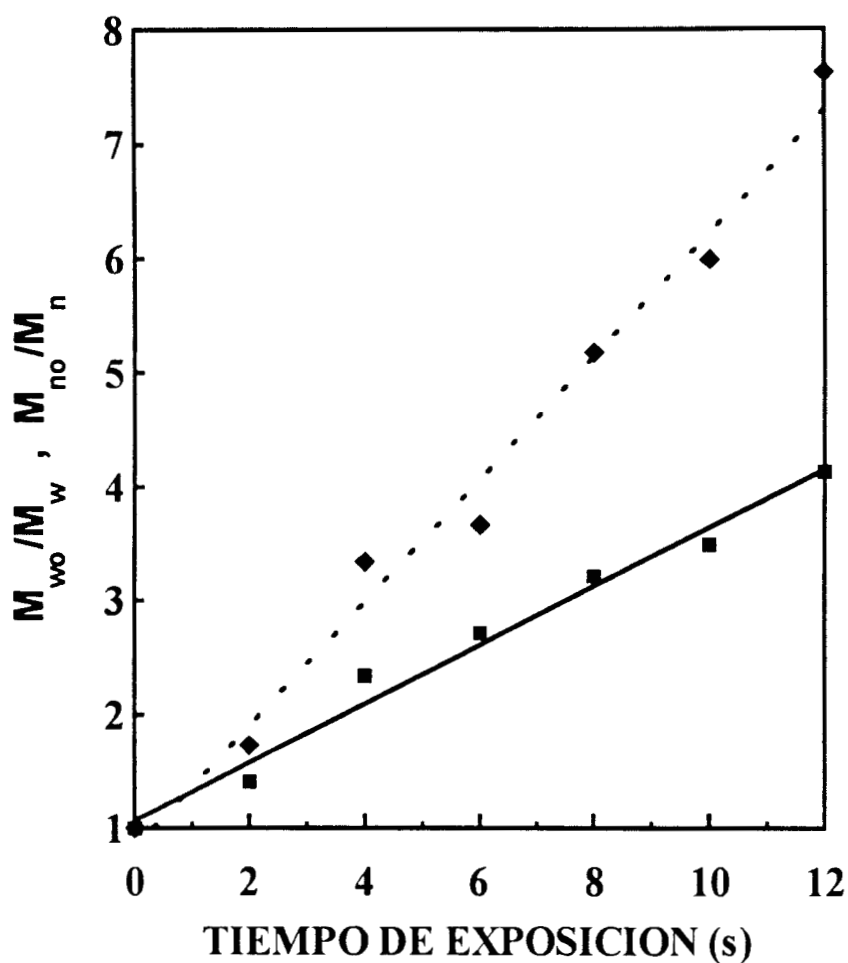


Fig. 8. Gráficos de  $M_{no}/M_n$  (♦) y  $M_{wo}/M_w$  (■) como función del tiempo de exposición.

Para polímeros, que al ser irradiados sufren cambios significativos en el peso molecular, ambos los rendimientos cuánticos para rompimiento,  $\phi(s)$ , y entrecruzamiento,  $\phi(x)$ , se pueden determinar utilizando el conjunto estándar de ecuaciones (5.4) y (5.5). Utilizando esta técnica se han podido obtener rendimientos cuánticos para una gran variedad de polisilanos en disoluciones y como películas sólidas [35, 39, 99].

$$M_{n0}/M_n = 1 + [\phi(s) - \phi(x)] M_{n0}D/N_A \quad (5.4)$$

$$M_{w0}/M_w = 1 + 0.5[\phi(s) - 4\phi(x)] M_{w0}D/N_A \quad (5.5)$$

En estas ecuaciones  $N_A$  es el número de Avogadro. Este conjunto de ecuaciones es fácil de derivar a partir de las ecuaciones (5.1) y (5.2), de tal manera que la razón del rendimiento cuántico de rompimiento a entrecruzamiento está correlacionado con la razón de rompimientos a entrecruzamientos, es decir,  $\phi(s)/\phi(x) = 2\beta/\alpha$ . En este trabajo, el valor obtenido para  $2\beta/\alpha$  fue de 6.8. En irradiación de polisilanos con luz UV, fotorompimiento es el proceso dominante si  $\phi(s)/\phi(x) > 4$  [2]. De acuerdo a este análisis, lo más probable es que rompimiento de cadena haya predominado sobre entrecruzamiento durante la fotodegradación del PNCIS en disolución. Ban y colaboradores encontraron que la razón del rendimiento cuántico de rompimientos a entrecruzamientos es especialmente alto ( $\phi(s)/\phi(x) = 8.5 \pm 2.8$ ) para una película sólida de alto peso molecular de poli(n-propilmetilsilano) cuando es irradiada con luz monocromática de  $\lambda = 330$  nm [39]. En disolución, todos los polisilanos que han sido estudiados cuantitativamente predominantemente sufren rompimiento de cadena, aunque entrecruzamiento tiende a ser relativamente importante en polímeros con grupos aromáticos unidos al silicio. En estado sólido los valores de los respectivos rendimientos cuánticos para ambos procesos, y de la razón resultante  $\phi(s)/\phi(x)$  son mucho más bajos (50-100 veces) que los valores obtenidos en disolución [35, 39, 99]. Basándose en estos datos y en los resultados obtenidos en este trabajo, es probable que la presencia del isopropilmetilsilano (IPMS) en el copolímero ocasiona una disminución en la rapidez de degradación del PNCIS en disolución con respecto a la que se presenta en el poli(n-propilmetilsilano). La confirmación de lo anterior podría ser un punto importante para entender más a fondo el proceso fotoquímico del

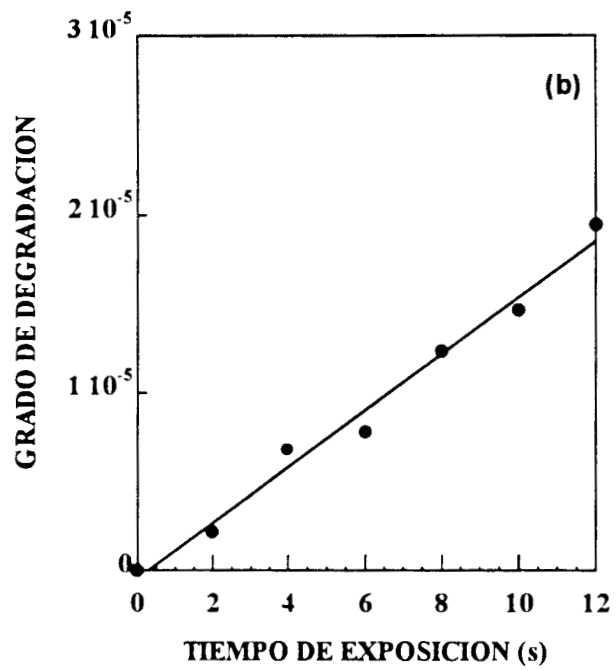
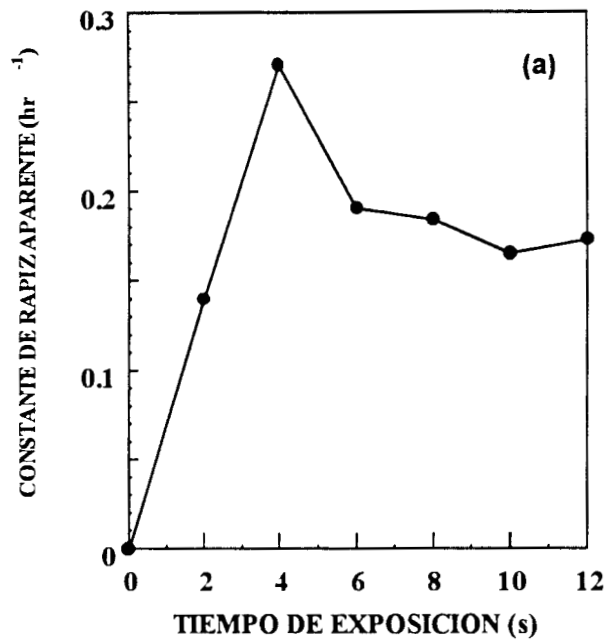
PNCIS en disolución.

La irradiación con lámpara de Hg induce degradación en el PNCIS en disolución por un proceso de rompimiento de cadena al azar. Los pesos moleculares promedio rápidamente disminuyen con el incremento del tiempo de exposición, pero la rapidez de degradación fue sumamente lenta después de 4 s de exposición (ver Fig. 5). La rapidez de la fotodegradación se determinará a través de los valores de  $M_n$  como función del tiempo de exposición [100]. Si consideramos que no ocurre entrecruzamiento durante la fotodegradación del PNCIS, la dependencia de  $M_n$  con el tiempo puede ser representada por la Ec. (5.6), donde  $\alpha_t$  es el grado de la degradación y  $K_{app}$  es una constante de rapidez aparente que depende de la eficiencia en la absorción UV, de la eficiencia cuántica para rompimiento, y de la intensidad de la radiación UV [97]. Notese que  $K_{app}$  es proporcional a  $k_n D$  (ver Ec. 5.1)

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{no}} = k_{app} t = \alpha_t \quad (5.6)$$

La Fig. 9.a. muestra que la rapidez para el rompimiento de cadena en el PNCIS es muy grande entre los 0 y 4 s de exposición debido a que, en estos tiempos, se encuentra un mayor número de grupos absorbentes UV en el copolímero. Después de 4 s de exposición, la  $K_{app}$  disminuye considerablemente, mientras que en el intervalo de 6 a 12 s de exposición se observaron cambios mínimos. El comportamiento de la  $K_{app}$  podría estar relacionado con la longitud de los segmentos cromofóricos y la transferencia de energía que ocurre entre diferentes partes o segmentos del mismo polímero. Michl y colaboradores reportaron que es muy posible que los segmentos cromofóricos cortos no sufran algún rompimiento homolítico [11]. Más bien, ellos pueden transferir la energía de excitación del singulete a los cromóforos más largos. Por otro lado, el hecho que no halla enlaces débiles en el copolímero se pudo verificar a través de la relación lineal de  $\alpha_t$  como función del tiempo de exposición [101]. Esta linealidad indica que el número de rompimientos en la cadena principal del PNCIS en disolución es proporcional al tiempo de exposición (Fig. 9.b).





**Fig. 9.** La constante de rapidez aparente para rompimiento de cadena al azar (a) y grado de degradación (b) como función del tiempo de exposición UV.

### 5.2.3 Análisis de la composición durante la fotodegradación

El PNCIS fue examinado por espectroscopia de IR y de RMN de  $^1\text{H}$  a diferentes tiempos de exposición. Antes de la irradiación, el espectro de IR del PNCIS mostró claramente las bandas de absorción de los componentes monoméricos (IPMS y NPMS) (ver Fig. 1). Cuando las disoluciones fueron expuestas a luz UV, las bandas de absorción del IPMS progresivamente fueron desapareciendo (Fig. 10). Después de 2 s de exposición, el espectro de IR mostró claramente las bandas asignadas al NPMS, es decir,  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2)\text{Si}$  a  $1235\text{ cm}^{-1}$  y  $-\text{CH}_2-$   $1260\text{ cm}^{-1}$ ; mientras que las bandas a  $1188$  y  $1367\text{ cm}^{-1}$  asignados al grupo isopropil fueron considerablemente reducidas. Esta reducción en las bandas del IPMS fue todavía más significativa entre los 4 y 10 s de exposición. Finalmente, después de 12 s de exposición, el espectro del IR no exhibió alguna absorción a  $1188\text{ cm}^{-1}$ . La ausencia de esta banda, es indicio de que el IPMS fue prácticamente removido del PNCIS.

Los cambios en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  pueden estar correlacionados con los cambios en los espectros de IR. Las señales de RMN de  $^1\text{H}$  para el grupo isopropil progresivamente fueron desapareciendo y, finalmente, estas señales no se detectaron después de 12 s de exposición (Fig. 11). En consecuencia, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la última muestra degradada fue consistente con el espectro previamente reportado para el poli(n-propilmetilsilano) [96]. Los cambios espectrales de IR y de RMN de  $^1\text{H}$  fueron función de los cambios en la composición del copolímero. Durante la fotodegradación, la composición del copolímero fue determinada utilizando la integración de las señales de RMN de  $^1\text{H}$ . En el intervalo de 0 a 10 s de exposición UV, el PNCIS mostró el siguiente conjunto de valores para la razón de isopropilmetilsilano a n-propilmetilsilano: 1:3 en el copolímero original, entre los 2 y 8 s de exposición la razón fue de 1:4, y después de 10 s de exposición fue de 1:3. Entonces, la composición del copolímero fue casi la misma en este intervalo. Este resultado pudiera estar correlacionado con el hecho de que no se detectaron enlaces débiles en el copolímero y de que el rompimiento de cadena al azar fue el proceso principal durante la degradación.

Durante el proceso, un nuevo pico ( $\sim\delta$  1.9-1.7 ppm) aparece después de 4 s de exposición y su intensidad aumenta cuando se incrementa el tiempo de exposición. Esta nueva señal en RMN de  $^1\text{H}$  podría estar correlacionada también con dos nuevas señales de RMN de  $^{13}\text{C}$

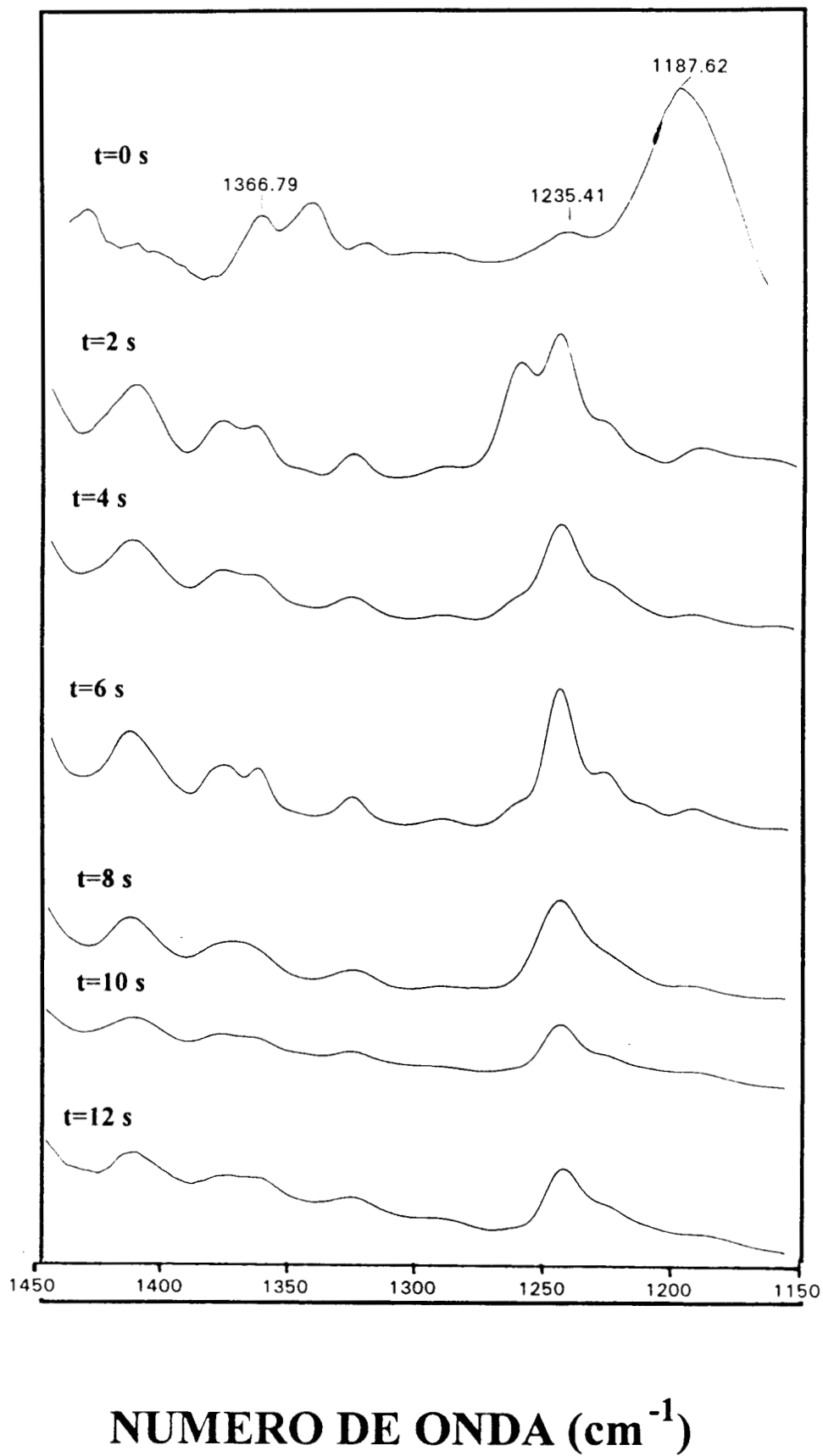


Fig. 10. Espectro del infrarrojo del PNCIS antes y después de la irradiación con luz UV.

que aparecen en  $\delta$  29.38 y 30.16 ppm. Estos picos están asignados a carbonos ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ) [102]. Es posible que estas señales de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  puedan provenir de productos oligoméricos generados vía oligomerización de especies radicales durante la fotodegradación.

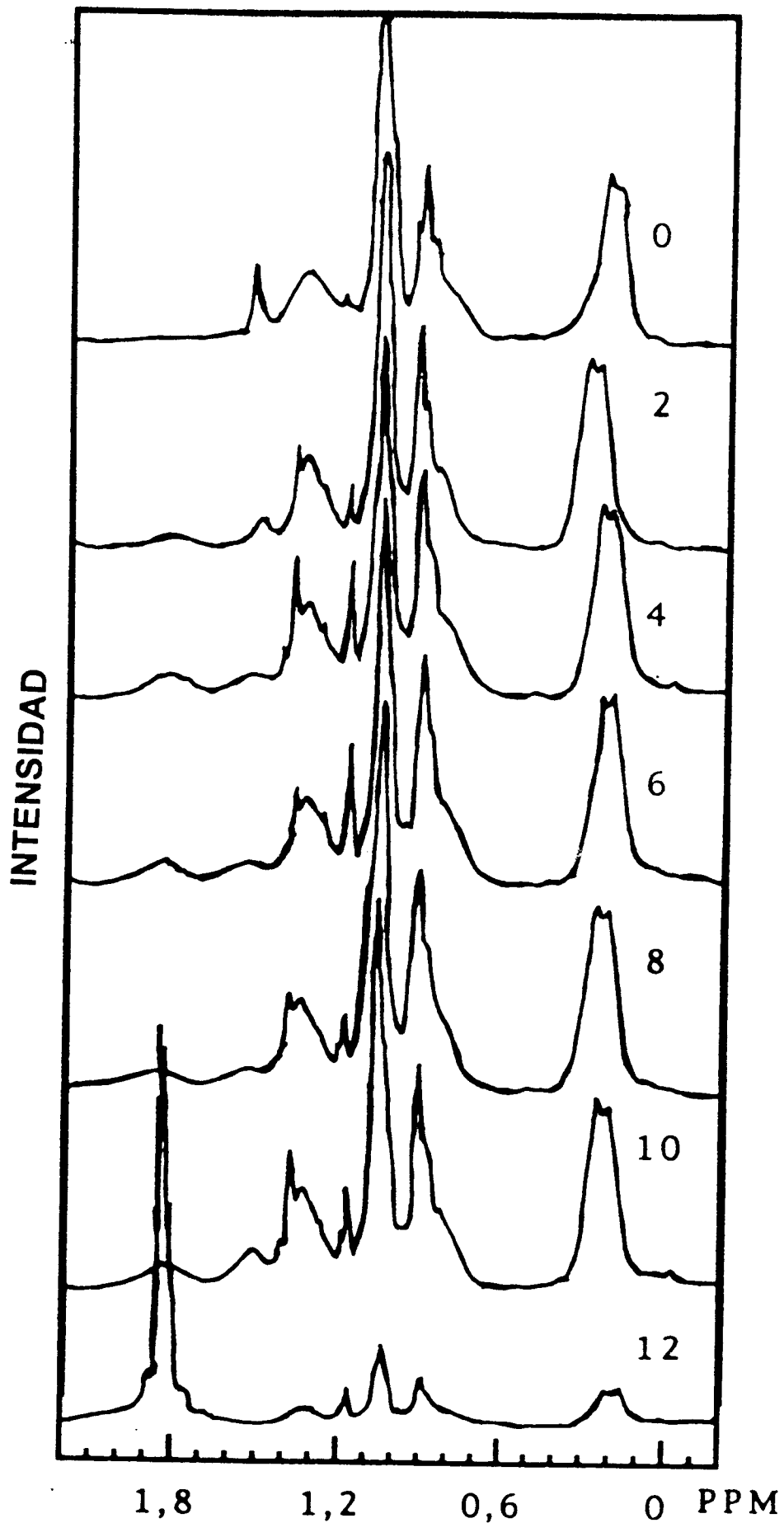


Fig. 11 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del PNCIS antes y después de la irradiación con luz UV.

## **CAPITULO VI**

### **ESTUDIO SOBRE EL EFECTO DEL VOLUMEN EXCLUIDO SOBRE LAS DIMENSIONES NO PERTURBADAS DE POLISILOXANOS CON DIFERENTE CADENA LATERAL**

## **VI. ESTUDIO SOBRE EL EFECTO DEL VOLUMEN EXCLUIDO SOBRE LAS DIMENSIONES NO PERTURBADAS DE POLISILOXANOS CON DIFERENTE CADENA LATERAL**

### **6.1 Interés por el estudio de las propiedades de los polisiloxanos con diferente cadena lateral en disolución**

La presencia de elementos inorgánicos en la cadena principal de un polímero puede dar lugar a cambios en los ángulos de enlace y en la movilidad torsional alrededor de los enlaces, lo que podría ocasionar un cambio importante en las propiedades del material. Los elementos inorgánicos pueden tener valencias diferentes a las del carbono. Por tal razón, el efecto de los grupos laterales unidos al átomo de la cadena principal puede ser diferente a el que se presenta en los polímeros orgánicos. Este hecho afectará tanto a la flexibilidad del polímero como a las interacciones polímero-disolvente y polímero-polímero. De aquí el interés por el que frecuentemente se estén realizando en polímeros inorgánicos estudios (teóricos y experimentales) de la dependencia de las propiedades físicas con la conformación :

Estudios de la dependencia de las propiedades físicas con la conformación de polisiloxanos se pueden realizar a través del análisis de las dimensiones no-perturbadas y de cálculos teóricos basados en la descripción de un conjunto de estados isoméricos rotacionales. La conformación global de polisiloxanos en disolución puede ser estudiada experimentalmente analizando las interacciones polímero-disolvente las cuales pueden ser caracterizadas a través del segundo coeficiente del virial ( $A_2$ ) y por la energía libre del parámetro de interacción  $\chi$ , que aparece en la teoría de Flory-Huggins de la termodinámica de soluciones poliméricas. Frecuentemente los químicos alteran la flexibilidad de la cadena polimérica a través de alteraciones estructurales del polímero. Por ejemplo, la flexibilidad de los polisiloxanos se ve fuertemente modificada con cambios en la longitud de la cadena de los grupos laterales, por lo que el análisis conformacional resulta ser el elemento "puente" requerido para establecer la relación entre la estructura del polímero y varias de sus propiedades físicas en disolución (por ejemplo, la viscosidad,  $T_g$ ,...). Un primer método para establecer esta relación involucra la determinación de las dimensiones de las macromoléculas como función del peso molecular y tipo de grupo lateral. En este capítulo

se presenta un estudio en el cual se establecen relaciones entre las dimensiones no-perturbadas como pueden ser la distancia extremo-extremo y/o radio de giro ( $\langle R^2 \rangle_0$  y / o  $\langle R_g^2 \rangle_0$ ) del polisiloxano y las interacciones polímero-disolvente ( $\chi$  y / o  $A_2$ ).

## 6.2 Obtención del índice de refracción, cambio en el índice de refracción con la concentración (dn/dc), y $M_w$ de los polisiloxanos estudiados.

En la Tabla 6.1 se muestra el valor del índice de refracción y del dn/dc (en tolueno y benceno) de los polisiloxanos estudiados; éstos fueron el poli(dimetilsiloxano) (PDMS), poli(dietilsiloxano) (PDES), poli(metilhexilsiloxano) (PMHS), poli(metilhexadecilsiloxano) (PMHDS), y poli(metilfenilsiloxano) (PFMSI). En la misma tabla también se presentan los valores del  $M_w$  obtenidos con el sistema GPC/LS utilizando los valores del dn/dc que se muestran. Estos últimos valores fueron obtenidos a través de la técnica de refractometría diferencial (TRD).

**Tabla 6.1. Valor del Índice de Refracción, dn/dc, y  $M_w$  (GPC/LS) de los Polisiloxanos Estudiados**

Polisiloxano	Tolueno		20.0 °C	Benceno	
	dn/dc  (ml g <sup>-1</sup> )	$M_w \times 10^{-3}$ (g mol <sup>-1</sup> )	n (ir)	dn/dc  (ml g <sup>-1</sup> )	$M_w \times 10^{-3}$ (g mol <sup>-1</sup> )
PDMS1	(0.101)	273.4	1.4063	(0.094)	273.2
PDMS2	(0.093)	97.6	1.4054	0.090	95.9
PDMS3	(0.085)	34.3	1.4053	0.070	36.0
PDES	0.043	27.6	1.4464	0.052	34.1
PMHS	0.050	4.1	1.4444	0.060	7.8
PMHDS	0.045	8.1	1.495	0.053	11.5
PFMSI	0.034	11.5	1.5364	0.039	11.5

*ir* = unidades de índice de refracción

En la tabla anterior se puede observar que el valor del índice de refracción del PFMSI es mayor que el de los otros polisiloxanos. Está reportado que la unión del grupo fenilo al átomo de silicio eleva el índice de refracción del polisiloxano [103]. Los



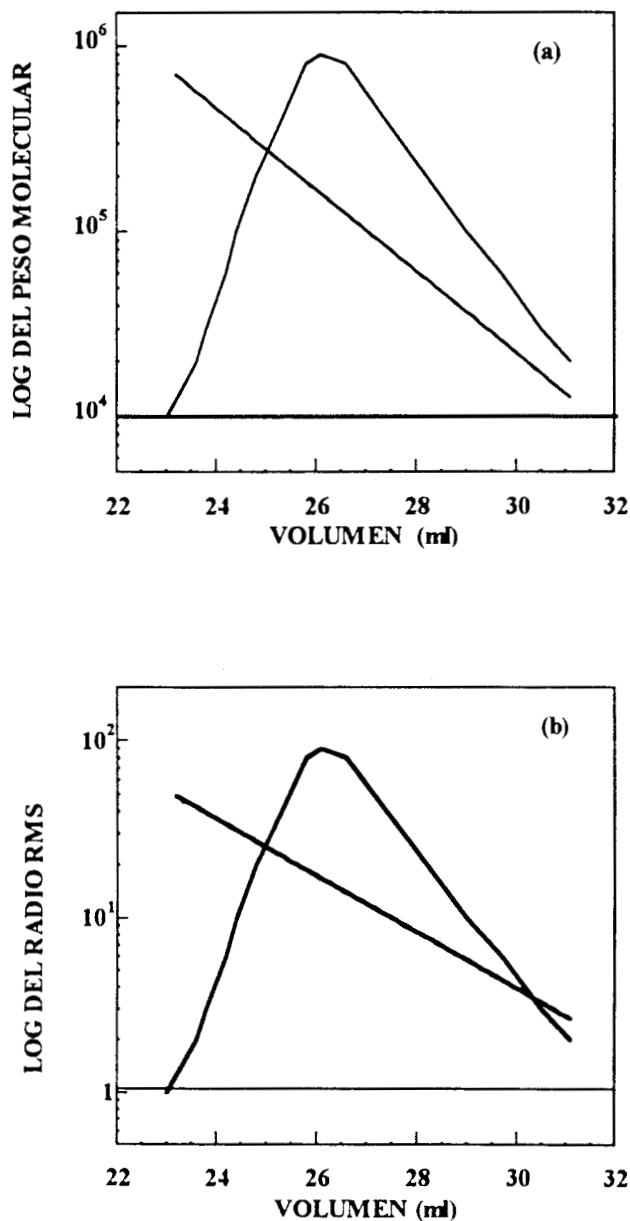
valores obtenidos del  $dn/dc$  fueron verificados aplicando la conservación de masa, la cual se mide a través del sistema acoplado de GPC/LS. Valores del  $dn/dc$  en tolueno de 0.09, 0.093, y 0.087 para el PDMS1, PSMS2, y PDMS3, respectivamente, fueron utilizados por el proveedor en su caracterización. Crescenzi y Flory han reportado un valor para el  $dn/dc$  de 0.0993 para el PDMS en benceno a 20 °C a una  $\lambda = 546$  nm [104]. Con este valor de  $\lambda$ , en este trabajo se obtuvo un  $dn/dc$  de 0.0981.

Los detectores de índice de refracción (*ir*) son los comúnmente utilizados en los experimentos de GPC. Uno de los principios fundamentales del detector *ir* es que el valor del  $dn/dc$  para soluciones diluidas es independiente del peso molecular del soluto. Para oligómeros de poli(dimetilsiloxano) esto no se cumple; sin embargo, en la región de altos pesos moleculares el valor de  $dn/dc$  tiende a ser constante [105, 106]. En este trabajo se obtuvieron valores del  $dn/dc$  para diferentes muestras de PDMS en disoluciones de tolueno; estos valores se incrementaron de -0.101 a -0.085 ml/g a medida que el  $M_w$  disminuyó de  $2.7 \times 10^5$  a  $3.8 \times 10^4$  g/mol (ver Tabla 6.1). La fuente de este comportamiento podría ser la presencia de siloxanos cíclicos. Está reportado que en el PDMS obtenido a través de polimerización por apertura de anillo, alrededor del 10 al 15 % en peso del polímero está compuesto de ciclos de bajo peso molecular [30, 105]. Brey ha reportado que para siloxanos cíclicos el desplazamiento químico en RMN de  $^{29}\text{Si}$  es de -20.0 ppm para moléculas  $\text{D}_4$  (anillos de 4 unidades repetitivas) y para anillos grandes el desplazamiento se encuentra entre -22 y -23 ppm [107]. Para las muestras de PDMS aquí estudiadas, el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  presentó dos desplazamientos químicos en -20.14 y -21.49 ppm. De acuerdo lo anterior, una interpretación tentativa del comportamiento observado en los valores del  $dn/dc$  es la posibilidad de que las muestras de PDMS contengan moléculas del tipo  $\text{D}_4$  y  $\text{D}_6$ .

### 6.3 Análisis del poli(dimetilsiloxano) PDMS.

La conformación molecular de tres muestras de PDMS (PDMS1, PDMS2, y PDMS3) fue determinada en tolueno y benceno. En la Fig. 1 se muestra el gráfico del peso molecular (Fig 1.a) y de la raíz cuadrada del radio cuadrático medio (radio RMS) (Fig. 1.b) como función del volumen de elución, en ambas figuras se tiene como fondo la señal del detector *ir*. Anteriormente se hizo mención de la dependencia en la conformación de la

molécula de la pendiente del peso molecular ( $M$ ) como una función del volumen de elución (ver Ec. 3.11). Entonces, para medir la conformación de la molécula se requiere hacer mediciones del tamaño molecular para toda la distribución de pesos moleculares. Curvas similares a la Fig. 1 pueden ser obtenidas para las otras muestras de poli(dimetilsiloxano) (PDMS2 y PDMS3) en ambos disolventes. El PDMS1



**Fig. 1.** El logaritmo (a) del peso molecular y (b) del radio RMS como función del volumen de elución para el PDMS1 en tolueno. Como fondo la señal del detector de  $ir$  sin escala.

en tolueno mostró una pendiente de 0.74, este valor identifica una conformación semiflexible (Fig. 2).

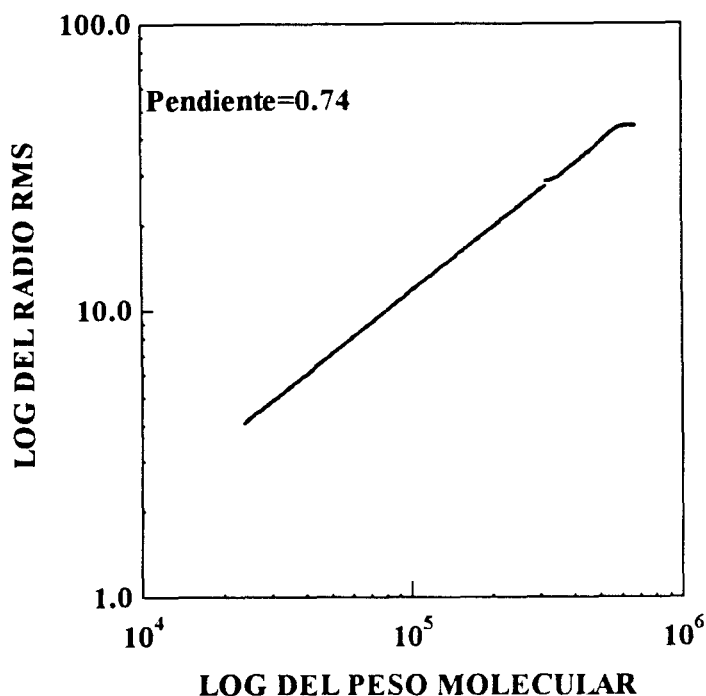


Fig. 2. El logaritmo de la raíz cuadrada del promedio del cuadrado del radio de giro como función del logaritmo del peso molecular para el PDMS1 en tolueno.

Los valores para la conformación, radio RMS, y grado de polimerización, N, para las tres muestras de PDMS están dados en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Valor de la Pendiente, Radio RMS, y N para el poli(dimetilsiloxano) en Tolueno

Muestra	Pendiente	Radio RMS (nm)	N	$\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (nm)
PDMS1	0.74	23.8	3696.6	19.3
PDMS2	0.70	13.7	1318.9	10.5
PDMS3	0.61	7.4	463.5	5.7

Los valores de  $\langle s^2 \rangle^{1/2}$  presentados en la Tabla 6.2 fueron calculados con la ley de escalamiento dada por la Ec. 6.1. Esta ley es aplicable a ovillos que no interaccionan entre sí, es decir, se encuentran dispersos en un buen disolvente [58].

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = (\text{constante}) N^{3/5} \quad (6.1)$$

Donde  $\langle s^2 \rangle^{1/2}$  es la raíz cuadrada del promedio del cuadrado del radio de giro. Basándose en los estudios viscosimétricos hechos por Horita y colaboradores se obtiene, para el PDMS en tolueno a 25°C, un valor aproximado de 0.14 nm para la constante de proporcionalidad de la Ec. 6.1 [109]. Este valor fue el que se utilizó para obtener los valores de  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  que se presentan en la Tabla 6.2.

El efecto principal del disolvente se observa en la relación entre la raíz cuadrática media de la distancia extremo-extremo o del radio de giro y la longitud de la cadena. De tal forma que en un buen disolvente los contactos de tipo atractivo entre las moléculas del disolvente y los segmentos del polímero superan los contactos entre elementos del mismo polímero dando lugar a una expansión relativa de la cadena con respecto a sus condiciones no perturbadas. En el límite de altos pesos moleculares, el exponente en la ley de potencias que relaciona el tamaño del ovillo como una función de la longitud de la cadena se aproxima al valor de 3/5 [58]. Los valores del radio RMS determinados a través de mediciones hechas por GPC/LS para las muestras del PDMS fueron mayores que los correspondientes valores de  $\langle s^2 \rangle^{1/2}$  calculados a través de la Ec 6.1. Un comportamiento similar fue observado para las muestras de PDMS disueltas en benceno (ver Tabla 6.3). Estos resultados indican que las cadenas de polímero diluidas en un buen disolvente se “hinchán”, esto se facilita por hecho de que dos ovillos tienden a repelerse uno a otro. De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que el PDMS1 y el PDMS2 en buenos disolventes son más bien semiflexibles, es decir, con propiedades intermedias entre las que caracterizan a la conformación de varilla rígida y las de ovillos altamente flexibles. En el caso del PDMS3, las condiciones de cadenas no-perturbadas se encuentran en buena aproximación con las que se presentan en una buena disolución (ver Tabla 6.4). Esta muestra fue de un peso molecular relativamente bajo ( $36 \times 10^3$  daltons) por lo que los ovillos tienden a estar más “amarrados” entre sí. Una conformación similar fue obtenida

para esta muestra en ambos disolventes, tolueno y benceno.

El factor de expansión ( $\alpha_s$ ) puede ser utilizado como un criterio para establecer una teoría que representa en forma muy aproximada las interacciones de corto y largo alcance en la cadena. Previo al calculo de  $\alpha_s$ , primero se determinan los valores del promedio del cuadrado del radio de giro no perturbado,  $\langle s^2 \rangle_0$ . En estudios previos de  $\alpha_s$ , Horita y

**Tabla 6.3.** Valor de la Pendiente, Radio RMS, y N para el Poli(dimetilsiloxano) en Benceno

Muestra	Pendiente	Radio RMS (nm)	N
PDMS1	0.68	21.7	3660.3
PDMS2	0.71	13.9	1267.3
PDMS3	0.60	6.0	479.1

colaboradores reportan que una correcta determinación se lleva a cabo seleccionando apropiadamente un par de buenos disolventes  $\theta$ , tal que los valores de  $\langle s^2 \rangle_0$  en un buen disolvente coincidan con aquellos valores de  $\langle s^2 \rangle_0$  obtenidos en los disolventes  $\theta$  seleccionados como estándares de referencia [109]. La coincidencia entre estos valores fue confirmada comparando los valores de  $\langle s^2 \rangle_0$  en el disolvente bueno y  $\theta$  en la región de oligómeros donde el efecto de volumen excluido puede ser ignorado [109]. Basándose en lo anterior, los valores de  $\alpha_s$  para las muestras de PDMS en tolueno y benceno fueron obtenidos utilizando los valores de  $\langle s^2 \rangle_0$  para las mismas muestras disueltas en bromociclohexano (estándar de referencia), tomándose como válida en este par de disolventes (bueno y  $\theta$ ) la relación  $\langle s^2 \rangle_b = \langle s^2 \rangle_\theta$ . Los valores de  $\alpha_s$  obtenidos se encuentran listados en la Tabla 6.4. Es importante hacer notar que los valores de  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$ , mostrados en la Tabla 6.4, fueron calculados a través del llamado “Efecto Coladera” en bromociclohexano a 29.5 °C ( $\theta$ ). Tal efecto viene dado por la Ec (6.2) [106, 109]

$$\left( \frac{\langle s^2 \rangle_\theta}{M_w} \right)_\infty = 8.88 \times 10^{-4} \frac{nm^2 - mol}{g} \quad (6.2)$$

**Tabla 6.4.** Valor de  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$  y  $\alpha_s$  del PDMS en Tolueno y Benceno.

Muestra	$\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$	<u>Tolueno</u>	<u>Benceno</u>
	(nm)	$\alpha_s$	$\alpha_s$
PDMS1	15.5	1.53	1.40
PDMS2	9.1	1.51	1.50
PDMS3	5.6	1.32	1.07

En este comportamiento anómalo, se encuentra que la cadena de PDMS en disolución adquiere una conformación local en la cual se tiene la presencia de segmentos grandes con conformación helical [106].

Sí las mediciones del segundo coeficiente del virial ( $A_2$ ) son llevadas a cabo fuera de las condiciones  $\theta$ ,  $A_2$  adquiere una dependencia en las dimensiones de la cadena dada por la siguiente relación [110]

$$A_2 = N_A \frac{(RMSradius)^3}{M^2} f \quad (6.3)$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $M$  es el peso molecular, y  $f$  es un factor que depende solamente de la forma molecular.

Flory ha reportado que los ovillos del polímero en buen disolvente pueden ser analizados desde un punto termodinámico como esferas impenetrables. Bajo este modelo,  $A_2$  tiende a ser proporcional a la cantidad dada por  $(radio\ RMS)^3/M^2$ . Esta forma de  $A_2$  es equivalente a considerar a la molécula como una esfera rígida con un diámetro proporcional al radio RMS [110]. El cálculo de  $A_2$  se llevó a cabo utilizando la teoría de Flory y Krigbaum para

las cadenas de PDMS con efecto de volumen excluido [110]. Considerando esta teoría,  $A_2$  puede ser obtenido de la Ec. 6.3 con  $f$  dado por

$$f = 4\pi^{3/2}\psi \quad (6.4)$$

Donde  $\psi$  es una función que representa el grado de interpenetración de las moléculas del polímero en la disolución. A la temperatura  $\theta$ , por supuesto,  $\psi$  desaparece. En este trabajo, el  $A_2$  es obtenido a partir del gráfico de Zimm (dispersión de luz estática: SLS).

Con respecto a la relación entre el segundo coeficiente del virial y las dimensiones que adquiere un polímero en disolución, Yamakawa y Fujita han propuesto un procedimiento para examinar la aproximación entre la teoría y el experimento, la cual esta basada en la correlación entre el factor de expansión y el segundo coeficiente del virial [111]. Aunque varias teorías aproximadas para  $\alpha_s$  y  $\psi$  han sido desarrolladas, de ellas hay pocas expresiones para  $\psi$  que puedan ser seleccionadas y combinadas en una teoría dada para  $\alpha_s$ . Si se exige que sean auto-consistentes las teorías de interacción intramolecular e intermolecular; estrictamente hay solo tres combinaciones de tales teorías que la cumplen: (1) la teoría original de Flory-Krigbaum-Orofino de  $\psi$  (FKO) y la teoría original de Flory de  $\alpha_s$ , (2) FKO (FKO,m) de  $\psi$  y la teoría de Flory de  $\alpha_s$  (F, m) modificada, y (3) la teoría de Kurata-Yamakawa de  $\psi$  (KY) y la teoría de Yamakawa-Tanaka de  $\alpha_s$  (YT) [110]. En el Apéndice C se presenta un breve análisis de la relación entre la conformación global del polímero y el segundo coeficiente del virial. Los valores de  $A_2$  (obtenidos a partir de SLS),  $\psi$ , y  $A_2$  calculados por la Ec. 6.3 se presentan en la Tabla 6.5.

Basándose en los resultados presentados en la Tabla 6.5, la combinación (2) es particularmente satisfactoria para el PDMS1 disuelto en benceno. La combinación (3) resulta ser una buena aproximación para el PDMS2 en ambos disolventes. Sin embargo, para el PDMS3 en ambos disolventes y para el PDMSI en tolueno se encuentra una diferencia considerable entre los valores de  $A_2$  obtenidos por SLS y aquellos calculados con las combinaciones 2 y 3, respectivamente. La diferencia fue todavía más notable en el PDMS3, el de menor peso molecular. Los valores de  $A_2$  calculados a través de las teorías

descritas para  $\alpha_s$  y  $\psi$  podrían ser indicio de la presencia de ciertas limitaciones de aplicación de estas teorías al caso del PDMS, en particular al caso del PDMS de menor peso molecular. Las combinaciones de las teorías han sido adoptadas como un criterio para explicar la relación lineal entre  $M^{1/2}$  y  $Z$  (parámetro de volumen excluido) determinada a partir de los valores obtenidos de  $\alpha_s$  a través de sus expresiones teóricas. Este criterio de linealidad es requerido por la definición  $Z$  [110]. Las desviaciones que se presentan para el PDMS3 y PDMS1 pudieran deberse a que no se satisface la relación lineal entre  $Z$  y  $M^{1/2}$ . Sin embargo, este hecho no es suficiente prueba para determinar que una teoría no es válida.

**Tabla. 6.5** Valores de  $A_2$  y  $\psi$  del Poli(dimetilsiloxano) en Tolueno y Benceno

Muestra	Tolueno			*Benceno		
	$A_2 \times 10^4$ (g <sup>-2</sup> ml) <sup>a</sup>	$\psi$ (mol <sup>-1</sup> )	$A_2 \times 10^4$ (g <sup>-2</sup> ml) <sup>d</sup>	$A_2 \times 10^4$ (g <sup>-2</sup> ml) <sup>a</sup>	$\psi$ (mol <sup>-1</sup> )	$A_2 \times 10^4$ (g <sup>-2</sup> ml) <sup>d</sup>
PDMS1	10.9	0.272 <sup>b</sup>	6.60	6.7	0.290 <sup>c</sup>	5.33
PDMS2	10.7	0.268 <sup>b</sup>	9.77	10.0	0.270 <sup>b</sup>	10.58
PDMS3	28.0	0.260 <sup>c</sup>	12.01	7.5	0.105 <sup>c</sup>	2.30

<sup>a</sup>Estos valores de  $A_2$  se obtuvieron a partir de SLS. <sup>b</sup>Estos valores para  $\psi$  fueron calculados utilizando las teorías de Kurata-Yamakawa (KY) y Yamakawa-Tanaka (YT). <sup>c</sup>Estos valores para  $\psi$  fueron calculados utilizando las teorías de Flory-Krigbaum-Orofino modificada (FKO, m) y Flory modificada. <sup>d</sup>Estos valores de  $A_2$  han sido calculados por la Ec. 6.3. \*Benceno es disolvente- $\theta$  a  $-7^\circ\text{C}$  para el PDMS.

Finalmente, para esta parte del trabajo, para cada una de las muestras de PDMS se calculó el parámetro de interacción de Flory ( $\chi$ ) a partir de la ecuación de Flory dada por [110, 112]

$$\frac{\alpha_s^5 - \alpha_s^3}{\sqrt{N-1}} = AZ \quad (6.5)$$



Donde  $Z \sim (1/2 - \chi)$ . Cabe hacer notar que el valor de  $(\alpha_s^5 - \alpha_s^3)$  depende fuertemente de la calidad del disolvente, es decir,  $\alpha_s$  representa la potencia del disolvente. En la Ec. 6.5., la cantidad A es una constante igual a 2.60 [58]. Sin embargo, Stockmayer ha reportado que datos experimentales obtenidos de un sistema real polímero-disolvente la relación 6.5 es más consistente para un valor de  $A = 1.33$  [113]. Los valores de  $\chi$  obtenidos para las muestras de pol(dimetilsiloxano) se presentan en la Tabla 6.6. De acuerdo a estos valores, lo considerado como un “disolvente bueno” podría ser de hecho moderadamente bueno, con valores de  $\chi$  del orden de 1/2, o equivalentemente con valores de  $1-2\chi$  mucho más pequeños que la unidad. Sin embargo, estos valores no son un suficiente soporte para presentar un análisis profundo sobre la calidad del disolvente. Esta desviación de las dimensiones no perturbadas podría ser atribuida al hecho de que la cadena del polímero es más bien de naturaleza no-Gaussiana.

**Tabla 6.6.** Parámetro de Interacción de Flory para el PDMS en Tolueno y Benceno.

Muestra	Tolueno	Benceno
	$\chi^a$	$\chi^a$
PDMS1	0.44	0.47
PDMS2	0.41	0.41
PDMS3	0.44	0.49

<sup>a</sup>Estos valores de  $\chi$  fueron determinados con la Ec. 6.5 utilizando el valor propuesto por Stockmayer ( $A=1.33$ ).

#### 6.4. Análisis del poli(dietilsiloxano) (PDES), poli(metilhexilsiloxano) (PMHS), y poli(metilhexadecilsiloxano) (PMHDS)

En polisiloxanos, el ángulo Si-O-Si es caracterizado por ser un ángulo de enlace rígido medido entre los  $102^\circ$  y  $112^\circ$ , dependiendo de la naturaleza de los dos grupos laterales unidos al átomo de Si. Por tal razón, los grupos laterales juegan un papel importante en la flexibilidad del polisiloxano. Por ejemplo, la configuración de la cadena del PDMS puede ser apropiadamente definida dando las posiciones relativas de los átomos de Si y O; el

ángulo de rotación del grupo metilo alrededor del enlaces Si-CH<sub>3</sub> generalmente se puede ignorar. Sin embargo, esto no es cierto para polisiloxanos con grupos laterales más largos que los del PDMS, debido a que la configuración es controlada básicamente por la flexibilidad y reorientación de los grupos laterales. Cuando la conformación molecular es extendida a disoluciones de polisiloxanos con grupos laterales más largos que los del PDMS, en adición a las interacciones disolvente-soluto y soluto-soluto, se deben considerar la influencia de los grupos laterales. Los polisiloxanos PDES, PMHS, y PMHDS tienen un grupo alquilo mas largo que el PDMS (PGAL), lo que conduce a una flexibilidad menor de la cadena principal. El A<sub>2</sub> obtenido a partir de SLS, A<sub>2</sub> calculado a través de un modelo teórico de conformación molecular, y el radio RMS de los PGAL se encuentran reportados en la Tabla 6.7.

**Tabla 6.7.** Conformación Molecular, Radio RMS, y A<sub>2</sub> de los PLAG en Tolueno y Benceno

Muestra	Tolueno				Benceno			
	Pendiente	radio		pendiente	radio		pendiente	
		RMS (nm)	A <sub>2</sub> ×10 <sup>2</sup> (g <sup>-2</sup> ml) <sup>a</sup>		A <sub>2</sub> ×10 <sup>2</sup> (g <sup>-2</sup> ml) <sup>b</sup>	RMS (nm)		A <sub>2</sub> ×10 <sup>2</sup> (g <sup>-2</sup> ml) <sup>a</sup>
PDES	0.80	47.5	10.0	( 7.64) <sup>c</sup>	0.70	25.3	0.73	( 1.07) <sup>c</sup>
PMHS	0.32	9.4	23.0	(20.10) <sup>d</sup>	0.30	12.8	29.00	(50.80) <sup>d</sup>
PMHDS	0.36	17.9	35.0	(52.00) <sup>d</sup>	0.32	16.2	21.00	(38.60) <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Estos valores de A<sub>2</sub> han sido determinados a partir de SLS. <sup>b</sup>Estos resultados son valores teóricos. <sup>c</sup>Estos valores han sido calculados utilizando la teoría KY para  $\psi$  y la teoría YT para  $\alpha_s$ . <sup>d</sup>Estos valores han sido calculados a través de un modelo molecular de esfera rígida.

La conformación molecular del PDES en tolueno exhibió una pendiente de 0.8 (Fig. 3). Este valor identifica a ovillos semiflexibles, es decir, con conformación muy extendida pero sin llegar a varilla rígida. Las mediciones hechas con el sistema acoplado GPC/LS mostraron que el valor del radio RMS se desvía considerablemente de su análogo no perturbado. De tal forma que para discutir este punto, el valor de  $\alpha_s$  adquiere una

relevancia significativa. El cálculo de  $\langle s^2 \rangle_0$  del PDES se obtuvo a través del siguiente conjunto de ecuaciones [108]

$$C_M = \frac{b^2}{2l^2} \quad (6.7)$$

$$\langle s^2 \rangle_0 = \frac{Nb^2}{6} \quad (6.8)$$

Donde  $C_M$  es la razón característica a un peso molecular finito, para el PDES se tiene reportado un valor de 7.7 [17, 30]. La cantidad  $l$  representa la longitud del enlace Si-O (0.164 nm), y  $b$  es un prefactor de escalamiento llamado longitud del segmento estadístico. El prefactor de escalamiento puede ser obtenido en forma independiente en un disolvente  $\theta$  utilizando dispersión de luz. Utilizando el valor de  $b^2$ , 0.414 nm<sup>2</sup>, a partir de la Ec. 6.7 y el valor de  $N$ , 293.5, el valor obtenido para  $\langle s^2 \rangle_0$  fue de 20.26 nm<sup>2</sup> (Ec. 6.7). Por otra parte, el factor de expansión para el PDES no-diluido bajo el modelo de “blob” viene dado por [108]

$$\alpha = \left( \frac{b}{a} \right)^{1/6} \quad (6.9)$$

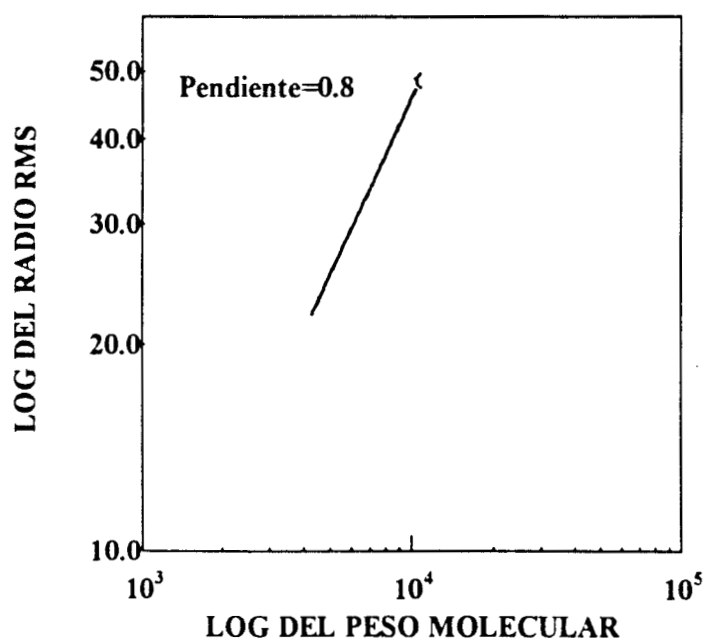
Donde la longitud de persistencia,  $a$ , es una medida de la flexibilidad de la cadena. Utilizando el valor de  $a$  de 0.64 nm para el PDES, el factor de expansión obtenido fue de  $\alpha_s = 1.001$  (Ec. 6.9) [30]. Este resultado muestra que el valor de  $\langle s^2 \rangle_0$  bajo el modelo de “blob” es consistente con el escalamiento Gaussiano para ovillos de PDES en el estado no-diluido. La razón característica,  $C_\infty$ , es comúnmente utilizada para describir efectos conformacionales bajo condiciones  $\theta$ . Para llevar a cabo el análisis sobre las interacciones de volumen excluido y de la rigidez de la cadena se requiere que previamente se hagan mediciones en un disolvente  $\theta$ . La obtención de la razón característica para la muestra de PDES en tolueno y benceno ( $C'_M$ ) se hizo bajo la hipótesis de que la igualdad  $C_\infty = C_M$

es verdadera. De tal forma que  $C'_M$  es calculada a través del factor de expansión del ovillo,  $\alpha_s$ , a través de la relación

$$\alpha^2 = \frac{C'_M}{C_M} \quad (6.10)$$

La longitud de persistencia para el PDES en disolución fue obtenida por la siguiente relación

$$a = \frac{l}{2} (1 + C'_M) \quad (6.11)$$



**Fig. 3.** El logaritmo de la raíz cuadrada del promedio del cuadrado del radio de giro como función del logaritmo del peso molecular para el PDES en tolueno.

El valor del factor de expansión, parámetro de interpenetración, razón característica, y

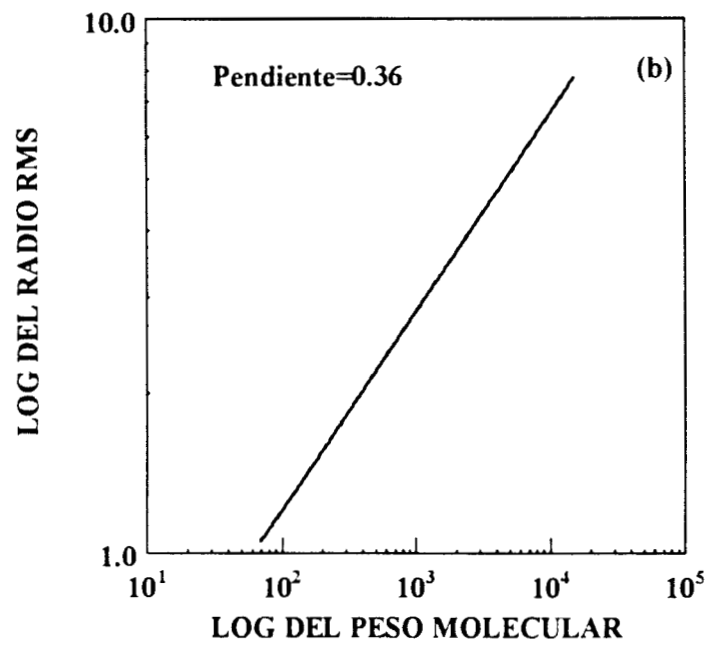
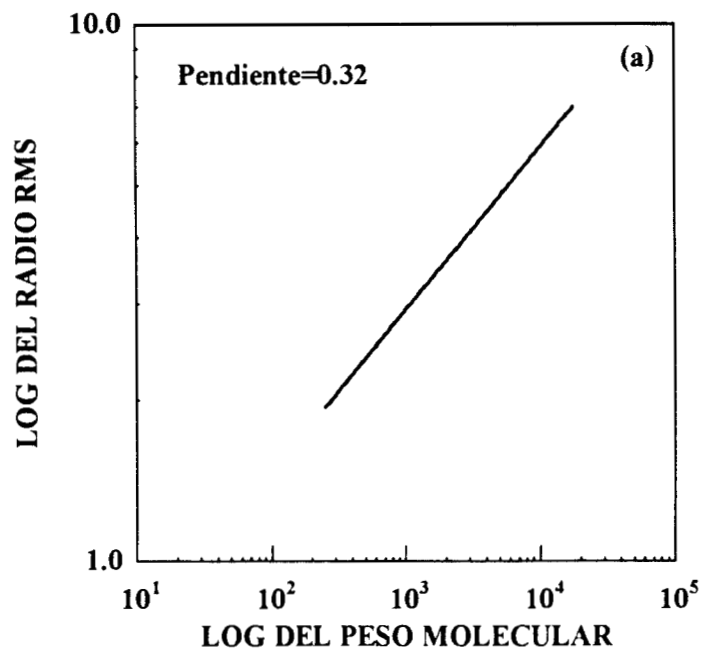
longitud de persistencia para el PDES en ambos disolventes es listado en la Tabla 6.8. Basándose en estos resultados, el efecto de volumen excluido es mayor en el PDES que en el PDMS. Probablemente esto está asociado, desde un punto de vista conformacional, con la diferencia principal que hay entre estos polisiloxanos, es decir, el PDES tiene mucho menos libertad rotacional alrededor de la cadena principal que el PDMS, debido a que este último tiene menos impedimento estérico. Los efectos estéricos mantienen a los grupos etilo “fuera” de la cadena principal, de tal forma que la conformación molecular puede ser una consecuencia del impedimento inter- e intramolecular para la rotación de los grupos laterales, no así para la cadena principal. La fuente para la expansión de los ovillos del PDES pudiera provenir de la alta movilidad de los grupos laterales. Bajo esta suposición, los cambios en los ángulos de rotación de la cadena principal en el PDES son pequeños. En contraste, los grupos metilo en el PDMS están relativamente libres para rotar, por lo que el polímero permanece flexible y la conformación es determinada principalmente por la flexibilidad rotacional de la cadena principal.

**Tabla 6.8.** Valor de  $\alpha_s$ ,  $\psi$ ,  $C'_M$ , y  $a$  para el Poli(dietilsiloxano) in Tolueno y Benceno

Muestra	Tolueno				Benceno			
	$\alpha_s$	$\psi$ (mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$C'_M$	$a$ (nm) <sup>b</sup>	$\alpha_s$	$\psi$ (mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$C'_M$	$a$ (nm) <sup>b</sup>
PDES	10.55	0.478	857	70.36	5.62	0.444	243.2	20.02

<sup>a</sup>Estos valores de  $\psi$  han sido calculados con la teoría KY para  $\psi$  y la teoría YT para  $\alpha_s$ . <sup>b</sup>Los valores para  $a$  de 2.0, 20.0, y mayor de 100 nm están relacionados con cadena flexible, semiflexible, y varilla rígida, respectivamente.

De los polisiloxanos con diferente cadena lateral analizados en este trabajo, el PMHS y PMHDS presentan una naturaleza extremadamente asimétrica con respecto a los tamaños de sus grupos laterales. El PMHS y PMHDS en tolueno exhibieron una conformación esférica, es decir, una pendiente de 0.32 (Fig. 4.a) y de 0.36 (Fig. 4.b), respectivamente.



**Fig. 4.** El logaritmo de la raíz cuadrada del promedio del cuadrado del radio de giro como función del logaritmo del peso molecular para el PMHS (a) y PMHDS (b) en tolueno.

Conformaciones similares fueron obtenidas en benceno (ver Tabla 6.7). Basándose en estos resultados, puede notarse la influencia sobre las dimensiones no perturbadas al haberse incrementado considerablemente la longitud de uno de los grupos laterales. Este hecho es más notorio en el PMHDS, el cual es el que se distingue por tener el grupo lateral más largo (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>). Por otro lado, los grados de polimerización (N) son de 34.65 (PMHS) y 35.14 (PMHDS), es decir, estas muestras fueron de bajo peso molecular. El efecto de volumen excluido es muy importante en polímeros de alto peso molecular, debido a la presencia de las interacciones de largo alcance; las cuales en el régimen de bajos pesos moleculares pueden no ser tan importantes. Aunque de bajo peso molecular, el PMHS y el PMHDS constituyen un excelente conjunto de polisiloxanos para ser estudiados en términos de la flexibilidad del grupo alquilo largo.

Con respecto al cálculo del segundo coeficiente del virial, se tuvo particular atención en su determinación seleccionando un modelo teórico apropiado tal que el valor de A<sub>2</sub> tomase en cuenta la conformación medida a través del sistema GPC/LS. Para ello, se consideró el modelo molecular de esfera rígida de radio  $\langle s^2 \rangle^{1/2}$  (radio RMS). Para dicho modelo, A<sub>2</sub> puede ser obtenida utilizando la Ec. 6.3, donde  $f$  viene dado por

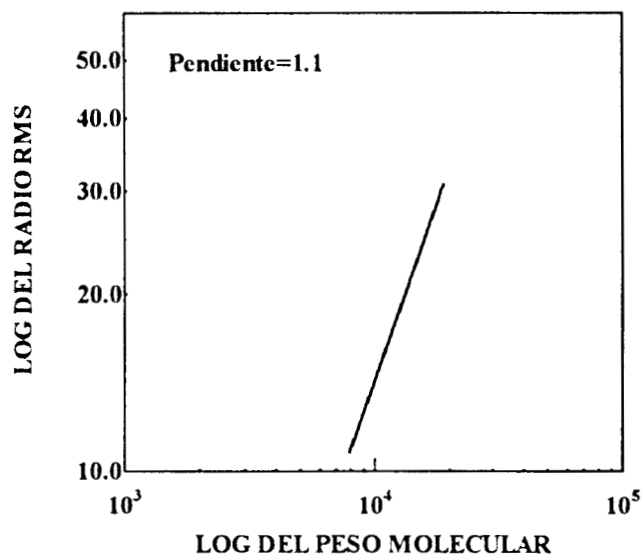
$$f = \frac{16}{3} \pi \quad (6.12)$$

Los valores de A<sub>2</sub> para el PMHS y PMHDS así calculados están reportados en la Tabla 6.7. De acuerdo a estos valores, A<sub>2</sub> del PMHS en tolueno se encuentra en buena aproximación con el valor teórico. Este resultado es consistente con la conformación molecular obtenida experimentalmente. Sin embargo, para el PMHS en benceno y para el PMHDS en ambos disolventes, el valor de A<sub>2</sub> obtenido a través del modelo teórico fue mayor que el obtenido por SLS. Para el modelo empleado aquí, A<sub>2</sub> es calculado para cadenas relativamente cortas. La interpretación del resultados que se obtienen para cadenas cortas puede ser complicada debido a que tanto el modelo utilizado como el modelo de distribución Gaussiana utilizada para el cálculo de  $\langle s^2 \rangle_o^{1/2}$  en el estado no diluido no son completamente satisfactorios. Esto sugiere, que un mejor análisis podría llevarse a cabo si se utilizaran

cadenas mucho más largas de estos polisiloxanos; de esta forma el efecto de volumen excluido implicado por las interacciones de largo alcance podría tener mayor realce. Esto se debe al hecho de que en el límite de cadenas largas, la aproximación entre teoría y experimento es excelente dando un mayor soporte al modelo teórico propuesto. Los cálculos reportados en este trabajo bajo el modelo de esfera rígida fueron la mejor aproximación consistente con la conformación medida experimentalmente. Esta conformación esférica podría provenir de las fuertes interacciones entre el grupo lateral alquilo largo y la cadena principal; por lo que, aparentemente, es esta interacción la que domina el comportamiento de la cadena principal. A diferencia de lo que sucede en el PDMSI en el cual la movilidad de los grupos laterales es ignorada.

### 6.5 Análisis del poli(metilfenilsiloxano) (PFMSII).

El PFMSII en ambos disolventes exhibió una conformación de varilla rígida, es decir, una pendiente de 1.02 en tolueno y de 1.1 en benceno (Fig. 5).



**Fig. 5.** El logaritmo de la raíz cuadrada del promedio del cuadrado del radio de giro como función del logaritmo del peso molecular para el PFMSII en benceno.

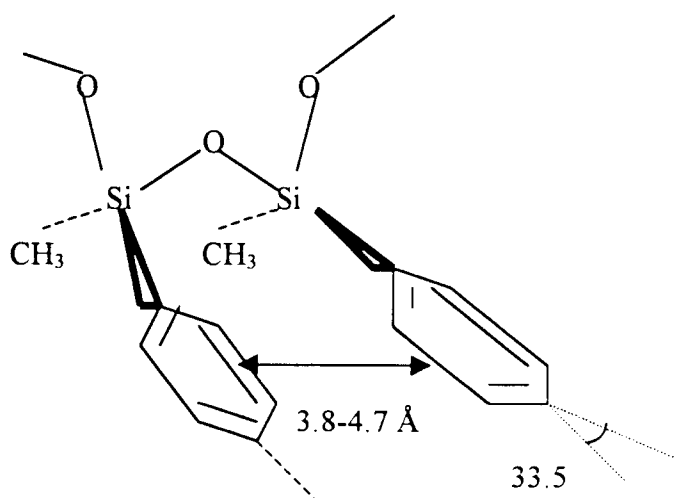


El valor de  $A_2$  (obtenido por SLS y a través de un modelo teórico), de la conformación molecular, y del radio RMS está reportado en la Tabla 6.9. Basándose en los resultados obtenidos, de los polisiloxanos analizados en este trabajo, el PFMSI fue el que mostró la conformación más extendida (ver Tablas 6.2, 6.3, 6.7 y 6.9). El PFMSI exhibe una gran separación entre los anillos fenilo (Fig. 6), esta separación es mayor a la que se presenta, por ejemplo, en el poliestireno (PS) (2.6 Å) [114]. Esta distancia es tal que la interacción entre anillos aromáticos contiguos en sus estados base es atractiva en el caso del PFMSI, mientras que es repulsiva en el caso del PS.

**Tabla 6.9.** Conformación Molecular, Radio RMS, y  $A_2$  para el PFMSII en Tolueno y Benceno

	Tolueno				Benceno			
	radio	radio		radio		radio	radio	
	RMS	$A_2 \times 10^3$	$A_2 \times 10^3$	RMS	$A_2 \times 10^3$	$A_2 \times 10^3$	RMS	$A_2 \times 10^3$
Muestra	Pendiente (nm)	$(g^{-2}ml)^a$	$(g^{-2}ml)^b$	Pendiente (nm)	$(g^{-2}ml)^a$	$(g^{-2}ml)^b$		
PFMSII	1.02	21.1	3.4	5.5	1.1	25.0	4.0	7.2

<sup>a</sup>Este valor fue obtenido por SLS. <sup>b</sup>Este valor se obtuvo considerando un modelo de moléculas de varilla rígida.



**Fig. 6** Separación de los anillos aromáticos en el PFMSI.

La geometría de la cadena Si-O del siloxano obliga a los anillos aromáticos a no estar paralelos, si no que se separan por un ángulo de  $33.5^\circ$ , es decir, los grupos fenilo prefieren una orientación paralela al enlace Si-O (ver Fig. 40). Esta orientación contribuye a la rigidez de la cadena.

La raíz cuadrada de promedio de la distancia extremo-extremo ( $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ ) fue obtenida a través de la aproximación  $\langle R^2 \rangle^{1/2} = 6 \langle s^2 \rangle_0$ . Donde el valor de  $\langle s^2 \rangle_0$  se obtiene a través de la relación (6.8), con los valores para  $b^2 = 0.24 \text{ nm}^2$  y de  $N = 84.5$ . El valor obtenido fue de  $\langle s^2 \rangle_0 = 3.38 \text{ nm}^2$ . Un valor de 8.8 para la razón característica ha sido reportada para varias muestras de PFMSI [30]. Utilizando el valor de  $a = 0.73 \text{ nm}$  para el PFMSI, a partir de la Ec. 6.9 se obtiene un valor de 0.94 para  $\alpha_s$ . Este resultado muestra que el valor de  $\langle s^2 \rangle_0$  bajo el modelo de "blob" resulta una buena aproximación al escalamiento Gaussiano para ovillos de PFMSI en el estado no diluido. Los valores para  $C'_M$  y  $a$  fueron obtenidos a partir de las ecuaciones 6.10 y 6.11, respectivamente. El factor de expansión, la razón característica, y longitud de persistencia se encuentran listados en la Tabla 6.10.

**Tabla 6.10.** Valor de  $\alpha_s$ ,  $C'_M$ , y  $a$  para el PFMSI en Tolueno y Benceno

Muestra	Tolueno			Benceno		
	$\alpha_s$	$C'_M$	$a$ (nm) <sup>a</sup>	$\alpha_s$	$C'_M$	$a$ (nm) <sup>a</sup>
PFMSI	11.47	1157.7	95.01	13.60	1625.3	133

<sup>a</sup>Para valores de  $a \geq 100 \text{ nm}$  está relacionado a cadena con conformación de varilla rígida.

Con respecto al cálculo de  $A_2$ , se consideró un modelo molecular de varilla rígida con diámetro  $d$ , y longitud dada por  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ . Bajo este modelo, el segundo coeficiente del virial puede ser calculado utilizando la siguiente expresión:

Como se puede observar en la Tabla 6.9, los valores de  $A_2$  obtenidos a través del modelo teórico son mayores a los obtenidos con el sistema de GPC/LS. Es posible que estas diferencias puedan atribuirse a la forma en que se obtuvieron los valores de  $d$  y  $\langle R^2 \rangle$ . Para el cálculo de  $d$  se utilizó la conformación estable TT del PFMSI, obteniéndose un valor de 0.58 nm [17, 53]. El valor de  $\langle R^2 \rangle$  se obtuvo a primer orden de la serie para la razón de  $\langle R^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$  [21].

Como se menciona al principio de este análisis, la interacción entre anillos aromáticos contiguos es atractiva, además de que estos prefieren una orientación paralela al enlace Si-O. Es probable que la conformación del PFMSII se deba básicamente a la orientación y tipo de interacción que presentan los anillos aromáticos unidos a los átomos de Si. Basándose en los resultados anteriores, se observa que la sustitución de un grupo metilo por un grupo “voluminoso”, como lo es el fenilo, en la unidad repetitiva del PDMS, hace que ésta adquiera una conformación más extendida (de varilla rígida) tanto en tolueno como en benceno.

## **CAPITULO VII**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENADCIONES**

## VII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### CONCLUSIONES

- Al inicio de la fotodegradación, el PFMS fue fuertemente afectado por la lámpara de Hg; y, el peso molecular como una función del volumen de retención mostró la presencia de al menos dos especies diferentes; una de ellas muestra radios hidrodinámicos altos a bajos tiempos de retención. Este comportamiento solo pudo ser detectado a través de la técnica de GPC/LS.
- En la degradación del PFMS utilizando el láser de Nd: YAG, el peso molecular como función del volumen de retención mostró una sola conformación. Este resultado resalta la importancia de la fuente de irradiación en el proceso de degradación.
- Basándose en el comportamiento de la polidispersidad como función del tiempo de exposición, se observó que en la etapa inicial de degradación del PFMS utilizando una u otra fuente de radiación, la lámpara de Hg o el láser, el proceso principal fue el de depolimerización, es decir, los rompimientos homolíticos de los enlaces Si-Si se llevaron a cabo en los extremos de la cadena principal del polímero.
- En la etapa final de degradación del PFMS utilizando la lámpara de Hg o el láser la polidispersidad fue considerablemente incrementada debido principalmente a rompimientos al azar en la cadena principal.
- Basándose en las mediciones hechas a través del sistema de GPC/LS, se presentaron dos etapas diferentes en el proceso de fotodegradación del PNCIS: la primera, entre los 0 y 6 segundos de exposición, en la cual el peso molecular sufre una fuerte caída; y la segunda, entre los 6 y 12 segundos, en la cual ocurre degradación, pero ésta no resulta en una pérdida significativa en el peso molecular. Entonces, de acuerdo a estos resultados, la lámpara de Hg utilizada le induce una fuerte degradación al PNCIS.
- En el proceso de la degradación del PNCIS se observó un cambio de pendiente en el gráfico del peso molecular como función del volumen de retención, esto indica la presencia de al menos dos especies con conformaciones diferentes. El comportamiento de las pendientes, a diferencia de lo observado en el PFMS, es el que usualmente se presenta en cromatogramas típicos.
- El valor del cociente, entre el número de rompimientos y el número de entrecruzamientos, indicó que el proceso de rompimiento en la cadena principal del PNCIS predomina sobre el proceso de entrecruzamiento. A diferencia de lo que se presenta en la fotodegradación del PFMS, donde el entrecruzamiento es significativo.

- Basándose en los resultados obtenidos, es posible que la presencia del isopropilmetilsilano en el copolímero induce una disminución en la eficiencia de la degradación del PNCIS en disolución comparada con la que se presenta en el poli(n-propilmetilsilano).
- La forma lineal que muestra el gráfico del grado de degradación como función del tiempo de exposición indica que no hay enlaces débiles en el copolímero. Este hecho puede estar correlacionado con el comportamiento de la composición química durante la degradación, la cual fue prácticamente la misma entre los 0 y 10 segundos de exposición.
- Al final de la degradación (12 s), el isopropilmetilsilano fue removido del copolímero. Esto fue verificado por el espectro de RMN-<sup>1</sup>H, el cual mostró solo las señales correspondientes al n-propilmetilsilano.
- Los resultados obtenidos en el estudio de los polisiloxanos con diferente cadena lateral indicaron una fuerte dependencia de la conformación molecular en la calidad del disolvente y en la naturaleza de los grupos laterales.
- La conformación molecular obtenida para el polidimetilsiloxano se encuentra en buena aproximación con aquella calculada a través de la ley de escalamiento de De Gennes para cadenas en un buen disolvente.
- El PDES exhibió una conformación semiflexible (cercana a varilla rígida) en ambos disolventes. La alta movilidad de los grupos etilo, los cuales tienden a “alejarse” lo más posible de la cadena principal, es la causa para la expansión de los ovillos en un buen disolvente.
- El PMHS y el PMHDS, son los polisiloxanos con naturaleza extremadamente asimétrica en cuanto a sus grupos laterales, exhibieron conformación esférica en ambos disolventes. Para estos polisiloxanos, la conformación está fuertemente influenciada por la interacción del grupo lateral más largo y la cadena principal; de aquí que sea la conformación de este grupo lateral el que predomina sobre la conformación de la cadena principal del polímero.
- De los polisiloxanos estudiados, el PFMSI fue el que mostró la conformación más extendida (varilla rígida) en ambos disolventes. Esta conformación es consecuencia de dos factores: (1) de la orientación de los grupos fenilo, los cuales tienden a orientarse en la dirección de la cadena principal; y (2) de la interacción atractiva entre estos grupos aromáticos, lo cual favorece a la rigidez de la cadena principal del polímero.
- Se analizó el  $A_2$  obtenido a través del sistema GPC/LS. Para llevar a cabo dicho análisis, se utilizaron teorías combinadas del factor de expansión ( $\alpha$ ) y del factor de impenetrabilidad ( $\Psi$ ), que proporcionaron un modelo teórico para el  $A_2$  el cual, en varios de los casos

analizados, generó un valor que se encontró en buena aproximación con el obtenido. Este análisis teórico valida en buena medida los resultados experimentales obtenidos.

### RECOMENDACIONES

- El conocer la dosis que absorben las moléculas en experimentos de fotodegradación, permite calcular los rendimientos cuánticos; con éstos es posible saber que procesos dominaron durante la degradación, de tal forma que sería recomendable el emplear una fuente de irradiación cuya intensidad es conocida.
- Mejorar el diseño de los experimentos de irradiación permitiría extender el estudio a aspectos no considerados en este trabajo; como podrían ser: realizar experimentos sin la presencia de aire, estudiar películas sólidas, irradiar en zonas localizadas utilizando algún tipo de fibra.
- Sería importante hacer un seguimiento con RMN al proceso de degradación del PFMS, esto con la finalidad de analizar con más detalles los cambios que a nivel molecular estuviesen ocurriendo (por ejemplo los cambios conformacionales).
- Complementar el estudio de los polisiloxanos con diferente grupo lateral con experimentos de viscosimetría, los cuales permitirían conocer los coeficientes de transporte como la difusión ( $D$ ), la viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ) y poder relacionar éstos con el radio hidrodinámico ( $R_H$ ) y el factor de expansión ( $\alpha_H$ ).
- Para el estudio de los polisiloxanos de bajo peso molecular sería recomendable utilizar un detector de dispersión de luz de menor longitud de onda (por ejemplo un láser de argón)

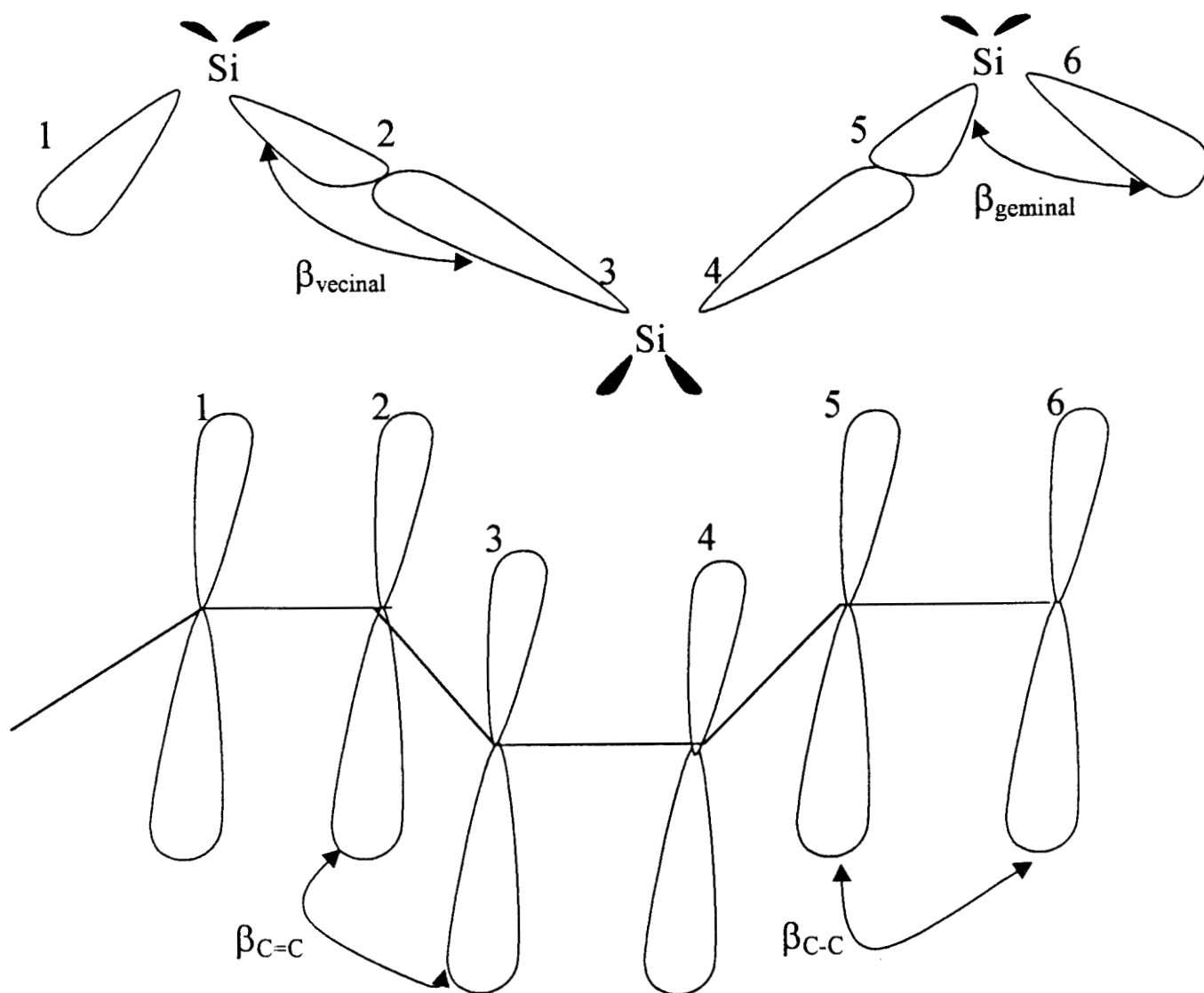
## **APENDICE A: PROPIEDADES ELECTRONICAS DE LOS POLISILANOS**

**Conjugación Sigma.** La estructura electrónica deslocalizada del esqueleto del polisilano puede ser descrita utilizando una descripción simple tipo-Hückel en la cual se emplea un conjunto de dos orbitales híbridos  $sp^3$ , uno en cada átomo de silicio; dicho conjunto es utilizado para formar los enlaces Si-Si. Este tipo de descripción se conoce como el modelo de Sandorfy [115]. Este modelo ha sido frecuentemente utilizado para alcanos, y recientemente ha sido fuertemente popularizado [116, 117]. Dicho modelo produce un conjunto enlazante y un antienlazante de orbitales moleculares deslocalizados. Para ciertos propósitos, tales como la discusión del espectro del fotoelectrón, sólo los orbitales enlazante ocupados son necesarios; de tal forma que una descripción apropiada se puede llevar a cabo utilizando como conjunto básico los orbitales enlazantes  $\sigma$  localizados del enlace Si-Si [118].

En el modelo de Sandorfy, la descripción de la estructura electrónica de polisilanos lineales es topológicamente equivalente a la descripción del sistema  $\pi$  de polienos con alternancia de enlaces simples y dobles. La alternancia de las integrales de resonancia a lo largo de la cadena de carbonos del polieno es debido a la alternancia de la longitud de enlace. Donde es menos pronunciado, se tiene la mayor deslocalización del sistema (ver Fig. 1). La alternancia de las integrales de resonancia en la cadena del polisilano lineal es debido a la diferencia en los valores de las integrales de resonancia vecinales entre los dos híbridos  $sp^3$  sobre átomos adyacentes localizados uno junto al otro y las integrales de resonancia geminal entre los dos híbridos  $sp^3$  sobre el mismo átomo de silicio (ver Fig. 1).

El grado de deslocalización del electrón en la cadena principal es una función de la razón  $\beta_{\text{vecinal}}/\beta_{\text{geminal}}$ . Si la razón es nula, la localización de enlaces y antienlaces entre pares de átomos de silicio es completa. Si la razón es igual a la unidad entonces existe una deslocalización completa. Dentro del esquema de Sandorfy, es decir, incorporando implícitamente las correcciones por la presencia de enlaces a los átomos de hidrógeno y fijando parámetros para las energías de ionización de  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $n \leq 5$ , los valores de las integrales de resonancia vienen dados por  $\beta_{\text{vecinal}} = -1.9 \pm 0.1$  eV,  $\beta_{\text{geminal}} = -1.67 \pm 0.02$  eV, con  $\beta_{\text{vecinal}}/\beta_{\text{geminal}} = 0.87$ . Los correspondientes valores para el carbón en alcanos son  $\beta_{\text{vecinal}} = -2.5 \pm 0.2$  eV,  $\beta_{\text{geminal}} = -1.90 \pm 0.02$  eV, con  $\beta_{\text{vecinal}}/\beta_{\text{geminal}} = 0.76$ , indicando un menor grado de deslocalización en la cadena de átomos de carbón [34].





**Fig. 1** La cadena lineal conjugada- $\sigma$  de orbitales  $3sp^3$  del Si en un polisilano (arriba) y la cadena conjugada- $\pi$  de orbitales  $2p$  del C en un polieno alternando longitudes de enlace (debajo).

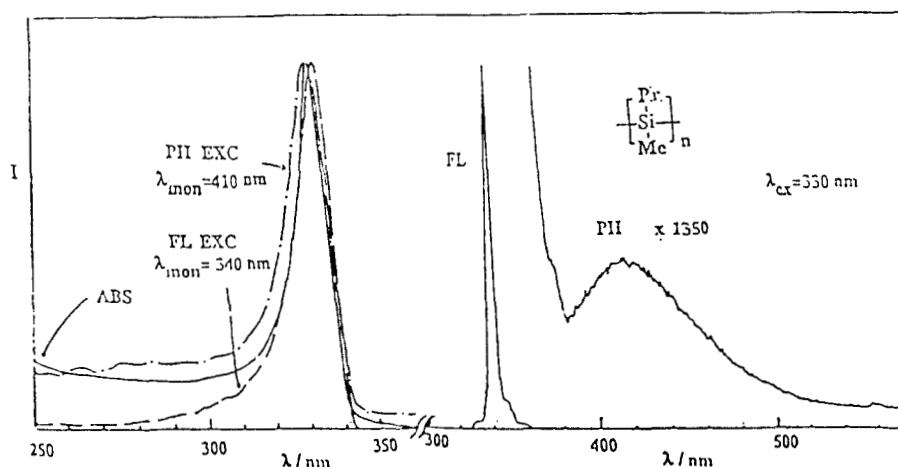
Efectos Conformationales. Las energías orbitales de oligosilanos y polisilanos son muy sensibles a la conformación. La sensibilidad a “torcerse” que muestra el orbital molecular (MO) depende significativamente de la tendencia a tener un carácter  $3s$  o bien  $3p$ , esto debido a que sólo el último responde a la “torcedura”. El orbital molecular más alto ocupado (HOMO) (el cuál es casi puramente de carácter  $3p_z$ ) es muy sensible, mientras que

el orbital más bajo desocupado (LUMO) ( el cuál es de carácter 3s) es considerablemente menos sensible.

Las energías de los orbitales moleculares de oligosilanos convergen a sus límites relativamente rápido con el incremento de la longitud de la cadena, la dependencia conformacional de las energías de los orbitales conduce a una localización de orbitales si la cadena contiene ambos arreglos completamente planar (TT) y “gauche”. Esta localización es mucho más pronunciada para los HOMO que para los LUMO, desde luego que los últimos son más sensibles a los efectos conformacionales en general. Así, en una cadena con 20 átomos de silicio que sea TT, el HOMO está completamente deslocalizado.

Relación Entre la Fotodegradación y las Propiedades Electrónicas de los Polisilanos. En la irradiación de polisilanos, el valor del rendimiento cuántico de fluorescencia observado es grande (del orden de 0.5) a excitaciones llevadas a cabo con longitudes de onda grandes, pero se reduce a casi la mitad de este valor cuando las longitudes de onda de excitación disminuyen. Este comportamiento no ha sido analizado en detalle, pero sugiere que otros eventos aparecen compitiendo con la fluorescencia cuando la excitación se da dentro de segmentos cromofóricos cortos, y al menos uno de estos eventos podría ser fotoquímico. Lo relativamente estrecho del ancho del espectro de emisión de fluorescencia sugiere un alto grado de deslocalización, y por lo tanto es posible que el estado singulete excitado podría no ser un estado fotoquímicamente reactivo por las dificultades que tendría para concentrar la energía de excitación en un enlace simple. Se ha propuesto que el proceso fotoquímico ocurre por el cruce de sistemas energéticos internos y que la reacción se lleva a cabo en los estados triplete [31]. En varios casos se observa una fosforescencia muy débil a baja temperatura y su estructura fina, aunque pobremente desarrollada, se ha considerado para sugerir que el estado triplete es localizado y fotoquímicamente activo. Basándose en reportes previos, se ha confirmado que se presenta una fosforescencia muy débil para poli(dialquilsilanos) a 77°K. Mediciones sobre el espectro de excitación de la fosforescencia del poli(metilpropilsilano) demostró que ésta es una propiedad intrínseca del material y que no proviniera de alguna impureza (Fig. 2). El espectro confirma la naturaleza más ancha de la fosforescencia relativa a la fluorescencia pero éste no contiene la estructura fina observada por otros autores [31]. Esto puede deberse a que para obtener

la Fig. 2 la excitación se llevo a cabo utilizando la combinación de una lampara con un monocromador en lugar de un láser.



**Fig. 2** La fluorescencia (FL), fosforescencia (PH), excitación fluorescente (FL EXC), excitación fosforescente (PH EXC) y espectro de absorción (ABS) del poli(metilpropilsilano) en 3-metilpentano a 77 k. La longitud de onda a la que se llevo a cabo la excitación ( $\lambda_{ex}$ ) y el monitoreo ( $\lambda_{mon}$ ).

Una extrapolación de la energía del estado triplete relajado a partir de la curva de fosforescencia no es fácil debido al traslape que se da con la curva de fluorescencia pero su energía parece ser comparable con la del enlace Si-Si (del orden de 75-80 kcal/mol). Esto hace probable que el estado triplete sea un candidato potencial para ser el precursor fotoquímico que da lugar al rompimiento homolítico del enlace. Adicionalmente, diagramas energético simples sugieren al estado triplete como opuesto al singulete como probable estado precursor, debido a que el límite de disociación para el estado de mínima energía y el estado triplete es un par de radicales, mientras que el límite de disociación para el estado singulete es un par iónico, el cual es mucho más alto en energía. En algunos polisilanos, tale como en el polimetilpropilsilano, se ha observado un significativa caída en la rapidez de la fotodegradación pero no de la fluorescencia. Entonces, al menos en

algunos polisilanos, pruebas directas existen de la intervención del estado triplete en el proceso responsable de una rápida disminución del peso molecular. Basándose en mediciones sobre rendimientos cuánticos para la fluorescencia como función de la longitud de onda de excitación para varios poli(dialquilsilanos), se observó el mismo comportamiento general en casi todos ellos: el rendimiento cuántico cae en el rango de 340 a 310 nm y permanece aproximadamente constante cuando se excita a longitudes de onda cortas. También algunos resultados han sugerido algún involucramiento del enlace silicio-carbón en el proceso fotoquímico compitiendo con la fluorescencia. Midiendo la rapidez de fotodegradación definida como la disminución inicial de la intensidad del pico de absorción del polímero como función de la longitud de irradiación, y para el caso del poli(di-n-hexilsilano), se encontró que el máximo de absorción se obtiene cerca de los 352 nm. A longitudes de onda mayores la rapidez disminuye y esto es presumiblemente complementario al incremento de la fluorescencia. Sin embargo, aun para longitudes de onda cortas, donde el rendimiento cuántico para fluorescencia es constante, la rapidez de fotodegradación inicial disminuye un poco.

## **APENDICE B: DESCRIPCION DE LOS PROCESOS DE ROMPIMIENTO Y ENTRECruzAMIENTO EN POLIMEROS.**

Durante ciertos procesos, las moléculas de un polímero pueden ser simultáneamente entrecruzadas y degradadas. Los ejemplos típicos son los de irradiación y oxidación. Shultz, Roth, y Rothmann (1956) fueron los primeros en presentar un estudio sobre el aumento relativo del entrecruzamiento y degradación a partir del estudio del cambio en la viscosidad intrínseca del polímero [119]. El problema de la determinación del aumento relativo de entrecruzamiento y degradación fue también tratado por Charlesby [120]. El método utilizado consiste en hacer un seguimiento al aumento de gel producido durante el proceso. En este apéndice se presenta la descripción más comúnmente aceptada de los procesos de rompimiento y entrecruzamiento, la cual fue desarrollada por Kilb [98].

En la descripción propuesta por Kilb se hacen las siguientes suposiciones:

- 1) Los rompimientos son directamente proporcionales a los entrecruzamientos durante todo el proceso y además su distribución es al azar.
- 2) Los entrecruzamientos son tetrafuncionales, es decir, cuatro ramales emergen del sitio entrecruzado.
- 3) La distribución del peso molecular inicial es considerada como la distribución "más probable".

La función de Distribución. La discusión será presentada en términos de un proceso de irradiación. La distribución de peso molecular inicial se supone que tiene una razón de peso / grado de polimerización promedio numeral con un valor de dos. La función de distribución de Stockmayer concuerda en buena medida con una polimerización al azar de monómeros difuncionales y unidades ramificadas multifuncionales, dando lugar a una extensión en la reacción de entrecruzamiento ( $p$ ) [121]. Por lo que estos resultados se utilizarán para describir a los entrecruzamientos como unidades con puntos tetrafuncionales distribuidos al azar. Los rompimientos serán entendidos como cambios en la extensión de la reacción  $p$ . Utilizando estas ideas, se hacen las siguientes definiciones

$N$  = número de unidades entrecruzadas tetrafuncionales

$L$  = número de unidades difuncionales

$M$  = número de moléculas del polímero

$$x_z = 3(1 - \rho)p(1 - p) / (1 - p - 2p\rho) \quad (12)$$

Utilizando la aproximación propuesta por Thurmond y Zimm (1952), la fracción peso  $w_{mk}$  del polímero consistente de  $m$  entrecruzamientos y  $k$  unidades difuncionales viene dada por [122]

$$W_{0k} = (2x / y_{wi}) \exp[-x(1 + v' / 2)] \quad (13)$$

$$W_{mk} = [v'x^3 / 2m(2m + m)(2m + m)] w_{m-1,k} \quad (14)$$

Donde

$$v' = \rho y_{ni} = 2\alpha R / (M_o + \beta R) \quad (15)$$

$$x = 2k / y_{wi} \quad (16)$$

La cantidad

$$W_k = (y_{wi} / 2) \sum_m w_{mk} \quad (17)$$

ha sido calculada para  $v' < 1$  [123].

El número promedio pesado y numeral instantáneo de entrecruzamientos por molécula ( $m_n$  y  $m_w$ ) vienen dados por

$$m_n = v' / (4 - v') \quad (18)$$

$$m_w = v' / (1 - v') \quad (19)$$

El número promedio numeral de entrecruzamientos por molécula lineal original es  $m_n y_{no} / x_n$ ; por molécula lineal instantánea es  $m_n y_{ni} / x_n$ . Entonces, los grados de polimerización promedio pueden ser re-escritos como

$$x_n \sim y_{ni} / (1 - v' / 4) \quad (20)$$

Para plantear el análisis, considérese lo siguiente para un proceso de irradiación con dosis R: (1)  $\alpha R$  unidades difuncionales son entrecruzadas, dando lugar a  $\alpha R/2$  unidades tetrafuncionales; consecuentemente,  $\alpha R$  unidades difuncionales son simultáneamente removidas; (2)  $\beta R$  rompimientos son introducidos; (3)  $\alpha$  y  $\beta$  se consideran constantes durante el proceso. De tal forma que se tienen las siguientes relaciones

$$N = \alpha R/2 \quad (1)$$

$$L = L_o - \alpha R \quad (2)$$

$$M = M_o - \alpha R/2 + \beta R \quad (3)$$

Donde  $L_o$  y  $M_o$  son el número original de unidades difuncionales y moléculas del polímero presentes antes de la irradiación, respectivamente.

También se agregan las siguientes definiciones:

$$\rho = \text{número de grupos funcionales en unidades ramadas} / \text{número total de grupos funcionales} = 4N / (4N + 2L) = \alpha R / L_o \quad (4)$$

$$p = \text{fracción de grupos reactantes} = 2(N+L-M) / (4N+2L) = (L_o - M_o - \beta R) / L_o \quad (5)$$

$$y_{no} = \text{grado de polimerización promedio en número original} = L_o / M_o \quad (6)$$

$$y_{wo} = \text{grado de polimerización promedio en peso original} = 2 y_{no} \quad (7)$$

$$y_{ni} = \text{grado de polimerización promedio numeral instantáneo del polímero después de recibir una dosis R si todos los entrecruzamientos fueron rotos pero los rompimientos continúan} = L_o / (M_o + \beta R) < y_{no} \quad (8)$$

$$y_{wi} = 2 y_{ni} < y_{wo} \quad (9)$$

Después de una dosis R, el grado de polimerización promedio en número, peso, y  $z$  ( $x_n$ ,  $x_w$ , y  $x_z$ ) del polímero irradiado son

$$x_n = L / M \quad (10)$$

$$x_w = 2(1 - \rho)p / (1 - p - 2\rho p) \quad (11)$$

$$x_w \sim y_{wi} / (1 - v') \quad (21)$$

$$x_z \sim 3y_{wi} / 2(1 - v') \quad (22)$$

Stockmayer mostró que la extensión crítica de reacción,  $p_c$ , a la cual ocurre gelación viene dada por

$$p_c = 1 / (1 + 2\rho) \quad (23)$$

Lo cual implica que en gelación inicial  $v' = 1$ . De la Ec. 15, se encuentra que las dosis  $R^*$  para que la gelación inicie esta dada por

$$(2\alpha - \beta) R^* = M_o \quad (24)$$

Esto implica que la gelación ocurre solamente si  $2\alpha > \beta$ . Puesto que  $\alpha R / 2$  es el número de rompimientos, la Ec. 24 muestra que la gelación es posible siempre que se tengan al menos cuatro degradaciones por entrecruzamiento.

Caso I. La Gelación es Posible ( $2\alpha > \beta$ ). Si  $2\alpha > \beta$ , la gelación ocurre a una dosis dada por  $R^* = M_o / (2\alpha - \beta)$ . Es importante poner los promedios moleculares en términos de  $R$  y  $R^*$ , más que en términos de  $R$  y  $v'$ . Los resultados son

$$v' = R / R^* [1 - (1 - R / R^*) \beta / 2\alpha] \quad (25)$$

$$R / R^* = v' (1 - \beta / 2\alpha) / (1 - v' \beta / 2\alpha) \quad (26)$$

$$y_{wo} / y_{wi} = y_{no} / y_{ni} = 1 + R / R^* (2\alpha / \beta - 1) \quad (27)$$

$$y_{no} / x_n = 1 - (1 - 2\beta / \alpha) R / (4 - 2\beta / \alpha) R^* \quad (28)$$

$$y_{wo} / x_w = 1 - R / R^* \quad (29)$$

$$x_z = 3 y_{wo} [1 - (1 - R / R^*) \beta / 2(1 - \beta / 2\alpha)^2 (1 - R / R^*)^2] \quad (30)$$

$$m_w = R / R^* (1 - R / R^*) (1 - \beta / 2\alpha) \quad (31)$$

$$m_n = R / R^* [4 - R / R^* - (2\beta / \alpha) (1 - R / R^*)] \quad (32)$$



La Ec. 29 muestra que el inverso del grado de polimerización (GP) promedio en peso,  $x_w$ , varía directamente con la dosis; por lo que  $x_w$  tiende a infinito en gelación. La Ec. 28 muestra que el inverso del GP promedio numeral también varía directamente con la dosis  $R$ ; pero  $x_n$  bien puede incrementarse (si  $2\beta < \alpha$ ) o decrecer (si  $2\beta > \alpha$ ) durante el proceso.

De la Ec. 32 se observa que en gelación hay un entrecruzamiento por cada tres moléculas presentes. La cantidad a la cual Shultz y colaboradores se refieren como “el número de unidades entrecruzadas instantánea por molécula promedio pesado” viene dada por  $m_w y_{wi} / x_w$ , cantidad que es igual a la unidad en un proceso de gelación [119].

También se puede determinar que tan grande debe ser la dosis  $R^*$  comparado con  $R^*_o$  requerida para producir gel sin que se presente degradación. Esta viene dada por

$$R^*_o = (1 - \beta / 2\alpha) R^* \quad (33)$$

De aquí se encuentra que una gran dosis es requerida para que se presente la gelación, indicando además que hay casi cuatro rompimientos por entrecruzamiento.

Caso II. No Ocorre Gelación ( $2\alpha < \beta$ ). Si no ocurre gelación, no existe un punto definido en el que se presente una dosis  $R^*$ . Haciendo estudios de viscosidad intrínseca, se pueden construir gráficos de  $[\eta] / [\eta]_o$  como función de la razón  $R / R'$ , donde  $R'$  es aquel valor de la dosis para el cual  $[\eta] / [\eta]_o$  adquiere un valor determinado. Por ejemplo, para un valor de  $[\eta] / [\eta]_o$  igual a un décimo las curvas son prácticamente independientes del valor de  $2\beta / \alpha$  en el rango de  $R / R'$  entre 0.005 y 1. Por tal razón, datos de viscosidad por sí solos no son suficientes para proporcionar valores de  $2\beta / \alpha$ .

A partir de las expresiones 8, 15, y 20, se encuentra que la razón  $y_{no} / x_n$  del GP promedio numeral antes y después de la dosis  $R$  viene dada por

$$y_{no} / x_n = 1 + (\beta - \alpha/2) R/M_o = 1 + k_n R \quad (34)$$

Similarmente para el GP promedio pesado se tiene

$$y_{wo} / x_w = 1 + (\beta - 2\alpha) R/M_o = 1 + k_w R \quad (35)$$

Determinando las pendientes  $k_n$  y  $k_w$  de las rectas dadas por las Ecs. 34 y 35, se obtiene que la razón de rompimientos a entrecruzamientos viene dada por

$$(2\beta / \alpha) = (4 - k_w / k_n) / (1 - k_w / k_n) \quad (36)$$

En otro método, sugerido por A. A. Miller, se involucra el uso de un radical “basurero” el cual es capaz de suprimir completamente el entrecruzamiento (tal que  $\alpha = 0$ ) y presumiblemente no afecta la degradación, es decir  $\beta$  no cambia.

## APENDICE.C: ANALISIS TEORICO DE LA RELACION ENTRE LA CONFORMACION GLOBAL DE POLIMERO Y EL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL

Hay varias características que pueden ser obtenidas aplicando la teoría de McMillan-Mayer a disoluciones de macromoléculas rígidas [110]. Primero, puesto que las moléculas de soluto son más grandes que las del disolvente, la disolución se puede considerar como un medio continuo, de tal forma que el efecto de las fuerzas intermoleculares promediadas sobre todas las coordenadas de las moléculas del disolvente desaparece. El potencial por pares de la fuerza promedio sobre las moléculas del soluto no es muy diferente a la energía potencial de interacción entre moléculas de un gas excepto que las constantes de las fuerzas en una disolución están modificadas al tomar en cuenta la presencia de las moléculas del disolvente. Segundo, para la mayoría de las disoluciones no-electrolíticas, el intervalo de las fuerzas de interacción es extremadamente pequeño comparado con las dimensiones de las moléculas del soluto, de tal forma que sólo la parte repulsiva del potencial intermolecular necesita ser considerada. Tercero, las moléculas del soluto no tienen grado de libertad para rotación interna, por lo que las integrales sobre las funciones de distribución molecular se pueden evaluar en varios casos.

Basándose en esta descripción, el segundo coeficiente del virial se puede escribir como

$$A_2 = -(N_A C^2 / 2VM^2) \int f_{12} d(1)' d(2)' \quad (1)$$

con

$$f_{12} = \exp(-V_{12} / kT) - 1 \quad (2)$$

$$F_1(1) = F_1(2) = C \quad (3)$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $M$  es el peso molecular,  $(1)'$  y  $(2)'$  representan todas las coordenadas de traslación y de rotación-externa de las moléculas de soluto 1 y 2, respectivamente,  $V_{12}$  es el potencial intermolecular que depende de las posiciones relativas y orientaciones de las moléculas y de aquí del tamaño y forma molecular, y  $C$  es una constante independiente de las coordenadas moleculares y determinada por la condición de normalización dada por

$$V^{-n} \int F_n(\{\mathbf{n}\}) d\{\mathbf{n}\}_{\text{int}} = 1 \quad (4)$$

El Caso de Moléculas con Conformación de Esfera Rígida de Radio  $\bar{S}$ . Si  $S_{12}$  es la distancia entre los centros de las esferas 1 y 2,  $V_{12}$  puede ser expresado como

$$V_{12} = \begin{cases} +\infty & \text{para } 0 \leq S_{12} \leq 2\bar{S} \\ 0 & \text{para } S_{12} > 2\bar{S} \end{cases} \quad (5)$$

A partir de las Ecs. 1 y 5, se obtiene (con  $C = 1$ )

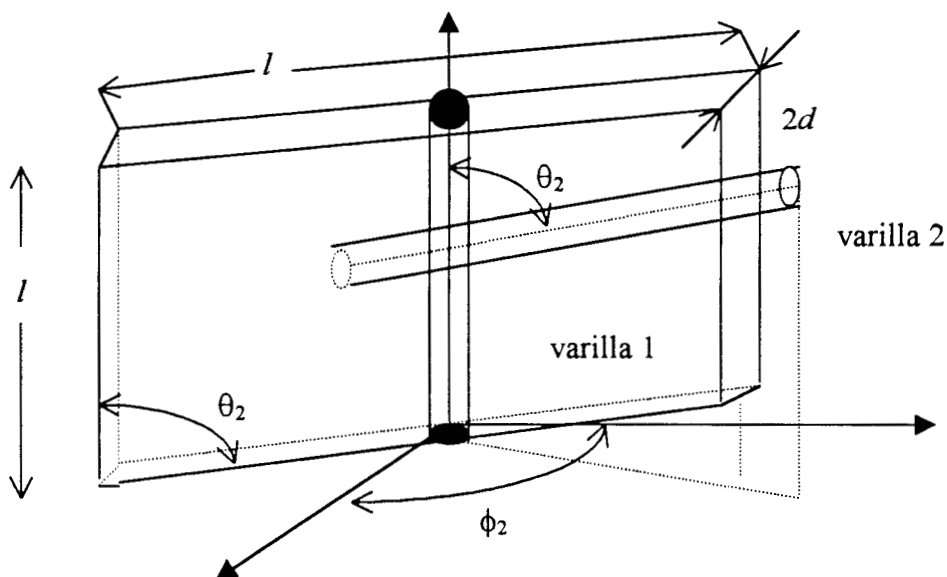
$$A_2 = (N_A / 2M^2) \int_0^{2\bar{S}} [1 - \exp(-V_{12}/kT)] 4\pi S_{12}^2 dS_{12} = 16\pi N_A \bar{S}^3 / 3M^2 \quad (6)$$

Si  $v_m$  es el volumen de la molécula de soluto, la Ec. 6 puede ser escrita como

$$A_2 = 4N_A v_m / M^2 \quad (7)$$

Puesto que el volumen de la molécula esférica es proporcional al peso molecular  $M$ , el segundo coeficiente del virial para molécula de esfera rígida es inversamente proporcional a  $M$ .

El Caso de Moléculas con Conformación de Varilla Rígida. Considérese una varilla de diámetro  $d$  y longitud  $l$ , con  $l$  mucho mayor que  $d$ . Para describir la posición y dirección de la varilla, se utilizan tres coordenadas cartesianas  $x_1$ ,  $y_1$ , y  $z_1$  de un extremo de la varilla, y dos ángulos polares  $\theta_1$  y  $\phi_1$ . Como en el caso de las esferas, el potencial  $V_{12}$  tiende al infinito en la región en el cual se presenta un traslape entre las dos moléculas, y desaparece en otras partes. De tal forma que sólo aquellas configuraciones en las cuales las dos varillas se traslapan son consideradas, tal como se muestra en la Fig. 1. Entonces, para especificar la dirección de los ejes de la varilla 2, se utilizan los dos ángulos polares  $\theta_2$  y  $\phi_2$ , bajo la hipótesis de que  $l \gg d$ . A  $\theta_2$  y  $\phi_2$  constantes, estas configuraciones ocurrirán cuando el centro de la varilla 2 se encuentre dentro del paralelepípedo de volumen  $(2dl^2 \text{sen}\theta_2)$  (ver Fig. 1).



**Fig. 1** Traslapo entre dos varillas de diámetro  $d$  y longitud  $l$ , con  $l$  mucho mayor que  $d$ .

Considerando a la Ec. 1, se obtiene que

$$A_2 = (N_A / 2M^2) C^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (2dl^2 \sin \theta_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \quad (8)$$

con

$$C \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 = 1 \quad (9)$$

donde la integración sobre  $x_1$ ,  $y_1$ , y  $z_1$  se lleva a cabo para obtener el volumen  $V$ . Así se obtiene

$$A_2 = \pi N_A dl^2 / 4M^2 \quad (10)$$

Puesto que  $l$  es proporcional a  $M$  a un valor de  $d$  constante, el segundo coeficiente del virial para moléculas con conformación de varilla rígida es independiente del peso molecular.

El Caso de Moléculas con Conformación Tipo Ovoide Rígida. Basándose en los estudios de Isihara, el segundo coeficiente del virial para moléculas rígidas no-esféricas puede ser escrito por la siguiente ecuación,

$$A_2 = (4\pi N_A v_m / M^2) f \quad (11)$$

donde  $f$  es un factor (siempre mayor que la unidad) que representa la desviación a un comportamiento de esfera rígida y depende sólo de la forma molecular [124, 125]. Cuando  $f = 1$ , la Ec. 11 se reduce a la Ec. 7. Isihara ha mostrado como evaluar el factor  $f$  para varias moléculas ovaloides rígidas utilizando teoría de grupos y geometría diferencial; de esta forma se han hecho cálculos para un gran número de moléculas [126, 127]. Por ejemplo para elipsoides de revolución  $f$  viene dado por

$$f = 1/4 + 3/16 [ 1 + (1 - \epsilon^2)^{-1/2} (\sin^{-1} \epsilon)/\epsilon ] \{ 1 + [(1 - \epsilon^2)/2\epsilon] \ln [(1 + \epsilon) / (1 - \epsilon)] \} \quad (12)$$

donde  $\epsilon$  es la excentricidad definida por  $\epsilon^2 = (l^2 - d^2) / l^2$ ,  $l$  y  $d$  vienen siendo los ejes mayor y menor de la elipse generada, respectivamente. Para un valor pequeño de  $\epsilon$ . La Ec. 12 puede ser expandida como

$$f = 1 + 1/15 \epsilon^4 + 1/15 \epsilon^6 + \dots \quad (13)$$

Otro ejemplo es el de una molecular con conformación de varilla, para la cual  $f$  viene dada por

$$F = 1/4 [ 1 + (1/d) (1 + d/2l) (1 + \pi d/2l) ] \quad (14)$$

En el caso de  $l \gg d$ , las Ecs. 11 y 13 se reducen a la Ec. 10, donde  $v_m = \pi d^2 l / 4$ .

## **APENDICE..D: PONENCIAS Y PUBLICACIONES GENERADAS DE ESTA INVESTIGACION.**

- .- Póster: “Estudios Fisicoquímicos y de Cinética de Degradación en Polímeros del Silicio”, VII Congreso de la Sociedad Polimérica de México, Cán-Cún, Q. Roo (1994).
- .- Ponencia: “Estudios Fisicoquímicos en Polímeros de Silicio”, I Foro de Investigación en Química y Tecnología de Silicio, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. (1994).
- .- Ponencia: “Estudios Fisicoquímicos y de Cinética de Degradación en Polímeros del Silicio”, Semana del Doctorado en Ciencia, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México, D. F. (1994).
- .- Ponencia: “Análisis por GPC/LS de los Productos de la Fotodegradación del Poli-fenilmetilsilano”, VIII Congreso de la Sociedad Polimérica de México, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. (1995).
- .- Artículo en Extenso: con igual título que la ponencia anterior, Memorias del VIII Congreso de la Sociedad Polimérica de México, ed. Sociedad Polimérica de México, A. C., pág. 63-67, México (1995).
- .- Ponencia: “Cinética de la Fotodegradación del Poli(n-propilmetilsilano-co-isopropilmetilsilano) y Poli(fenilmetilsilano-co-ferrocenometilsilano)”, VIII Congreso de la Sociedad Polimérica de México, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. (1995).
- .- Artículo en Extenso: con igual título que la ponencia anterior, Memorias del VIII Congreso de la Sociedad Polimérica de México, ed. Sociedad Polimérica de México, A. C., pág. 43-47, México (1995).
- .- Póster: “Análisis por GPC/LS de la Conformación de Polisiloxanos”, VIII Congreso de la Sociedad Polimérica de México, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. (1995).

- Artículo en Extenso: con igual título que el del póster anterior, Memorias del VIII Congreso de la Sociedad Polimérica de México, ed. Sociedad Polimérica de México, A. C., pág. 382-386, México (1995).
- Ponencia: “Estudio por GPC/LS de la Fotodegradación del Poli(fenilmetilsilano)”, Semana del Posgrado en Ciencias e Ingeniería, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México, D. F. (1995).
- Póster: “GPC/LS Photodegradation Study of Polysilanes”, XI th. International Symposium On Organosilicon Chemistry, Montpellier, Francia (1996).
- Póster: “Radiation-Induced Degradation of Poly-Phenylmethylsilane”, IX Encuentro de Ciencia y Tecnología de Fluidos Complejos, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, SLP (1996).
- Ponencia: “Caracterización del Poli(n-propilmetilsilano-co-isopropilmetilsilano) y Su Comportamiento Ante Irradiación UV”, IX Congreso de la Sociedad Polimérica de México, Centro de Investigaciones en Química Aplicada, Saltillo, Coah. (1996).
- Artículo en Extenso: con igual título que la ponencia anterior, Memorias del IX Congreso de la Sociedad Polimérica de México, ed. Sociedad Polimérica de México, A. C., pág. 72-76, México (1996).
- Póster: “Analysis of the Photodegradation Products of Poly-propylmethylsilane-co-isopropylmethylsilane and Poly-ferrocenylmethylsilane-co-phenylmethylsilane”, 5 th. Latin American and 3<sup>rd</sup>. Ibero American Polymer Symposium, Mar de la Plata, Argentina (1996).
- Artículo en Extenso: con igual título que la ponencia anterior, Memorias del 5 th. Latin American and 3<sup>rd</sup>. Ibero American Polymer Symposium, ed. SLAP'96, pág. 288-289, Argentina (1996).
- Póster: “GPC/LS Conformation Analysis of Polysiloxanes”, 30 th. Organosilicon Symposium, University of Western Ontario, London, Canadá (1997).
- Artículo Publicado: “GPC/LS Analysis of the Photodegradation Products of Poly-phenylmethylsilane”, publicado en Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, vol. 7, pág. 51-69, Estados Unidos (1997).



## **BIBLIOGRAFIA**

1. C. A. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 963 (1949).
2. R. West, *J. Organomet. Chem.* **300**, 327(1986).
3. R. Wash, *R Acc. Chem. Res.* **14**, 246(1981).
4. F. C. Schilling, T. A. Bovey, J. M. Zeigler, *Macromolecules* **19**, 2309(1986).
5. A. R. Wolff, I. Nozwe, J. Mazka, and R. West, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **26**, 701(1988).
6. R. West, In *Chemistry of Organic Silicon Coumpounds*; S. Patai, Z. Rappoport, Eds; Wiley: New York, 1989; p 1207 .
7. P. M. Cotts, R. D. Miller, P. T. Trefonas III, R. West, and C. N. Fickes, *Macromolecules* **20**, 1046(1987).
8. C. K. Nerula, R. T. Paine, R. Schaeffer, In *Inorganic and Organometallic Polymers*; M. Zeldin, K. J. Wynne, H. R. Allock, Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, D. C.; 1988, vol. 360.
9. D. C. Hofer, R. D. Miller, and C. Grant Willson, *SPIE Advances in Resist Technology* **469**, 16(1984).
10. P. Trefonas, III, R. West, and R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2737 (1985).
11. J. Michl, J. W Downing, T. Karatsu, A. J. Mickinley, G. Poggi, G. M. Wallraff, R. Sooriyakumaran, and R. D. Miller, *Pure & Appl. Chem.* **60**, 959(1988).
12. J. E. Mark and B. Erman, *Rubberlike Elasticity: A molecular Primer*; Wiley-Interscience: New York , 1988.
13. F. O. Stark, J. R. Falender, A. P. Wright, In *comprehensive Organometallic Chemistry*; G. Wilkinson, Ed.; Pergamon: Oxford; 1982, Vol. 2.
14. P. J: Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*; Wiley-Interscience: New York, 1969.
15. P. J. Flory, *Pure Appl. Chem.* **26**, 309 (1971).
16. J. E. Mark, *J. Polym. Sci. Part C*, **54**, 91(1976).
17. J. E. Mark, In *silicon-Based Polymer science. A comprehensive Resource*; J. M. Zeigler, F. W. G. Fearon, Eds.; Advances in Chemistry Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1990; Vol. 224.

18. P. J. Flory, "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
19. P. J. Flory, R. L. Jernigan, and A. E. Tonnelly, *J. Chem. Phys.* **48**, 3822(1968).
20. P. J. Flory, *Macromolecules* **7**, 381(1968).
21. J. E. Mark, *Macromolecules* **11**, 627(1978).
22. S. Grigoras, *Preprints, Div. Of Polym. Chem., Inc., Am. Chem. Soc.* **31**, 697(1990).
23. T. A. Semlyen, *Pure Appl. Chem.* **53**, 1797(1981).
24. C. M. Kuo and S. J. Clarson, *Preprints, Div. Of Polym. Chem., Inc., Am. Chem. Soc.* **31**, 550(1990).
25. W. Noll, *Chemistry and Technology of the Silicons*, Academic: Ney York, 1968.
26. H. Shih and P. J. Flory, *Macromoleculse* **5**, 758(1972).
27. P. J. Flory and H. Shih, *Macromolecules* **5**, 761(1972).
28. E. G. Rochow, *Silicon and silicones*, Springer-verlag; Berlin, 1987.
29. R. D. Miller, J. F. Rabolt, R. Sooriyakumaran, W. Fleming, G. N. Fickes, B. L. Farmer and H. Kuzmany, In *Inorganic and Organometallic Polymers*; M. Zeldin, K. Wynne, and J. Allock, Eds.; ACS Symposium Series 360, American Chemical Society, Washington, DC (1988), Chapter 4; R. D. Miller, D. R. Mckean, D. Hofer, C. G. Willson, R. West, and P. T. Trefonas, III: In *Materials for Microlithography*, L. F. Thompson, C. G. Willson, and J. M. J. Frechet, Eds.; ACS Symposium Series 266, American Chemical Society, Washington, DC (1984), Chapter 3.
30. J. E. Mark, H. R. Allcok, and R. West, *Inorganic Polymer*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1992.
31. L. A. Harrah and J. M. Zeigler, *Macromolecules* **20**, 601(1987).
32. H. K. Kim and K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **31**, 299 (1993).
33. A. Watanabe and M. Matsuda, *Macromolecules* **25**, 484(1992).
34. R. D. Miller and J. Michl, *Chem. Rev.* **89**, 1359(1989).
35. P. Trefonas, III, P. L. Djurovich, X.-H. Zhang, R. West, R. D. Miller, and D. Hofer, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed* **21**, 819(1983).
36. S. Irie and M. Irie, *Macromolecules* **28**, 922(1995).
37. T. Asuke and R. West, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **5**, 31(1995).
38. P. Trefonas, III, J. R. Damewood, and R. West, *Organometallics* **4**, 166(1985).

39. H. Band and K. Sukegawa, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **26**, 521 (1998).
40. J. M. Zeigler, L. A. Harrah, A. W. Johnson, *Proc. SPIE* **539**, 166(1985).
41. S. G. Hansen and T. E. Robitaille, *J. Appl. Phys.* **62**, 1394(1987).
42. J. Brandrup and E. H. Immergut, Ed., "*Polymer Handbook*", 2nd. Ed., Wiley-Interscience, Ney York, N. Y., 1975.
43. V. Crescenzi and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 141(1964).
44. T. Konishi, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules* **24**, 849(1990).
45. J. M. Mark, D. S. Chiu, and T.-K. Su, *POLYMER* **19**, 407(1978).
46. R. R. Rahalkar, D. S. Chiu, and J. E. Mark, *J. Chem. Phys.*, in press.
47. S. Grigoras and T. H. Lane, In *silicon-Based Polymer science. A comprehensive Resource*; J. M. Zeigler, F. W. G. Fearon, Eds.; Advances in Chemistry Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1990; Vol. 224.
48. N. Neuburger, I. Bahart, and W. C. Mattice, *Macromolecules* **25**, 2447(1992).
49. K. J. Miller, J. Grebowicz, J. P. Wesson, and B. Wunderlich, *Macromolecules* **23**, 849(1990).
50. S. N. Magonov, V. Erlings, and V. S. Papkov, *POLYMER* **38**, 297(1997).
51. G. Köglar, A. Hasenhindl, and M. Möller, *Macromolecules* **22**, 4196(1989).
52. B. Momper, *Diploma Thesis*, mainz, 1986.
53. D. Boese, B. Momper, G. Meier, F. Kremer, J.-U- Hagenah, and E. W. Fischer, *Macromolecules* **22**, 4410(1989).
54. G. Meier, F. Fujara, and W. Petry, *Macromolecules* **22**, 4421(1989).
55. C. Salom, J. J. Freire, and I. Hernández Fuentes, *POLYMER* **30**, 615(1989).
56. J. E. Mark and J. H Ko, *J. Polym. Sci.* **13**, 2221(1975).
57. M. H. Abraham, G. S. Whiting, J. A.-Hafthan, and J. W. Steed, *J. Of Chromatography* **588**, 361(1991).
58. P.-G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, N. Y., 1979.
59. R. J. Flores, Tesis de Maestría en Química Inorgánica, "*Síntesis y Caracterización de Vinildiclorosilanos y su uso como Precursores de Polisilanos*". Facultad de Química, GUniversidad de Guanajuato (Dic. de 1991).

60. A. P. Hernández, Tesis de Maestría en Química Inorgánica (en preparación), Facultad de Química, Universidad de Guanajuato (1998).
61. J. A. Villegas, Tesis de Maestría de Física, "*Estudios Fisicoquímicos y de Cinética de Degradación en Polímeros del Silicio*", Departamento de Física, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (Agosto de 1994).
62. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*; Addison-wesley Publishing Company, Inc.; USA (1967)
63. A. F. Kolb and R. T. Heintskill, In *Analysis of Silicones*; A. L. Smith, Ed., John Wiley & Sons: USA, 1974, Chap. 14.
64. J. L. Angulo, *Caracterización Fisicoquímica de Polímeros*; Ed. Limusa; México, D. F., 1994.
65. A. C. Ouano, *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.* **C9(1)**, 123(1973).
66. R. J. Limpert, R. L. Cotter, and W. A. Dark, *High Speed Gel Permeation Chromatography*; Waters Associates, Inc., Milford, Massachusetts, USA (1974).
67. M. J. R. Cantow, *Polymer Fractionation* (Academic Press; New York, USA, 1967).
68. *Notes of Light Scattering*, Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, Ca., USA (1993).
69. R. R. Talavera, *Nuevas Técnicas para la Caracterización de Polímeros por Dispersión de Luz Dinámica*, Memorias del 3er. Congreso Nacional de Polímeros, Sociedad Polimérica de México, A. C, 28(1985).
70. M. B. Huglin; *Light Scattering from Polymer Solutions* (Academic Press, New York, 1972).
71. A. R. Cooper, *Determination of Molecular Weight*; Chemical Analysis a Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, Vol. 103; John Wiley & Sons., Inc., USA, Chap. 5 (1989).
72. B. Chu, *Laser Light Scattering* (Academic Press, New York, 1974).
73. *Instruction Manual for the DAWN Model F* (Wyatt Technology Corporation, Santa Barabara, USA, 1993).
74. J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers* (ACS Professional Reference Book; American Chemical Society, Washington, DC, 1992).

75. R. L. Pecsok y L. D. Shields, *Métodos Modernos de Análisis Químico* (Ed. Limusa; México, D. F., 1973).
76. A. L. Smith, *Appl. Spectrosc.* **41**, 1101(1987).
77. E. R. Jr. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw Hill; New York, 1955).
78. L. A. Gribov, *Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules* (Consultants Bureau: New York, 1964).
79. H. W. Siesler and K. Holland-Moritz, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers* (Dekker: New York, 1980).
80. B. Tchoubar, *Mecanismos de Reacción en Química Orgánica* (Ed. Limusa; México, D. F., 1975).
81. J. A. Pople, W. G. Schneider, and H. J. Bernstein, *Resolution Nuclear Magnetic Resonance* (McGraw-Hill: Ney York, 1959).
82. A. Abraham, *The Principles of Magnetic Resonance* (Oxford: Ney York, 1961).  
R. K. Harris and B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table* (Academic: London, 1978).
83. R. K. Harris and B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table* (Academic: London, 1978).
84. D. J. Coumou, *J. Colloid Sci.* **15**, 408(1996).
85. S. P. Mezyk, S. Yamamura, and J. K. Thomas, in *Radiation Effets on Polymers*, R. L. Clough and S. W. Shalaby, eds. (American Chemical Society, Wasshington, DC, 1991).
86. C. Chatgialilogly, K. U. Ingold, J. Luszytk, A. S. Nazram, and J. C. Scaiano, *Organometallics* **2**, 1332(1983).
87. R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearley, K. S. V. Srinivasan, and H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7352(1981).
88. R. E. Trujillo, *J. Organomet. Chem.* **198**, C27(1980).
89. P. Trefonas III, R. West, R. D. Miller, and D. Hofer, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **21**, 819 (1983).
90. X-H. Zhang and R. West, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 159 (1984).
91. X-H. Zhang and R. West, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 225 (1984).
92. D. R. Anderson, in *Analysis of Silicones*; A. L. Smith, Ed., John Wiley & Sons: USA, 1974, Chap. 10.
93. S. G. Hansen and T. E. Robitaille, *J. Appl. Phys.* **62**, 1394(1987).

94. P. M. Cotts and R. Siemens, *POLYMER* **32**, 3052 (1991).
95. K. A. Klingensmith, J. W. Downing, R. D. Miller, and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7438(1986).
96. K. S. Schweizer, L. A. Harrah, and J. M. Zeigler, in *Silicon-Based Polymer Science*; J. M. Zeigler, F. W. G. Fearon, Eds.; Advances Chemistry Series 224; American Chemical Society: Washington, DC, 1990; Chap. 24.
97. T. Miyazawa, T. Saeki, Ch. Liu, and M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1084 (1998).
98. R. W. Kilb, *J. Phys. Chem.* **63**, 1838 (1959).
99. R. D. Miller, J. E. Guillet, J. Moore, *Polym. Prepr.* **29(1)**, 552(1988).
100. B. Ranby and J. F Rabek, *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers; Principles and Applications* (John Wiley & Sons, Michigan, 1988).
101. I. Mita and K. Horie, in *Degradation and Stabilization of Polymers*; H. H. G. Jellinek, Ed., Elsevier: New York, 1978, Chap. 5.
102. D. E. Williams, Chap. 11 of Ref. 16.
103. B. Arkles, *CHEMTECH* **13**, 542(1983).
104. S. V. Kala, E. D. Lykissa, and M. Lebovitz, *Anal. Chem.* **69**, 1267(1997).
105. H. Tai and J. W. kenneth, *Macror.olecules* **29**, 3991(1996).
106. T. Yamada, H. Kogama, T. Yoshizaki, Y. Einaga, and H. Yamakawa, *Macromolecules* **26**, 2566(1993).
107. W. S. Brey, *In Silicon Compounds: Register and Review*; R. Anderson, B. Arkles, G. L. Larson, Eds. ; Petrarch Systems: Bristol, PA, 1987.
108. G. Beaucage, S. Sukumaran, S. J. Clarson, M. S. Kent, and D. W. Schaefer, *Macromolecules* **29**, 8349(1996).
109. K. Horita, N. Sawatari, T. Yoshizaki, Y. Einaga, and H. Yamakawa, *Macromolecules* **28**, 4455(1995).
110. H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions* (Harpor & Row, New York, N. Y., 1971).
111. H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.* **48**, 2103 (1968).
112. Y. Kong, C. W. Manke, W. G. Madden, and A. G. Schlijper, *J. Chem. Phys.* **107**, 592(1997).
113. W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.* **15**, 595(1955).

114. A. Horta, J. F. Piérola, A. Rubio, and J. J. Freire, *Macromolecules* **24**, 3121(1991).
115. C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* **33**, 1337(1955).
116. W. C. Herndon, *J. Chem. Ed.* **56**, 448(1979).
117. M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 669(1984).
118. H. Bock, W. Ensslin, F. Feher, and R. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 668(1976).
119. A. R. Shults, P. I Roth and G. B. Rothmann, *J. Polymer Sci.* **22**, 495(1956).
120. A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A224**, 120(1954).
121. W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **11**, 458(1943); **12**, 125(1944).
122. C. D. Thurmond and B. H. Zimm, *J. Polymer Sci.* **8**, 477(1952).
123. R. W. Kilb, *J. Polymer Sci.* In press (1959).
124. A. Isihara, *J. Chem. Phys.* **18**, 1446 (1950).
125. A. Isihara and T. Hayashida, *J. Phys. Soc. Japan* **6**, 40 (1951).
126. A. Isihara and T. Hayashida, *J. Phys. Soc. Japan* **6**, 46 (1951).
127. Ver también a J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons, New York, 1954, p 183.